

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



**2-Alkylidenimidazolidine und Alkinoate:
[2+2]-Cycloadditionen, electrocyclische Ringöffnungen,
Michaeladditionen und Folgereaktionen**

von

Andreas Peruf

aus Augsburg

2014

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Manfred Heuschmann betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 04.08.2014

Karl Andreas Peruf

Dissertation eingereicht am 04.08.2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Manfred Heuschmann

2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am 25.09.2014

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

HERRN PROF. DR. MANFRED HEUSCHMANN

am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München im Zeitraum
von Januar 2007 bis Januar 2013 durchgeführt

DANKSAGUNG

Mein herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Manfred Heuschmann für den Vorschlag dieses interessanten Themas sowie für die wissenschaftliche und soziale Unterstützung.

Allen aktuellen und ehemaligen Arbeitskreiskollegen danke ich für die stete Hilfsbereitschaft, praktische Unterstützung, das tolle Arbeitsklima und für den Spaß, den wir auch außerhalb der Arbeit gemeinsam hatten. Dies wären Ursula „Ulla“ Hülsmann, Florian Geittner, Sebastian Koeck, Andreas Stanzl und Georg Mader. Diesem Dank mit eingeschlossen sind alle Mitglieder des ehemaligen Arbeitskreises Pfaendler.

Meinen Bachelor-Studenten und Forschungspraktikanten Francisco Corral, Simon Welzmler und Corinna Jansen danke ich für ihre engagierte Mitarbeit.

Ein großer Dank geht auch an die Mitarbeiter der analytischen Abteilung und der Rechnerbetriebsgruppe, vor allem an Herrn Dr. D. Stephenson und Frau C. Dubler für die zahlreichen Sonderwünsche bei den NMR-Messungen.

Zu größtem Dank bin ich meiner Freundin Bianca Aas verpflichtet. Du glaubst gar nicht, wie sehr Du mir durch Deine Unterstützung in allem hilfst, was ich mache. Ohne Dich wäre das Leben nur halb so schön.

Ein besonderer Dank gebührt meiner Familie, die mit ihrem steten Vertrauen und Glauben an mich sowie permanenter Unterstützung den Rückhalt gaben und geben, der erst alles ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

I Allgemeiner Teil.....	1
I.1 Die Chemie der Ketenacetale.....	1
I.1.1 Cyclische Keten- <i>N,N</i> -acetale in der inversen Diels-Alder-Reaktion.....	3
I.1.2 2-Alkylidenimidazolidine als Ketenäquivalente.....	8
I.1.3 Weitere Reaktionen der 2-Alkylidenimidazolidine.....	10
I.1.4 Vinylketene und Vinylketenäquivalente.....	12
I.2 Problemstellung.....	15
II Spezieller Teil.....	17
II.1 Synthese der Imidazolidine.....	17
II.1.1 Darstellung von DMI 2 , EDI 4 , DMPI 8 , BDI 12 , DBMI 14 und DBEI 16	17
II.2 Umsetzungen der 2-Alkylidenimidazolidine mit Alkinoaten.....	21
II.2.1 Synthesestrategie.....	21
II.2.2 Umsetzungen von DMI 2 mit Alkinoaten 38-43a und Keton 44	24
II.2.3 Umsetzungen von EDI 4 mit Alkinoaten 38-43a und Keton 44	35
II.2.4 Umsetzungen von DMPI 8 mit Alkinoaten 38-42a und 43a	48
II.2.5 Umsetzungen von BDI 12 mit Alkinoaten 38-42a und 43a	55
II.2.6 Umsetzungen von DBMI 14 mit Alkinoaten 38-43a	61
II.2.7 Umsetzungen von DBEI 16 mit Alkinoaten 38-43a	66
II.3 Strukturelle Besonderheiten der Imidazolidindiene.....	72
II.3.1 Diskussion der ¹³ C-NMR-Spektren der Imidazolidindiene.....	72
II.3.2 <i>E/Z</i> - Gleichgewichte der Imidazolidindiene.....	76
II.3.3 Präparative Darstellung ausgewählter Imidazolidindiene.....	77
II.3.4 Diskussion der Struktur der Imidazolidindiene.....	79
II.4 Umsetzungen der Imidazolidindiene mit elektronenarmen Dienophilen.....	83
II.4.1 Umsetzungen des DMI-Diens 17e' mit C=C-Dienophilen	85
II.4.1.1 Umsetzungen mit der Lewis-Säure AlCl ₃	88
II.4.2 Umsetzungen mit EDI-Dien 18e	90
II.4.3 Umsetzungen mit DMI-Dien 17b'	91

II.4.4	Umsetzungen des DMI-Diens 17e' mit Alkinoaten.....	93
II.5	Weitere Versuche zur Darstellung von Imidazolidindienen.....	98
II.5.1	Weiterführende Synthesestrategie.....	98
II.6	Eingeschränkter Zugang zu Imidazolidindienen durch Umsetzung von NHC´s.....	107
II.6.1	Synthese der Imidazolidindiene 87a-c	107
II.6.2	Bisherige Umsetzungen der Imidazolidindiene 87a und 87c mit Dienophilen.....	110
III	Zusammenfassung	111
IV	Experimenteller Teil	116
IV.1	Allgemeines.....	116
IV.1.1	Physikalische Messgeräte.....	116
IV.1.2	Arbeitstechnik.....	118
IV.2	Darstellung der Imidazolidine.....	119
IV.2.1	Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin (DMI 2).....	119
IV.2.1.1	4,5-Dihydro-1,2,3-trimethylimidazoliumtetrafluoroborat (1).....	119
IV.2.1.2	1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin (DMI 2).....	120
IV.2.2	Darstellung von 2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin (EDI 4).....	121
IV.2.2.1	2-Ethyl-4,5-dihydro-1,3-dimethylimidazoliumtetrafluoroborat (3).....	121
IV.2.2.2	2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin (EDI 4).....	121
IV.2.3	Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-(2-methylpropyliden)-imidazolidin (DMPI 8).....	123
IV.2.3.1	3-Methylbutanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (5).....	123
IV.2.3.2	2-Isobutyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (6).....	123
IV.2.3.3	2-Isobutyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydroimidazoliumiodid (7).....	124
IV.2.3.4	1,3-Dimethyl-2-(2-methylpropyliden)-imidazolidin (DMPI 8).....	125
IV.2.4	Darstellung von 2-Benzyliden-1,3-dimethylimidazolidin (BDI 12).....	126
IV.2.4.1	2-Phenylethanimidsäuremethylester Hydrochlorid (9).....	126
IV.2.4.2	2-Benzyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (10).....	127
IV.2.4.3	2-Benzyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazoliumiodid (11).....	128
IV.2.4.4	2-Benzyliden-1,3-dimethylimidazolidin (BDI 12).....	129
IV.2.5	Darstellung von 1,3-Dibenzyl-2-methylenimidazolidin (DBMI 14).....	130
IV.2.5.1	1,3-Dibenzyl-4,5-dihydro-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (13).....	130
IV.2.5.2	1,3-Dibenzyl-2-methylenimidazolidin (DBMI 14).....	131
IV.2.6	Darstellung von 1,3-Dibenzyl-2-ethylidenimidazolidin (DBEI 16).....	132

IV.2.6.1	1,3-Dibenzyl-2-ethyl-4,5-dihydroimidazoliumtetrafluoroborat (15).....	132
IV.2.6.2	1,3-Dibenzyl-2-ethylidenimidazolidin (DBEI 16).....	134
IV.3	Umsetzungen der Imidazolidiene 2, 4, 8, 12, 14 und 16	136
IV.3.1	DMI 2 und Alkinoate 38-43a , sowie Propinon 44	136
IV.3.1.1	Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-but-3-enoat (17a).....	136
IV.3.1.2	Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylbut-3-enoat (17b').....	137
IV.3.1.3	Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylenpentanoat (17c').....	137
IV.3.1.4	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (<i>E/Z</i> - 18b').....	138
IV.3.1.5	Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylenhexanoat (17d).....	140
IV.3.1.6	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylhex-3-enoat (<i>E/Z</i> - 19a).....	141
IV.3.1.7	Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (17e).....	143
IV.3.1.8	Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (17e').....	143
IV.3.1.9	Dimethyl-2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)methyl)-fumarat (<i>E</i> - 20a) und Dimethyl 2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)methyl)-maleat (<i>Z</i> - 20a).....	145
IV.3.1.10	2-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenyl-1-(<i>p</i> -tolyl)but-3-en-1-on (21a) und (<i>E</i>)-4-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenyl-1-(<i>p</i> -tolyl)but-2-en-1-on (<i>E</i> - 22).....	147
IV.3.2	EDI 4 und Alkinoate 38-43a , sowie Propinon 44	149
IV.3.2.1	(<i>E</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pent-3-enoat (<i>E</i> - 18a).....	149
IV.3.2.2	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (<i>E/Z</i> - 18b').....	151
IV.3.2.3	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylpent-3-en-oat (<i>E/Z</i> - 18c').....	152
IV.3.2.4	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidenhexanoat (<i>E/Z</i> - 18d).....	154
IV.3.2.5	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylhex-3-enoat (<i>E/Z</i> - 19b).....	157
IV.3.2.6	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylpent-3-enoat (<i>E/Z</i> - 18e).....	159
IV.3.2.7	(<i>Z</i>)-Dimethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidensuccinat (<i>Z</i> - 18f)...	161
IV.3.2.8	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-2-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenyl-1-(<i>p</i> -tolyl)pent-3-en-1-on (<i>E/Z</i> - 21b).....	162
IV.3.3	DMPI 8 und Alkinoate 38-43a	164

IV.3.3.1	(<i>E</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-5-methylhex-3-enoat (<i>E/Z</i> -23a).....	164
IV.3.3.2	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3,5-dimethylhex-3-enoat (<i>E/Z</i> -23b').....	165
IV.3.3.3	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethyl-5-methylhex-3-enoat (<i>E/Z</i> -23c').....	166
IV.3.3.4	(<i>Z</i>)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethyliden-5-methylhexan-3-enoat (<i>Z</i> -18g').....	168
IV.3.3.5	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-5-methyl-3-propylhex-3-enoat (<i>E/Z</i> -23d).....	169
IV.3.3.6	(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-isobutylhex-3-enoat (<i>Z</i> -19c).	171
IV.3.3.7	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-5-methyl-3-phenylhex-3-enoat (<i>E/Z</i> -23e).....	171
IV.3.3.8	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Dimethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-(2-methylpropyliden)-succinat (<i>E/Z</i> -23f).....	173
IV.3.4	BDI 12 und Alkinoate 38-43a.....	175
IV.3.4.1	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-4-phenylbut-3-enoat (<i>E/Z</i> -24a).....	175
IV.3.4.2	Umsetzung von BDI 12 mit Ethylbut-2-enoat (39).....	176
IV.3.4.3	(<i>E</i>)-Ethyl-3-benzyliden-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pentenoat (<i>E</i> -24b')	176
IV.3.4.4	(<i>E</i>)-Ethyl-3-benzyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pent-3-enoat (<i>E</i> -18h')...	178
IV.3.4.5	(<i>E</i>)-Methyl-3-benzyliden-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-hexanoat (<i>E</i> -24c).	179
IV.3.4.6	(<i>E</i>)-Methyl-3-benzyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-hex-3-enoat (<i>E</i> -19d)...	180
IV.3.4.7	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3,4-diphenylbut-3-enoat (<i>E/Z</i> -24d).....	180
IV.3.4.8	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Dimethyl-2-benzyliden-3-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-succinat (<i>E/Z</i> -24e).....	182
IV.3.5	DBMI 14 und Alkinoate 38-43a.....	184
IV.3.5.1	Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-but-3-enoat (17*a).....	184
IV.3.5.2	Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylbut-3-enoat (17*b').....	185

IV.3.5.3	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (<i>E/Z</i> -18*b')	186
IV.3.5.4	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylhex-3-enoat (<i>E/Z</i> -19*a)	188
IV.3.5.5	Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (17*e)	190
IV.3.5.6	Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (17*e')	191
IV.3.5.7	Dimethyl-2-((1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)methyl)-fumarat (<i>E</i> -20*a) und Dimethyl-2-((1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)methyl)-maleat (<i>Z</i> -20*a)	192
IV.3.6	DBEI 16 und Alkinoate 38-43a	195
IV.3.6.1	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-pent-3-enoat (<i>E/Z</i> -18*a)	195
IV.3.6.2	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (<i>E/Z</i> -18*b')	197
IV.3.6.3	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylpent-3-enoat (<i>E/Z</i> -18*c')	199
IV.3.6.4	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidenhexanoat (<i>E/Z</i> -18*d) und (<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethyl-hex-3- enoat (<i>Z</i> -19*b)	200
IV.3.6.5	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylpent-3-enoat (<i>E/Z</i> -18*e)	203
IV.3.6.6	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylpent-3-enoat (<i>E/Z</i> -18*e')	205
IV.3.6.7	Dimethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidensuccinat (<i>Z</i> -18*f)	207
IV.4	Umsetzungen der Imidazolidindiene mit elektronenarmen Dienophilen	208
IV.4.1	Umsetzungen des DMI-Diens 17e' mit elektronenarmen Dienophilen	208
IV.4.1.1	2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)bi- phenyl-3-olat (64)	208
IV.4.1.2	2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4-(methoxycarbonyl)bi-phenyl-3- olat (65)	209
IV.5	Darstellung der Orthoester	210
IV.5.1	Darstellung von Trimethylorthobut-2-enoat (74a)	210
IV.5.1.1	Butanimidsäuremethylester-Hydrochlorid ^[114] (71a)	210
IV.5.1.2	Trimethylorthobutanoat (72a)	210
IV.5.1.3	Trimethyl-2-bromorthobutanoat ^[113] (73a)	211
IV.5.1.4	Trimethylorthobut-2-enoat ^[113] (74a)	212

IV.5.2	Darstellung von Trimethylorthopent-2-enoat (74b).....	213
IV.5.2.1	Pentanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (71b).....	213
IV.5.2.2	Trimethylorthopentanoat (72b).....	214
IV.5.2.3	Trimethyl-2-bromorthopentanoat ^[113] (73b).....	214
IV.5.2.4	Trimethylorthopent-2-enoat ^[113] (74b).....	215
IV.5.3	Darstellung von Trimethylphenylorthoacetat (76).....	216
IV.5.3.1	2-Phenylethananimidsäuremethylester-Hydrochlorid (9).....	216
IV.5.3.2	Trimethylphenylorthoacetat (76).....	217
IV.5.4	Darstellung von 4-Phenylmethyl-2-bromorthobutanoat ^[113] (73c).....	217
IV.5.4.1	4-Phenylbutanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (71c).....	217
IV.5.4.2	4-Phenyltrimethylorthobutanoat (72c).....	218
IV.5.4.3	4-Phenylmethyl-2-bromorthobutanoat ^[113] (73c).....	219
IV.5.5	(<i>E</i>)-Trimethylorthopent-3-enoat ^[114] (67).....	220
IV.5.5.1	Pent-3-enimidsäuremethylester-Hydrochlorid (66).....	220
IV.5.5.2	(<i>E</i>)-Trimethylorthopent-3-enoat ^[114] (67).....	221
IV.6	Sonstige Synthesen bzw. Umsetzungen.....	222
IV.6.1	4,5-Dihydro-2-methyl-1,3-diphenylimidazoliumtetrafluoroborat (36).....	222
IV.6.2	1,2,3-Tribenzyl-4,5-dihydro-1H-imidazoliumtetrafluoroborat (77).....	223
IV.6.3	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-3-phenylbut-2-enethylester Trifluoracetat (<i>E/Z</i> - 17e').....	224
IV.6.4	Syntheseversuch von Diethyl-2-(3,3,3-trimethoxypropyl)malonat.....	226
IV.6.4.1	Diethyl-2-(2-cyanoethyl)malonat ^[115] (70d).....	226
V	Anhang	227
V.1	NMR-Datenverzeichnis.....	227
V.2	Kristallographische Daten.....	235
V.3	Abkürzungsverzeichnis.....	243
V.4	Abbildungsverzeichnis.....	245
V.5	Tabellenverzeichnis.....	248
V.6	Literaturverzeichnis.....	250

I Allgemeiner Teil

I.1 Die Chemie der Ketenacetale

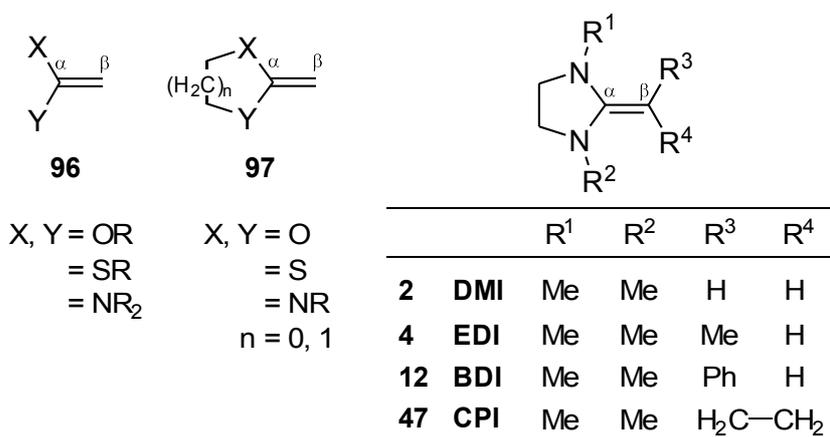


Abb. 1: Allgemeine Form der acyclischen (**96**) und cyclischen (**97**) Ketenacetale sowie spezielle Keten-*N,N*-acetale DMI **2**, EDI **4**, BDI **12** und CPI **47**

Enamine^[1,2] sind wichtige Substrate für die Bildung neuer C-C-Bindungen, bedingt durch das nukleophile β -C-Atom. Ketenacetale mit zwei anstatt einem Donor-substituenten weisen den Enaminen gegenüber eine erhöhte Nukleophilie auf. Ketenacetale lassen sich unterteilen in acyclische **96**^[3] (**Abb. 1**) sowie cyclische **97**. Häufig anzutreffende Heteroatome in den Acetalen sind N, O und S in den Kombinationen *O,O*-, *N,O*-, *N,N*- und *N,S*-Acetale, seltener *S,O*-Acetale^[4]. Cyclische Ketenacetale mit den Heteroatomen P, As und Se gibt es zur Zeit nur in Computerrechnungen^[5] bezüglich der Struktur und der Nukleophilie der Methylengruppe. Acyclische Ketenacetale sind weniger reaktiv als cyclische, wobei acyclische *N,O*-Acetale entgegen den Erwartungen reaktiver sind als die entsprechenden *N,N*-

^[1] a) G. Stork, R. Terrell, J. Szmuszkovicz; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2029-2030; b) G. Stork, H. Landesman; *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5128-5129; c) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz, R. Terrell; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 207-222

^[2] A. G. Cook; *Enamine: Synthesis, Structure and Reactions*, 2nd ed., Marcel Dekker: New York, 1988

^[3] D. Borrmann; *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg), 4. Aufl., Bd. 7/4, S. 340-447, Thieme, Stuttgart 1968

^[4] W. Doelling; *Science of Synthesis* **2006**, *24*, 323-330

^[5] A. E. Catoire, D. J. Beard, S. Saebo; *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 371-376

Acetale^[6,7]. 2-Alkylidenimidazolidine, auch Ketenaminale oder 1,1-Endiamine genannt, wie z.B. 1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin (DMI **2**) und 2-Cyclopropyliden-1,3-dimethylimidazolidin (CPI **47**) sind aufgrund einer höheren Elektronendichte am β -C-Atom^[8] deutlich basischer als acyclische Keten-*N,N*-acetale. Die erhöhte Elektronendichte resultiert aus der durch den Ring erzwungenen annähernden Planarität^[5] sowie der eingeschränkten Rotationsmöglichkeit. Der Grad der Pyramidalisierung der Stickstoffe in DMI **2** ist gering. Der POAV-Winkel^[9] (π orbital axis vector) ist mit 10.9° signifikant kleiner als in Ammoniak (22.8°)^[5]. Gleichzeitig wird durch den Ring die sterische Abschirmung der Doppelbindung vermindert. Speziell CPI **47** zählt mit einem pK_A -Wert der konjugierten Säure von $28.2 (\pm 0.4)$ ^[8] zu den stärksten bekannten Neutralbasen (DMI **2**: 26.6 ± 0.4). Auch Computerrechnungen^[5] zeigen, dass DMI **2** gegenüber cyclischen Ketenacetalen mit anderen Heteroatomen am β -C-Atom die stärkste Protonenaffinität besitzt.

Ponti *et al.*^[10] beschrieben erstmals die Synthese von DMI **2** und setzten es neben acyclischen Ketenacetalen als Komplexligand ein. Böhme und Soldan^[11] stellten 2-Benzyliden-1,3-dimethylimidazolidin (BDI **12**) dar und berichteten über dessen hydrolytische Ringöffnung. Viele weitere *N*-Alkyl- und *N*-Arylsubstituierte 2-Alkylidenimidazolidine wie EDI **4**, aber auch am Stickstoff unsymmetrisch substituierte Imidazolidine ($R^1 \neq R^2$) wurden durch Gruseck und Heuschmann^[8] in guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich gemacht. Am β -C-Atom unsymmetrisch substituierte Imidazolidine sind unter Säureausschluss konfigurationsstabil, im Gegensatz zu akzeptorsubstituierten Keten-*N,N*-Acetalen^[12], auch Push-Pull-Ethylene genannt. Der Grund hierfür bei den Push-Pull-Ethylenen ist eine erniedrigte Rotationsbarriere durch die Akzeptorfunktion. Ist diese auch noch sterisch anspruchsvoll, sorgt dies zusätzlich durch die Verdrillung der Doppelbindung für einen Verlust an π -Elektronenenergie. Dies sollte zu einer geringeren Nukleophilie am β -C-Atom führen. 1,3-*N,N*-acylierte 2-Alkylidenimidazolidine wurden von Ye *et al.*^[13] eingeführt.

^[6] H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer, D. Seebach; *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1869-1881

^[7] K. Müller, J. Sauer; *Tet. Lett.* **1984**, *25*, 2541-2544

^[8] U. Gruseck, M. Heuschmann; *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2053-2064

^[9] a) R. C. Haddon, L. T. Scott; *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 137-142; b) R. C. Haddon; *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 243-249

^[10] P. P. Ponti, J. C. Baldwin, W. C. Kaska; *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 873-875

^[11] H. Böhme, F. Soldan; *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3109-3119

^[12] G. Isaksson, J. Sandström, I. Wennerbeck; *Tet. Lett.* **1967**, *8*, 2233-2236

^[13] G. Ye, C. Chen, S. Chatterjee, W. E. Collier, A. Zhou, Y. Song, D. J. Beard, C. U. Pittman Jr.; *Synthesis* **2010**, 141-152

I.1.1 Cyclische Keten-*N,N*-acetale in der inversen Diels-Alder-Reaktion

Eine der wichtigsten Reaktionen in der organischen Chemie ist die nach ihren Entdeckern Otto Diels und Kurt Alder benannte [4+2]-Cycloaddition^[14]. Mit dieser atomökonomischen Reaktion wurde auf elegante Weise der Zugang zu Carbo- und Heterocyclen mit 6 Gliedern ermöglicht. Auch beschreibt Alder mit dem „endo-Prinzip“^[15] die stereoselektive *cis*-Anlagerung der Edukte und mit der „Alder-Regel“^[16] die Regioselektivität von unsymmetrisch substituierten Edukten sowie mit elektronenreichen Dienophilen die Beschleunigung, mit elektronenarmen die Verlangsamung in dieser Reaktion. Als eine Art umgekehrte „Alder-Regel“ postulierte 1949 Bachmann und Deno^[17] die Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf, welche erst 1959 experimentell von Carboni und Lindsey^[18] durch Umsetzen von elektronenarmen 1,2,4,5-Tetrazinen mit elektronenreichen Olefinen durchgeführt wurden. Das Konzept der inversen Diels-Alder-Reaktion wurde endgültig 1962 von Sauer und Wiest^[19] durch kinetische Messungen bewiesen. Sauer und Lang^[20] sicherten zwei Jahre später ebenfalls durch kinetische Messungen, dass die Reaktionen von Carboni und Lindsey^[18] einer inversen Diels-Alder-Reaktion entsprechen. Gleichzeitig tauchte aber die Frage nach einem mehrstufigen Prozess für diesen Reaktionstypus auf. Neben den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten^[21-24], vor allem in der Naturstoffsynthese, sind es auch die mechanistischen Aspekte^[25,26], die von Chemikern genauer untersucht wurden. Die entscheidenden theoretischen Grundlagen führten zu den Woodward-Hoffmann-Regeln^[27] im Jahre 1969, basierend auf der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[28]. Weitere grundlegende Ar-

^[14] O. Diels, K. Alder; *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98-122

^[15] K. Alder, G. Stein; *Angew. Chem.* **1937**, 50, 510-519

^[16] K. Alder; *Experientia Supplementum II*, 86ff, Birkhäuser Verlag Basel 1955

^[17] W. E. Bachmann, N.C. Deno; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3062-3072

^[18] R. A. Carboni, R. V. Lindsey; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4342-4346

^[19] J. Sauer, H. Wiest; *Angew. Chem.* **1962**, 74, 353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 269

^[20] J. Sauer, D. Lang; *Angew. Chem.* **1964**, 76, 603

^[21] J. Sauer; *Angew. Chem.* **1966**, 78, 233-252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 211-230

^[22] M. Petrziilka, J. I. Grayson; *Synthesis* **1981**, 753-786;

^[23] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagon, G. Vassilikogiannakis; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1668-1698

^[24] X. Jiang, R. Wang; *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5515-5546

^[25] J. Sauer; *Angew. Chem.* **1967**, 79, 76-94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 16-33

^[26] R. Huisgen; *Angew. Chem.* **1968**, 80, 329-337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 321-328

^[27] R. B. Woodward, R. Hoffmann; *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797-869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 781-853

^[28] R. B. Woodward, R. Hoffmann; *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 17-22

beiten theoretischer Art durch Fukui^[29] und Houk^[30] mit dem Grenzorbitalmodell (FMO-Theorie) prägten die Diskussion um den Mechanismus, welche befriedigend die relative Reaktivitätsfolgen^[31] und die Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktionen erklären konnte.

Sustmann^[31,32] teilte anhand des Grenzorbitalmodells die Diels-Alder-Reaktionen in drei Typen ein (**Abb. 2**):

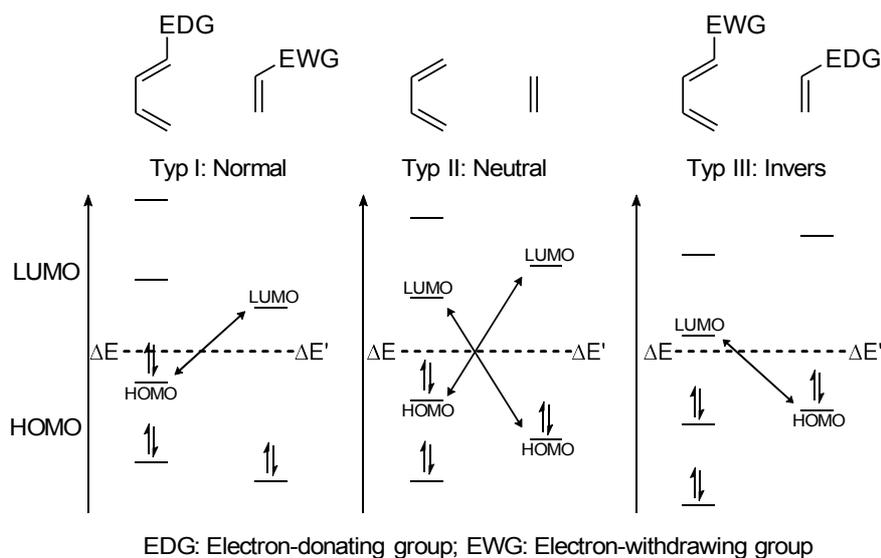


Abb. 2: Klassifizierung der Diels-Alder-Reaktionen

In der normalen Diels-Alder-Reaktion, oder Typ I, wird die Wechselwirkung zwischen $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{En}}$ betrachtet, kontrolliert durch deren Energieunterschied. In der neutralen, oder Typ II, betrachtet man sowohl die Wechselwirkung vom $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{En}}$ als auch des $\text{HOMO}_{\text{En}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$, in der inversen, oder Typ III, die des $\text{HOMO}_{\text{En}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$.

Die von Woodward und Hoffmann aufgestellten Auswahlregeln und das Grenzorbitalmodell beschreiben die Diels-Alder-Reaktion des Typs I als einstufigen, konzertierten Mehrzentrenprozeß^[21,32b,33]. Jedoch sind Orientierungsphänomene für Typ III-Reaktionen mit dem Grenzorbitalmodell nicht eindeutig voraussagbar^[30]. Ist der Energieunterschied zwischen HOMO-LUMO in den Typen I und III groß, oder

^[29] a) K. Fukui; *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, *15*, 1-85; b) K. Fukui; *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57-64

^[30] a) K. N. Houk; *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361-369; b) K. N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4092-4094

^[31] R. Sustmann; *Pure & Appl. Chem.* **1974**, *40*, 569-593

^[32] a) R. Sustmann; *Tet. Lett.* **1971**, *12*, 2721-2724; b) J. Sauer, R. Sustmann; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773-801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 779-807

^[33] S. M. Weinreb, R. R. Staib; *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3087-3128

kommen sterisch anspruchsvolle Substituenten in den Edukten vor, so ist eine mehrstufige Diels-Alder-Reaktion mit ionischer oder biradikalischer Zwischenstufe denkbar^[25,32,34,35,36].

Elektronenarme Pyridazine, 1,2,4-Triazin und 1,2,4,5-Tetrazine mit *s-cis*-fixierten Azadiengruppen, welche mit elektronenreichen Ketenacetalen Cycloadditionen^[37] eingehen, dienten als Modellreaktionen für das Verständnis der Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf. Unter anderem die Arbeiten Sauers^[7,19,20,25,38] trugen hierzu bei. So reagierten die 3-Aryltetrazine **98** mit den Ketenacetalen **96** ausschließlich zu den „ortho“-Pyridazinen **99b**^[7], welche nach Cycloaddition und Stickstoffabspaltung durch Eliminierung von HX oder HY aromatisierten (**Abb. 3**). Eine Ausnahme stellte das Keten-*N,N*-acetal **96** mit X = Y = NMe₂ dar, welches abhängig vom Solvens die beiden Regioisomere **99a** und **99b** bildete. Diese Abhängigkeit vom polaren Lösungsmittel Acetonitril wies erstmals experimentell auf eine ionische Zwischenstufe hin.

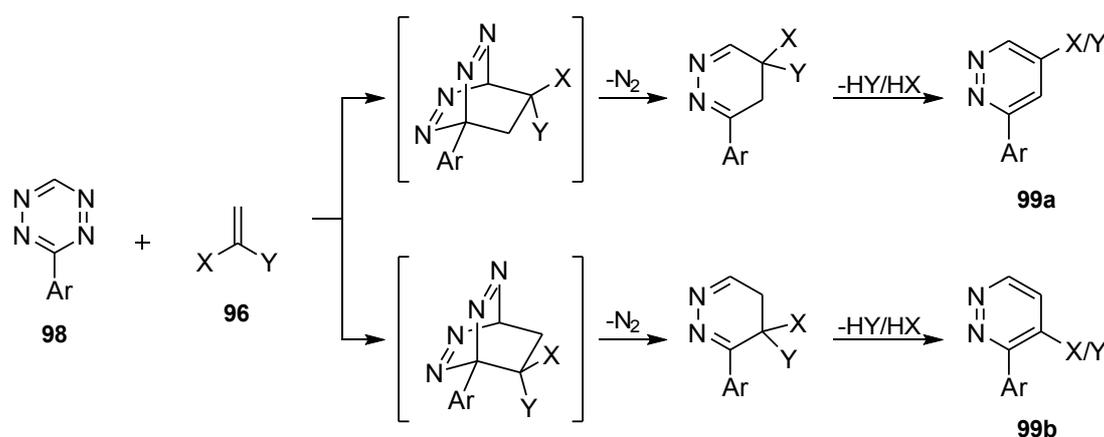


Abb. 3: Inverse Diels-Alder-Reaktionen von 3-Aryltetrazinen **98** mit Ketenacetalen **96**

Die besondere Reaktivität der cyclischen Keten-*N,N*-Acetale zeigte sich an der Reaktion von unsubstituiertem nicht aktiviertem Pyridazin **100** mit den 2-Alkylidenimidazolidinen DMI **2** und 2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin (EDI **4**)^[39] (**Abb. 4**).

^[34] R. Gompper; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 348-363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 312-327

^[35] G. Jenner, J. Rimmelin; *Tet. Lett.* **1980**, *21*, 3039-3042

^[36] M. J. S. Dewar, A. B. Pierini; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 203-208

^[37] a) D. L. Boger; *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 781-793; b) D. L. Boger; *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2869-2939

^[38] J. Balcar, G. Chrisam, F. X. Huber, J. Sauer; *Tet. Lett.* **1983**, *24*, 1481-1484

^[39] U. Gruseck, M. Heuschmann; *Tet. Lett.* **1987**, *28*, 6027-6030

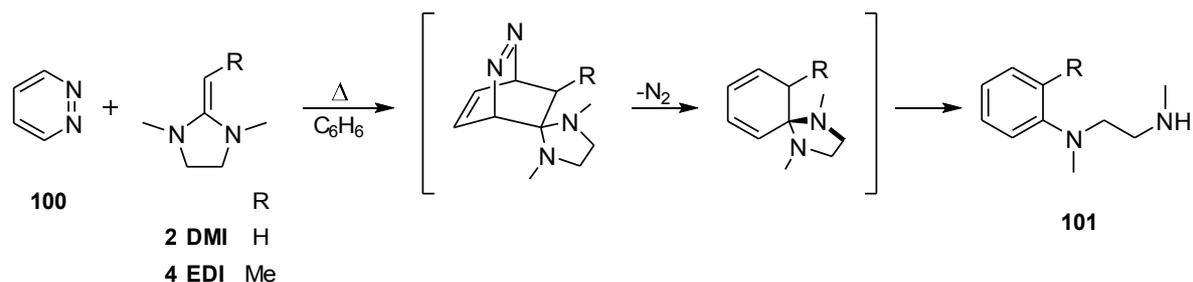


Abb. 4: Inverse Diels-Alder Reaktion von Pyridazin **100** mit den 2-Alkylidenimidazolidinen DMI **2** und EDI **4**

Die Reaktionen fanden unter Erhitzen statt, der Mechanismus verläuft analog zu jenem in **Abb. 3**. Eine Aromatisierung führte durch Öffnung des Spiroringes zur Bildung der Diamine **101**. Mit dem gespannten CPI **47** konnten die Umsetzungen weiter beschleunigt werden, so reagierte CPI **47** mit Pyridazin **100** schon bei Raumtemperatur. Das Fehlen eines α -H-Atoms in CPI **47** verhinderte eine Aromatisierung (**Abb. 5**), die Reaktion stoppte beim Dispiro-Cyclohexadien **105**. Mit dem reaktiveren Phthalazin **102** war die Reaktion bei 0 °C schon nach Sekunden beendet, es entstand **103**. Erst eine Thermolyse ermöglichte eine Aromatisierung, z.B. bei **103** zu einem am Naphthalin anellierten Diamin-Achtring **104**^[40]. Die Zugabe protischer Nucleophile führte ebenfalls zur Aromatisierung durch protolytische Öffnung des Imidazolidinringes und Addition des Nucleophils am Cyclopropylring^[40].

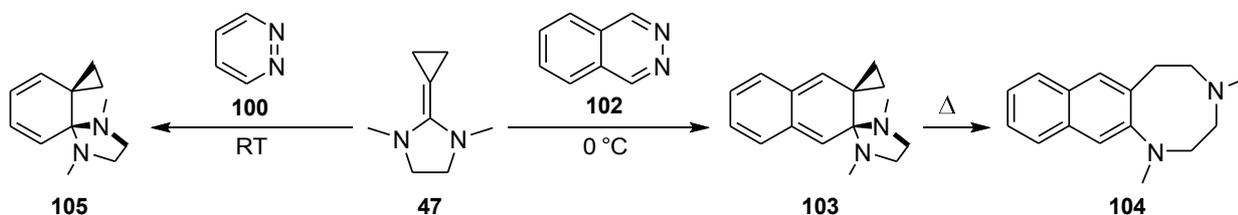


Abb. 5: Reaktionen von CPI **47** mit Pyridazin **100** und Phthalazin **102**

DMI **2** und EDI **4** reagierten mit Phthalazin **102** analog zu **101** wie in **Abb. 4** zu einem β -Naphthyldiamin.

Bis Ende der achtziger Jahre konnten die diskutierten möglichen Einzelschritte nicht experimentell bestätigt werden, sodass die Kenntnisse darüber begrenzt blieben. Erst 1989 gelang Hartmann und Heuschmann^[41] der direkte Nachweis einer zweistufigen inversen Diels-Alder-Reaktion (**Abb. 6**).

^[40] W. Rubin; Diplomarbeit, Universität München, 1990, AK Heuschmann

^[41] K.-P. Hartmann, M. Heuschmann; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1288-1290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1267f

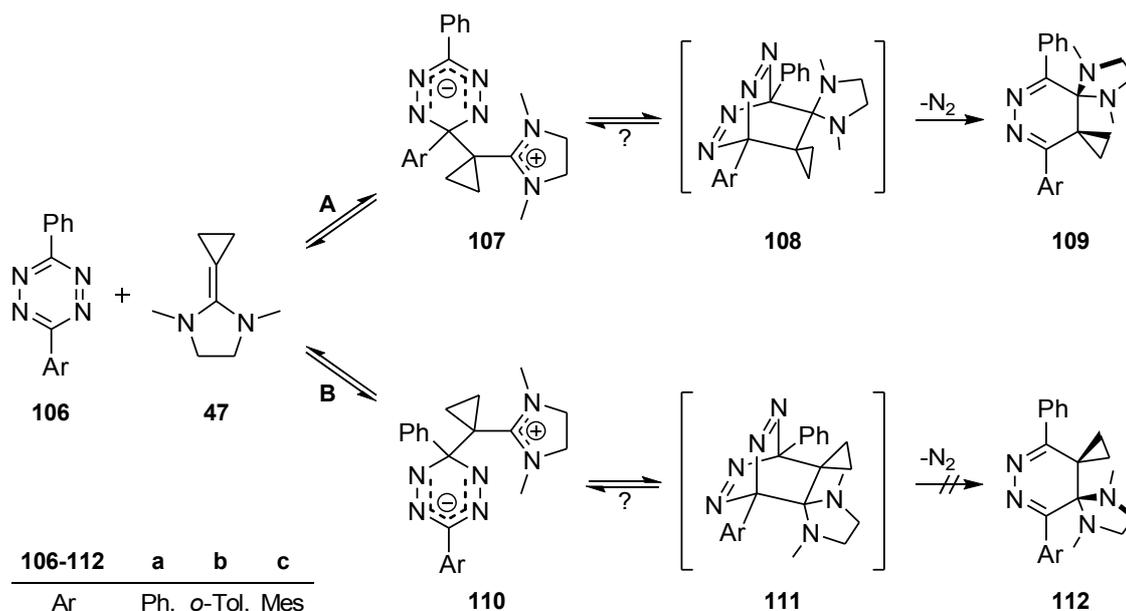


Abb. 6: Nachweis der zweistufigen inversen Diels-Alder-Reaktion durch Umsetzungen von Tetrazinen **106** mit CPI **47**

Die hohe Reaktivität des CPI **47** ermöglichte schon bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Reaktion mit Diphenyltetrazin **106a** (Ar = Ph, Pfade **A** und **B** sind gleichwertig), sodass das Betain **107a** (= **110a**) als gelber Feststoff auskristallisierte, welches sich erst ab $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wieder löste. Während bei anderen Ketenacetalen das womöglich entstandene Betain schnell zu den Edukten rückgespalten wird, wird dies durch die Ringspannung des Methylencyclopropans in CPI **47** hinausgezögert und somit die Zwischenstufe isolierbar. Gleichzeitig verhindert das Fehlen von α -H-Atomen die Aromatisierung, sodass das Dihydropyridazin **109a** (= **112a**) entstand. Sind die Tetrazine unsymmetrisch^[42], gibt es zwei Reaktionspfade. Mit Tetrazin **106b** konnten unter Kühlung beide Betaine **107b** und **110b** im Verhältnis 33 : 67 isoliert und charakterisiert werden, Erwärmen bis auf Raumtemperatur führte unter Gasentwicklung nur zum Regioisomer **109b** (Pfad **A**). Tetrazin **106c** reagierte mit CPI **47** nur zum Betain **110c** (Pfad **B**), welches ebenfalls unter Kühlung isoliert und charakterisiert werden konnte. Beim Erwärmen trat keine Gasentwicklung und keine Produktentwicklung auf, durch verstärktes Erhitzen erhielt man nur das Edukt **106c** und weitere Nebenprodukte. Die Erklärung für diese Ergebnisse findet man in der Sterik der Arylgruppen *o*-Tol und Mes. Zusätzliche direkt oder indirekt nachgewiesene ionische Zwischenstufen konnten in der Reaktion von 1,2,4-Triazininen mit CPI **47** gefunden werden^[43], sowie der Einfluss der Substituenten auf die Regiochemie festgestellt werden.

^[42] K.-P. Hartmann, M. Heuschmann; *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4213-4218

^[43] M. Ernd, M. Heuschmann, H. Zipse; *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1491-1518

I.1.2 2-Alkylidenimidazolidine als Ketenäquivalente

Ketene gehen mit Olefinen und Heteroalkenen hauptsächlich [2+2]-Cycloadditionen^[44] ein. Sie sind durch ihre kumulierte Doppelbindung sehr reaktiv, dadurch sind sie schwer zugänglich und intrinsisch instabil. So können sie abhängig von den Substituenten am C-2 mit sich selbst zu Cyclobutan-1,3-dionen oder β -Lactonen reagieren. An C-2 disubstituierte Ketene favorisieren Cyclobutan-1,3-dione. Das reine Keten z.B. dimerisiert zu 4-Methylen-oxetan-2-on (Diketen). Für formale [4+2]-Cycloadditionen gibt es nur wenige Beispiele^[44a,b] (**Abb. 7**).

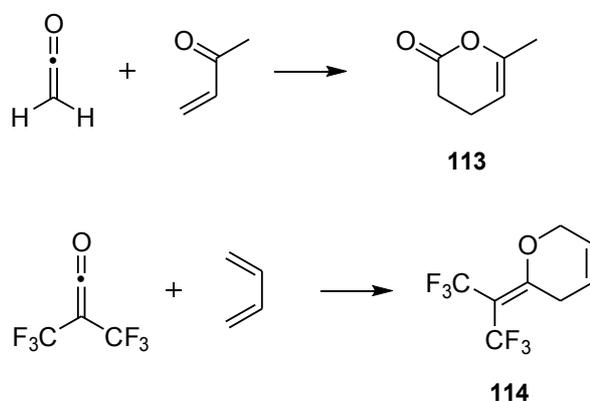


Abb. 7: Formale [4+2]-Cycloadditionen von Ketenen

So reagiert unter anderem Keten mit But-3-en-2-on zum Dihydro-2-pyranon **113**^[45], Bis(trifluor-methyl)keten reagiert mit Butadien zu einem Dihydropyran **114**^[46]. Auch wenn bei der thermischen [2+2]-Cycloaddition der Ketene der $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ - und $[\pi 2_s + (\pi 2_s + \pi 2_s)]$ -Übergangszustand allgemein anerkannt sind^[44b], gibt es den experimentell belegten Hinweis, dass Ketene zunächst eine [4+2]-Cycloaddition eingehen können, gefolgt von einer [3,3]-sigmatropen Umlagerung (**Abb. 8**)^[47]. Computerrechnungen der Reaktion von Keten mit Cyclopentadien **115** ergaben die geringste Aktivierungsenergie für die [4+2]-Cycloaddition mit anschließender [3,3]-sigmatroper Umlagerung. Im Experiment konnte bei der Reaktion von **115** mit Diphenylketen **116** unter Kühlung

^[44] a) J. A. Hyatt, P. W. Reynolds; *Organic Reactions* **1994**, *45*, 159-639; b) S. G. Nelson, R. D. Dura; *Organic Reactions* **2013**, *82*, 471-646; c) W. T. Brady; *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2949-2966; d) R. W. Holder; *J. Chem. Ed.* **1976**, *53*, 81-85

^[45] F. G. Youn; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1346-1348

^[46] D. C. England, C. G. Krespan; *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3300-3307

^[47] S. Yamabe, T. Dai; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6518-6519

das Diels-Alderaddukt **117** auf bis zu 40% angereichert werden. Als Endprodukt entstand das formale [2+2]-Addukt Bicycloheptenon **118**.

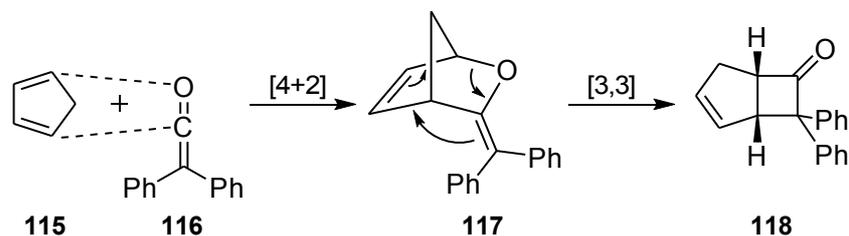


Abb. 8: Formale [2+2]-Cycloaddition durch primäre [4+2]-Cycloaddition mit anschließender [3,3]-sigmatroper Umlagerung

Um mit Ketenen [4+2]-Cycloaddukte kontrolliert zu realisieren, werden Ketenäquivalente^[48] verwendet. Neben captodativen Olefinen wie α -substituierte Acrylnitrile und Acrylate werden dafür auch α,β -ungesättigte Sulfoxide und Ketenacetale eingesetzt. Zu den in **Kapitel I.1.1** auf S. 5 erwähnten Reaktionen der Ketenacetale mit Azabenzolen^[37] gibt es noch weitere Beispiele^[49], unter anderem auch mit Pyronen^[50] und Azapyronen^[51]. Jedoch kann in diesen Fällen nicht von Ketenäquivalenten gesprochen werden, weil Ketenacetale in der inversen Diels-Alder-Reaktion mit Sechsringen durch spontane Eliminierung eines Alkohols, Thiols oder Amins zu Aromaten führen. Die erwünschten Cyclohexenone können so nicht realisiert werden.

1987 wurden von Gruseck und Heuschmann^[52] 2-Alkylidenimidazolidine **119** erstmals mit acyclischen Dienen wie z.B. Hexadienoaten **120** umgesetzt (**Abb. 9**). Die Primäraddukte **121** ließen sich nicht isolieren und konnten nur in einigen Fällen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, die daraus entstandenen Dienamine **122** und zu **121** tautomeren Spiro-*N,N*-acetale **123** bestätigten aber in jedem Fall die Primäraddukte **121**. Diese ließen sich unter milden Bedingungen zu den Cyclohexenonen **124** und Dienolen **125** hydrolisieren. In einer nachfolgenden Studie^[53], in welcher die stereochemische Information berücksichtigt wurde, setzte sich DMI **2** mit *E,E*-2,4-

^[48] a) V. K. Aggarwal, A. Li, M. P. Coogan; *Tetrahedron* **1999**, *55*, 293-312; b) R. V. Williams, X. Lin; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1872-1873; c) L. Stella, J.-L. Boucher; *Tet. Lett.* **1982**, *23*, 953-956; d) R. Ranganathan, D. Ranganathan, A. K. Mehrota; *Synthesis* **1977**, 289-296

^[49] a) H. Neunhoeffler, G. Werner; *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1190-1194; b) H. Neunhoeffler, M. Bachmann; *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3877-3882; c) V. N. Charushin, H. C. van der Plas; *Tet. Lett.* **1982**, *23*, 3965-3968

^[50] H. Behringer, P. Heckmaier; *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2835-2850

^[51] W. Steglich, E. Buschmann, O. Hollitzer; *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 596f; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 533f

^[52] U. Gruseck, M. Heuschmann; *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2065-2074

^[53] M. Heuschmann; *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 39-49

Hexadienoat zu den Addukten **122** und **123** über **121** ($R^1=R^2=H$; $R^3=H, Me$; $R^4=Me, H$) um. Zusätzlich waren **122** und **123** mit dem vinylogem Michaeladdukt **126** im Gleichgewicht. Durch kinetische Messungen und computergestützte Simulationen konnte gezeigt werden, dass **121** und **126** über eine gemeinsame Zwischenstufe und nicht konzertiert gebildet wurden. Aus chemischen Gründen ging man von einer zwitterionischen Stufe aus. Noch vor Isolierung des Betains **107a** war das ein Beleg für die zweistufige inverse Diels-Alder-Reaktion.

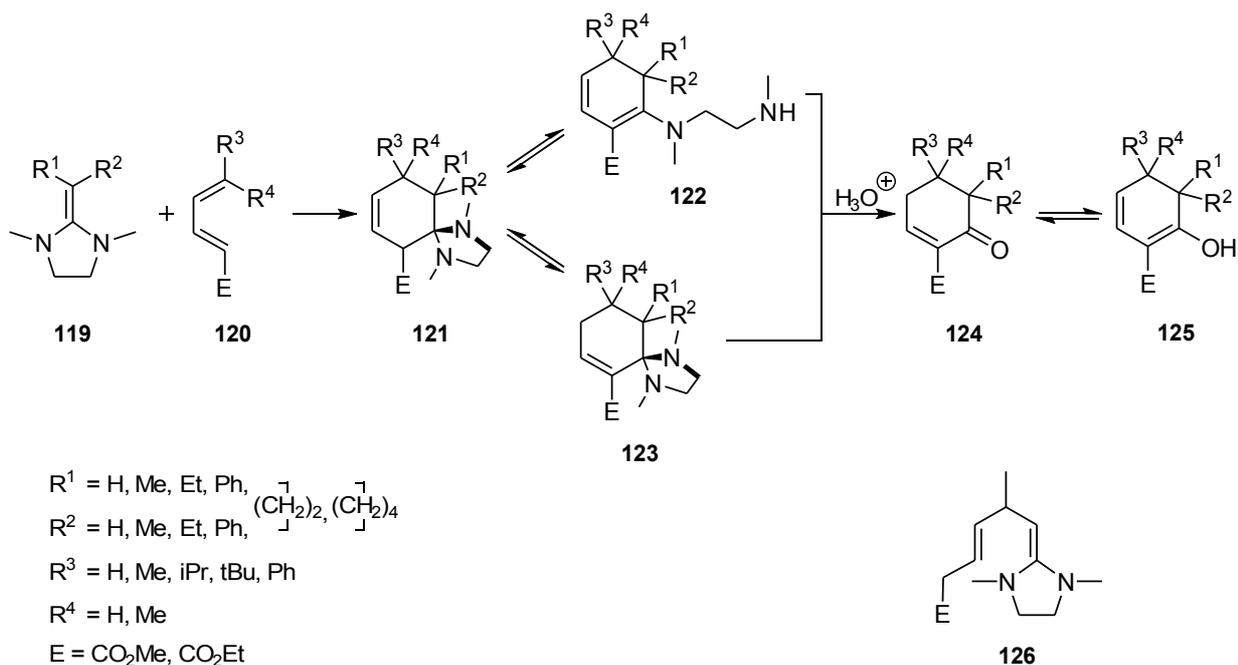


Abb. 9: Reaktionen der 2-Alkylidenimidazolidine **119** mit den Hexadienoaten **120**

I.1.3 Weitere Reaktionen der 2-Alkylidenimidazolidine

Nakayama und Mitarbeiter stellten aus DMI **2** mit Dischwefeldichlorid stabile innere Salze mit 1,3-dipolarer Struktur dar^[54], mit weiteren 2-Alkylidenimidazolidinen wie z.B. EDI **4** und Kohlenstoffdisulfid innere Salze mit 1,4-dipolarer Struktur^[55]. Diese reagierten mit DMAD **43a** zu einem 1,3-Dithiol bzw. in einer 1,4-dipolaren Cycloaddition. Des Weiteren ermöglichte DMI **2** erst eine [4+4]-Dimerisierung von Thiophen-1-

^[54] K. Akimoto, J. Nakayama; *Heteroatom Chem.* **1997**, *8*, 505-508

^[55] a) J. Nakayama, K. Akimoto, Y. Sugihara; *Tet. Lett.* **1997**, *38*, 5587-5590; b) J. Nakayama, T. Kitahara, Y. Sugihara, T. Otani, A. Ishii; *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 887f; c) J. Nakayama, T. Kitara, Y. Sugihara, A. Satamoto, A. Ishii; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9120-9126

oxiden^[56], sowie die Synthese zu Dihydrocyclopropa[*b*]thiophenen. Kramer^[57] untersuchte erstmals die Reaktionen der 2-Alkylidenimidazolidine DMI **2** und CPI **47** mit Säurechloriden, Estern, Amiden und Aldehyden. DMI **2** z.B. reagierte mit Säurechloriden wie Acetyl-, Pivaloyl- und Benzoylchlorid in einer Additions-Eliminierungsreaktion zunächst zu den entsprechenden ionischen Ketonen, um anschließend von einer weiteren Einheit DMI **2** zum Imidazolidinylketon deprotoniert zu werden. Mit Ethylacetat und Ethylbenzoat entstanden unter Erhitzen die gleichen Produkte, Erhitzen der entsprechenden Amide und von Ethylpivalat führte zu keiner Reaktion. Die Umsetzungen mit Acetaldehyd, Pivalinaldehyd und Benzaldehyd ergaben nicht weiter identifizierbare Gemische. CPI **47** setzte sich unter Kühlung mit den Säurechloriden analog zu DMI **2** zu den ionischen Ketonen um, eine folgende Deprotonierung blieb aus. α -H-Atom tragende Säurederivate wie Ethylacetat und *N,N*-Dimethylacetamid bildeten mit CPI **47** unter Erwärmen jeweils das Säure-Base-Addukt, an Ethylbenzoat addierte es nukleophil. Ein 2:1-Addukt entstand bei Raumtemperatur mit Benzaldehyd, aus Acetaldehyd und Pivalaldehyd gingen nur nicht identifizierbare Gemische hervor. In der Diplomarbeit von Peruf^[58] wurden die Reaktionen von den 2-Alkylidenimidazolidinen DMI **2** und CPI **47** mit α,β -ungesättigten Alkenoaten wie Crotonsäureestern **48** und Zimtsäureestern **52** sowie α,β -ungesättigten Aldehyden untersucht (**Abb. 10**). Die Alkenoate und Aldehyde setzte man mit 1.1 eq und 2.2 eq ein. Mit den Aldehyden konnten in allen Fällen nur unidentifizierbare Produktgemische festgestellt werden. DMI **2** reagierte mit allen Estern unabhängig von der eingesetzten Menge zu den Michaeladdukten **127** (Reaktionsgleichung 1)). Beim Einsatz von 2.2 eq deuteten beschleunigte Reaktionen auf eine Konzentrationsabhängigkeit vom Ester hin, dies wurde jedoch nicht weiter verfolgt. Wie in Reaktionsgleichung 2) gezeigt, setzte sich CPI **47** mit den Estern zu Diels-Alder-Addukten, den Dihydropyranen **128** um, welche mit noch vorhandenem Ester weiter zu 2:1-Addukten reagierten, den Dispirocyclohexancarboxylaten **129**. Diese Diels-Alder-Reaktion ist somit reversibel, die 2:1-Addukte bewiesen eine vorhandene Zwischenstufe. Mit den Zimtsäureestern **52** bildete sich zuerst das Diels-Alder-Addukt, anschließend auf Kosten des Diels-Alder-Adduktes das 2:1-Addukt. Beim Einsatz von 1.1 eq war **128** das Hauptprodukt, bei 2.2 eq **129**. Während bei den Zimtsäureestern **52** die gebildeten

^[56] J. Nakayama, J. Takayama, Y. Sugihara, A. Ishii; *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 758f

^[57] A. Kramer; Diplomarbeit, Universität München, **2006**, AK Heuschmann

^[58] A. Peruf; Diplomarbeit, Universität München, **2006**, AK Heuschmann

Produkte **128** und **129** eindeutig charakterisiert werden konnten, entstand mit den reaktiveren Crotonsäureestern **48** Gemische mit Hinweisen auf diese Produkte. Zusätzlich gab es noch Hinweise auf die Säure-Base-Addukte **130**, welche wahrscheinlich aufgrund des vorhandenen leicht aciden γ -Protons gebildet wurden.

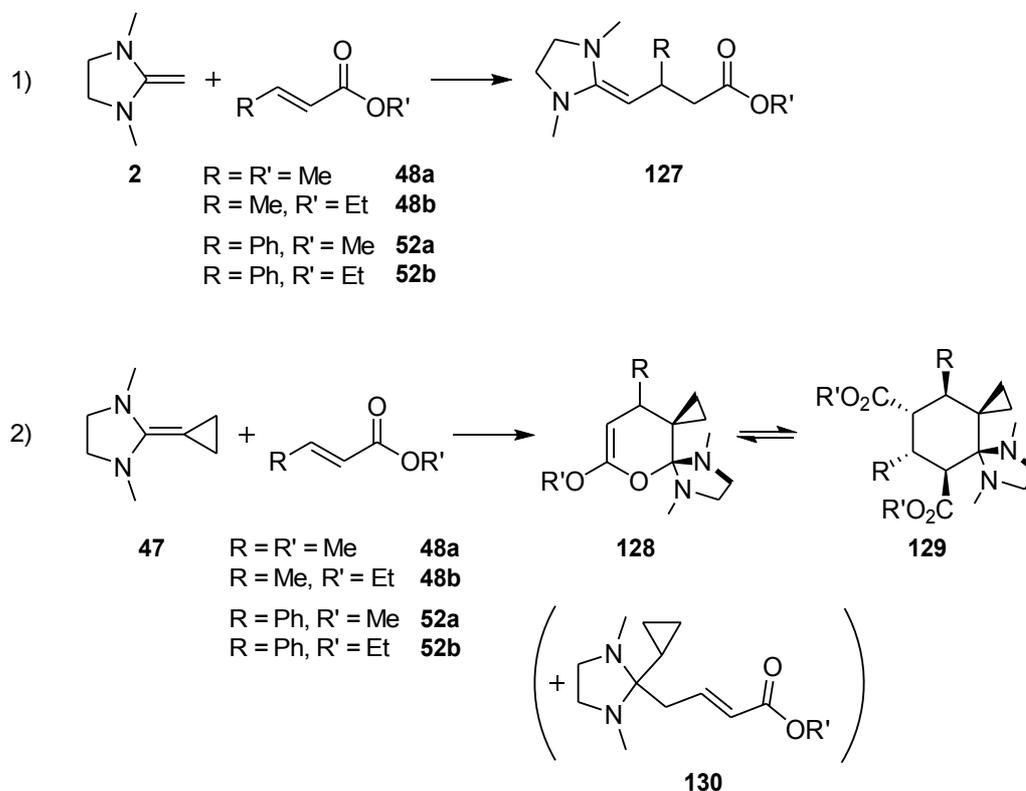


Abb. 10: Umsetzungen von DMI **2** und CPI **47** mit α,β -ungesättigten Alkenoaten zu Michaeladdukten **127**, Diels-Alderaddukten **128** und 2:1-Addukten **129** sowie Hinweise auf Säure-Base-Addukte **130** (nur mit Crotonsäureestern **48**)

I.1.4 Vinylketene und Vinylketenäquivalente

Vinylketene^[59] sind ebenfalls wie Ketene sehr reaktiv, im Gegensatz zu Ketenen dimerisieren sie in einer [4+2]-Cycloaddition zu 3,4-Dihydropyran-2-onen. Durch die zusätzliche konjugierte Doppelbindung kann ein Vinylketen neben einer [2+2]-Cycloaddition, die hauptsächlich stattfindet, auch [4+2]-Cycloadditionen sowohl als Dien als auch als Dienophil eingehen. Abhängig von den Reaktionsbedingungen sind auch Gemische von Vier- und Sechsringen möglich. Ist das Vinylketen elektronenarm, reagiert es nach [2+2]-Art mit einfachen Alkenen^[60], während normale Ketene auf die gleiche Weise mit

^[59] R. L. Danheiser, G. B. Dudley, W. F. Austin; *Science of Synthesis* **2006**, *23*, 493-568

elektronenreichen Ketenophilen oder Dienen^[61] reagieren. Nur mit sehr elektronenarmen Dienophilen wie z.B. TCNE und PTAD^[62] gehen Vinylketene eine Diels-Alder-Reaktion ein, unter Lewisbasen-Katalyse auch mit Aldehyden^[63] in der asymmetrischen Synthese. Mit Nukleophilen wie Alkoholen, primären und sekundären Aminen reagieren Vinylketene zu β,γ -ungesättigten Carbonsäureestern und -amiden, oft auch zu Gemischen mit α,β -ungesättigten Systemen^[60b,64]. Mit elektronenarmen Dienen kann Vinylketen als Dienophil^[65] fungieren.

Neben 3-Hydroxy-2-pyron^[66], Vinylketenacetalen^[67] und Thioacetalen^[68] wird auch das Brassard-Dien^[69] **132** als Ketenäquivalent eingesetzt (**Abb. 11**). Das Danishefsky-Dien^[70] **133** lässt sich mit ähnlichen Resonanzstrukturen beschreiben wie Vinylketen **131** und das Brassard-Dien **132** (**Abb. 11**), dennoch zählt es nicht zu den Ketenäquivalenten. Das Danishefsky-Dien gilt als eines der wichtigsten Diene für Diels-Alder-Reaktionen, da es bei Bedarf zu Cyclohexenonen, Phenolen und deren Derivate sowie Pyranonen umgewandelt werden kann. In vielen Totalsynthesen^[71] von Naturstoffen ist die

^[60] a) P. Martin, H. Greuter, D. Bellus; *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 64-77; b) A. Hassner, S. Naidorf; *Tet. Lett.* **1986**, *27*, 6389-6392

^[61] a) H. Mayr, R. Huisgen; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 500f; b) R. L. Danheiser, C. Martinez-Davila, H. Sard; *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3943-3950; c) R. Huston, M. Rey, A. S. Dreiding; *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 451-461; d) M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher, A. S. Dreiding; *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 417-432; e) R. W. Holder, H. S. Freiman, M. F. Stefanchik; *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3303-3307

^[62] a) G. Barbaro, A. Battaglia, P. Giorgianni; *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3289-3296;

^[63] a) P. S. Tiseni, R. Peters; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5325-5328; b) P. S. Tiseni, R. Peters; *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2019-2022

^[64] a) G. Cardillo, A. De Simone, C. Mingardi, C. Tomasini; *Synlett* **1995**, 1131f; b) J. E. Baldwin, M. C. McDaniel; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6118-6124; c) R. Huisgen, H. Mayr; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 55f; d) A. Hassner, J. L. Dillon; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3382-3386

^[65] a) A. K. Sharma, M. P. Mahajan; *Heterocycles* **1995**, *40*, 787-800; b) S. N. Mazumdar, I. Ibnusaud, M. P. Mahajan; *Tet. Lett.* **1986**, *27*, 5875f.; c) S. N. Mazumdar, M. P. Mahajan; *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1473-1484; d) S. N. Mazumdar, S. Mukherjee, A. K. Sharma, D. Sengupta, M. P. Mahajan; *Tetrahedron* **1994**, *50*, 7579-7588

^[66] E. J. Corey, P. Kozikowski; *Tet. Lett.* **1975**, *16*, 2389-2392

^[67] a) S. M. McElvain, L. R. Morris; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2657-2661; b) J. Banville, J.-L. Grandmaison, G. Lang, P. Brassard; *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 80-87; c) J. Banville, P. Brassard; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1852-1856; d) G. Roberge, P. Brassard; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 1041-1046; e) R. Gompper, R. Sobotta; *Tet. Lett.* **1979**, *20*, 921-924

^[68] a) F. A. Carey, A. S. Court; *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4474-4476; b) T. R. Kelly, R. N. Goerner Jr., J. W. Gillard, B. K. Prazak; *Tet. Lett.* **1976**, *17*, 3869-3872

^[69] J. Savard, P. Brassard; *Tet. Lett.* **1979**, *20*, 4911-4914

^[70] S. J. Danishefsky, T. Kitahara; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7807-7808

^[71] a) S. Danishefsky, T. Harayama, R. K. Singh; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7008-7012; b) S. Danishefsky, M. Hiram, N. Fritsch, J. Clardy; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7013-7018; c) S. J. Danishefsky; *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 400-

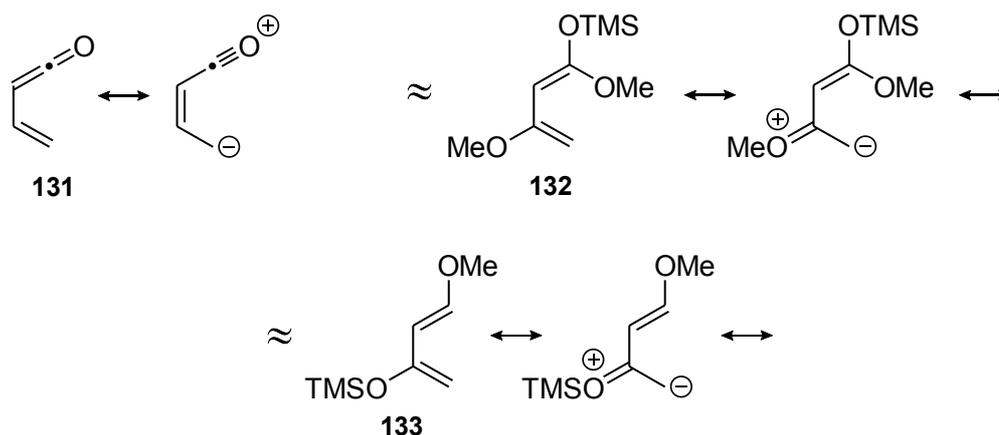
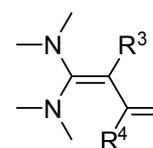


Abb. 11: Resonanzstrukturen von Vinylketen **131**, Brassard-Dien **132** und Danishefsky-Dien **133**

Diels-Alder-Reaktion mit dem Danishefsky-Dien **133** ein wichtiger Schritt. Das Brassard-Dien **132**, welches weit weniger intensiv als das Danishefsky-Dien untersucht wurde, wird unter anderem^[72] für die Synthese von δ -Lactonen und δ -Lactamen^[73] verwendet.

1,1-Bis(dimethylamino)-1,3-butadien (**29a**)^[74,75] und die Derivate **29b**^[75] und **29c**^[76] sind die einzig bekannten Vinylketen-*N,N*-acetale (Abb. 12). Die bisher beschriebenen Reaktionen von **29a** sind eine Diels-Alder-Reaktion mit Acrylnitril und Addition von TCNE zu einem Zwitterion mit anschließender Eliminierung von Cyanwasserstoff zu einem Cyanin^[74], sowie Kondensationen mit aromatischen Aldehyden^[76]. Auch vom Butadiendiamin **29b** sind nur ähnliche Kondensationen bekannt^[76]. Von **29c** wurden ebenfalls einzig Diels-Alder-Addukte mit Acrylnitril und Methylacrylat beschrieben^[75].



- 29a** $R^3 = R^4 = H$
29b $R^3 = Me, R^4 = H$
29c $R^3 = H, R^4 = Me$

Abb. 12: Butadiendiamine **29** als Vinylketenäquivalente

406; d) S. J. Danishefsky; *Aldrichimica Acta* **1986**, *19*, 59-69; e) S. J. Danishefsky, J. F. Kerwin, S. Kobayashi; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 358-360; f) D. C. Myles, S. J. Danishefsky, G. Schulte; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1636-1648

^[72] a) J. Savard, P. Brassard; *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3455-3464; b) T. Ito, T. Aoyama, T. Shioiri; *Tet. Lett.* 1993, *34*, 6583-6586;

^[73] a) H. Waldmann, M. Braun, M. Dräger; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1445-1447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1468-1471; b) Q. Fan, L. Lin, J. Liu, Y. Huang, X. Feng, G. Zhang; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2185-2188; c) H. Du, D. Zhao, K. Ding; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5964-5970; Korrigendum *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1975; d) J. Zheng, L. Lin, Y. Kuang, J. Zhao, X. Liu, X. Feng; *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 994-996

^[74] a) R. Sustmann, M. Rogge, U. Nüchter, H. Bandmann; *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1657-1664; b) R. Sustmann, M. Rogge; *Tet. Lett.* **1990**, *31*, 2265-2268; c)

^[75] M. Gillard, C. T' Kint, E. Sonveaux, L. Ghosez; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5837-5839

^[76] D. H. R. Barton, G. Hewitt, P. G. Sammes; *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 16-22

I.2 Problemstellung

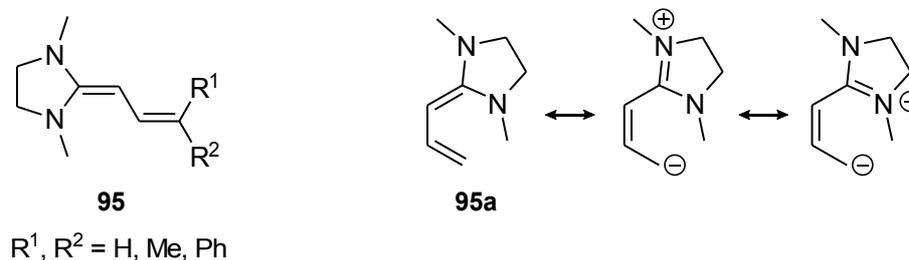


Abb. 13: Imidazolidindiene **95**, Resonanzstrukturen von **95a** ($R^1 = R^2 = H$)

Ein Ziel dieser Arbeit war, die Reaktionen von 2-Alkylidenimidazolidinen mit aktivierten α,β -ungesättigten Verbindungen systematisch im Hinblick auf mögliche Reaktionen fortzuführen. Dazu wurden vor allem Alkinoate eingesetzt. Ein weiteres Ziel war die Synthese der Imidazolidindiene **95** (Abb. 13), die bisher nicht literaturbekannt sind. Von **95a** ist im Vergleich zu den acyclischen Analoga aufgrund des Ringschlusses und den damit verbundenen bekannten Gegebenheiten eine größere Reaktivität zu erwarten. Bei erfolgreicher Synthese des Dientyps **95** gilt es zu untersuchen, ob mit Dienophilen vorrangig Diels-Alder-Reaktionen eingegangen werden. Neben einer Diels-Alder-Reaktion sind auch Säure-Base-Reaktionen an α - oder γ -Position oder Michael-Additionen möglich. Ist die Diels-Alder-Reaktion der bevorzugte Weg, liegt der Focus auf der Stereo- und Regioselektivität. Möglicherweise ist das Imidazolidindien **95a** neben dem Danishefsky-Dien **133** ein weiterer geeigneter Kandidat für den Zugang zu Cyclohexenonen (Abb. 14). Darüber hinaus wäre auch der Einfluss einer Substitution an β -

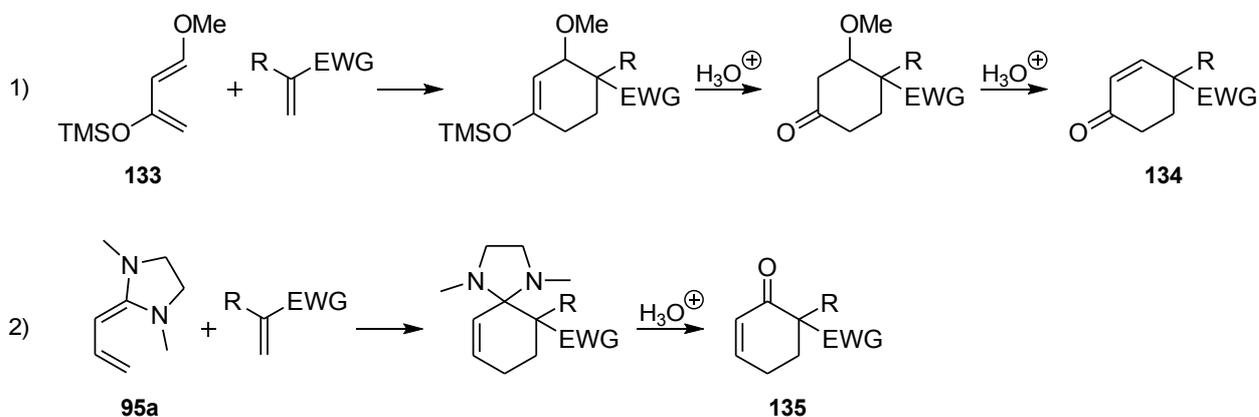


Abb. 14: Möglicher Zugang zu Cyclohexenonen **135** aus den Imidazolidindienen **95**

oder γ -Position von **95** auf die möglichen Diels-Alder-Reaktionen untersuchenswert. Ergänzend sind die weiteren Reaktionsmöglichkeiten hinzuzufügen, z. B. Kondensationen mit Carbonylen analog zu **29a** und **b** sowie mögliche Additions-Eliminierungs-Reaktionen mit Säurechloriden und Estern.

Während die bekannten 2-Alkylidenimidazolidine wie DMI **2**, EDI **4** und CPI **47** als elektronenreiche Dienophile in der inversen Diels-Alder-Reaktion zu Cyclohexenonen führen können, wären die Imidazolidindiene **95** als elektronenreiches Enophil das Gegenstück in der normalen Diels-Alder-Reaktion.

II Spezieller Teil

II.1 Synthese der Imidazolidine

II.1.1 Darstellung von DMI 2, EDI 4, DMPI 8, BDI 12, DBMI 14 und DBEI 16

Die literaturbekannten 2-Alkylidenimidazolidine 1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin^[10] (DMI 2), 2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin (EDI 4), 1,3-Dimethyl-2-(2-methylpropyliden)-imidazolidin (DMPI 8) und 2-Benzyliden-1,3-dimethylimidazolidin^[11] (BDI 12) wurden nach den Methoden von Heuschmann^[8] dargestellt. Die dazu erforderlichen, einfach handhabbaren Imidazoliniumsalze als Vorstufen erhielt man auf zwei Wege. Als Ausgangsmaterial für die Imidazoliniumtetrafluorborate 1 und 3 dienten die käuflich erworbenen Chemikalien *N,N'*-Dimethylethylendiamin (33c) sowie die Orthoester Triethylorthoacetat (34a) und Triethylorthopropionat (34b, Abb. 15).

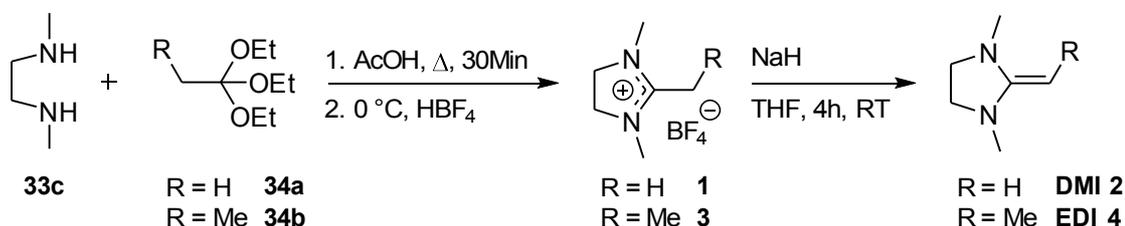


Abb. 15: Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin (DMI 2) und 2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin (EDI 4)

Man erhielt zunächst das Imidazoliniumacetat, indem äquimolar Eisessig zugegeben und ca. 30 min erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen auf 0 °C im Eisbad salzte man mittels Tetrafluorborsäure in Ether zur besseren Kristallbildung um und kristallisierte aus wenig Acetonitril und Ethylacetat um. Die erhaltenen kristallinen Produkte 1 und 3 sind jahrelang lagerbar. Mittels reinem Natriumhydrid deprotonierte man die Tetrafluorborate in ca. vier Stunden in frisch destilliertem THF, um durch Destillation unter vermindertem Druck die reinen Keten-*N,N*-acetale DMI 2 und EDI 4 als farblose Flüssigkeiten zu erhalten. Diese färben sich bei Luftkontakt schnell gelb und

hydrolysieren, wie von Böhme und Soldan^[11] festgestellt, leicht durch Luftfeuchtigkeit, sodass sie möglichst schnell umgesetzt werden mussten.

Die Imidazolidiniumsalze **7** und **11** (Abb. 16), die sich nicht auf diese Weise darstellen lassen, konnten über die 2-Alkyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazole **6** und **10** synthetisiert werden.

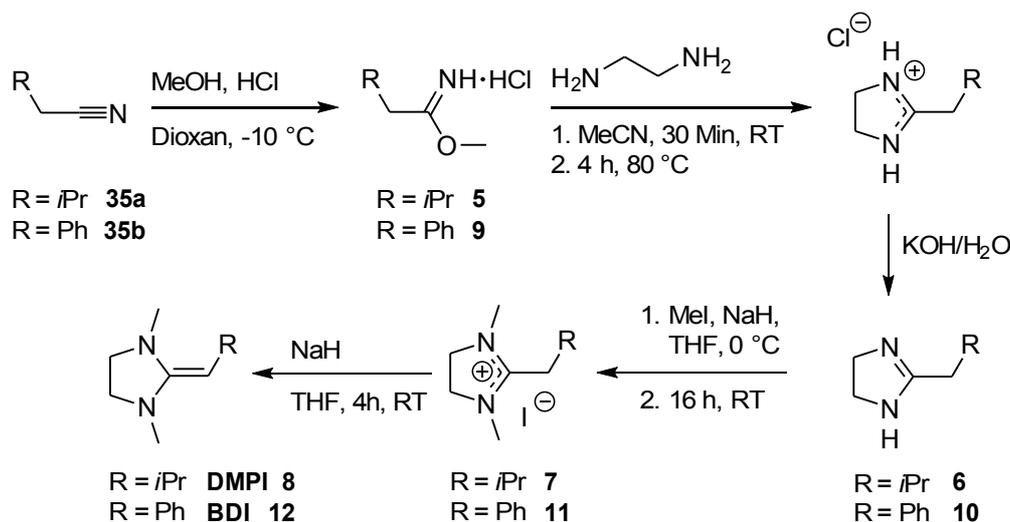


Abb. 16: Synthese von 1,3-Dimethyl-2-(2-methylpropyliden)-imidazolidin (DMPI **8**) und 2-Benzyliden-1,3-dimethylimidazolidin (BDI **12**)

Ausgangsprodukte waren Isovaleronitril (**35a**) und Phenylacetonitril (**35b**), welche mit Chlorwasserstoff in Dioxan ($c(\text{HCl}) = 4\text{ mol/L}$) zum entsprechenden Imidsäuremethylester-Hydrochlorid (Pinnnersalz) **5** und **9** umgesetzt wurden. Nach dieser Aktivierung wird der im vorliegendem Fall zweifache nucleophile Angriff am Nitril durch Ethylendiamin ermöglicht und dadurch nach basischer Aufarbeitung der Zugang zu den 2-Alkyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolen **6** und **10** erhalten. Für die symmetrische *N*-Alkylierung setzte man einen leichten Überschuss von Methyljodid (2.4 eq) unter Zugabe von Natriumhydrid ein und erhielt die Imidazoliniumiodide **7** als kristallinen farblosen Feststoff und **11** als braunschwarze Kristalle. Zur Synthese der Imidazolidine DMPI **8** und BDI **12** deprotonierte man ebenfalls mit Natriumhydrid, um **8** als farblose und **12** als braunschwarze Flüssigkeit zu erhalten. **12** war nur eingeschränkt reproduzierbar. Trotz mehrerer Ansätze war die Ausbeute niedrig. Das Iodid **11** konnte nur in einer Gesamtausbeute von 4% gewonnen und die Bildung von Nebenprodukten

nicht verhindert werden, wie die braunschwarzen Kristalle **11** und Flüssigkeiten **12** zeigen, während anders substituierte Derivate farblos sind.

Aus Gründen, die in Kapitel **II.5** genauer diskutiert werden, war es im Laufe der Dissertation nötig, weitere Strategien zur 2-Alkylidenimidazolidinsynthese zu verfolgen. Im Jahr 2006 stellten Aidouni *et al.*^[77] erstmals mittels MAOS (Microwave Assisted Organic Synthesis) 1,3-Diarylimidazoliniumchloride erheblich beschleunigt und mit guten bis überwiegend sehr guten Ausbeuten dar. 2008 generalisierten sie die Methode (**Abb. 17**)^[78], indem die Substituenten sowie die Gegenionen variiert wurden. Neben der verkürzten Reaktionszeit konnte auch der Schritt der Umsalzung umgangen werden. Diese Ergebnisse ließen sich größtenteils auch auf die nächste heterocyclische Ringgröße, die 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidiniumsalze übertragen.

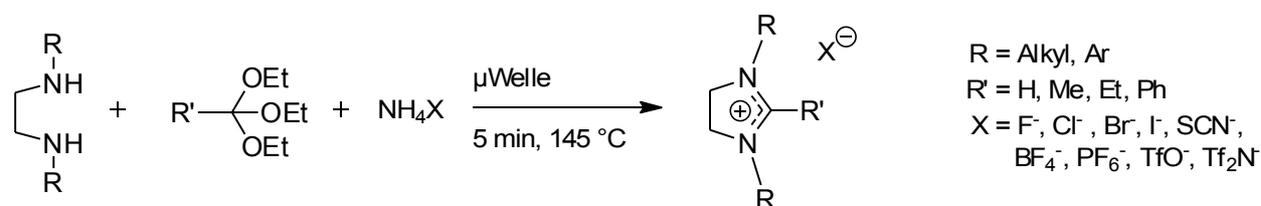


Abb. 17: 1,2,3-Trisubstituierte Imidazoliumsalz-Synthese mittels MAOS nach Aidouni *et al.*^[78]

In mikrowellengeeigneten 10 mL-Druckgefäßen wurden Ansätze bis 1 mmol erfolgreich durchgeführt. Diese konnten auch in 80 mL-Druckgefäßen auf bis zu 50 mmol hochskaliert werden. Nach 5 Minuten bei 145 °C (verfolgt per IR-Sensor) und 25 W Einstrahlung wurde das Reaktionsgemisch mit wenig Ether verdünnt, das ausgefallene Produkt abfiltriert und eventuell aus Methanol/Ether umkristallisiert.

Anhand dieser Methode wurden die nicht literaturbekannten 2-Alkylidenimidazolidine 1,3-Dibenzyl-2-methylenimidazolidin (**DBMI 14**) und 1,3-Dibenzyl-2-ethylidenimidazolidin (**DBEI 16**) synthetisiert (**Abb. 18**). Gleichzeitig ist das Ausgangsmaterial *N,N'*-Dibenzylethylendiamin (**33e**) erheblich günstiger zu erwerben als *N,N'*-Dimethylethylendiamin (**33c**). Diese Synthesen gelangen zunächst als Versuchsansätze in kleinem Maßstab in für Mikrowellen geeigneten 10 mL-Druckgefäßen. Dabei können Drücke bis zu 10 bar entstehen. Beim Hochskalieren im 100 mL

^[77] A. Aidouni, A. Demonceau, L. Delaude; *Synlett* **2006**, 493-495

^[78] A. Aidouni, S. Bendahou, A. Demonceau, L. Delaude; *J. Comb. Chem.* **2008**, *10*, 886-892

Rundkolben mit Rückflusskühler konnte gezeigt werden, dass diese Methode auch bei Normaldruck funktioniert und somit nicht vom Druck anhängig ist.

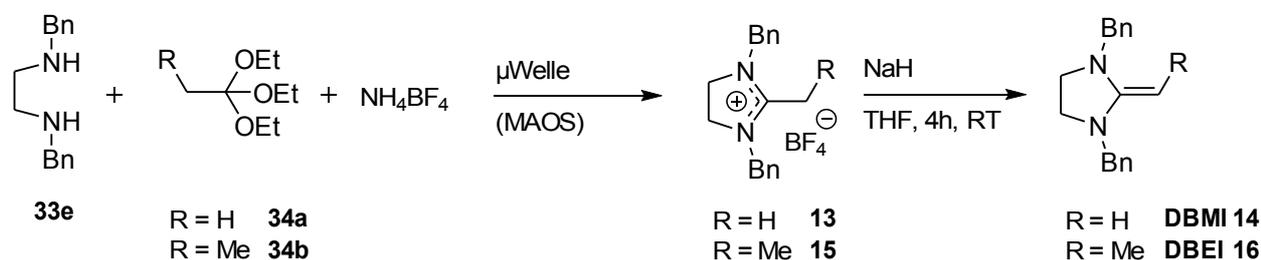


Abb. 18: Darstellung von 1,3-Dibenzyl-2-methylimidazolidin (DMBI **14**) und 2-Ethyliden-1,3-dibenzylimidazolidin (DBEI **16**) mittels MAOS

Besteht das Volumen des Reaktionsgemisches aus mehr als 3 % Feststoff, können bei Mikrowellengeräten mit IR-Sensoren (siehe Kapitel **IV.1.1** Physikalische Messgeräte) zur Überwachung der Reaktionstemperatur nicht die für Mikrowellen geeigneten 80 mL-Druckgefäße benutzt werden, man muss auf offene Rundkolben ausweichen. Womöglich lässt sich diese Methode in noch größerem Maßstab durchführen, allein der Kolbeneinsatz im Mikrowellengerät beschränkte die Größe auf 100 mL Rundkolben.

Auf diese Weise erhielt man die Tetrafluoroborate **13** und **15** als farblose kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 86 % (**13**) und 53 % (**15**). Durch Deprotonieren der Tetrafluoroborate **13** und **15** mit Natriumhydrid bei Raumtemperatur und anschließende Destillation konnten 1,3-Dibenzyl-2-methylen-imidazolidin (DBMI **14**) und 1,3-Dibenzyl-2-ethylidenimidazolidin (DBEI **16**) als farblose Flüssigkeiten isoliert werden. Trotz Destillation konnten beide 2-Alkylidenimidazolidine **14** und **16** aufgrund der drastischen Bedingungen ($p = 0.004$ mbar, $T_{\text{Öl}} =$ bis 220 °C) nicht ohne Nebenprodukte gewonnen werden. Vermutlich trat teilweise eine Zersetzung ein, auch wenn 2-Alkylidenimidazolidine thermisch sehr beständig sind^[10].

Durch Einsatz von *N,N'*-Diphenylethylendiamin (**33d**) gelang mittels Mikrowellensynthese analog zu **13** die Synthese von 4,5-Dihydro-2-methyl-1,3-diphenylimidazoliumtetrafluoroborat (**36**, **Abb. 19**). Man erhielt **36** als wenig kristallinen, leicht grauen Feststoff. Der Versuch, die mit anderen Gegenionen literaturbekannte^[79] Verbindung **36** mittels Natriumhydrid zum 2-Alkyliden-imidazolidin **37** zu depro-

^[79] a) E. Rabe, HW. Wanzlick; *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 195-200; b) M. C. Caterina, M. A. Figueroa, I. A. Perillo, A. Salerno; *Heterocycles* **2006**, *68*, 701-712

tonieren, schlug unter Zersetzung des Tetrafluorboratsalzes **36** fehl. **37** ist nicht literaturbekannt.

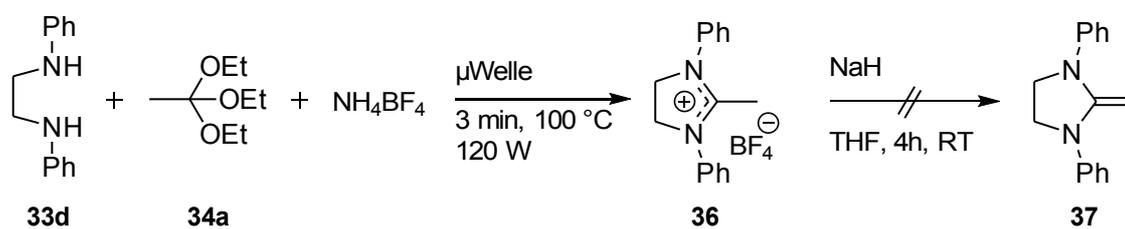


Abb. 19: Syntheseversuch des 2-Alkylidenimidazolidins **37** mittels MAOS

II.2 Umsetzungen der 2-Alkylidenimidazolidine mit Alkinoaten

II.2.1 Synthesestrategie

In der Diplomarbeit von Peruf^[58] wurde beobachtet, wie DMI **2** in einer Michael-Addition an die β -Position von Alkenoaten addiert. Es wurde erwartet, dass analog dazu eine Doppelbindung erhalten bleibt, wenn anstelle von Alkenoaten Alkinoate als Michaelakzeptor eingesetzt würden (Abb. 20). Die so entstehenden energiereichen DMI-Diene **I** mit gleichzeitiger Akzeptorfunktion durch die Estergruppe (Push-Pull-System) sollten interessante Reaktionspartner für energiearme Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf sein.

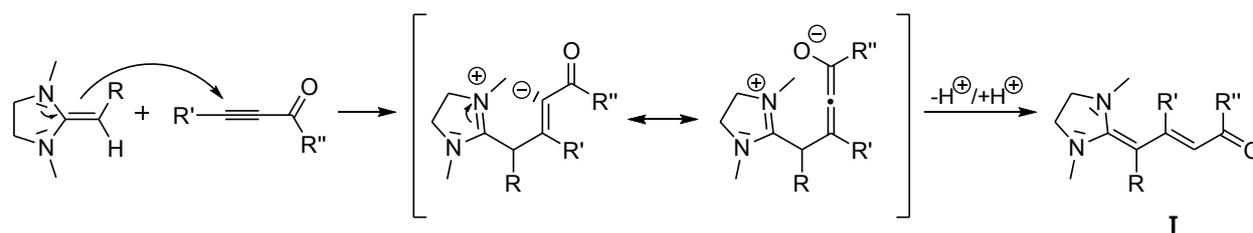


Abb. 20: Mögliche Imidazolidindiene **I** durch Michael-Addition von Alkylidenimidazolidinen mit Alkinoaten

Dazu wurden käufliche Methyl- und Ethylalkinoate verwendet, in seltenen Fällen beide Estervarianten des gleichen Alkinoats, wenn diese gleichzeitig verfügbar waren sowie ein Propinon (Abb. 21). Testweise wurden auch zwei nicht aktivierte Alkine eingesetzt, auch wenn aufgrund der mangelnden Stabilisierung der negativen Ladung durch die fehlende Estergruppe keine Reaktion erwartet werden konnte.

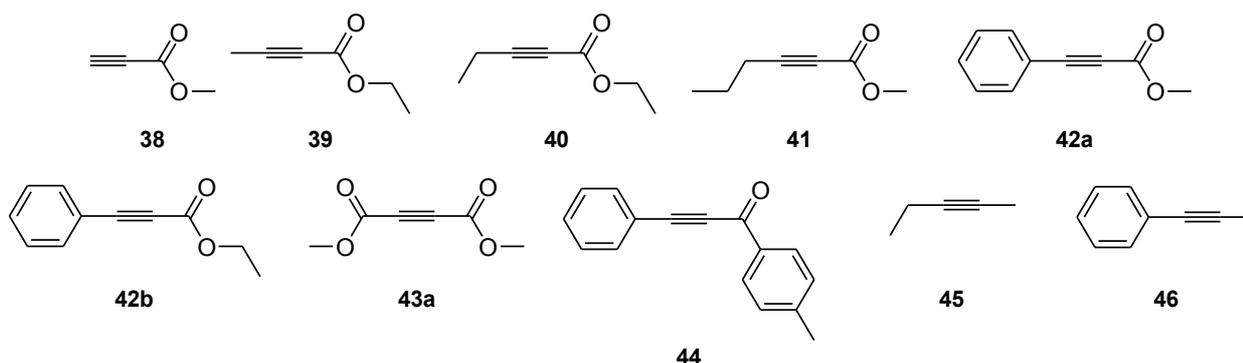


Abb. 21: Die bei den Umsetzungen von 2-Alkylidenimidazolidinen verwendeten Alkynoate, Propinone und Alkine

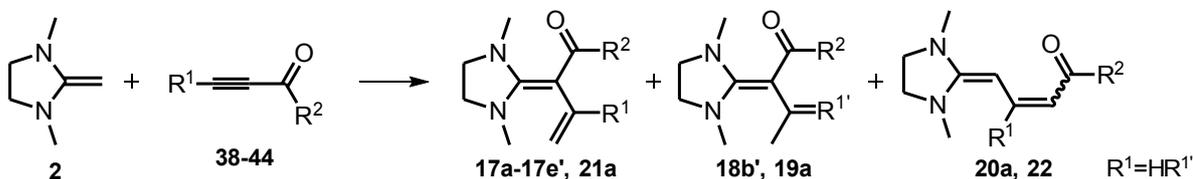
Die Vorversuche wurden im abgeschmolzenen NMR-Rohr durchgeführt. War es notwendig, den Ansatz zu kühlen, wiederholte man diesen mit deuteriertem Toluol unter Aceton/Trockeneiskühlung ebenfalls im abgeschmolzenem NMR-Rohr.

Die nicht aktivierten Alkine Pentin (**45**) und 1-Phenyl-1-propin (**46**) wurden zuerst mit den 2-Alkylidenimidazolidinen DMPI **8** und BDI **12** umgesetzt. Bei diesen Reaktionsgemischen konnten auch durch Erhitzen in Intervallen von je 30 °C / 24h, ausgehend von 70 °C bis 160 °C, keine Reaktionen festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde von einer Umsetzung der anderen 2-Alkylidenimidazolidine mit **45** und **46** abgesehen.

In den folgenden Abschnitten **II.2.2** bis **II.2.7** sowie den darin enthaltenen Tabellen und Abbildungen werden die entstandenen Produkte aufgelistet und beschrieben. Die in diesen Abschnitten enthaltene Nummerierung der Kerne zur Beschreibung der charakteristischen chemischen Verschiebungen ist aus Gründen der Übersicht eine andere als diejenige, die im Experimentellen Teil verwendet wird. In Anhang **V.1 NMR-Datenverzeichnis** kann man die bei diesen Umsetzungen charakterisierbaren Verbindungen zusammen mit beiden Nummerierungen sowie den chemischen Verschiebungen entnehmen. Wurden die im Überschuss eingesetzten Alkynoate nicht vollständig umgesetzt, wird das bei den Produktbeschreibungen nicht extra erwähnt. Die Ausbeute bestimmte man anhand der ¹H-NMR-Spektren und ist daher keine exakte Angabe.

II.2.2 Umsetzungen von DMI 2 mit Alkinoaten 38-43a und Keton 44

Tabelle 1: Produkte **17a-e'**, **18b'**, **19a**, **20a**, **22** aus den Umsetzungen von DMI **2** mit den Alkinoaten **38-43a** und Keton **44**



	Alkin	R ¹	R ²	T ^{a)} [°C]	Ausbeute [%]	Produkt- und <i>E/Z</i> -Verhältnis
1	38	H	OMe	RT	30	17a
2	39	Me	OEt	RT	75	17b^(b)
3	40	Et	OEt	-10	36	17c^(b)
				RT	83	<i>E</i>-18b^(b) : <i>Z</i>-18b^(b) = 36 : 51 : 13 ^(c) = 15 : 85
4	41	Pr	OMe	-20	51	17d
				RT	85	17d : <i>E</i>-19a : <i>Z</i>-19a = 63 : 37 ^(d) = 1 : 17 : 82
5	42a	Ph	OMe	RT	88	17e
6	42b	Ph	OEt	RT	85	17e^(b)
7	43a	CO ₂ Me	OMe	RT	64	<i>E</i>-20a : <i>Z</i>-20a = 56 : 44
8	44	Ph	<i>p</i> -PhMe	RT	74	21a : <i>E</i>-22 = 75 : 25 ^(e)

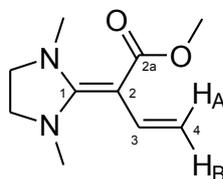
^{a)} Reaktionen bei RT in [D₆]-Benzol, bei Kühlung in [D₈]-Toluol

^{b)} Das „'“ in der Nummerierung kennzeichnet Ethylester, kein „'“ sind bei Estern Methylester

^{c)} Produktverhältnis zwischen **17c'** : **2 (DMI)** : ***E*-18b'**

^{d)} Produktverhältnis zwischen **17d** : **2 (DMI)**

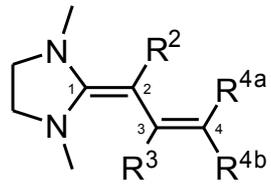
^{e)} Ausbeute und Produktverteilung nach 6h. Weitere Produktverteilung siehe Text



17a

DMI **2** reagierte mit Methylpropiolat (**38**) bei Raumtemperatur heftig unter Bildung einer tiefbraunen Lösung. Als Hauptprodukt konnte das DMI-Dien **17a** (Eintrag 1 in **Tabelle 1**) neben einer großen Menge an Nebenprodukten festgestellt werden. Die Ausbeute betrug 30 %, das im Überschuss eingesetzte Methylpropiolat (**38**) wurde vollständig umgesetzt. Das Spinnmuster der geminalen Protonen 4-H_A und 4-H_B ergab ein

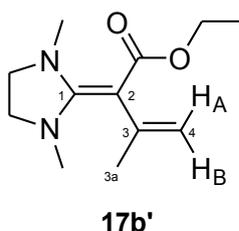
Tabelle 2: Charakteristische NMR-Daten der Produkte **17a-22** aus den Umsetzungen von DMI **2** mit den Alkinoaten **38-43a** und Keton **44**. δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol

					1H				^{13}C				
	R ²	R ³	R ^{4a}	R ^{4b}	R ²	R ³	R ^{4a}	R ^{4b}	C-1	C-2	C-3	C-4	R ⁴
17a	CO ₂ Me	H	H	H	-	7.19	4.78	4.43	168.9	72.9	134.2	98.7	-
17b'	CO ₂ Et	Me	H	H	-	2.24	4.95	4.63	168.1	76.9	143.8	111.2	-
17c^{a)}	CO ₂ Et	Et	H	H	-	2.62 ^{b)}	5.04	4.66	167.6	75.8	148.8	108.7	-
17d^{a)}	CO ₂ Me	Pr	H	H	-	2.52 ^{b)}	5.06	4.72	167.7	74.8	147.0	109.4	-
17e'	CO ₂ Et	Ph	H	H	-	-	4.98	5.44	167.4	76.0	147.7	111.1	-
E-18b'	CO ₂ Et	Me	H	Me	-	2.04	5.24	1.63	167.8	80.8	135.1	122.4	19.1
Z-18b'	CO ₂ Et	Me	Me	H	-	2.18	1.35	5.30	166.9	74.4	134.9	120.7	25.6
E-19a	CO ₂ Me	Me	H	Et	-	2.04	5.19	2.10	167.8	80.1	133.6	130.4	19.1
Z-19a	CO ₂ Me	Me	Et	H	-	2.16	1.77	5.20	167.0	74.4	133.1	129.2	25.7
E-20a	H	CO ₂ Me	CO ₂ Me	H	5.65	-	-	6.07	164.3	73.1	145.9	97.5	
Z-20a	H	CO ₂ Me	H	CO ₂ Me	3.88	-	5.22	-	164.0	71.6	149.8	99.3	
21a	COTol	Ph	H	H	-	-	4.95	5.27	168.5	88.7	148.8	114.5	-
E-22	H	Ph	COTol	H	5.67	-	-	6.49	166.1	79.2	155.7	102.2	

^{a)} Lösungsmittel $[D_8]$ -Toluol^{b)} α -CH₂

ein Dublett von Dubletts bei für olefinische Protonen üblichen chemischen Verschiebungen im Bereich 4.43 ppm (H_A , $[D_6]$ -Benzol, **Tabelle 2**) und 4.78 ppm (H_B) mit einer geminalen Kopplungskonstante von ${}^2J_{4,4} = 2.5$ Hz (alle NMR-Daten der Imidazolidindiene sind, den Strukturformeln zugeordnet, im Anhang V.1 Seite 227 einzusehen). Für das vinyliche Proton 3-H fand man eine Resonanz als Dublett von Dubletts, stark ins Tieffeld verschoben, bei 7.19 ppm. Die weiteren Kopplungskonstanten von ${}^3J_{3,4H(B)} = 11.3$ Hz und ${}^3J_{3,4H(A)} = 17.6$ Hz, die auch bei H_B und H_A gefunden wurden, bestätigten die *cis*- und *trans*-Stellung zueinander. Im ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum absorbierten die Kerne der konjugierten Doppelbindung bei 168.9 (C-1), 72.9 (C-2), 134.2 (C-3) und 98.7 ppm (C-4). Diese stark alternierenden Werte zeigen eine ausgeprägte polarisierte konjugierte Doppelbindung, wie sie bei allen weiteren Imidazolidindienen vorgefunden wurden. In Kapitel II.3.1 wird ausführlicher darauf eingegangen und gezeigt, dass dies typisch für Diene mit Donorsubstituenten ist. Des Weiteren konnte die Struktur von **17a** eindeutig mittels eines HMBC-Spektrums identifiziert werden. So koppelten die *N*-Methyl-, *N*-Methylenprotonen und 3-H mit C-1, 3-H mit C-2a sowie 4-H mit C-2.

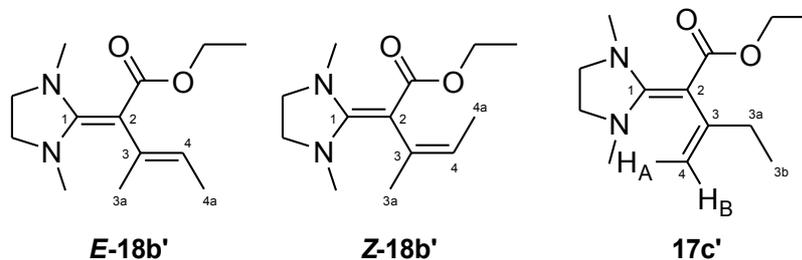
Die geringere Reaktivität von Push-Pull-Ethylenen wie den 2-(Benzoylmethylen)imidazolidinen zeigt sich darin, dass diese nicht mit dem reaktiven Methylpropiolat (**38**) reagieren^[80].



Das DMI-Dien **17b'** (**Tabelle 1**, Eintrag 2. Ethylester werden mit einem „'“ in der Nummerierung gekennzeichnet, Ester ohne „'“ in der Nummer sind Methylester) entstand bei Raumtemperatur bei der Reaktion von DMI **2** mit Ethylbutinoat (**39**), die Ausbeute betrug 75 %. Die allylischen Protonen 3a-H bei 2.24 ppm ($[D_6]$ -Benzol, **Tabelle 2**) koppelten über die π -Bindung mit 4- H_A und 4- H_B (${}^4J_{3a,4H(B)} = 1.3$ Hz und ${}^4J_{3a,4H(A)} = 0.6$ Hz), erkennbar am Dublett von Dubletts. Die Resonanzen von 4- H_A und - H_B konnten je als Dublett von Quartetts bei 4.63 ppm und 4.95 ppm mit einer geminalen Kopplung von ${}^2J_{4,4} = 3.2$ Hz festgestellt werden. Im ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum fand man für die Kerne C-1,

^[80] Z.-T. Huang, M.-X. Wang; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1085-1090

C-2, C-3 und C-4 die Werte 168.1, 76.9, 143.8 und 111.2 ppm. Wichtige Fernkopplungen sind die zwischen 3a-H und C-2, C-3 und C-4, sowie 4-H und C-2, C-3 und C-3a.



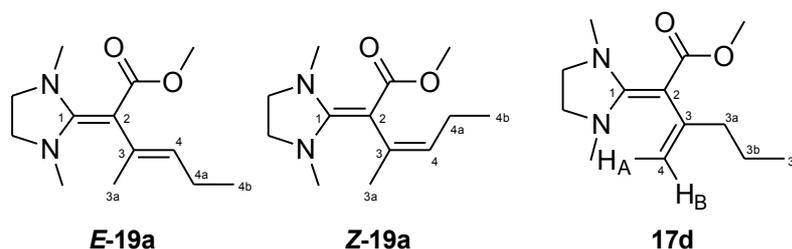
Bei Raumtemperatur setzte sich Ethylpent-2-inoat (**40**) mit DMI **2** in $[D_6]$ -Benzol zu den isomeren DMI-Dienen *E/Z*-**18b'** (Eintrag 3 in **Tabelle 1**) mit einer Ausbeute von 83 % um. Die Lösung färbte sich langsam gelb. Nach 40 Minuten betrug das Produktverhältnis *E:Z* = 93 : 7, 17 Stunden später 15 : 85, was auch das Gleichgewichtsverhältnis ist. Die Betrachtung der allylischen Kopplung zwischen 3a-H und 4-H ließ keine Rückschlüsse auf die *E/Z*-Konfiguration zu, da diese in beiden Fällen mit $^4J_{3a,4} = 1.3$ Hz gleich groß ist. Die Zuordnung gelang durch den Effekt von Grant und Cheney^[81]. Dieser Effekt ist strukturell bedingt und führt zu einer gegenläufigen chemischen Verschiebung im 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum. Nahe stehende Substituenten induzieren durch Van-der-Waals-Kontakt eine Bindungselektronenpolarisation. Dadurch wird Elektronendichte vom Proton (Entschirmung) zum Kohlenstoff (Abschirmung) verschoben, was zu einer gegenläufigen Resonanzänderung führt. Im 1H -NMR-Spektrum findet eine Tieffeldverschiebung von ca. 0.1, maximal 0.2 ppm statt, im ^{13}C -NMR- eine Hochfeldverschiebung. Die Zuordnung ist dennoch nicht trivial, da durch Einführung von Substituenten die Molekülgeometrie, insbesondere der Verdrillungswinkel um C-2/C-3 beeinflusst wird. So führt die Substitution an C-3 mit einer Methyl- (**17b'**), Ethyl- (**17c'**) oder Propylgruppe (**17d**) nicht zu einer Hochfeldverschiebung der endständigen Protonen 4-H_A und 4-H_B, wie zu erwarten wäre, sondern zu einer Tieffeldverschiebung zwischen 0.17 und 0.29 ppm. Vergleichbares gilt für die ^{13}C -NMR-Spektren. Die Einführung von Alkylsubstituenten an C-3 sollte zu einer Hochfeldverschiebung für C-4 führen, tatsächlich findet man aber eine Tieffeldverschiebung von 10.0 bis 12.5 ppm. Eine stärkere Tieffeldverschiebung im 1H -NMR-Spektrum ist auf zusätzliche magnetische anisotropische Effekte zurückzuführen. Das erkennt man im Vergleich

^[81] D. M. Grant, B. V. Cheney; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5315-5318; B. V. Cheney; ebenda **1968**, *90*, 5386-5390

von **E-18b'** und **Z-18b'** an der 4-Methylgruppe (^1H : 1.63 gegen 1.35 ppm; ^{13}C : 14.1 gegen 15.4 ppm, **Tabelle 2**) und Position 4 (^1H : 5.24 gegen 5.30 ppm; ^{13}C : 122.4 gegen 120.7 ppm). Bei **E-**und **Z-18b'** kann man den Grant und Cheney-Effekt^[81] nur an der 3-Methylgruppe eindeutig feststellen. Die Aufspaltung des Signals von 4a-H in ein Dublett von Quartetts bestätigte insgesamt die Konnektivität (**E-18b'**: $^5J = 1.0$ Hz, $^3J_{3a,3b} = 6.8$ Hz, **Z-18b'**: $^5J = 1.4$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz). Die Resonanz von 4-H (**E-18b'**: 2.04 ppm, **Z-18b'**: 2.18 ppm) spaltete in ein Dublett von Quartetts auf, aus welchem die 5J -Kopplung erkannt werden kann. Wie zu erwarten ist die Homoallylkopplung zwischen *trans*-ständigen Methylgruppen größer als die zwischen *cis*-ständigen. 4-H absorbierte als Quartett von Quartetts mit den bereits beschriebenen Kopplungskonstanten bei 5.24 ppm (**E-18b'**) und 5.30 ppm (**Z-18b'**). Für die Kerne C-1, C-2, C-3 und C-4 fand man für **E-18b'** Werte von 167.8, 80.8, 135.1. und 122.4 ppm, für **Z-18b'** 166.9, 74.4, 134.9 und 120.7 ppm. Wichtige Fernkopplungen sind bei **E-18b'** und **Z-18b'** gleichermaßen jene zwischen 4-H und den C-Atomen der Methylgruppen sowie C-2, zwischen den H- Atomen der 3a-Methylgruppe mit C-2, C-3, C-4 sowie zwischen den Protonen der 4a-Methylgruppe mit C-2 und C-4. Allyl- und Homoallylkopplungen in einem NOE-SY-Spektrum in **E-18b'** und **Z-18b'** bestätigten die Konnektivität.

Da die DMI-Diene **E/Z-18b'** wahrscheinlich säurekatalysiert aus einem DMI-Dien mit endständiger Doppelbindung entstanden sind (Mechanismus analog zu **Abb. 37** auf Seite 90), wurde die Reaktion in d-Toluol unter Tieftemperaturbedingungen wiederholt. Dies geschah unter Methanol/Trockeneiskühlung und wurde bis zur NMR-Messung, welche bei -10 °C stattfand, ca. 1h bei -30 °C im Gefrierfach gekühlt. Die Lösung färbte sich orange. Neben den noch nicht vollständig umgesetzten Edukten **2** und **40** konnte das DMI-Dien **17c'** (Eintrag 3 in **Tabelle 1**) identifiziert und die schon einsetzende Umwandlung in **E/Z-18b'** festgestellt werden, das Produktverhältnis **17c' : 2 (DMI) : E-18b'** war zum Messzeitpunkt 36 : 51 : 13 bei einer Ausbeute von 36 % an **17c'**. Die geminalen Protonen 4-H_A und 4-H_B in **17c'** ergaben je eine Resonanz bei 5.04 ppm (H_A: Dublett von Triplets, $^4J_{3a,4H(A)} = 1.4$ Hz, **Tabelle 2**) und 4.66 ppm (H_B: Dublett von Triplets, $^4J_{3a,4H(B)} = 0.9$ Hz) mit einer geminalen Kopplungskonstante von $J = 2.8$ Hz. 3a-H war aufgrund der allylischen Kopplung als Multiplett, teilweise verdeckt durch andere Signale, bei 2.62 ppm erkennbar, 3b-H, wie für Ethylgruppen zu erwarten, als Triplett im hohen Feld bei 1.22 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum fiel einzig C-3 mit einem Signal bei 148.8 ppm im tieferen Feld gegenüber **E/Z-18b'** auf, das entspricht aber den normalen α - und β -Effekten. Für C-1, C-2 und C-4 fand man Resonan-

zen bei 167.6, 75.8 und 108.7 ppm. Zusätzlich bestätigen Fernkopplungen die Konnektivität. Diese findet man zwischen 4-H und C-2 und C-3a, 3a-H und C-2, C-3, C-4 und C-3b, sowie 3b-H mit C-3 und C-3a. Da die aus **17c'** hervorgehenden Verbindungen **E/Z-18b'** ein Gleichgewicht bildeten, ist das *Z*-Isomer **Z-18b'** die sterisch günstigere Variante. Auch hier zeigt sich, dass endständige Doppelbindungen bei Raumtemperatur nicht besonders stabil sind und, wenn möglich, vollständig zu einer höher substituierten Doppelbindung umlagern.



Bei der Umsetzung von DMI **2** mit Methylhex-2-inoat (**41**) in $[D_6]$ -Benzol wurden Homologe analog zu **17c'** und **E/Z-18b'** gefunden (Eintrag 4 in **Tabelle 1**). Die DMI-Diene **17d** und **E/Z-19a** entstanden bei Raumtemperatur als gelbe Lösung. Wie in **Tabelle 3** zu sehen, wandelt sich das DMI-Dien **17d** wahrscheinlich säurekatalysiert langsamer in **E/Z-19a** um, als **17c'** in **E/Z-18b'**. Wurde bis zu 30 Minuten nach dem Mischen zunächst nur **E-19a** aus **17d** gebildet (Eintrag 1 und 2 in **Tabelle 3**), konnte nach 13.5 Stunden **Z-19a** bereits im Überschuss festgestellt werden, während **17d** kaum noch nachzuweisen war (Eintrag 5). Im Gleichgewichtszustand lagen **17d** sowie **E-** und **Z-19a** im Verhältnis 1 : 17 : 82 (Eintrag 7) bei einer Ausbeute von 85 % vor. Da sich **17d** bei RT schnell in **E/Z-18b'** umwandelte, konnte in $[D_6]$ -Benzol nur ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Die Zuordnungen konnten somit nicht durch 2D-NMR-Spektren bestätigt werden, die chemischen Verschiebungen stimmen jedoch sehr gut mit denen unter Kühlung in $[D_8]$ -Toluol gemessenen überein, wie im nachfolgenden Absatz gezeigt wird. Die geminalen olefinischen Protonen 4- H_A und 4- H_B erschienen als Multipllett (4- H_A , **Tabelle 2**) bei 5.03 ppm und als Dublett (4- H_B) bei

Tabelle 3: Produktverteilung von **17d** und **E/Z-19a** in $[D_6]$ -Benzol

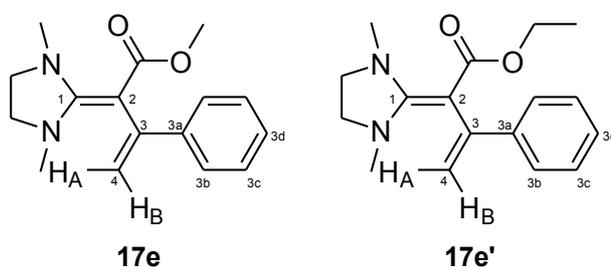
	Zeit	17d	E-19a	Z-19a
1	15min	21	: 79	: 0
2	30min	7	: 93	: 0
3	7h	4	: 68	: 28
4	11h	3	: 51	: 46
5	13.5h	2	: 44	: 54
6	6d	1	: 19	: 80
7	164d	1	: 17	: 82

4.73 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{4,4} = 2.8$ Hz. Eine NOESY-Fernkopplung zwischen 4 H_A und den *N*-Methylgruppen bestätigt diese Zuordnung. Das Signal von 3a-H ist wahrscheinlich im Bereich von 2.46 ppm zu lokalisieren, verdeckt durch das Singulett der *N*-Methylgruppen sowie ein Signal von **E-19a**. Für 3b-H fand man ein zentriertes Multipllett bei 1.60 ppm.

Die Zuordnung der Konfiguration der DMI-Diene **E/Z-19a** gelang durch den Grant und Cheney-Effekt^[81]. Die 3-Methylgruppe erfährt durch die *cis*-ständige Ethylgruppe in **E-19a** im ¹³C-NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung (19.1 ppm) im Vergleich zu **Z-19a** (25.7 ppm). Ein weiteres Argument dafür ist, dass **Z-19a** die sterisch weniger anspruchsvolle Struktur aufweist und im Gleichgewicht im Überschuss vorliegt. Gleichzeitig zeigt der Überschuss von **Z-19a**, dass der sterische Einfluss der Methylgruppe 3a auf die Methylengruppe 4a größer ist als der der Estergruppe und des Imidazolidinringes an Position 2. Das ist nur möglich, wenn die Ebenen der beiden C=C-Doppelbindungen nicht koplanar sondern entlang der C-2/C-3-Achse verdrillt sind. Diese Tatsache gilt auch für die DMI-Diene **E/Z-18b'**, erkennbar am Überschuss von **Z-18b'**. 4-H absorbierte als Tripletts von Quartetts bei 5.20 ppm (**Z-19a**, ${}^3J_{4,4a} = 6.5$ Hz, ${}^4J_{3a,4} = 1.3$ Hz, [D₆]-Benzol) und 5.19 ppm (**E-19a**, ${}^3J_{4,4a} \approx 6.3$ Hz, ${}^4J_{3a,4} = 1.2$ Hz). C-4 von **Z-19a** erschien leicht ins Hochfeld verschoben bei 129.2 ppm gegenüber 130.4 ppm bei **E-19a**. Das Signal von 3a-H spaltete sich in ein Dublett von Tripletts bei 2.04 ppm (**E-19a**, weitere Fernkopplung: ${}^5J = 0.8$ Hz) und 2.16 ppm (**Z-19a**, weitere Fernkopplung: ${}^5J = 1.3$ Hz) auf. Auch hier ist die Homoallylkopplung zwischen *trans*-ständigen Substituenten größer als zwischen *cis*-ständigen. Wie eben angedeutet, war das Multipllett 4a-H von **E-19a** mit 2.06-2.14 ppm deutlich stärker ins Tieffeld verschoben, als das von **Z-19a** mit 1.73-1.81 ppm. Eine weitere Kopplungskonstante, die bei **E-** und **Z-19a** identisch vorlag, ist ${}^3J_{4a,4b} = 7.5$ Hz. Der C-4a Kern dagegen absorbierte im Hochfeld bei 22.2 ppm (**E-19a**) gegenüber 23.2 ppm (**Z-19a**). Für C-1, C-2 und C-3 fand man für **E-19a** Signale bei 167.8, 80.1 und 133.6 ppm, für **Z-19a** 167.0, 74.4 und 133.1 ppm. HMBC-Fernkopplungen für beide Isomere gleichermaßen lagen zwischen 4-H und den C-Atomen der Methylgruppen, C-2 und C-4a, zwischen den Protonen der 3-Methylgruppe und C-2 bis C-4 sowie zwischen den Methylen-H-Atomen und C-3, C-4 und C-4b.

Diese Reaktion wurde als Tieftemperaturansatz wiederholt und nach 1d Lagerung bei -30 °C ein NMR-Spektrum bei -20 °C in [D₈]-Toluol aufgenommen. Zwei verbreiterte Singuletts bei 4.72 ppm und 5.06 ppm, welche einem C-Atom bei 109.4 ppm zugeordnet werden können, wiesen auf die geminalen Protonen 4-H_A und 4-H_B vom DMI-Di-

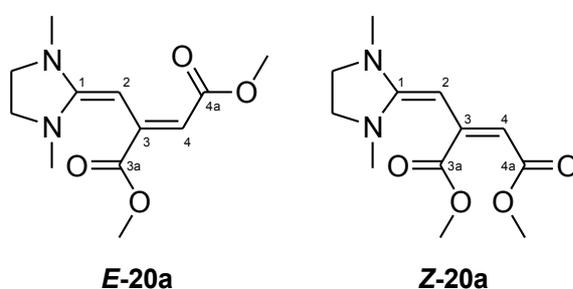
en **17d** (Eintrag 4 in **Tabelle 1**) hin. Verglichen mit den bisherigen Ergebnissen kann H_A der Resonanz im hohen Feld, H_B im tiefen Feld zugeordnet werden. Zum Messzeitpunkt lag noch nicht umgesetztes DMI **2** vor, das Produktverhältnis **17d** : **2** betrug 63 : 37 bei einer Ausbeute von 51 % an **17d**. Für 3a-H, 3b-H und 3c-H fand man ein verdecktes Multiplett bei 2.50-2.54 ppm (**Tabelle 2**), ein weiteres zentriertes Multiplett bei 1.64 ppm sowie ein Triplet bei 1.06 ppm ($^3J_{3b,3c} = 7.3$ Hz). Im ^{13}C -NMR-Spektrum absorbierten C-1, C-2, C-3 und C-4 bei 167.7, 74.8, 147.0 und 109.4 ppm. HMBC-Fernkopplungen zwischen 4-H und C-2, C-3a, 3a-H und C-2, C-3, C-4, C-3b und C-3c, sowie 3b-H und C-3, C-3a und C-3b bestätigten die Konnektivität von **17d**.



Methyl-3-phenylpropiolat (**42a**) setzte sich mit DMI **2** zum DMI-Dien **17e** (Eintrag 5 in **Tabelle 1**) um. Die zunächst grüne Lösung schlug in eine gelbe Farbe um, die Ausbeute betrug 88 %. Ca. 1 Stunde nach dem Mischen ist die Umsetzung beendet. Die geminalen olefinischen Protonen 4- H_A und 4- H_B absorbierten jeweils als Dublett bei 5.03 ppm (H_A , $[D_6]$ -Benzol, **Tabelle 2**) und 5.44 ppm (H_B) mit $^2J_{4,4} = 2.4$ Hz. Die zentrierten Multipletts für die aromatischen Protonen erschienen im Bereich von 7.07-7.61 ppm. Für C-1, C-2, C-3 und C-4 fand man Signale bei 167.9, 75.2, 147.7 und 111.6 ppm. Durch HMBC-Fernkopplungen zwischen den Methylenprotonen und C-2, C-3 und C-3a, sowie 3b-H und C-3 wurde die Konnektivität bestätigt. Da diese Reaktion mit kaum nachweisbaren Nebenprodukten stattfand, bot sie sich für einen präparativen Ansatz an.

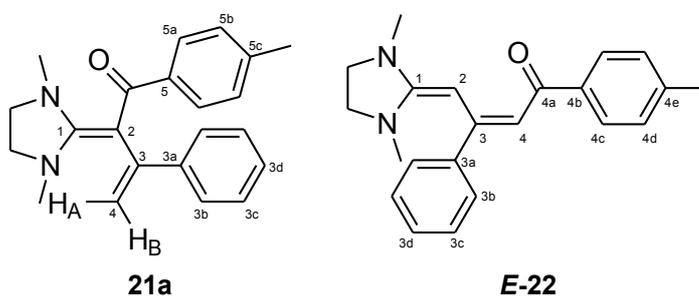
Ethyl-3-phenylpropiolat (**42b**) ist günstiger zu erwerben als Methylpropiolat (**42a**) und wurde somit auch mit DMI **2** zum DMI-Dien **17e'** (Eintrag 6 in **Tabelle 1**) umgesetzt. Wie zu erwarten war, reagierten die Edukte mit kaum nachweisbaren Nebenprodukten zu **17e'**, die Ausbeute betrug 85 %. Ca. 1 Stunde nach dem Ansetzen war die Umsetzung beendet. Die geminalen olefinischen Protonen 4- H_A und 4- H_B erfuhren eine leichte Tieffeldverschiebung zu 4.98 ppm (H_A , d-Benzol, **Tabelle 2**) und 5.44 ppm

(H_B) mit $^2J_{4,4} = 2.2$ Hz. Die zentrierten Multipletts für die aromatischen Protonen erschienen im Bereich von 7.08-7.67 ppm. C-1, C-2, C-3 und C-4 absorbierten bei 168.0, 76.0, 147.2 und 111.0 ppm. Die Zuordnung der geminalen Protonen gelang eindeutig durch Fernkopplungen in einem NOESY-Experiment zwischen 4-H_B und 3b-H sowie 4-H_A und den *N*-Methylgruppen. Wie bei **17e** fand man HMBC-Fernkopplungen zwischen den Methylenprotonen und C-2, C-3 und C-3a, sowie 3b-H und C-3, die die Konnektivität von **17e'** bestätigten. Es wurde auch ein NMR-Spektrum im Lösungsmittel CDCl₃ sowie CD₂Cl₂ aufgenommen. Diese Daten können im experimentellen Teil (Kapitel IV.3.1.8) oder im Anhang V.1 eingesehen werden.



Die Produkte der Umsetzung von DMI **2** mit DMAD **43a**, das Fumarat **E-20a** (Eintrag 7 in **Tabelle 1**) und das Maleat **Z-20a**, entstanden über eine Michael-Addition (vgl. **Abb. 20**). Die Zuordnung der Konfiguration gelang, indem man die magnetische Anisotropie der Carbonylgruppen berücksichtigte. Die chemischen Verschiebungen der Protonen werden dabei durch diesen Effekt weitaus stärker beeinflusst als die der Kohlenstoffkerne. So fand man bei einem Isomer bei den olefinischen Protonen einen großen Unterschied in der chemischen Verschiebung: 3.88 und 5.22 ppm ([D₆]-Benzol, **Tabelle 2**). Beim anderen Isomer waren die Protonen im tieferen Feld anzutreffen mit gleichzeitig geringerer Differenz: 5.65 und 6.07 ppm. Im Maleat erfuhr kein olefinisches Proton eine starke Tieffeldverschiebung durch die zweite Carbonylgruppe, im Fumarat beide. Im Maleat korrelierte daher die chemische Verschiebung der Protonen mit der in bisher allen DMI-Dienen **17-19** beobachteten starken Polarisierung der konjugierten Doppelbindung, welche an den ausgesprochen alternierenden chemischen Verschiebungen erkennbar war. Alle bisherigen olefinischen Protonen 4-H bzw. 3a-H absorbierten im Bereich 4.43-5.44 ppm. Somit war die Verbindung mit den Resonanzen von 3.88 und 5.22 ppm das Maleat **Z-20a**, wobei 4-H das Signal im tieferen Feld

sein muss (Dublett mit $^4J_{2,4} = 0.5$ Hz, ^{13}C : 99.3 ppm), 2-H im höheren Feld (Dublett mit gleicher Kopplungskonstante, ^{13}C : 71.6 ppm). Im Fumarat **E-20a** erfuhren 2-H und 4-H eine Tieffeldverschiebung. 2-H durch die Carbonylgruppe an Kern 4a, 4-H durch jene an Kern 3a. Eine eindeutige Zuordnung der chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum gelang daher unter Zuhilfenahme der ^{13}C -NMR-Signale, da diese wenig durch die Anisotropie beeinflusst werden. Somit konnte das Singulett bei 5.65 ppm eindeutig 2-H (C-2 bei 73.1 ppm), das bei 6.07 ppm 4-H (C-4: 97.5 ppm) zugeordnet werden. Für C-1 und C-3 fand man in **E-20a** Signale bei 164.3 und 145.9 ppm, in **Z-20a** bei 164.0 und 149.8 ppm. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum erkannte man für beide Isomere zwischen 2-H und C-3, C-4 und C-3a, sowie zwischen 4-H und C-2 und C-3a. Diese bestätigten die Grundstruktur, ließen alleine aber keine Zuordnung der Kerne 2 und 4 zu. 1 Stunde nach der Umsetzung war das Produktverhältnis **E-20a** : **Z-20a** = 34 : 66, nach 3 Tagen 56 : 44. **Z-20a** ist somit das kinetisch, **E-20a** das thermodynamisch kontrollierte Produkt.



DMI **2** reagierte mit Propinon **44** zum DMI-Dien **21a** (Eintrag 8 in **Tabelle 1**) und dem Michaeladdukt **E-22**. Die Lösung färbte sich gelb. In dieser Reaktion lag das Michaeladdukt in größeren Mengen neben dem aus der electrocyclischen Ringöffnung entstandenen DMI-Dien vor. In $[\text{D}_6]$ -Benzol ergaben die olefinischen Protonen 4- H_A und 4- H_B von **21a** je eine Resonanz als Singulett bei 4.95 und 5.27 ppm (**Tabelle 2**), C-1, C-2, C-3 und C-4 absorbierten bei 168.5, 88.7, 148.8 und 114.5 ppm. HMBC-Fernkopplungen zwischen 4-H und C-2, C-3a und C-3 (schwach ausgeprägt), 3b-H und C-3, C-3d sowie 3c-H und C-3a bestätigten die Konnektivität von **21a**. Ein NOESY-Experiment ermöglichte die eindeutige Zuordnung von 4- H_B durch eine Kopplung mit 3b-H.

In **E-22** erschienen die Singulett für die olefinischen Protonen H-2 und H-4 bei 5.67 und 6.49 ppm. Die Zuordnung gelang durch Fernkopplungen der 2D-NMR-Spektren und auch durch den Vergleich mit **E-20a**. 2-H erfährt durch die Anisotropie der

Carbonylgruppe an Kern 4a wie bei **E-20a** eine starke Tieffeldverschiebung auf 5.67 ppm, C-2 absorbierte wie bei den bisherigen DMI-Dienen im relativ hohen Feld bei 79.2 ppm, 4-H ist im Vergleich zu 2-H im tieferen Feld bei 6.49 ppm, genauso wie C-4 bei 102.2 ppm. Die Multipletts der aromatischen Protonen fand man im Bereich 7.00-8.22 ppm, wobei 3d-H nicht zuordenbar war. C-1, C-2, C-3 und C-4 erschienen bei 166.1, 79.2, 155.7 und 102.2 ppm. HMBC-Fernkopplungen zwischen 4-H und C-2, C-4a und C-3a sowie 3b-H und C-3 bestätigten die Konnektivität sowie eine NOESY-Kopplung von 4-H mit 3b-H und 4c-H, welche zusätzlich die *E*-Konfiguration bewies.

Nach 50 Minuten lagen **21a** und **E-22** im Verhältnis von 73 : 27 vor, nach 6 Stunden bei 75 : 25 (Eintrag 1 und 2 in **Tabelle 4**). Die Ausbeute betrug 74 % (**Tabelle 1**, Eintrag 8). Nach 12 Tagen war **E-22** nicht mehr nachweisbar, gleichzeitig entstanden unter Verbrauch des noch im Überschuss vorhandenen Propinons **44** neue Nebenprodukte, die aber nicht identifiziert werden konnten. Insgesamt konnte zweimal die *p*-Keto-toluy-, zweimal nur die *p*-Toluy- und einmal die

Phenylkomponente nachgewiesen werden. Zusätzlich lag eine Verbindung ähnlich zu **21a** vor, hier **25a** bezeichnet. Darauf wiesen zwei geminale olefinische Protonen, analog zu 4-H_A und 4-H_B in **21a**, mit einer Kopplungskonstante von $J = 2.2$ Hz hin. Das C-Atom absorbierte bei 119.9 ppm. Ein Zusammenhang zu den aromatischen Protonen der *p*-Toluy- und Phenylkomponenten war nicht ersichtlich. Während in **21a** 4-H im HMBC-Spektrum mit C-2 (88.7 ppm), C-3 (schwach ausgeprägt) und C-3a (144.7 ppm) koppelte, koppeln die geminalen olefinischen Protonen in **25a** mit einem Kern bei 142.8 ppm (vergleichbar mit C-3a in **21a**) und bei 117.0 ppm. Vergleicht man das Signal bei 117.0 ppm mit C-2 in **21a**, fällt eine deutliche Tieffeldverschiebung auf. Ein sinnvoller Strukturvorschlag anhand dieser wenigen Signale gelang nicht.

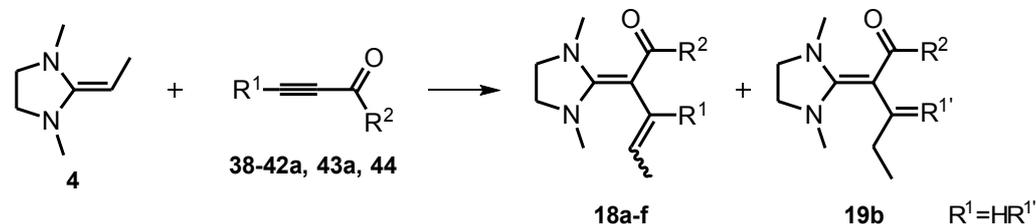
Nach 12 Tagen war das Verhältnis von **21a** : **E-22** : **25a** = 88 : 4 : 8 (**Tabelle 4**, Eintrag 3). Im Gleichgewicht, welches nach 4 Monaten erreicht wurde, änderte sich das Verhältnis auf 86 : 0 : 14, das Edukt Propinon **44** war nun vollständig umgesetzt. Die Ausbeute von **21a** betrug nun 43 %. Der Versuch belegt, dass das Michaeladdukt **E-22** offensichtlich reversibel gebildet wird und wieder in die Komponenten **44** und **2** spalten kann, die dann zum thermodynamisch stabileren DMI-Dien **21a** reagieren.

Tabelle 4: Produktverteilung von **21a**, **E-22** und **25a**

	Zeit	21a	E-22	25a
1	50min	73	: 27	: 0
2	6h	75	: 25	: 0
3	12d	88	: 4	: 8
4	33d	87	: 1	: 12
5	134d	86	: 0	: 14
6	238d	86	: 0	: 14

II.2.3 Umsetzungen von EDI 4 mit Alkinoaten 38-43a und Keton 44

Tabelle 5: Produkte 18a-f, 19b, 21b aus den Umsetzungen von DMI 2 mit den Alkinoaten 38-42a, 43a und Keton 44



	Alkin	R ¹	R ²	T ^{a)} [°C]	Ausbeute [%]	Produkt- und <i>E/Z</i> -Verhältnis	
1	38	H	OMe	RT	31 ^{b)}	<i>E</i>-18a	
2	39	Me	OEt	RT	79	<i>E</i>-18b' : <i>Z</i>-18b'	= 15 : 85
3	40	Et	OEt	RT	82	<i>E</i>-18c' : <i>Z</i>-18c'	= 5 : 95
4	41	Pr	OMe	RT ^{c)}	90	<i>E</i>-18d : <i>Z</i>-18d <i>E</i>-19b : <i>Z</i>-19b	= 4 : 62 = 2 : 32
5	42a	Ph	OMe	RT	73	<i>E</i>-18e : <i>Z</i>-18e	= 39 : 61 ^{d)}
6	43a	CO ₂ Me	OMe	RT	59	<i>Z</i>-18f	
7	44	Ph	<i>p</i> -PhMe	RT	70 ^{e)}	<i>E</i>-21b : <i>Z</i>-21b = 92 : 8 ^{e)}	

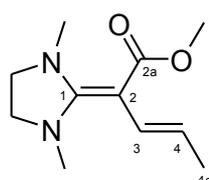
^{a)} Reaktionen in [D₆]-Benzol

^{b)} Ausbeute nach drei Tagen

^{c)} Reaktion in [D₈]-Toluol, Angaben zur Produktverteilung in [D₈]-Toluol

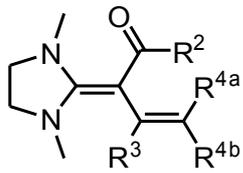
^{d)} Produktverhältnis nach 62 Tagen

^{e)} Ausbeute im Gleichgewicht, Produktverhältnis nach 5d. Weitere Verteilung siehe Text

***E*-18a**

Setzte man Methylpropiolat (**38**) bei Raumtemperatur mit EDI **4** um, färbte sich die Lösung sofort tiefrot. Neben einer größeren Anzahl an Nebenprodukten entstand als Hauptprodukt das EDI-Dien ***E*-18a** (Tabelle 5, Eintrag 1). Methylpropiolat (**38**) wurde vollständig verbraucht, nach 3 Tagen betrug die Ausbeute 31 %. In den Signalen für 3-H und 4-H, je ein Dublett von Quartetts bei 6.75 und 4.98 ppm ([D₆]-Benzol, Tabelle 6), spiegelte sich die für die Imidazolidindiene schon bekannte Bindungspolarisation wieder. Beide Kerne koppelten mit $^3J_{3,4} = 15.6$ Hz miteinander, für 4-H fand man zusätzlich eine Kopplung mit der benachbarten Methylgruppe 4a ($^3J_{4,4a} = 6.4$ Hz), für 3-H

Tabelle 6: Charakteristische NMR-Daten der Produkte **18d-18g'** aus den Umsetzungen von EDI **4** mit den Alkinoaten **38-43a** und Keton **44**. δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol

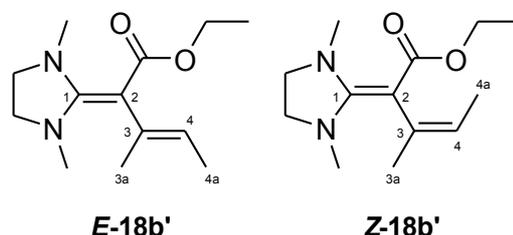
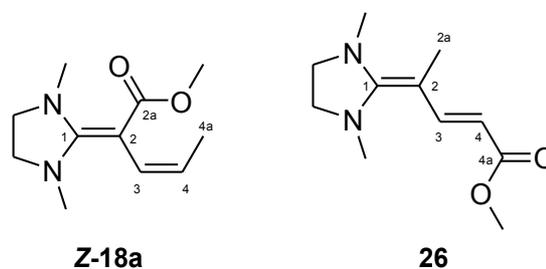
					^1H			^{13}C				
	R ²	R ³	R ^{4a}	R ^{4b}	R ³	R ^{4a}	R ^{4b}	C-1	C-2	C-3	C-4	R ³
E-18a	OMe	H	H	Me	6.75	4.98	1.90	168.4	72.1	128.6	112.6	-
E-18b'	OEt	Me	H	Me	2.04	5.24	1.63	167.8	80.8	135.1	122.4	19.1
Z-18b'	OEt	Me	Me	H	2.18	1.35	5.30	166.9	74.4	134.9	120.7	25.6
E-18c'	OEt	Et	H	Me	2.44 ^{a)}	5.28	1.71	167.0	78.6	139.9	121.5	24.3 ^{a)}
Z-18c'	OEt	Et	Me	H	2.45 ^{a)}	1.49	5.40	166.3	74.2	140.1	118.7	30.6 ^{a)}
E-18d	OMe	Pr	H	Me	2.28 ^{a)}	5.39	1.72	166.9	78.4	138.2	122.6	33.6 ^{a)}
Z-18d	OMe	Pr	Me	H	2.29 ^{a)}	1.54	5.43	166.5	73.7	138.4	120.3	40.3
E-18e	OMe	Ph	H	Me	-	5.65	1.84	167.4	78.9	139.7	122.7	
Z-18e	OMe	Ph	Me	H	-	1.54	5.83	166.4	72.5	140.3	121.2	
Z-18f	OMe	CO ₂ Me	Me	H	-	1.99	5.40	167.4 ^{b)}	74.5	134.0	129.9	
E-19b^{c)}	OMe	Et	H	Et	2.37 ^{a)}	5.16	2.16 ^{a)}	166.9	77.9	138.3	129.4	24.4 ^{a)}
Z-19b^{c)}	OMe	Et	Et	H	2.35 ^{a)}	1.91 ^{a)}	5.26	166.3	74.2	138.2	127.2	30.5 ^{a)}
E-21b	4-Tol	Ph	H	Me	-	5.54	1.64	168.7	91.9	141.0	125.9	
Z-21b	4-Tol	Ph	Me	H	-	1.61	5.69	b)	85.3	142.3	122.2	

^{a)} α -CH₂^{b)} Zuordnung unsicher^{c)} Lösungsmittel $[D_8]$ -Toluol

eine allylische Fernkopplung $^4J_{3,4a} = 1.6$ Hz. 4a-H absorbierte als Dublett von Dubletts bei 1.90 ppm. C-1, C-2, C-3 und C-4 ergaben je eine Resonanz bei 168.4, 72.1, 128.6 und 112.6 ppm. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum von 3-H mit C-1, C-2a und C-4a, sowie 4-H mit C-2 und C-4a bestätigten die Konnektivität. Daneben gab es Hinweise auf zwei weitere Produkte, das *Z*-Isomer **Z-18a** und das Michaeladdukt **26**. Für **Z-18a** fand man Resonanzen für 3-H, 4-H und 4a-H. 4-H erschien bei 5.19 ppm als Dublett von Quartetts mit den Kopplungskonstanten $^3J_{3,4} = 10.6$ Hz und $^3J_{4,4a} = 6.7$ Hz. 4a-H absorbierte als Dublett von Dubletts bei 1.22 ppm mit $^3J_{4,4a} = 6.7$ Hz und $^4J_{3,4a} = 1.7$ Hz. 3-H wird verdeckt vom 3-H-Signal der Verbindung **E-18a**. Im nicht verdeckten Teil erkannte man ein Quartett mit der Kopplungskonstante $^4J_{3,4a} = 1.7$ Hz. Mit Hilfe von 2D-Spektren fand man für C-4 und C-4a Werte von 114.0 und 14.7 ppm.

Stärkere Hinweise gab es für das Michaeladdukt **26**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum spalteten sich die Signale für 3-H und 4-H bei 7.20 und 5.61 ppm in ein Dublett mit $^3J_{3,4} = 13.7$ Hz auf. 2a-H erschien als Singulett bei 1.87 ppm. Für C-3, C-4 und C-2a

fand man Resonanzen bei 142.3, 97.6 und 13.0 ppm. Mittels HMBC identifizierte man C-1 und C-4a, nicht eindeutig zuordenbar, bei 169.8 und 169.9 ppm. C-2 erschien mit 102.4 ppm im tieferen Feld als C-4, was bei den bisher untersuchten Imidazolidindien eine Ausnahme ist. Womöglich ist das auf den α -Effekt der Methylgruppe an Position 2a zurückzuführen.



EDI **4** setzte sich mit Ethylbutanoat (**39**) in $[\text{D}_6]$ -Benzol ausschließlich zu dem schon bekannten Produkt **E-18b'** um (Tabelle 5, Eintrag 2; siehe auch Tabelle 3, Eintrag 3; chemische Verschiebungen siehe Tabelle 2 und 6). Dieses Ergebnis ließ Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu (Abb. 22). Bei den bisherigen Umsetzungen wurde ein Michaeladdukt nur mit DMAD **43a** als Hauptprodukt und mit Propinon **44** als ein

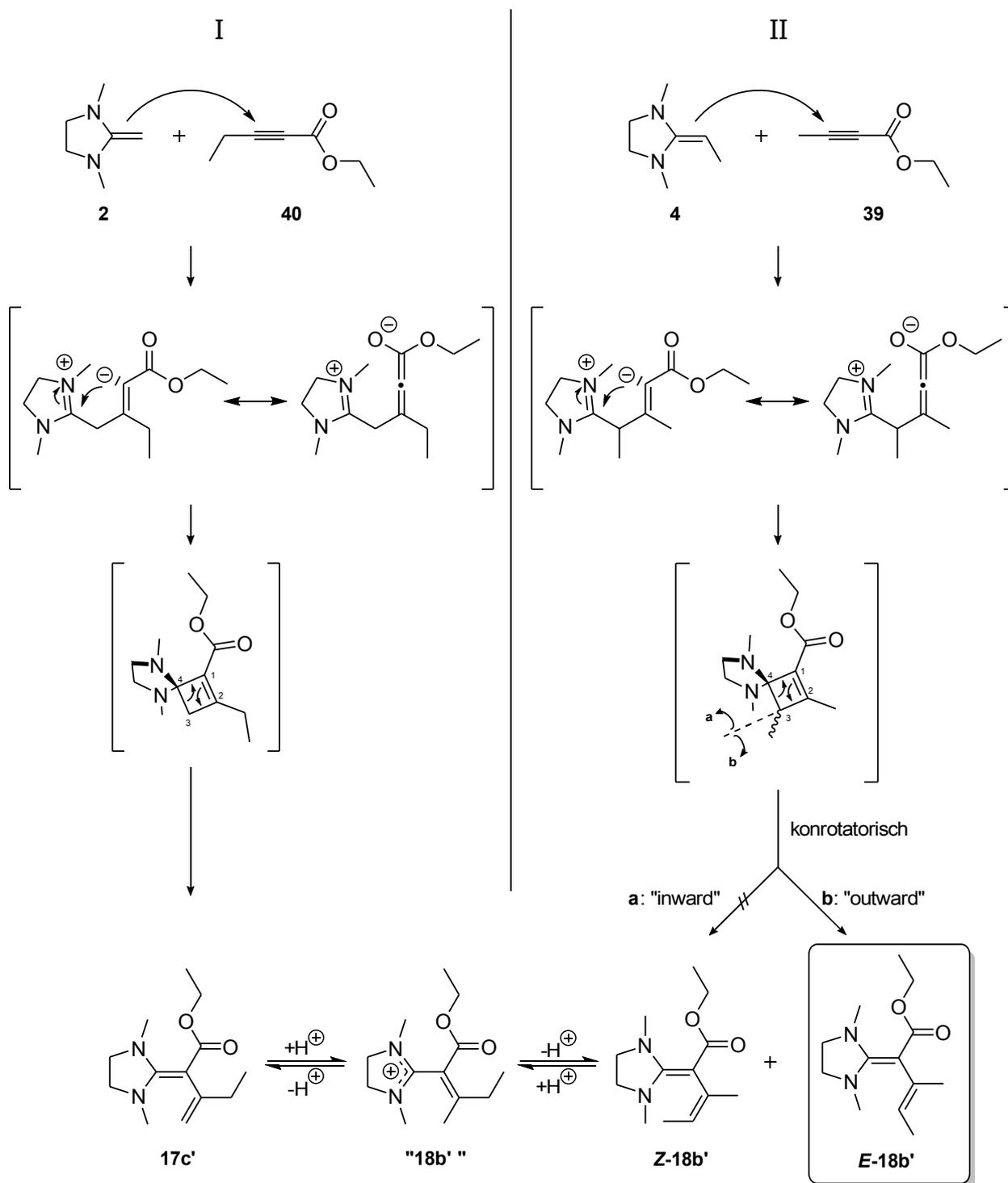


Abb. 22: Mechanismus der Produktbildung von *E*- und *Z*-18b'

reversibel gebildetes Nebenprodukt beobachtet, die restlichen Alkinoate reagierten über eine Cyclobutenbildung mit anschließender electrocyclischer Ringöffnung, die gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln konrotatorisch^[82] abläuft. Die Torquoselektivität gibt dabei die Präferenz eines Substituenten für die Drehung nach innen („in-

^[82] a) W. Kirmse, N. G. Rondan, K.N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7989-7991; b) N. G. Rondan, K.N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2099-2111

ward“) oder außen („outward“) an. Dies geschieht nicht aus sterischen, sondern aus elektronischen Gründen^[82,83]. Elektronenakzeptoren drehen nach innen, -donoren nach außen. Bei der hier beschriebenen Reaktion von EDI **4** mit Ethylbut-2-inoat (**39**), Route **II** in **Abb. 22**, befinden sich am Cyclobutenring an Position 4 der symmetrische Imidazolidinring, an Position 3 die Methylgruppe der Ethylidengruppe, deren Konfiguration vernachlässigbar ist. Die Methylgruppe gilt als Donor und dreht nach außen (Route **b** „outward“ in **Abb. 22**), sodass das *E*-Produkt **E-18b'** entsteht. Dieses Verhalten fiel erstmals Criegee^[84] auf, Frey^[85] zeigte, wie die Vergleichssubstanz 3-Methylcyclobuten sich ausschließlich nach außen öffnet, es entsteht nur *trans*-Penta-1,3-dien. Weitere Studien^[86] bestätigten diese Befunde. Für die anderen eingesetzten Imidazolidine **8**, **12** und **16** lässt sich das Gleiche aussagen. Deren Substituenten sind Donoren, sodass man aufgrund der Torquoselektivität davon ausgehen kann, dass zunächst das *E*-Isomer entsteht, welches sich in einer Gleichgewichtsreaktion in das *Z*-Isomer umlagert.

Im Cyclobuten aus DMI **2** und Ethylpent-2-inoat (**40**), Route **I** in **Abb. 22**, sind die Substituenten an Position 3 und 4 identisch oder symmetrisch, sodass die Torquoselektivität nicht in Betracht gezogen werden muss. In der folgenden Gleichgewichtsreaktion, die wahrscheinlich säurekatalysiert ist, entstanden die Produkte **E-18b'** und **Z-18b'** im Verhältnis 15 : 85, welches sich innerhalb von 17 Stunden einstellte.

Ließ man das Produkt **E-18b'** (Route **II**) längere Zeit bei RT stehen, wandelte es sich ebenfalls mit der Zeit in **Z-18b'** um. Dies muss in einer Gleichgewichtsreaktion, wahrscheinlich säurekatalysiert, über "**18b'**" gehen. Bis sich das Gleichgewichtsverhältnis von *E*:*Z* = 15 : 85 einstellte, vergingen 30 Tage (**Tabelle 7**), die Ausbeute betrug 79 %. Da bei den Ansätzen nicht exakt auf die Konzentrationen geachtet wurde, konnte keine genaue Kinetik bestimmt werden.

Tabelle 7: Produktverteilung von **E-18b'** und **Z-18b'** in [D₆]-Benzol

	Zeit	E-18b'	:	Z-18b'
1	1d	94	:	6
2	2d	85	:	15
3	7d	47	:	53
4	11d	27	:	73
5	16d	20	:	80
6	23d	17	:	83
7	30d	15	:	85

^[83] P. S. Lee, X. Zhang, K.N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5072-5079

^[84] a) R. Criegee, K. Noll; *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, *627*, 1-14; b) R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen, H.-A. Brune; *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2339-2352

^[85] H. M. Frey; *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 83-87

^[86] a) M. J. Curry, D. R. Stevens; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 1391-1398; b) W. R. Dolbier, H. Koroniak, D. J. Burton, A. R. Bailey, G. S. Shaw, S. W. Hansen; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1871f; c) K. N. Houk, D. C. Spellmeyer, C. W. Jefford, C. G. Rimbault, Y. Wang, R. D. Miller; *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2125-2127; d) W. R. Dolbier, H. Koroniak, K. N. Houk, C. Sheu; *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 471-477

Cyclobutene treten oft als Zwischenstufen in Reaktionen auf, sie lassen sich jedoch selten isolieren. Für die Bildung von Cyclobutenen durch [2+2]-Cycloaddition sollte eine Komponente elektronenarm, die andere elektronenreich sein. Als elektronenarme Standardkomponente werden oft DMAD **43a** bzw. aktivierte Acetylene eingesetzt, als elektronenreiche Komponente Enamine^[87] oder Ketenacetale. So stellte Brannock *et al.*^[88] aus Diethylketenacetal (**136a**) und 1,1-Dipiperidinoethylen (**136b**) mit DMAD **43a** und DEAD **43b** die entsprechenden Vinylketenacetale **138b** und **c** dar, welche über die nicht isolierbaren Cyclobutene **137b** und **c** gebildet werden (**Abb. 23**). Setzte man dagegen **136a** mit Methylpropiolat (**38**) um, konnte das Cyclobuten **137a**^[89] isoliert werden, welches sich durch Erhitzen electrocyclisch zum Dien **138a** öffnete.

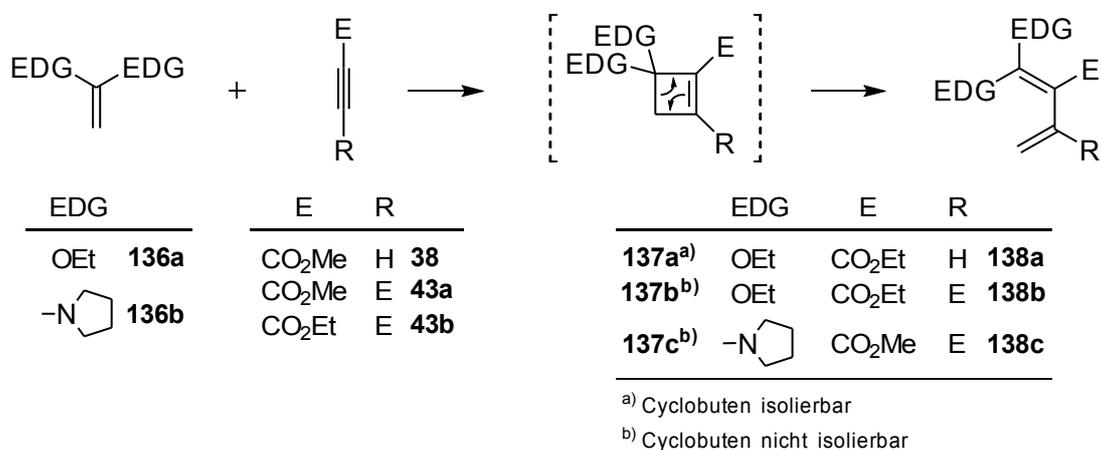


Abb. 23: Vinylketenacetale **138** durch [2+2]-Cycloadditionen von Ketenacetalen **136** mit aktivierten Acetylenen **38** und **43**.

Cyclobutene sind darüber hinaus gut geeignet, um Ringe zu vergrößern. **139**, das lineare Dimer von Benzocyclobutadien, wandelte sich unter Erwärmen in das Dibenzocyclooctatetraen **141** um^[90] (**Abb. 24**). Wurde ursprünglich eine Valenzisomerisierung des Cyclobutanringes angenommen (graue Pfeile), so interpretiert man jetzt diese Ergebnisse als eine Cyclobutenringöffnung mit anschließender Cyclohexadienringöffnung zum Cyclooctatetraen **141**. Dies konnte gezeigt werden, indem das Intermediat **140** Diels-Alder-Addukte mit Maleinsäureanhydrid **50** und *N*-Phenylmaleinimid bilde-

^[87] a) D. N. Reinhoudt, J. Geevers, W. P. Trompenaars; *Tet. Lett.* **1978**, *19*, 1351-1354; b) W. Verboom, G. W. Visser, W. P. Trompenaars, D. N. Reinhoudt; *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3525-3533; c) M. D. Menachery, J. M. Saá, M. P. Cava; *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2584-2586

^[88] K. C. Brannock, R. D. Burpitt, J. G. Thweatt; *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1697f

^[89] M. F. Semmelhack, S. Tomoda, H. Nagoaka, S. D. Boettger, K. M. Hurst; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 747-759

^[90] a) M. Avram, J. G. Dinulescu, D. Dinu, G. Matescu, C. D. Nenitzescu; *Tetrahedron* **1963**, *19*, 309-317; b) M. Avram, D. Dinu, G. Matescu, C. D. Nenitzescu; *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1789-1794

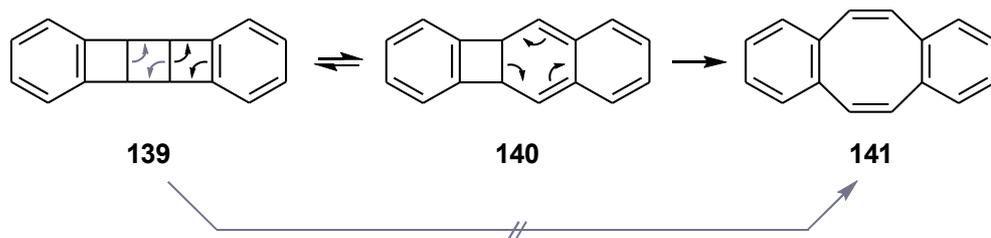


Abb. 24: Bildung des Cyclooctatetraens **141** aus dem Benzocyclobutadiendimer **139**

te. Ein weiteres Beispiel für die Ringvergrößerung bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Torquoselektivität ist die Synthese von **144**^[91] (Abb. 25). Das Enamin **142** reagierte mit DMAD **43a** zum [2+2]-Addukt **143**, welches sich langsam zum *cis-trans*-Cyclooctadien **144** umwandelte. Dieses Ergebnis wurde in der gleichen Studie durch viele weitere Derivate des Enamins **142** bestätigt. Variiert wurden sowohl die Ringgrößen des Amins und des Cycloalkens, als auch Heteroatome in beide Ringe eingeführt. Vergleichbare Ergebnisse beobachtete man beim Einsatz von Methylpropiolat (**38**) anstelle von DMAD **43a**^[92].

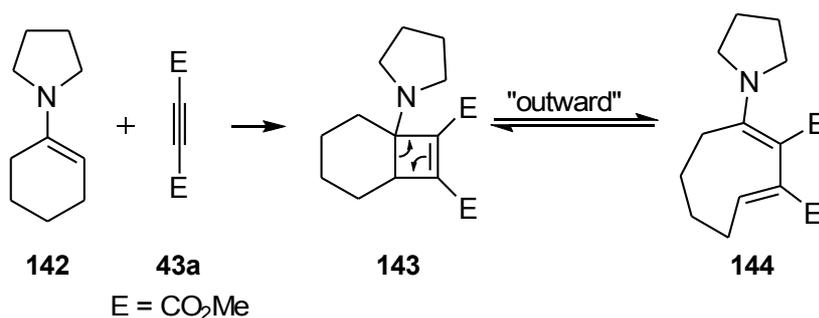


Abb. 25: Ringvergrößerung durch Reaktion von cyclischen Enaminen mit DMAD **43a**

Weitere Reaktionen von Enaminen oder Enolether mit aktivierten Acetylenen findet man in einem Review^[93]. Die Cyan(ethynyl)ethylene **145**^[94] (Abb. 26) reagierten mit TTF **146** über eine [2+2]-Cycloaddition zu den kreuzkonjugierten Verbindungen **148**. Additionen von Alkinoaten wie **42b** oder DEAD **43b** an Thiofulvalen **146** blieben ohne Erfolg.

^[91] D. N. Reinhoudt, W. Verboom, G. W. Visser, W. P. Tompenaars, S. Harkema, G. J. Van Hummel; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1341-1350

^[92] G. J. M. Vos, P. H. Benders, D. N. Reinhoudt, R. J. M. Egberink, S. Harkema, G. J. Van Hummel; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2004-2011

^[93] T.-L. Chan, *Methods Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed., additional and supplementary vol., **1997**, vol. E17f, 641-650

^[94] H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1148f; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1127f

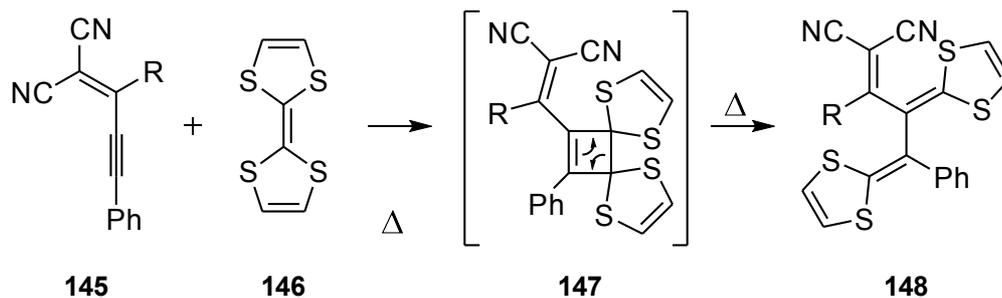
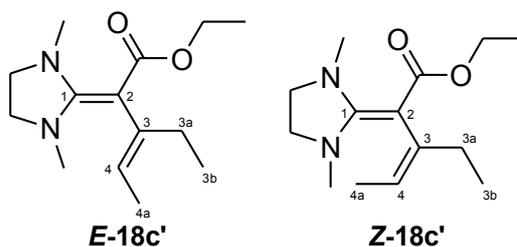


Abb. 26: Umsetzungen von aktivierten Cyan(ethinyl)ethylenen **145** mit TTF **146**

Eine komplementäre Reaktion zu den bisher beschriebenen von aktivierten Acetylenen mit elektronenreichen Ethylenen ist die Umsetzung von TCNE **55** mit elektronenreichen Dialkylanilino-substituierten Alkinen^[95]. Diederich^[96] entwickelte ein Eintopfverfahren für eine Kaskadenreaktion von Dialkylanilino-substituierten Polyinen, das bei Zugabe von TCNE **55** und TTF **146** durch abwechselnde [2+2]-Cycloadditionen mit anschließender elektrocyclischer Ringöffnung konjugierte [AB]-Oligomere und -Polymere produzierte. Zuerst fand eine Reaktion von TCNE **55** an der elektronenreichen Dreifachbindung benachbart zum Dialkylanilin statt. Das gebildete Tetracyan aktivierte die nebenstehende Dreifachbindung, sodass diese mit TTF **146** reagieren konnte. Die Dithiole ermöglichten an der nächsten Dreifachbindung wiederum die Reaktion mit TCNE **55**.

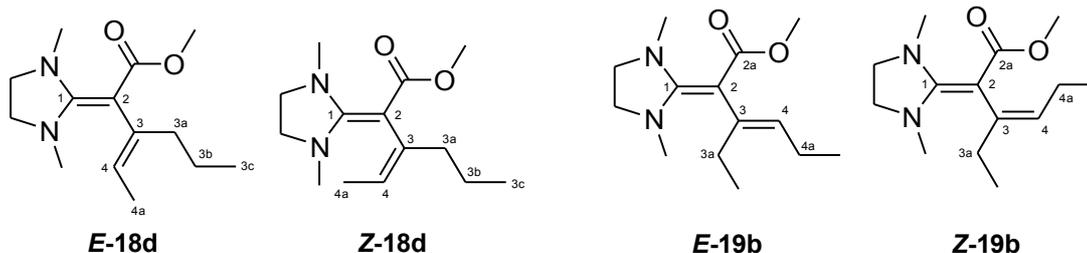


EDI **4** bildete mit Ethylpent-2-inoat **40** die EDI-Diene **E-** und **Z-18c'** (Tabelle 5, Eintrag 3). In **E-18c'** erschien 4-H als Quartett von Triplets bei 5.28 ppm ([D₆]-Benzol, Tabelle 6) mit den Kopplungskonstanten $^3J_{4,4a} = 7.0$ Hz und $^4J_{3a,4} = 0.9$ Hz. 4a-H absorbierte

^[95] T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich; *Chem. Commun.* **2005**, 737-739

^[96] M. Kivala, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6473-6477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6357-6360

bei 1.71 ppm als Dublett von Triplets mit der eben beschriebenen Kopplung sowie ${}^5J_{3a,4a} = 0.7$ Hz. Für 3a-H, teilweise durch ein anderes Signal verdeckt, konnte man ein Multiplett im Bereich 2.41-2.48 ppm feststellen. C-1, C-2, C-3, C-4, C-4a und C-3a erschienen bei 167.0, 78.6, 139.9, 121.5, 13.8 und 24.3 ppm. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum für **E**- und **Z**-**18c'** gleichermaßen zwischen 4-H und C-2, C-4a und C-3a, von 4a-H mit C-3 und C-4, sowie 3a-H und C-2, C-4 und C-3b bestätigten die Konnektivität von **E**-**18c'**. In **Z**-**18c'** tauchte das Signal von 4-H im tieferen Feld bei 5.40 ppm mit ${}^3J_{4,4a} = 6.6$ Hz und ${}^4J_{3a,4} = 1.4$ Hz auf. 4a-H absorbierte bei 1.49 ppm als Dublett von Triplets mit der zusätzlichen Kopplungskonstante ${}^5J_{3a,4a} = 1.4$ Hz, die genauso groß wie die $J_{3a,4}$ -Kopplung ist. Für 3a-H fand man, teilweise durch ein anderes Signal verdeckt, bei 2.44 ppm ein Quartett von Quintetts mit der zusätzlichen Kopplung ${}^3J_{3a,3b} = 7.5$ Hz. C-1, C-2, C-3, C-4, C-4a und C-3a erschienen bei 166.3, 75.2, 140.1, 118.7, 15.3 und 30.6 ppm. Somit ließ sich eindeutig durch den Grant und Cheney-Effekt^[81] an C-3a in **E**-**18c'**, induziert durch die Methylgruppe 4a, die Konfiguration zuordnen. Zusätzlich war wieder erwartungsgemäß die Homoallylkopplung ${}^5J_{3a,4a}$ beim **E**-Diastereomer mit 0.7 Hz kleiner als bei **Z**-**18c'** (1.4 Hz). Der gleiche Ansatz wurde auch bei tiefen Temperaturen in $[D_8]$ -Toluol durchgeführt, um das **E**-Isomer in reiner Form zu messen und die Umwandlung in das **Z**-Isomer besser verfolgen zu können. Waren bei den vergleichbaren Umsetzungen von DMI **2** Temperaturen von -20 °C ausreichend (siehe **Tabelle 5**), setzte sich EDI **4** selbst bei -10 °C kaum messbar um. Die Reaktionen von EDI **4** verliefen langsamer als die von DMI **2**. Die chemischen Verschiebungen in $[D_8]$ -Toluol können im experimentellen Teil und im NMR-Datenverzeichnis **Anhang V.1** nachgelesen werden. Ein NOESY-Experiment bestätigte die Konfiguration von **E**-**18c'** durch Kopplungen von 4a-H mit 3a-H, 3b-H und 4-H mit den *N*-Methylgruppen des Imidazolidinringes. Die Konfiguration von **Z**-**18c'** wird durch Kopplungen von 4-H mit 3a-H und 4a-H mit den *N*-Methylgruppen des Imidazolidinringes bestätigt. 15 Minuten nach dem Ansetzen in $[D_8]$ -Toluol war das Verhältnis **E**:**Z** = 97 : 3, nach 4 Stunden immer noch 95 : 5. 3.5 Tage später hat sich das Verhältnis gedreht, es betrug nun 5 : 95, was gleichzeitig das Gleichgewichtsverhältnis ist. Die Ausbeute betrug 82 %.



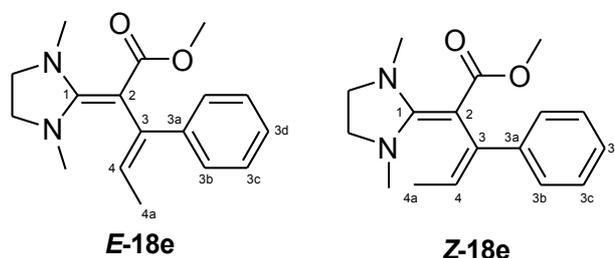
EDI **4** reagierte in $[D_6]$ -Benzol und $[D_8]$ -Toluol mit Methylhex-2-inoat (**41**) zu **18d**, **19b** und geringen Mengen an Nebenprodukten. Die Lösungen in beiden Ansätzen färbten sich gelb. Beim Ansatz in $[D_8]$ -Toluol wurden zu verschiedenen Zeiten mehrere NMR-Spektren aufgenommen, sodass die Produktverteilung genauer verfolgt werden konnte. Dies ließ auch eine genauere Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu, sodass folgende Werte aus dem $[D_8]$ -Toluolansatz genommen wurden. Nach 30 Minuten (**Tabelle 8**, Eintrag 1) war zunächst fast ausschließlich **E-18d** (**Tabelle 5**, Eintrag 4) nachweisbar, was auf die Torquoselektivität bei der elektrocyclischen Ringöffnung zurückzuführen ist. 8 Stunden später entstanden auf Kosten von **E-18d** die Produkte **Z-18d**, **E-19b** sowie **Z-19b** (**Tabelle 8**, Eintrag 2). Im Gleichgewicht (Eintrag 7) waren nur noch geringe Mengen der kinetisch bevorzugten *E*-Isomere nachzuweisen. Das Verhältnis von **Z-18d** : **Z-19b** war etwa 2 : 1, die Ausbeute betrug 90 %. In **E-18d** erschien 4-H als Quartett von Triplets bei 5.37 ppm mit $^3J_{4,4a} = 6.9$ Hz und $^4J_{3a,4} = 0.8$ Hz (**Tabelle 6**, in **Z-18d** bei 5.40 ppm mit $^3J_{4,4a} = 6.6$ Hz und $^4J_{3a,4} = 1.2$ Hz Angaben zu **Z-18d** in Klammern), 4a-H als Dublett von Triplets bei 1.76 ppm mit $^5J_{3a,4a} = 0.8$ Hz (1.53 ppm mit $^5J_{3a,4a} = 1.2$ Hz). Wie zu erwarten war die Homoallylkopplung des *E*-Isomers kleiner als die des *Z*-Isomers. Für 3a-H fand man ein zentriertes Multiplett bei 2.31 ppm, aus welchem die Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden können (2.26 ppm). C-1, C-2, C-3 und C-4 erschienen bei 166.9, 78.2, 138.2 und 122.5 ppm (166.4, 73.8, 138.4 und 120.2 ppm). An der Methylengruppe 3a von **E-18d** (**E-18d**: C-3a 33.6 ppm, **Z-18d**: C-4a 40.3 ppm) konnte man den Grant und Cheney-Effekt^[81] feststellen, welcher die *E*-Konfiguration bestätigte. Ein endgültiger Beweis für die Konfiguration von **E-18d** war eine NOESY-Fernkopplung zwischen 3a-H und 4a-H.

Tabelle 8: Produktverteilung von *E/Z*-**18d** und *E/Z*-**19b** in $[D_8]$ -Toluol

	Zeit	E-18d	Z-18d	E-19b	Z-19b
1	30min	95	: 5	: 0	: 0
2	8.5h	75	: 17	: 7	: 1
3	30h	13	: 67	: 8	: 12
4	2.5d	5	: 75	: 2	: 18
5	3.5d	5	: 73	: 2	: 20
6	5d	4	: 72	: 2	: 22
7	87d	4	: 62	: 2	: 32

In **Z-18d** koppelten 3a-H und 3b-H mit 4-H. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum bei **E-** und **Z-18d** gleichermaßen zwischen 4-H und C-2, C-4a, C-3a, 4a-H und C-3, C-4 sowie 3a-H und C-2, C-3, C-4, C-3b und C-3c bestätigten die Konnektivität.

In **E-19b** erschien 4-H als verbreitertes Triplet bei 5.16 ppm mit $^3J = 7.2$ Hz (in **Z-19b** Triplet von Triplets bei 5.26 ppm mit $^3J = 7.5$ Hz und $^4J_{3a,4} = 1.4$ Hz, Angaben zu **Z-19b** in Klammern), 4a-H als zentriertes Multiplet bei 2.16 ppm (1.91 ppm). 3a-H absorbierte als Multiplet bei 2.37 ppm (2.35 ppm mit $^3J = 7.5$ Hz und $^4J = 1.4$ Hz). Für C-1, C-2, C-3, C-4 und C-3a fand man Werte von 166.9, 77.9, 138.3, 129.4 und 24.4 ppm (166.3, 74.2, 138.2, 127.2 und 30.5 ppm). In **E-19b** und in **Z-19b** an Position 3a konnte man den Grant und Cheney-Effekt^[81] feststellen (24.4 zu 30.5 ppm), welche die Konfigurationen bestätigten. Zusätzliche Hinweise auf die Konfigurationen zeigten NOESY-Kopplungen für **E-19b** zwischen 3b-H und 4-H, für **Z-19b** 3a-H mit 4-H und 4a-H. Des Weiteren bestanden Fernkopplungen für beide Isomere gleichermaßen zwischen 3-Methylenprotonen und C-2, C-3, C-3a, zwischen dem olefinischen H-Atom und C-2, C-3a, C-4a und C-4b sowie zwischen dem 4-Methylenprotonen und C-3, C-4 und C-4b.

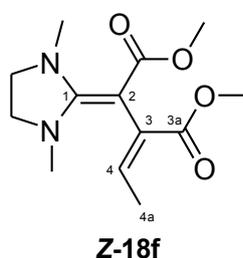


EDI **4** bildete mit Methyl-3-phenylpropioat (**42a**) in $[D_6]$ -Benzol die Imidazolidindiene **E/Z-18e** (Tabelle 5, Eintrag 5), die Lösung färbte sich gelb. Das **E**-Isomer wandelte sich nur langsam in das **Z**-Isomer um (Tabelle 9). Es ist davon auszugehen, dass das Produktverhältnis von 39 : 61 nach 62 Tagen (Eintrag 7) noch nicht das Gleichgewichtverhältnis ist. Wie das Beispiel der Verbindungen **E/Z-18*e'** in Kapitel II.2.7 zeigt, wandelte sich **E-18*e'** erst nach 20 Monaten fast vollständig in **Z-18*e'** um. In **E-18e** ergab 4-H ein Quartett bei 5.65 ppm mit $^3J_{4,4a} = 7.2$ Hz (Tabelle 6, in **Z-18e** bei 5.83 ppm mit $^3J_{4,4a} = 6.8$ Hz, Anga-

Tabelle 9: Produktverteilung von **E-18e** und **Z-18e** in $[D_6]$ -Benzol

	Zeit	E-18e	:	Z-18e
1	15min	96	:	4
2	5d	87	:	13
3	11d	80	:	20
4	23d	66	:	34
5	30d	59	:	41
6	48d	46	:	54
7	62d	39	:	61

ben zu **Z-18e** in Klammern), 4a-H als Dublett bei 1.84 ppm (1.54 ppm). Die aromatischen Protonen erschienen im Bereich von 7.02-7.49 ppm (7.02-7.60 ppm). Für C-1, C-2, C-3, C-4 und C-4a fand man Signale bei 167.4, 78.9, 139.7, 122.7 und 15.7 ppm (166.4, 72.5, 140.3, 121.2 und 16.0 ppm). Eine eindeutige Strukturzuordnung ermöglichen NOESY-Kopplungen in **E-18e** zwischen 3b-H und 4a-H sowie in **Z-18e** zwischen 3b-H und 4-H. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum für beide Isomere gleichermaßen zwischen 4-H und C-2, C-4a, C-3a sowie 4a-H und C-2, C-3, C-4 und C-3a bekräftigten die Konnektivität. Die chemischen Verschiebungen im Lösungsmittel CDCl₃ können im experimentellen Teil (Kapitel IV.3.2.6) oder im Anhang V.1 eingesehen werden.



DMAD **43a** reagierte mit EDI **4** in [D₆]-Benzol ausschließlich zum Succinat **Z-18f** (Tabelle 5, Eintrag 6). DMAD **43a** wurde nach 30 Minuten vollständig umgesetzt, die Ausbeute betrug 59 %. 4-H absorbierte als Quartett bei 5.40 ppm (Tabelle 6) mit $^3J_{4,4a} = 7.3$ Hz, 4a-H als Dublett bei 1.99 ppm. Für C-1, C-2, C-3, C-4 und C-4a fand man Werte von 167.4, 74.5, 134.0, 129.9 und 15.2 ppm. Im HMBC-Spektrum erschienen Fernkopplungen zwischen 4-H und C-2, C-3 (schwach), C-3a und C-4a sowie zwischen 4a-H und C-3, C-4, welche die Konnektivität von **18f** bestätigten. Ausschlaggebend für die Zuordnung der Z-Konfiguration war die Aufnahme eines gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrums. In diesem sind die Kopplungskonstanten $^3J_{3a(C),4(H)} = 13.2$ Hz und $^3J_{2(C),4(H)} = 5.8$ Hz feststellbar. 4 H steht somit *trans* zu C-3a.

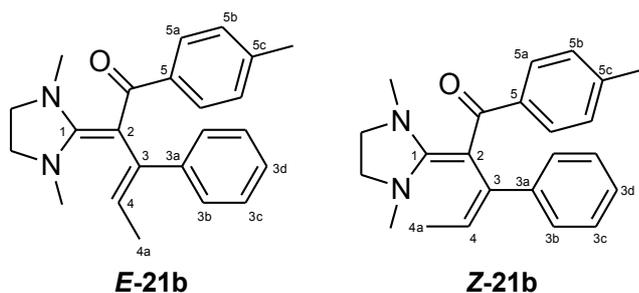


Tabelle 10: Produktverteilung von *E/Z*-21b, *E*-25b und 25c in [D₆]-Benzol

Zeit ^{a)}		<i>E</i> -21b	<i>Z</i> -21b	<i>E</i> -25b	25c
1	1h	92	8	0	0
2	3d	58	33	6	3
3	5d	52	37	8	3
4	12d	33	49	10	8
5	32d	22	60	11	7
6	125d	3	78	12	7
7	232d	2	80	11	7

^{a)} Bis zur Messung bei RT 5d Lagerung bei -30 °C

EDI 4 setzte sich mit dem Propinon 44 zu den EDI-Dienen *E/Z*-21b (Eintrag 7 in **Tabelle 5**) um. Die Lösung färbte sich gelborange. Mit der Zeit entstanden zwei zu *E/Z*-21b ähnliche sowie weitere nicht identifizierbare Nebenprodukte (**Tabelle 10**). Für eines dieser Nebenprodukte gab es Hinweise für das Nebenprodukt *E*-25b, das weitere Nebenprodukt ist womöglich dessen Isomer 25c. Die Beschreibung der Produktverteilung sowie der Hinweise für *E*-25b erfolgt im Anschluss der Charakterisierung von *E/Z*-21b. In [D₆]-Benzol erschienen für *E*-21b 4-H als Quartett bei 5.54 ppm (**Tabelle 6**) mit $^3J_{4,4a} = 7.3$ Hz (für *Z*-21b bei 5.69 ppm mit $^3J_{4,4a} = 6.9$ Hz, Angaben zu *Z*-21b in Klammern), 4a-H als Dublett bei 1.64 ppm (1.61 ppm) und die aromatischen Protonen im Bereich 6.95-7.94 ppm (6.85-7.89 ppm). C-1, C-2, C-3 und C-4 absorbierten bei 168.7, 91.9, 141.0 und 125.9 ppm (C-1 nicht zuordenbar, 85.3, 142.2, 122.2 ppm), C-4a und C-3b bei 16.0 und 129.4 ppm (16.7 und 127.1 ppm). Die *E*- und *Z*-Konfiguration beweisen NOESY-Kopplungen für *E*-21b von 3b-H mit 4a-H, für *Z*-21b von 3b-H mit 4-H. HMBC-Fernkopplungen für beide Isomere gleichermaßen zwischen 4-H und C-2, C-4a, C-3a, 4a-H und C-3, 3b-H und C-3, C-3d sowie 3c-H und C-3a bestätigten die Konnektivität.

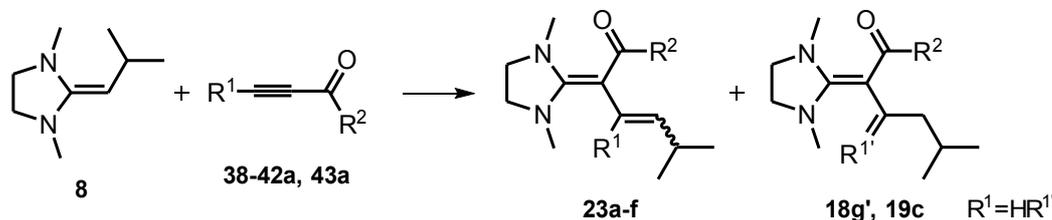
Wurde zu Beginn der Reaktion fast ausschließlich das *E*-Isomer gebildet, welches sich langsam zum *Z*-Isomer umwandelte (**Tabelle 10**, Eintrag 1), konnte 3 Tage später (Eintrag 2) eine schnellere Umwandlung festgestellt werden. Gleichzeitig entstanden in geringem Maße zwei zu *E/Z*-21b ähnliche Nebenprodukte *E*-25b und 25c. Im Gleichgewicht nach ca. 5 Monaten (Einträge 6 und 7) war *E*-21b kaum noch nachweisbar, das Produktverhältnis *E*-21b : *Z*-21b : *E*-25b : 25c betrug 2 : 80 : 11 : 7. Es wurde erwogen, dass *E*-25b und 25c Atropisomere der zwei zuerst gebildeten Produkte *E/Z*-21b sein könnten, jedoch sprachen folgende chemische Verschiebungen gegen diese Annahme:

Die Ethylidengruppe mit den zu ***E/Z*-21b** analogen Kernen 4 und 4a war mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen nachweisbar, davon ausgehend gelangen durch 2D-NMR eindeutig die Zuordnungen der Phenyl- und Tolylylgruppe sowie der *E*-Konfiguration. 4-H koppelte im HMBC-Spektrum mit einem C-Kern bei 120.9 ppm, 6b-H der Tolylylgruppe unter anderem mit einem quartären C-Kern bei 150.7 ppm. Ordnete man diesen Werten die Kerne C-2 und C-5 zu, war aufgrund der drastischen Tieffeldverschiebung von C-2 (ca. 30 ppm gegenüber ***E/Z*-21b**) und der drastischen Hochfeldverschiebung von C-5 (ca. 35 ppm gegenüber ***E/Z*-21b**) die Annahme von Atropisomeren nicht mehr haltbar. Wie schon bei der ähnlichen Verbindung **25a** aus der Umsetzung von **DMI 2** und dem Propinon **44** gelang trotz zusätzlicher NMR-Signale kein sinnvoller Strukturvorschlag.

Für **25c** fand man nur eindeutige Signale für die Ethylidengruppe, möglicherweise ist diese Verbindung das *Z*-Isomer von ***E*-25b**. Auch war es an dieser Stelle nicht möglich zu klären, ob ***E*-25b** im Gleichgewicht mit *E*- oder *Z*-**21b** stand. Die Ausbeute für ***E/Z*-21b** im Gleichgewicht betrug ca. 70 %.

II.2.4 Umsetzungen von DMPI 8 mit Alkinoaten 38-42a und 43a

Tabelle 11: Produkte 18g', 19c, 23a-f aus den Umsetzungen von DMPI 8 mit den Alkinoaten 38-42a und 43a

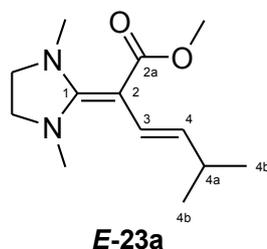


	Alkin	R ¹	R ²	T ^{a)} [°C]	Ausbeute [%]	Produkt- und <i>E/Z</i> -Verhältnis
1	38	H	OMe	RT	34	<i>E</i>-23a
2	39	Me	OEt	RT	34	<i>E</i>-23b':<i>Z</i>-23b' = 83 : 17 ^{b)}
3	40	Et	OEt	RT	69	<i>E</i>-23c':<i>Z</i>-23c':<i>Z</i>-18g' = 5 : 26 : 69 ^{b)}
4	41	Pr	OMe	RT	72	<i>E</i>-23d:<i>Z</i>-23d:<i>Z</i>-19c = 6 : 37 : 57 ^{b)}
5	42a	Ph	OMe	RT	62	<i>E</i>-23e:<i>Z</i>-23e = 63 : 37 ^{c)}
6	43a	CO ₂ Me	OMe	RT	~65	<i>E</i>-23f:<i>Z</i>-23f = 7 : 93 ^{c)}

^{a)} Reaktionen in [D₆]-Benzol

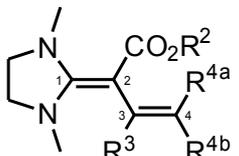
^{b)} Ausbeute und Produktverhältnis nach 4 Wochen. Wahrscheinlich kein Gleichgewichtsverhältnis

^{c)} Ausbeute und Produktverhältnis im Gleichgewicht

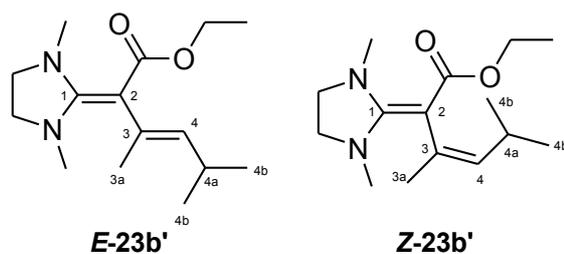


DMPI **8** reagierte mit Methylpropiolat (**38**) in [D₆]-Benzol zum DMPI-Dien ***E*-23a** (Tabelle 11, Eintrag 1). Die Lösung färbte sich augenblicklich gelb. Methylpropiolat (**38**) wurde vollständig umgesetzt, zudem entstanden eine unbekannte Anzahl an Nebenprodukten, die sich bis zu einer Messung 4 Wochen später noch vergrößerte. Die Ausbeute an ***E*-23a** betrug 34 %. 3-H und 4-H erschienen als Dublett von Dubletts bei 6.76 ppm (Tabelle 12) mit $^3J_{3,4} = 15.9$ Hz und $^4J_{3,4a} = 1.2$ Hz und 4.93 ppm mit $^3J_{4,4a} = 7.2$ Hz und $^3J_{3,4} = 15.9$ Hz. 4a-H absorbierte als Dublett von Dubletts von Septetts bei 2.45 ppm mit den Kopplungskonstanten $^3J_{4a,4b} = 6.7$ Hz und $^4J_{3,4a} = 1.2$ Hz. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum zwischen 3-H und C-1, C-2, C-2a, C-4a, 4-H und C-2, C-4a, C-4b sowie 4a-H und C-3, C-4 und C-4b bestätigten die Konnektivität.

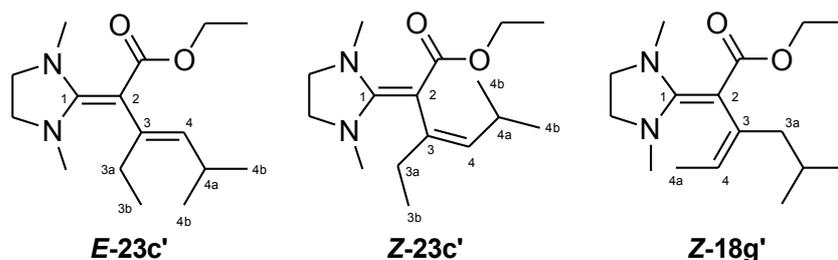
Tabelle 12: Charakteristische NMR-Daten der Produkte **23a-23f** aus den Umsetzungen von DMPI **8** mit den Alkinoaten **38-42a** und **43a**. δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol

					^1H			^{13}C				
	R^2	R^3	R^{4a}	R^{4b}	R^3	R^{4a}	R^{4b}	C-1	C-2	C-3	C-4	R^3
Z-18g'	Et	<i>i</i> Bu	Me	H	2.05	1.71	5.35	166.7	74.1	137.2	122.7	48.1
Z-19c	Me	<i>i</i> Bu	Et	H	2.04 ^{a)}	2.14 ^{a)}	5.35	166.6	74.3	135.2	130.8	48.0
E-23a	Me	H	H	<i>i</i> Pr	6.76	4.93	2.45	168.4	71.5	125.8	125.9	-
E-23b'	Et	Me	H	<i>i</i> Pr	2.08	5.05	2.60	167.5	80.2	131.8	136.0	18.9
Z-23b'	Et	Me	<i>i</i> Pr	H	2.15	2.22	5.06	?	74.7	131.2	135.6	25.9
E-23c'	Et	Et	H	<i>i</i> Pr	2.41	5.05	2.67	166.9	78.1	136.5	135.8	24.3
Z-23c'	Et	Et	<i>i</i> Pr	H	2.38	2.44	5.15	167.0	75.1	136.4	133.4	30.7
E-23d	Me	Pr	H	<i>i</i> Pr	2.34	5.11	2.68	166.8	78.0	134.9	136.6	33.8
Z-23d	Me	Pr	<i>i</i> Pr	H	2.22	2.51	5.15	166.2	74.5	134.3	134.9	40.4
E-23e	Me	Ph	H	<i>i</i> Pr	-	5.41	2.88	167.5	79.2	136.6	136.8	
Z-23e	Me	Ph	<i>i</i> Pr	H	-	2.50	5.67	167.5	72.9	136.3	135.8	
E-23f	Me	CO_2Me	<i>i</i> Pr	H	-	6.46	2.18	?	69.3	130.5	144.4	
Z-23f	Me	CO_2Me	H	<i>i</i> Pr	-	3.23	5.20	167.5	74.0	131.2	141.7	

^{a)} $\alpha\text{-CH}_2$

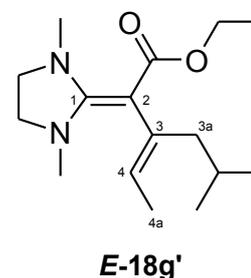


Bei der Zugabe von Ethylbut-2-inoat (**39**) zu DMPI **8** in $[D_6]$ -Benzol färbte sich die Lösung rasch gelb. Neben einer unbekanntem Zahl an Nebenprodukten entstanden die DMPI-Diene **E/Z-23b'** (Tabelle 11, Eintrag 2) als Hauptprodukte. Nach 1 Stunde konnte noch keine Umsetzung festgestellt werden, 8 Stunden später lagen **E-** und **Z-23b'** im Verhältnis 93 : 7, nach weiteren 4 Wochen im Verhältnis 83 : 17 vor. **39** wurde vollständig umgesetzt, die Ausbeute betrug 34 %. Das Signal von 4-H spaltete sich in ein Dublett von Quartetts bei 5.05 ppm (**E-23b'**, Tabelle 12) mit $^3J_{4,4a} = 9.1$ Hz und $^4J_{3a,4} = 1.3$ Hz (**Z-23b'**: 5.06 ppm, $^3J_{4,4a} = 9.4$ Hz und $^4J_{3a,4} = 1.3$ Hz. Angaben zu **Z-23b'** in Klammern) auf. Für 3a-H fand man ein Dublett bei 2.08 ppm (2.15 ppm), für 4a-H ein Multipllett im Bereich 2.57-2.62 ppm (2.20-2.23 ppm). C-1, C-2, C-3 und C-4 ergaben Resonanzen bei 167.5, 80.2, 131.8 und 136.0 ppm (C-1 nicht zuordenbar, 74.4, 131.2 und 135.6 ppm). Grant und Cheney-Effekte^[81] in **E-** und **Z-23b'** an Position 3a (^{13}C -NMR-Signal bei 24.3 ppm, in **Z-23b'** 30.7 ppm) bestätigten die Konfigurationen. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum in **E-23b'** zwischen 4-H und C-2, C-3a, C-4b, 4a-H und C-3, C-4, C-4b sowie 3a-H und C-2, C-3, C-4 bestätigten die Struktur. In **Z-23b'** fand man die gleichen Kopplungen für 4-H und 3a-H, für 4a-H liessen sich keine Kopplungen feststellen. Bei allen bisherigen Imidazolidindienen lag das **Z-** Isomer im Überschuss vor, die scheinbare Ausnahme ist nur eine Folge der CIP-Nomenklatur. Bei **E/Z-23b'** könnte erstmals eine wirkliche Ausnahme beobachtet worden sein. Es ist jedoch zu beachten, dass nur bis 1 Monat nach Start der Umsetzung die Produktentwicklung verfolgt wurde. Möglicherweise liegt im Gleichgewicht ein Überschuss des **Z-** Isomers vor, die Umlagerung vollzieht sich aber nur langsam.

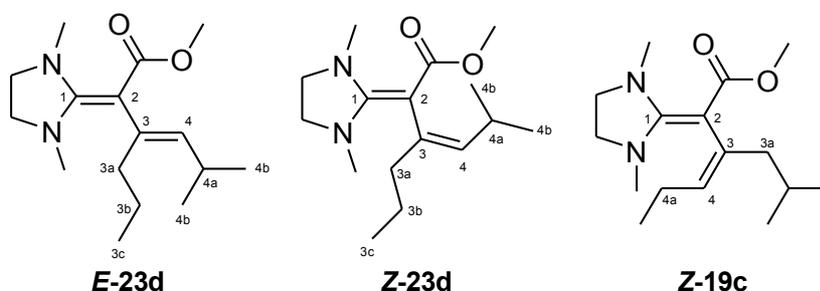


Ethylpent-2-inoat (**40**) bildete mit DMPI **8** in $[D_6]$ -Benzol langsam die Diene *E/Z*-**23c'** (Tabelle 11, Eintrag 3). 1 Stunde nach dem Mischen konnte die sich beginnende Umsetzung festgestellt werden, nach einem Tag war das Produktverhältnis $E:Z = 92 : 8$. 34 Tage später war das *E*-Isomer kaum noch nachweisbar, gleichzeitig bildete sich das Umlagerungsprodukt **Z-18g'**. Das Verhältnis betrug nun $E\text{-}23c' : Z\text{-}23c' : Z\text{-}18g' = 5 : 26 : 69$ mit einer Ausbeute von 69 %. In *E*-**23c'** erscheint 4-H als verbreitertes Dublett bei 5.05 ppm (Tabelle 12) mit $^3J_{4,4a} = 9.4$ Hz (in *Z*-**23c'** als Dublett von Triplets bei 5.15 ppm mit $^3J_{4,4a} = 9.5$ Hz und $^4J_{1(IV),8} = 1.4$ Hz, Angaben zu *Z*-**23c'** in Klammern), 3a-H als Quartett von Dubletts bei 2.41 ppm mit $^3J_{3a,3b} = 7.5$ Hz und $^4J_{3a,4} = 0.9$ Hz (als Multiplett im Bereich 2.35-2.41 ppm mit $^3J_{3a,3b} = 7.4$ Hz). C-1, C-2, C-3, C-4 und C-3a absorbierten bei 166.9, 78.1, 136.5, 135.8 und 24.3 ppm (167.0, 75.1, 136.4, 133.4 und 30.7 ppm). In *E*-**23c'** an Position 3a war der Grant und Cheney-Effekt^[81] erkennbar, welcher die Konfiguration bestätigte. Außerdem kann man aufgrund der Torquoselektivität bei der electrocyclischen Ringöffnung annehmen, dass das zuerst entstehende Produkt das *E*-Isomer ist. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum für beide Isomere gleichermaßen zwischen 4-H und C-2, C-4a, C-4b, C-3a, 4a-H und C-3, C-4, C-4b, 3a-H und C-2, C-3, C-4 und C-3b bestätigten die Konnektivität.

In **Z-18g'** spaltete sich das Signal von 4-H im olefinischen Bereich bei 5.48 ppm in ein Quartett von Triplets mit $^3J = 6.6$ Hz und $^4J = 1.1$ Hz auf. 4a-H erschien als Dublett von Triplets bei 1.71 ppm mit der zusätzlichen Kopplungskonstante $^5J = 1.0$ Hz. 3a-H absorbierte als verbreitertes Dublett bei 2.05 ppm mit $^3J = 6.9$ Hz. Für C-1, C-2, C-3 und C-4 fand man Signale bei 166.7, 74.1, 137.2 und 122.7 ppm. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum zwischen 3a-H und C-2, C-3, C-4a, und den C-Atomen der Isopropylgruppe sowie zwischen 4-H und C-2, C-3a und C-4a, sowie zwischen 4a-H und C-3 und C-4 bestätigten die Konnektivität. Ein Quartett von Triplets mit geringer Intensität im olefinischen Bereich bei 5.74 ppm (^{13}C -NMR: 125.5 ppm) mit $J = 7.0$ Hz und

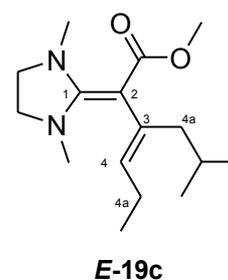


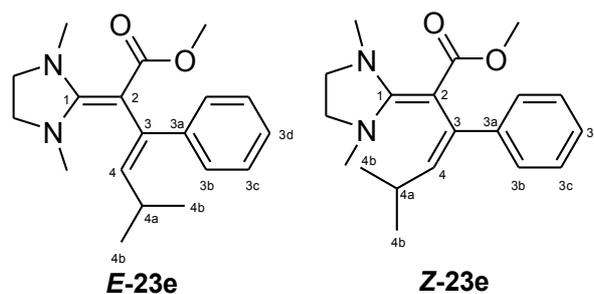
$J = 0.8$ Hz wies auf das Isomer **E-18g'** (4-H) hin sowie ein verbreitertes Dublett bei 1.79 ppm ($^{13}\text{C-NMR}$: 20.6 ppm) mit der gleichen Kopplungskonstante von 7.0 Hz (4a-H). Wie üblich liegt das thermodynamisch stabilere **Z-18g'** im Überschuss vor.



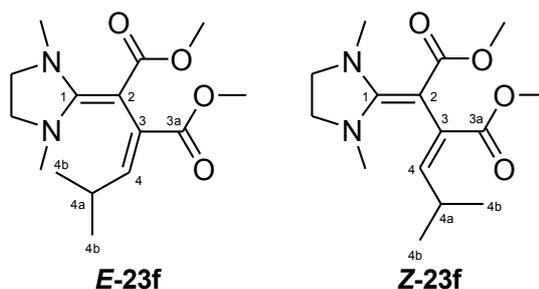
DMPI **8** reagierte mit Methylhex-2-inoat (**41**) in $[\text{D}_6]$ -Benzol zu den DMPI-Dienen **E-** und **Z-23d** (Tabelle 11, Eintrag 4), die Lösung färbte sich augenblicklich gelb. 30 Minuten nach dem Mischen war noch keine Umsetzung feststellbar, nach einem Tag betrug das Verhältnis $E:Z = 93 : 7$, vier Wochen später konnte zusätzlich das Umlagerungsprodukt **Z-19c** festgestellt werden. Das Produktverhältnis von **E-23d** : **Z-23d** : **Z-19c** war nun $6 : 37 : 57$, die Ausbeute betrug 72 %. In **E-23d** (Angaben zu **Z-23d** in Klammern) erschien 4-H als verbreitertes Dublett bei 5.11 ppm (Tabelle 12) mit $^3J_{4,4a} = 9.5$ Hz (Dublett von Triplets bei 5.15 ppm mit $^3J_{4,4a} = 9.7$ Hz und $^4J_{3a,4} = 1.2$ Hz). Für 3a-H fand man ein Multiplett im Bereich 2.30-2.37 ppm (2.20-2.24 ppm). C-1, C-2, C-3 und C-4 ergaben je eine Resonanz bei 166.8, 78.0, 134.9 und 136.6 ppm (166.2, 74.5, 134.3 und 134.9 ppm). In **23d** an Position 3a erkannte man den Grant und Cheney-Effekt^[81], welcher die jeweilige Konfiguration bestätigte. Zudem bewiesen Fernkopplungen im HMB-C-Spektrum für beide Isomere gleichermaßen zwischen 4-H und C-2, C-4a, C-3a, C-4b, 4a-H und C-3, C-4, C-4b sowie 3a-H und C-2, C-3, und C-4 die Konnektivität.

In **Z-19c** erschien 4-H im olefinischen Bereich als Triplet von Triplets bei 5.35 ppm mit $^3J = 6.7$ Hz und $^4J = 1.0$ Hz, 3a-H ergab im höheren Feld ein verbreitertes Dublett bei 2.04 ppm mit $^3J = 5.8$ Hz. C-1, C-2, C-3 und C-3a absorbierten bei 166.6, 74.3, 135.2 und 130.8 ppm. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum zwischen 3a-H und C-2, C-3, C-4 und den Isopropyl-C-Atomen und zwischen 4-H und C-2, C-3a und den C-Atomen der Ethylgruppe bestätigten die Konnektivität. Auch hier wies ein verbreitertes Triplet im tieferen Feld bei 5.64 ppm mit $J = 7.3$ Hz auf das Isomer **E-19c** (3a H) hin.





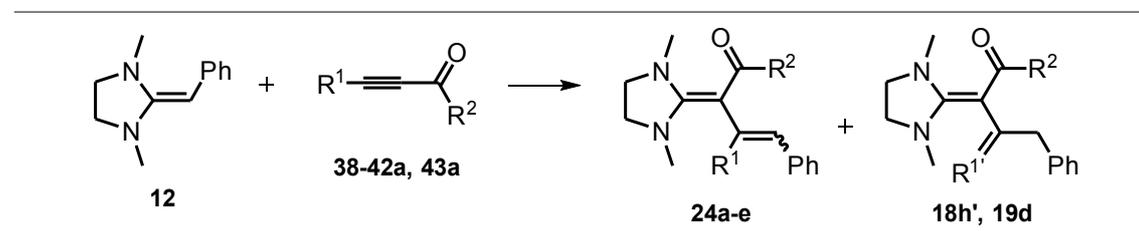
Mit DMPI **8** und Methyl-3-phenylpropiolat (**42a**) erhielt man in $[D_6]$ -Benzol die Diene *E/Z*-**23e** (Tabelle 11, Eintrag 5). Die Lösung färbte sich sofort grün. Das Produktverhältnis *E*:*Z* blieb zu jedem Messzeitpunkt (3 Stunden, 2 Tage, 4 und 8 Wochen) mit 63 : 37 gleich. Nach 4 Wochen war DMPI **8** vollständig verbraucht, während sich **42a** weiterhin umsetzte, sodass eine geringe Menge an Nebenprodukten entstand. Nach 8 Wochen war **42a** immer noch im Überschuss vorhanden, die Ausbeute an **23e** betrug 62 %. Auch hier lag das *E*-Isomer wie bei bei *E/Z*-**23b'** vorrangig vor. Man darf wohl davon ausgehen, dass der Phenylring nicht koplanar zur Doppelbindung C-3/C-4 angeordnet ist. Dann könnte er einen ähnlichen, offensichtlich sogar geringfügig kleineren Raumbedarf haben wie das Ester-substituierte Methylenimidazolidin. 4-H absorbierte als Dublett bei 5.41 ppm (Tabelle 12) mit $^3J_{4,4a} = 10.3$ Hz (in *Z*-**23e** bei 5.67 ppm mit $^3J_{4,4a} = 9.6$ Hz, Angaben zu *Z*-**23e** in Klammern) und 4a-H als Multipllett im Bereich 2.82-2.93 ppm (2.45-2.55 ppm). Die Protonen des Aromaten erschienen jeweils als Multipletts im Bereich 7.05-7.56 ppm (7.05-7.65 ppm). Für C-1, C-2, C-3, C-4, und C-4a fand man Werte bei 167.5, 79.2, 136.6, 136.8 und 28.3 (167.5, 72.9, 136.3, 135.8 und 29.5). Die Konfiguration wurde durch Fernkopplungen im NOESY-Spektrum von 3b-H mit 4a-H und 4b-H (*E*-**23e**) sowie 3b-H mit 4-H (*Z*-**23e**) bekräftigt. Zudem bewiesen Fernkopplungen im HMBC-Spektrum für beide Isomere gleichermaßen zwischen 4-H und C-2, C-4a, C-4b, C-3a, 4a-H und C-3, C-4, C-4a sowie 3b-H und C-3 die Konnektivität.



DMAD **43a** setzte sich mit DMPI **8** in $[D_6]$ -Benzol zu den Succinaten **E/Z-23f** (Tabelle 11, Eintrag 6) um. Die Lösung färbte sich zunächst tiefrot, nach kurzer Zeit rot-schwarz. DMAD **43a** wurde vollständig umgesetzt. 30 Minuten nach dem Mischen lag nur das *E*-Diastereomer vor, bei den späteren Messpunkten (2 Tage, 1 Monat, 2 Monate) betrug das Produktverhältnis *E*:*Z* lag stets 7 : 93 bei einer Ausbeute von ca. 65 %. In **Z-23f** absorbierte 4-H bei 5.20 ppm (Tabelle 12) als Dublett mit $^3J_{4,4a} = 9.9$ Hz (in **E-23f** bei 6.46 ppm mit $^3J_{4,4a} = 10.0$ Hz, Angaben zu **E-23f** in Klammern) und 4a-H im Bereich von 3.19-3.26 ppm als Multipllett mit $^3J_{4a,4b} = 6.6$ Hz und $^3J_{4,4a} = 9.9$ Hz (2.12-2.23 ppm mit $^3J_{4a,4b} = 6.7$ Hz und $^3J_{4,4a} = 10.0$ Hz). Für C-1, C-2, C-3 und C-4 fand man Werte bei 167.5, 74.0, 131.2 und 141.7 ppm (C-1 nicht zuordenbar, 69.3, 130.5 und 144.4 ppm). Die Carbonylgruppe an 3a führte durch ihre Anisotropie zu erkennbar starken Tieffeldverschiebungen von 4-H in **E-23f** und 4a-H in **Z-23f**. Dies und eine Fernkopplung für **Z-23f** im NOESY-Spektrum zwischen 4-H und den *N*-Methylgruppen bestätigten jeweils die Konfiguration. Weitere Fernkopplungen im HMBC-Spektrum für beide Isomere gleichermaßen zwischen 4-H und C-2, C-4a, C-3a, C-4b, 4a-H und C-3, C-4, und C-4b bewiesen die Konnektivität.

II.2.5 Umsetzungen von BDI 12 mit Alkinoaten 38-42a und 43a

Tabelle 13: Produkte 18h', 19d, 24a-e aus den Umsetzungen von BDI 12 mit den Alkinoaten 38-42a und 43a



	Alkin	R ¹	R ²	T ^a) [°C]	Ausbeute [%]	Produkt- und <i>E/Z</i> -Verhältnis
1	38	H	OMe	RT	78	<i>E</i>-24a : <i>Z</i>-24a = 88 : 12 ^{c)}
2	39	Me	OEt	RT	-	Produktgemisch^{b)}
3	40	Et	OEt	RT	46	<i>E</i>-24b' : <i>E</i>-18h' = 63 : 37 ^{d)}
4	41	Pr	OMe	RT	46	<i>E</i>-24c : <i>E</i>-19d = 47 : 53 ^{c)}
5	42a	Ph	OMe	RT	69	<i>E</i>-24d : <i>Z</i>-24d = 19 : 81 ^{e)}
6	43a	CO ₂ Me	OMe	RT	55	<i>E</i>-24e : <i>Z</i>-24e = 82 : 18 ^{d)}

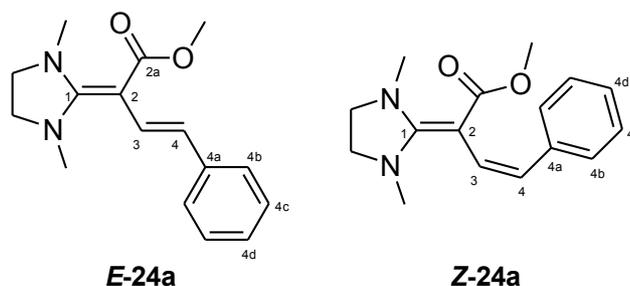
^{a)} Reaktionen in [D₆]-Benzol

^{b)} mindestens sechs Hauptprodukte und weitere Nebenprodukte

^{c)} Ausbeute und Produktverhältnis im Gleichgewicht

^{d)} Ausbeute und Produktverhältnis nach 4 Wochen. Wahrscheinlich kein Gleichgewichtsverhältnis

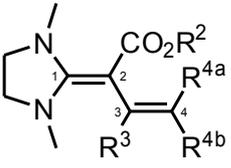
^{e)} Ausbeute und Produktverhältnis nach 2 Wochen. Wahrscheinlich kein Gleichgewichtsverhältnis



Bei der Zugabe von Methylpropiolat (**38**) zu BDI **12** entstanden in [D₆]-Benzol die BDI-Diene *E/Z*-**24a** (Tabelle 13, Eintrag 1). Die Lösung färbte sich rot und es bildeten sich mehrere Nebenprodukte, während Methylpropiolat (**38**) vollständig umgesetzt wurde. In *E*-**24a** absorbierte 4-H als Dublett bei 5.77 ppm (Tabelle 14) mit ³J_{3,4} = 16.2 Hz (In *Z*-**24a** bei 5.76 ppm mit ³J_{3,4} = 14.6 Hz, Angaben zu *Z*-**24a** in Klammern), 3-H als Dublett im tieferen Feld bei 7.79 ppm (8.15 ppm). Die aromatischen Protonen ergaben je ein Multiplett im Bereich von 6.91-7.45 ppm (7.00-7.29 ppm). Die Signale für C-1, C-2, C-3 und C-4 erschienen bei 168.5, 72.3, 127.7 und 114.2 (166.6,

76.5, 146.5, 127.7 ppm (diese Zuordnung unsicher)). Die Konfiguration von **E-24a** wurde durch Kopplungen im NOESY-Spektrum zwischen 4b-H und 3-H bekräftigt. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum von **E-24a** zwischen 3-H und C-1, C-2a, C-4, C-4a, 4-H und C-2, C-4a, C-4b sowie 4b-H und C-4, C-4d bewiesen die Konnektivität, in **Z-24a** konnten nur Fernkopplungen zwischen 3-H und C-1, C-2a und C-4a festgestellt werden. Zu jedem Messzeitpunkt (30 min, 3 und 5 Wochen) war das Produktverhältnis **E:Z** konstant 88 : 12 bei einer Ausbeute von 78 %.

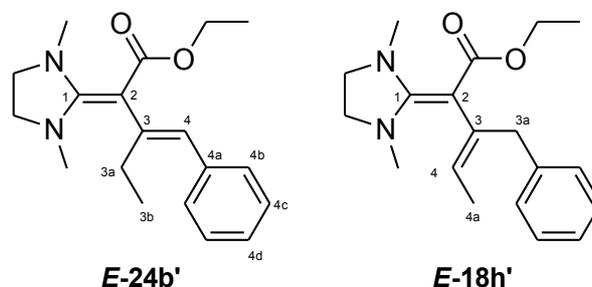
Tabelle 14: Charakteristische NMR-Daten der Produkte **24a-24e** aus den Umsetzungen von **BDI 12** mit den Alkinoaten **38-42a** und **43a**. δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol

					^1H			^{13}C				
	R^2	R^3	R^{4a}	R^{4b}	R^3	R^{4a}	R^{4b}	C-1	C-2	C-3	C-4	R^3
E-18h'	Et	Bn	H	Me	3.40	5.65	1.73	157.4	92.4	135.9	126.3	35.8
E-19d	Me	Bn	H	Et	3.36	5.58	2.17 ^{a)}	157.5	92.0	134.2	134.0	35.6
E-24a	Me	H	H	Ph	7.79	5.77	-	168.5	72.3	127.7	114.2	-
Z-24a	Me	H	Ph	H	8.15	-	5.76	166.6	76.5	146.5	127.7 ^{b)}	-
E-24b'	Et	Et	H	Ph		6.24	-	167.6	76.8	143.5	125.3	24.2
E-24c	Me	Pr	H	Ph	2.80	6.28	-	167.5	76.8	142.2	125.8	33.6
E-24d	Me	Ph	H	Ph	-	6.44	-	?	72.7	141.6	122.9	
Z-24d	Me	Ph	Ph	H	-	-	6.50	167.7	78.3	141.8	124.5	
E-24e	Me	CO_2Me	H	Ph	-	7.04	-	165.3	70.0	134.1	127.4	
Z-24e	Me	CO_2Me	Ph	H	-	-	6.12	167.6	73.7	135.4	125.0	

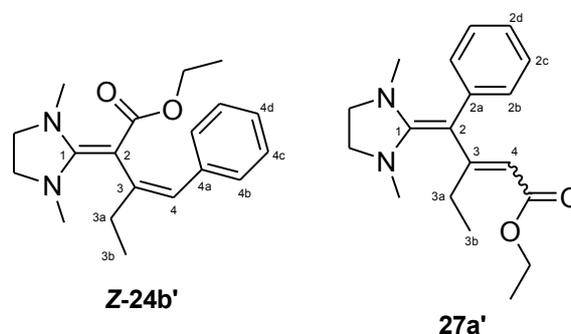
^{a)} $\alpha\text{-CH}_2$

^{b)} Zuordnung unsicher

Bei der Reaktion von BDI **12** mit Ethyl-2-butinoat (**39**) entstanden mindestens sechs Hauptprodukte und weitere Nebenprodukte. Eine genauere Analyse der entstandenen Produkte war nicht möglich.

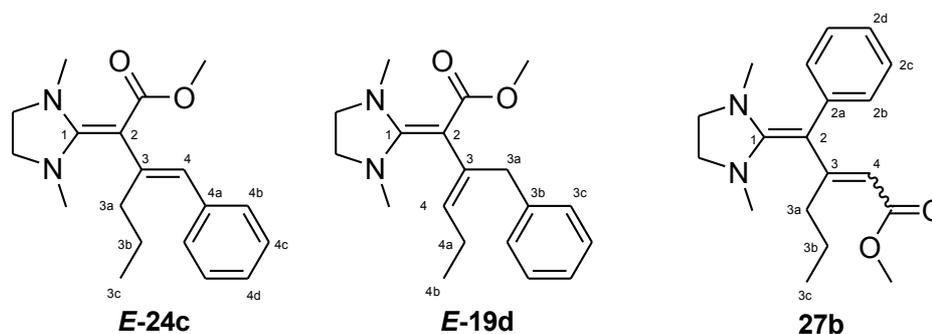


BDI **12** setzte sich mit Ethylpent-2-inoat (**40**) in $[D_6]$ -Benzol langsam zum BDI-Dien **E-24b'** und dem Umlagerungsprodukt **E-18h'** um (Tabelle 13, Eintrag 3). Die Lösung färbte sich orange. 20 Minuten nach dem Mischen war keine Umsetzung feststellbar, nach 15 Tagen lagen beide Produkte im Verhältnis **E-24b'** : **E-18h'** = 60 : 40 vor. Neben den noch vorliegenden Reaktanden entstand ein Gemisch an Nebenprodukten. Nach weiteren 17 Tagen setzten sich die Edukte weiter, wenn auch nicht vollständig, ohne neue Nebenprodukte um, das Produktverhältnis betrug nun **E-24b'** : **E-18h'** = 63 : 37 bei einer Ausbeute von 46 %. Auch hier lagen ausnahmsweise die *E*-Isomere vorrangig vor. In **E-24b'** erschien 4-H als Singulett bei 6.24 ppm (Tabelle 14) und 3a-H als verbreitertes Quartett bei 2.41 ppm mit $^3J_{3a,3b} = 7.5$ Hz. Für C-1, C-2, C-3 und C-4 fand man Werte bei 167.6, 76.7, 143.5 und 125.3 ppm. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum zwischen 4-H und C-2, C-4b, C-3a, 3a-H und C-2, C-3, C-4, C-3b sowie 4b-H mit C-4d und C-4 bestätigten die Konnektivität, Kopplungen zwischen Protonen im NOE-SY-Spektrum von 4b-H mit 3a-H und 3b-H die *E*-Konfiguration. Ein weiteres Singulett im olefinischen Bereich bei 6.16 ppm lieferte einen Hinweis auf das Isomer **Z-24b'** oder das Michaeladdukt **27a'** (je 4-H).



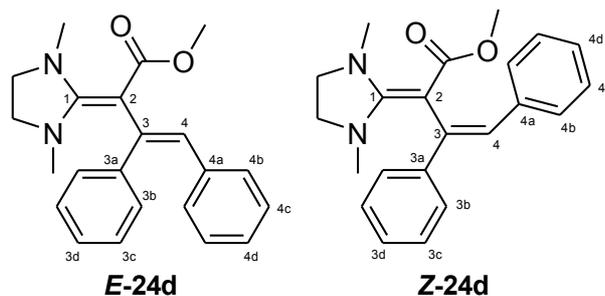
In **E-18h'** absorbierte 4-H als verbreitertes Quartett bei 5.65 ppm mit $^3J_{3a,3b} = 7.0$ Hz, 4a-H als verbreitertes Dublett bei 1.73 ppm. 3a-H erschien im höheren Feld bei 3.40 ppm als verbreitertes Singulett. Für C-1, C-2, C-3 und C-3a fand man Werte bei

157.4, 92.4, 135.9 und 126.3 ppm. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum von 3a-H mit C-2, C-3 und C-4, und von 4-H mit C-2, C-3a und C-4a sowie von 4a-H mit C-3 und C-4 bestätigten die Konnektivität. Kopplungen im NOESY-Spektrum zwischen 3a-H und 4a-H bewiesen die *E*-Konfiguration.

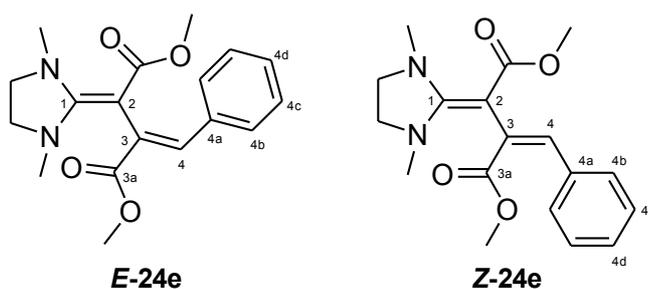


BDI **12** reagierte mit Methylhex-2-inoat (**41**) in $[D_6]$ -Benzol zu den Dienen **E-24c** und **E-19d**, (Tabelle 13, Eintrag 4), sowie einer unbekannt Anzahl an Nebenprodukten. Die Lösung färbte sich orange. Nach 30 Minuten konnte noch keine Umsetzung beobachtet werden. 3 Wochen später betrug das Produktverhältnis **E-24c** : **E-19d** = 47 : 53 bei einer Ausbeute von 46 %, welches sich auch nach insgesamt 4 Wochen nicht änderte. In **E-24c** erschien 4-H im olefinischen Bereich als Singulett bei 6.28 ppm (Tabelle 14) und 3a-H als Pseudo-Triplett bei 2.80 ppm. Für C-1, C-2, C-3 und C-4 fand man Werte bei 167.5, 76.8, 142.2 und 125.8 ppm. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum zwischen 4-H und C-2, C-3a, C-4b, zwischen 4b-H und C-4, C-4d sowie zwischen 3a-H und C-2, C-3, C-4 und C-3b bestätigten die Konnektivität. Zwei Singulett im olefinischen Bereich, eines im tieferen Feld bei 6.70 ppm, das andere im höheren Feld bei 6.17 ppm wiesen auf das Isomer **Z-24c** als auch auf das Michaeladdukt **27b** hin (4-H). Eine genaue Zuordnung gelang nicht.

In **E-19d** absorbierte 4-H im olefinischen Bereich als Triplett bei 5.58 ppm mit $^3J = 7.4$ Hz und 4a-H als Quintett mit derselben Kopplungskonstante. 3a-H erschien als Singulett bei 3.36 ppm. Für C-1, C-2, C-3 und C-4 erhielt man Werte bei 157.5, 92.0, 134.2 und 134.0 ppm. Fernkopplungen im HMBC-Spektrum zwischen 3a-H und C-2, C-3, C-4 und C-3c sowie zwischen 4-H und C-2, C-3a, C-4a und C-4b bestätigten die Konnektivität. Der Zeitpunkt der Messung (4 Wochen) sowie die ähnliche chemische Verschiebung wie in **E-18h'**, insbesondere der Wert von 35.6 ppm für C-3a wiesen auf das *E*-Isomer hin.

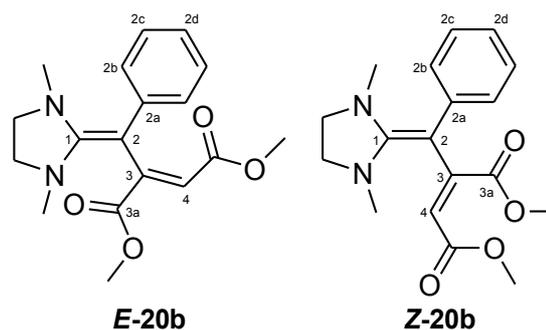


BDI **12** bildete mit Methyl-3-phenylpropiolat (**42a**) in $[D_6]$ -Benzol die Diene *E/Z*-**24d** (Tabelle 13, Eintrag 5). Die Lösung färbte sich grünbraun. 30 Minuten nach Reaktionsbeginn war noch keine Umsetzung feststellbar. Nach 2 Wochen betrug das Produktverhältnis mit noch nicht vollständig umgesetzten Edukten $E:Z = 19 : 81$ bei einer Ausbeute von 69 %. In **Z-24d** erschien 4-H als Singulett bei 6.50 ppm (Tabelle 14, in **E-24d** bei 6.44 ppm, Angaben zu **E-24d** in Klammern). Die Protonen der Aromaten absorbierten jeweils als Multipllett im Bereich von 6.81-7.56 ppm (6.86-7.73 ppm). Für C-1, C-2, C-3 und C-4 fand man Werte bei 167.7, 78.3, 141.8 und 124.5 ppm (C-1 nicht zuordenbar, 72.7, 141.6 und 122.9 ppm). Fernkopplungen im HMBC-Spektrum von **Z-24d** zwischen 4-H und C-2, C-3, C-3a, C-4b, von **E-24d** zwischen 8-H und C-2, C-3, C-3a, C-4a, -4b und für beide Isomere gleichermaßen zwischen 4b-H und C-4, C-4d, 3b-H und C-3, C-3d bestätigten die Konnektivität.



DMAD **43a** reagierte mit BDI **12** in $[D_6]$ -Benzol vollständig zu den Succinaten *E/Z*-**24e** (Tabelle 13, Eintrag 6), die Lösung färbte sich rotschwarz. 30 Minuten nach dem Mischen entstand zunächst nur **Z-24e** sowie weitere, nicht identifizierbare Nebenprodukte. Nach 4 Wochen hat sich **Z-24e** größtenteils zum Isomer **E-24e** im Verhältnis $E:Z = 82 : 18$ umgelagert und es entstanden weitere Nebenprodukte. DMAD **43a** wurde vollständig umgesetzt, die Ausbeute betrug 55 %. In **E-24e** erschien 4-H als Singulett bei 7.04 ppm (Tabelle 14, in **Z-24e** bei 6.12 ppm, Angaben zu **Z-24e** in

Klammern) und die aromatischen Protonen je als Multiplett zwischen 6.80-7.00 ppm (6.80-7.31 ppm). C-1, C-2, C-3 und C-4 absorbierten bei 165.3, 70.0, 134.1 und 127.4 ppm (167.6, 73.7, 135.4 und 125.0 ppm). Fernkopplungen im HMB-C-Spektrum für beide Isomere gleichermaßen zwischen 4-H und C-2, C-3, C-3a, C-4b, und zwischen 4b-H und C-4, C-4d bestätigten die Konnektivität. Des Weiteren wiesen zwei Singulettis im olefinischen Bereich auf die Michaeladdukte, das Fumarat **E-20b** und Maleat **Z-20b**, hin.



II.2.6 Umsetzungen von DBMI 14 mit Alkinoaten 38-43a

Tabelle 15: Produkte **17*a**, **17*b'**, **17*e**, **17*e'**, **18*b'**, **19*a**, **20*a** aus den Umsetzungen von DBMI **14** mit den Alkinoaten **38-43a**

	Alkin	R ¹	R ²	T ^{a)} [°C]	Ausbeute [%]	Produkte (E/Z-Verhältnis)
1	38	H	OMe	-20 °C	28	17*a
2	39	Me	OEt	RT	56	17*b'
3	40	Et	OEt	RT	82	E-18*b':Z-18*b' = 25 : 75
4	41	Pr	OMe	RT	78	E-19*a:Z-19*a = 25 : 75
5	42a	Ph	OMe	RT	89	17*e
6	42b	Ph	OEt	RT	82	17*e'
7	43a	CO ₂ Me	OMe	RT -20 °C	36 ^{b)} 53 ^{c)}	E-20*a:Z-20*a = 59 : 41 ^{b)} = 61 : 39 ^{c)}

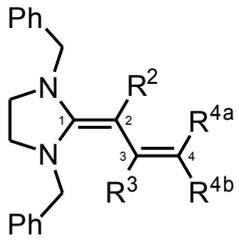
^{a)} Reaktionen in d-Benzol, bei Kühlung in [D₆]-Toluol. NMR-Messungen bei RT

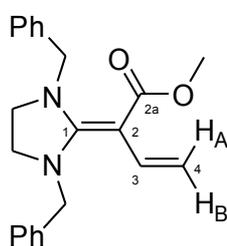
^{b)} Lösungsmittel ist [D₆]-Benzol

^{c)} Lösungsmittel ist [D₆]-Toluol

Aufgrund der drastischen Bedingungen bei der Destillation von DBMI **14** entstand eine geringe Menge an Zersetzungsprodukten. Diese werden in den folgenden Umsetzungen nicht weiter erwähnt. Ist von Nebenprodukten die Rede, sind diese neu entstanden. Die Produkte der Umsetzungen von DBMI **14** mit den Alkinoaten **38-43a** gleichen denen bei den Umsetzungen von DMI **2** mit den Alkinoaten **38-43a**. Der einzige Unterschied besteht natürlich in der Seitengruppe des Stickstoffes im Imidazolidinring, der Benzyl- anstatt der Methylgruppe. Das wird durch ein „*“ in den Nummerierungen der Verbindungen verdeutlicht. Auf eine ausführliche Beschreibung der chemischen Verschiebungen, mitsamt den Kopplungskonstanten, und Fernkopplungen in den 2D-NMR-Spektren wurde daher verzichtet. Diese können zum Teil in **Tabelle 16**, im Experimentellen Teil und im NMR-Datenverzeichnis, Anhang **V.1** Seite 227, nachgeschlagen werden.

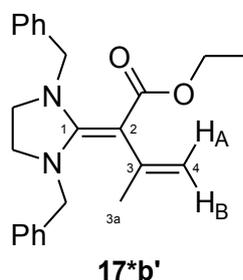
Tabelle 16: Charakteristische NMR-Daten der Produkte **17*a-20*a** aus den Umsetzungen von DBMI **14** mit den Alkinoaten **38-43a**. δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol

					1H				^{13}C				
	R^2	R^3	R^{4a}	R^{4b}	R^2	R^3	R^{4a}	R^{4b}	C-1	C-2	C-3	C-4	R^4
17*a	CO ₂ Me	H	H	H	-	7.37	4.75	4.82	169.4	72.3	134.6	97.9	-
17*b'	CO ₂ Et	Me	H	H	-	2.28	4.86	4.94	168.6	75.8	143.6	110.4	-
17*e'	CO ₂ Et	Ph	H	H	-	-	5.29	5.43	168.2	75.1	147.7	112.2	-
E-18*b'	CO ₂ Et	Me	H	Me	-	2.05	5.43	1.46	167.6	80.8	134.5	123.3	18.9
Z-18*b'	CO ₂ Et	Me	Me	H	-	2.19	1.63	5.38	166.8	74.8	134.8	121.8	25.3
E-19*a	CO ₂ Me	Me	H	Et	-	2.01	5.33	1.90	167.4	80.2	133.2	131.1	18.8
Z-19*a	CO ₂ Me	Me	Et	H	-	2.12	2.03	5.25	166.5	74.8	132.9	130.1	25.1
E-20*a	H	CO ₂ Me	CO ₂ Me	H	6.00	-	-	6.08	163.7	73.0	146.0	98.5	
Z-20*a	H	CO ₂ Me	H	CO ₂ Me	4.30	-	5.61	-	162.6	71.7	149.4	99.7	

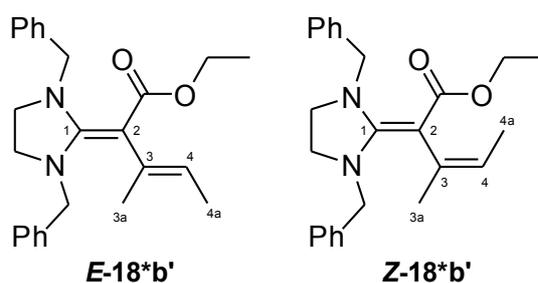
**17*a**

DBMI **14** wurde mit Methylpropiolat (**38**) bei Raumtemperatur in *d*-Benzol und in *d*-Toluol unter Methanol/Trockeneiskühlung umgesetzt. Es entstand als Hauptprodukt das DBMI-Dien **17*a**, (Tabelle 15, Eintrag 1; Tabelle 16), sowie eine unbekannte Anzahl an Nebenprodukten. Methylpropiolat (**38**) wurde vollständig umgesetzt, die Ausbeute

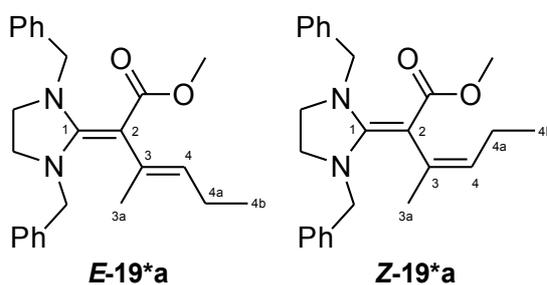
betrug 28 %. Durch die Kühlung verlangsamte sich nur die Umsetzung, eine Variation der Nebenprodukte konnte nicht festgestellt werden.



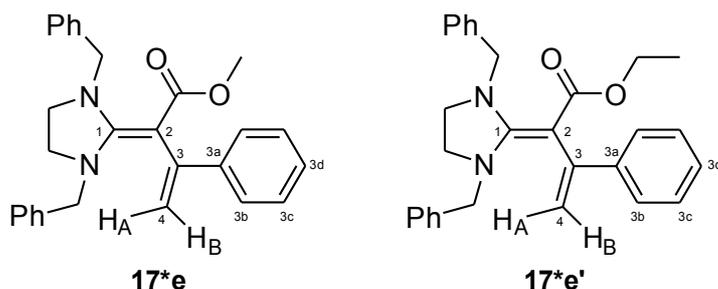
In [D₆]-Benzol setzte sich Ethylbut-2-inoat (**39**) mit DBMI **14** zum Dien **17*b'** (Tabelle 15, Eintrag 2; Tabelle 16) um, die Lösung färbte sich schwach gelb. Ethyl-2-butinoat (**39**) wurde vollständig umgesetzt, die Ausbeute betrug 56 %.



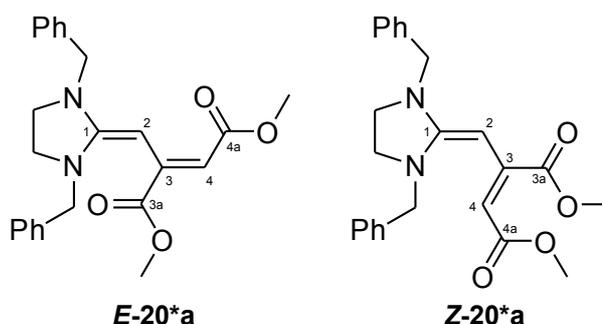
DBMI **14** reagierte in [D₆]-Benzol mit Ethylpent-2-inoat (**40**) zu den DBMI-Dienen **E/Z-18*b'**, (Tabelle 15, Eintrag 3; Tabelle 16). Die Lösung färbte sich langsam gelb, und es entstand eine geringe Menge an Nebenprodukten. Nach 8 Tagen betrug das Verhältnis *E*:*Z* = 25 : 75. Auch bei Messungen nach 4 Wochen und 9 Monaten konnte keine Veränderung des Isomerenverhältnisses sowie Bildung von weiteren Nebenprodukten festgestellt werden. Die Ausbeute betrug 82 %.



Aus der Umsetzung von Methylhex-2-inoat (**41**) mit DBMI **14** in $[D_6]$ -Benzol entstanden die Diene *E/Z*-**19*a** (Tabelle 15, Eintrag 4; Tabelle 16). Die Lösung färbte sich langsam gelb und es konnten nur geringe Mengen an Nebenprodukten festgestellt werden. Nach 5 Tagen betrug das Verhältnis *E*:*Z*= 25 : 75, welches sich auch nach weiteren 4 Wochen nicht veränderte, bei einer Ausbeute von 78 %.



DBMI **14** setzte sich mit Methyl-3-phenylpropioat (**42a**) in $[D_6]$ -Benzol zum Dien **17*e** (Tabelle 15, Eintrag 5; Tabelle 16), mit Ethyl-3-phenylpropioat (**42b**) zum homologen **17*e'**, (Tabelle 15, Eintrag 6; Tabelle 16). Die Lösungen färbten sich sogleich gelb. **17*e** entstand in einer Ausbeute von 89 %, **17*e'** in einer Ausbeute von 82 %.

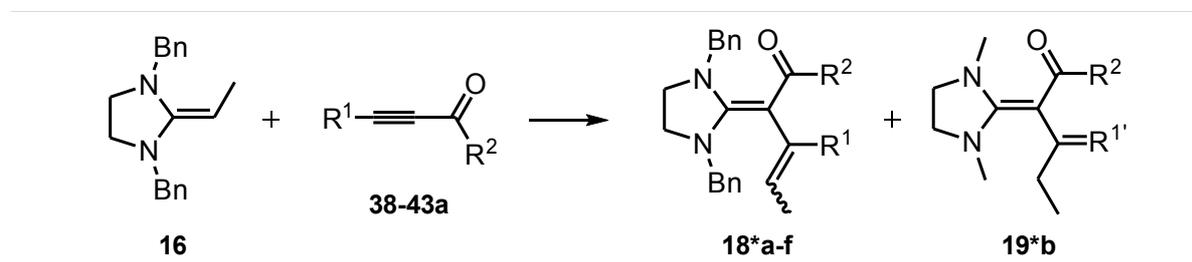


DBMI **14** und DMAD **43a** wurden in $[D_6]$ -Benzol bei Raumtemperatur und in $[D_8]$ -Toluol in einer Methanol/Trockeneismischung umgesetzt. Als Hauptprodukte bildeten sich die Michaeladdukte Fumarat (**E-20*a**) und Maleat **Z-20*a** (Tabelle 15, Eintrag 7; Tabelle 16), DMAD **43a** wurde in beiden Ansätzen vollständig verbraucht. Unter Kühlung konnte eine geringere Menge sowie eine andere Verteilung an Nebenprodukten festgestellt werden. Wie schon bei den vergleichbaren Dienen *E/Z*-**20a** beobachtet wurde, fand man im Fumarat **E-20*a** die Signale beider olefinischen Protonen 2-H (6.00 ppm, $[D_6]$ -Benzol) und 4-H (6.08 ppm) stark ins tiefe Feld verschoben, bedingt

durch die Anisotropie der nahestehenden Carbonylgruppen 3a und 4a. Die vorhandene Polarisierung der konjugierten Doppelbindung erkannte man weiterhin an den Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum. Damit ließen sich die Kerne 2 und 4 eindeutig zuordnen, zusätzlich bestätigt durch Kopplungen in einem NOESY-Experiment von 2-H mit 5b-H und den Methylenprotonen der Benzylseitengruppe. Im Maleat **Z-20*a** war die Polarisierung der konjugierten Doppelbindungen auch im ^1H -NMR-Spektrum erkennbar, Kopplungen in einem NOESY-Experiment von 4-H mit 5b-H und den Methylenprotonen der Benzylseitengruppe bestätigten die Zuordnungen. Im Ansatz mit $[\text{D}_6]$ -Benzol war das Produktverhältnis *E* : *Z* nach 4 Tagen 51 : 49, nach 6 Tagen 59 : 41 bei einer Ausbeute von 36 %, in $[\text{D}_8]$ -Toluol war die Produktverteilung sowohl nach 2 Tagen als auch nach 20 Monaten 61 : 39 bei einer Ausbeute von 53 %.

II.2.7 Umsetzungen von DBEI 16 mit Alkinoaten 38-43a

Tabelle 17: Produkte 18*a-f, 19*b aus den Umsetzungen von DBEI 16 mit den Alkinoaten 38-43a



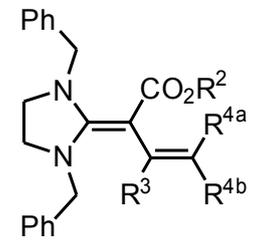
		R ¹	R ²	T ^{a)} [°C]	Ausbeute [%]	Produkt- und <i>E/Z</i> -Verhältnis
1	38	H	OMe	RT ^{b)}	50	<i>E</i>-18*a : <i>Z</i>-18*a = 64 : 36
2	39	Me	OEt	RT	70	<i>E</i>-18*b' : <i>Z</i>-18*b' = 25 : 75
3	40	Et	OEt	RT	85	<i>E</i>-18*c' : <i>Z</i>-18*c' = 11 : 89
4	41	Pr	OMe	RT	85	<i>E</i>-18*d : <i>Z</i>-18*d : <i>Z</i>-19*b = 5 : 63 : 32
5	42a	Ph	OMe	RT	83	<i>E</i>-18*e : <i>Z</i>-18*e = 3 : 97
6	42b	Ph	OEt	RT	87	<i>E</i>-18*e' : <i>Z</i>-18*e' = 3 : 97
7	43a	CO ₂ Me	OMe	RT ^{b)}	56	<i>Z</i>-18*f

^{a)} Reaktionen in [D₆]-Benzol, bei Kühlung in [D₈]-Toluol

^{b)} Reaktionsdurchführung unter Methanol/Trockeneiskühlung, NMR-Messung bei RT

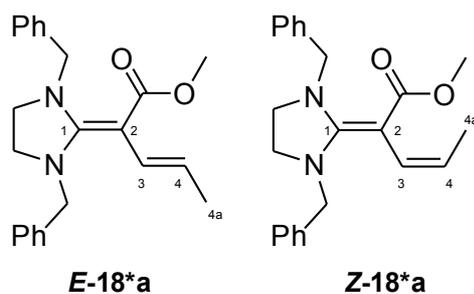
Aufgrund der drastischen Bedingungen bei der Destillation von DBEI 16 entstand eine geringe Menge an Zersetzungsprodukten. Diese werden in den folgenden Umsetzungen nicht weiter erwähnt. Ist von Nebenprodukten die Rede, sind diese neu entstanden. Wie im vorhergehenden Kapitel fasst dieses Kapitel kurz die entstandenen Produkte zusammen. Diese sind bis auf die Seitengruppe des Stickstoffes im Imidazolidinring die gleichen wie bei den Umsetzungen von EDI 4 mit den Alkinoaten 38-43a.

Tabelle 18: Charakteristische NMR-Daten der Produkte **18*a-18*f** aus den Umsetzungen von DBEI **16** mit den Alkinoaten **38-43a**. δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol

					^1H			^{13}C				
	R^2	R^3	R^{4a}	R^{4b}	R^3	R^{4a}	R^{4b}	C-1	C-2	C-3	C-4	R^3
E-18*a ^{a)}	Me	H	H	Me	6.76	5.43	1.85	168.9	72.4	129.1	113.0	-
Z-18*a ^{a)}	Me	H	Me	H	6.83	1.51	5.26	167.3	70.9	129.2	114.6	-
E-18*b'	Et	Me	H	Me	2.05	5.43	1.46	167.6	80.8	134.5	123.3	18.9
Z-18*b'	Et	Me	Me	H	2.19	1.63	5.38	166.8	74.8	134.8	121.8	25.3
E-18*c'	Et	Et	H	Me	2.44 ^{b)}	5.42	1.56	167.2	78.6	140.0	122.3	24.8 ^{b)}
Z-18*c'	Et	Et	Me	H	2.43 ^{b)}	1.14	5.43	166.4	74.4	140.2	120.3	31.1 ^{b)}
E-18*d	Me	Pr	H	Me	2.37 ^{b)}	5.54	1.65	166.9	78.4	138.4	123.4	34.2 ^{b)}
Z-18*d	Me	Pr	Me	H	2.37 ^{b)}	1.67	5.49	166.4	73.9	138.5	122.1	40.9 ^{b)}
E-18*e	Me	Ph	H	Me	-	5.90	1.75	167.4	79.2	139.7	123.6	
Z-18*e	Me	Ph	Me	H	-	1.77	5.88	166.8	73.0	140.5	123.0	
Z-18*f ^{a)}	Me	CO_2Me	Me	H	-	1.72	5.65	168.1	75.0	133.9	131.5	
Z-19*b	Me	Et	Et	H	2.42 ^{b)}	2.12 ^{b)}	5.36	166.1	74.4	138.3	128.7	31.0 ^{b)}

^{a)} Lösungsmittel $[D_6]$ -Toluol

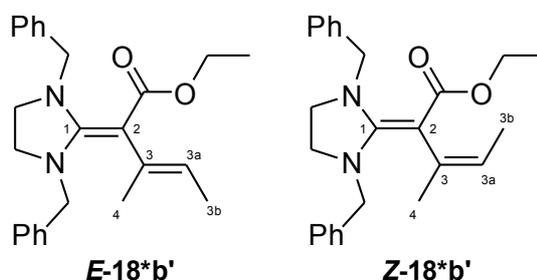
^{b)} $\alpha\text{-CH}_2$



Unter Methanol/Trockeneiskühlung setzte sich DBEI 16 mit Methylpropiolat (**38**) in $[D_8]$ -Toluol zu *E/Z*-**18*a** (Tabelle 17, Eintrag 1; Tabelle 18) um, die Lösung färbte sich gelb. Nach 2 Tagen betrug das Verhältnis *E* : *Z* = 89 : 11 (Tabelle 19), nach 1 Monat 68 : 32. Im Gleichgewicht ist das Verhältnis 64 : 36, auch das im leichten Überschuss eingesetzte Methylpropiolat (**38**) wurde vollständig verbraucht. Es entstanden mehrere Nebenprodukte, die Ausbeute betrug 50 %. Die Zuordnung der Konfiguration gelang durch die größere *trans*-Kopplung $^3J_{3,4}$ in *E*-**18*a** mit 15.7 Hz, in *Z*-**18*a** betrug der Wert 10.7 Hz.

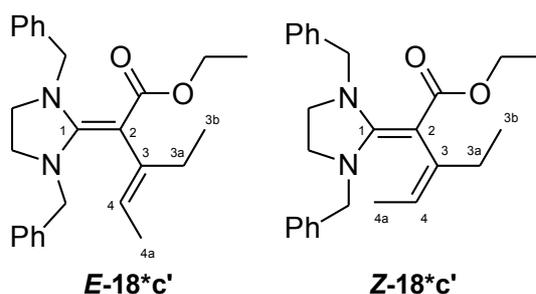
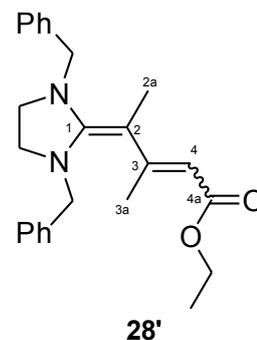
Tabelle 19: Produktverteilung von *E/Z*-**18*a** in $[D_8]$ -Toluol

Zeit	<i>E</i> - 18*a	<i>Z</i> - 18*a
2d	89	11
3d	86	14
31d	68	32
622d	64	36

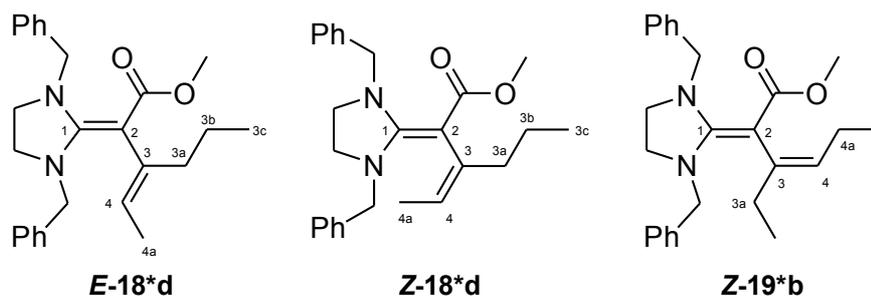


Bei der Reaktion von DBEI 16 mit Ethylbutinoat (**39**) in $[D_6]$ -Benzol entstand zunächst ausschließlich das Dien *E*-**18*b'**, (Tabelle 17, Eintrag 2; siehe auch Tabelle 15, Eintrag 3; chemische Verschiebungen siehe Tabelle 16 und 18), die Lösung färbte sich leicht gelb. DBEI 16 setzte sich vollständig um und **39**, welches im geringen Überschuss eingesetzt wurde, lag noch vor. 4 Wochen später, nach Lagerung bei Raumtemperatur, konnte zusätzlich das Isomer *Z*-**18*b'** im Verhältnis *E* : *Z* = 25 : 75 festgestellt werden. Das im Überschuss eingesetzte Ethylbutinoat (**39**) setzte sich weiter um. Auch Monate später änderte sich nichts am Isomerenverhältnis, **39** wurde vollständig umgesetzt und konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Die Ausbeute betrug 70 %. Da-

mit wurde wieder bestätigt, dass **18*b'** durch eine „outward“ Torquoselektivität bei der electrocyclischen Ringöffnung von DBEI **16** mit Ethylbutinoat (**39**) entstand (vgl. Route II in **Abb. 22**, Kapitel **II.2.3**, Seite 37). Im Gleichgewichtszustand war das Isomerenverhältnis *E*:*Z* dasselbe, unabhängig davon, auf welchem Wege die Produkte entstehen (Route I oder II). Bei der Messung nach 4 Wochen gab es Hinweise auf das Michaeladdukt **28'**. Dabei handelte es sich um ein Singulett im olefinischen Bereich bei 5.05 ppm (^{13}C -NMR: 86.0 ppm) sowie um ein Quartett bei 4.12 ppm und ein Triplett bei 1.06 ppm mit gleicher Kopplungskonstante für die Ethylgruppe des Esters. Bei der vergleichbaren Umsetzung von DBMI **14** mit Ethylpent-2-inoat (**40**) zu *E/Z*-**18*b'** (Kapitel **II.2.6**) gab es keine Hinweis auf das entsprechende Michaeladdukt.

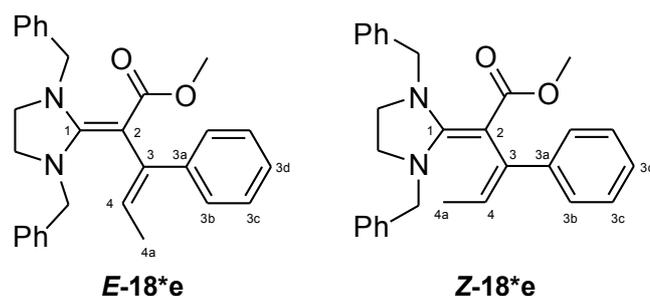
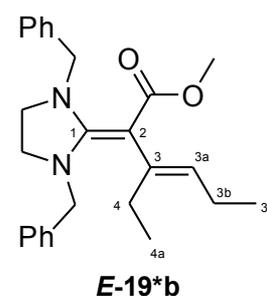


DBEI **16** reagierte mit Ethylpent-2-inoat (**40**) in $[\text{D}_6]$ -Benzol zu den DBEI-Dienen *E/Z*-**18*c'** (Tabelle 17, Eintrag 3; Tabelle 18), wobei sich die Lösung gelb verfärbte. Nach 2 Tagen lag das *E*:*Z*-Verhältnis bei 57 : 43, nach 7 Wochen bei 11 : 89. **40** war noch vorhanden, die Ausbeute betrug 85 %. Die Bestimmung der Konfiguration von **E-18*c'** gelang durch den Grant und Cheney-Effekt^[81]. Dieser war an Position 3a erkennbar. Kopplungen in einem NOESY-Spektrum bestätigten die Konfiguration von **E**- und **Z-18*c'**.



DBEI **16** bildete mit Methylhex-2-inoat (**41**) in $[D_6]$ -Benzol die Diene ***E/Z*-18*d** und ***Z*-19*b** (Tabelle 17, Eintrag 4; Tabelle 18). Die Lösung färbte sich leicht gelb. Nach 2 Tagen betrug das Produktverhältnis ***E*-18*d** : ***Z*-18*d** : ***Z*-19*b** = 75 : 19 : 6, nach 2 Monaten 5 : 63 : 32. **41** lag noch vor, bei einer Ausbeute von 85 %.

***Z*-19*b** entstand wahrscheinlich säurekatalysiert aus ***E/Z*-18*d**. Im NOESY-Spektrum gelang die Zuordnung der Konfiguration eindeutig durch eine Kopplung zwischen 4-H und 3a-H. Ein Peak im olefinischen Bereich wies stark auf das Isomer ***E*-19*b** hin. Das vermutliche, teilweise durch 3a-H von ***Z*-19*b** verdeckte, verbreiterte Triplet bei 5.39 ppm mit der Kopplungskonstante $J = 7.2$ Hz ließ auf ***E*-19*b** schließen. Weitere Signale konnten nicht identifiziert werden. Das Verhältnis ***E*-19*b** : ***Z*-19*b** betrug etwa 9 : 91.



In $[D_6]$ -Benzol reagierte DBEI **16** mit Methyl-3-phenylpropioat (**42a**) zu den Dienen ***E/Z*-18*e** (Tabelle 17, Eintrag 5; Tabelle 18). Die Lösung färbte sich gelb. Nach 6 Tagen betrug das Produktverhältnis $E : Z = 85 : 15$, nach 1 Monat 3 : 97. Spätere Messungen zeigten keine Änderungen im Produktverhältnis, im Überschuss eingesetztes **42a** lag noch vor und die Ausbeute betrug 85 %. Die Zuordnung der Konfiguration gelang eindeutig durch Kopplungen im NOESY-Spektrum.

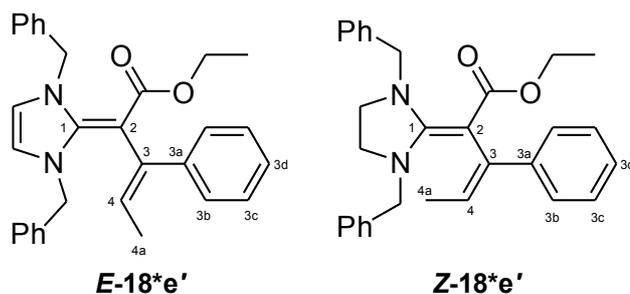
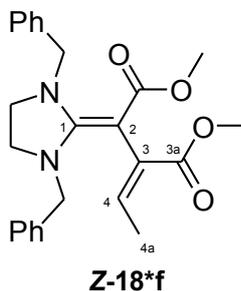


Tabelle 20: Produktverteilung von *E/Z*-18*e' in [D₆]-Benzol

Zeit	<i>E</i> -18*e'	<i>Z</i> -18*e'
6d	94	: 6
32d	66	: 34
299d	31	: 69
606d	3	: 97

Mit Ethyl-3-phenylpropiolat (**42b**) setzte sich DBEI **16** in [D₆]-Benzol zu den zu *E/Z*-18*e' homologen Dienen *E/Z*-18*e' (Tabelle 17, Eintrag 6; Tabelle 18) um. Nach 6 Tagen betrug das Verhältnis *E*:*Z* = 94 : 6 (Tabelle 20), nach 1 Monat 66 : 34. Nach 20 Monaten hat sich *E*-18*e' fast vollständig in das Isomer *Z*-18*e' umgewandelt, im Überschuss eingesetztes **42b** lag noch vor und die Ausbeute betrug 87 %. Die eindeutige Zuordnung der Konfiguration gelang wieder nur durch Kopplungen im NOESY-Spektrum.



DMAD **43a** reagierte unter Methanol/Trockeneiskühlung in [D₈]-Toluol mit DBEI **16** zum Succinat *Z*-18*f (Tabelle 17, Eintrag 7; Tabelle 18). Die Lösung färbte sich augenblicklich rot. DMAD **43a** wurde vollständig umgesetzt, die Ausbeute betrug 56 %. Auch mit Hilfe eines NOESY-Spektrums gelang die Zuordnung der Konfiguration zunächst nicht. Erst ein gekoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum zeigte, dass 4-H *trans* zu C-3a steht (³*J*_{3a(C),4(H)}} = 13.1 Hz, ³*J*_{2(C),4(H)}} = 6.3 Hz). Zur Kontrolle wurde ein gekoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum mit einer Einstrahlung ν(4-H) der speziellen Frequenz für 4-H aufgenommen. Dabei stellte man den Kollaps der Kopplung von 4-H mit C-2 und C-3a fest. Der Vergleich von *E*-18f mit *Z*-18*f zeigt, dass bei den Succinaten der sterische Einfluss der *N*-Benzylgruppen gegenüber den *N*-Methylgruppen die Konfiguration bestimmt. Bei den bisherigen DBEI-Dienen mit Ausnahme von *E/Z*-18*a lagen die *Z*-Isomere vorrangig vor.

II.3 Strukturelle Besonderheiten der Imidazolidindiene

II.3.1 Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren der Imidazolidindiene

Exemplarisch soll an dieser Stelle zunächst anhand des DMI-Diens **17a** das ^{13}C -NMR-Spektrum diskutiert werden. Dabei bietet es sich an, **17a** mit dem offenkettigen Keten-*N,N*-acetal 1,1-Bis(dimethylamino)-1,3-butadien (**29a**^[74]) zu vergleichen (**Abb. 27**). Eine noch geeignetere Vergleichssubstanz wäre ein an C-2 mit einer Methoxycarbonylgruppe substituiertes Butadien **29a**, das jedoch nicht literaturbekannt ist.

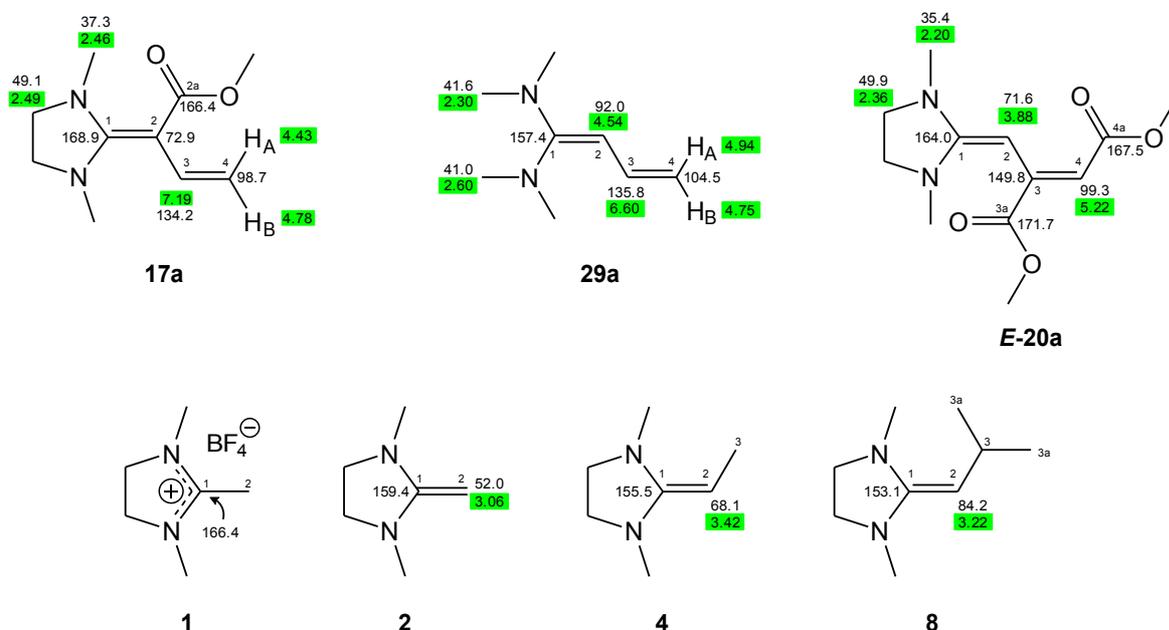


Abb. 27: Ausgewählte chemische Verschiebungen (δ in ppm). Alle Messungen in $[\text{D}_6]$ -Benzol, mit Ausnahme von **1** (CDCl_3 , Nummerierung aller Kerne analog zu **17a**)

Betrachtet man die chemischen Verschiebungen von C-1, C-2, C-3 und C-4 im Butadien **29a**, so erkennt man eine unsymmetrische Elektronendichte entlang der konjugierten Doppelbindung und damit stark polarisierte Bindungsverhältnisse. Die chemischen Verschiebungen konnten, Tief- und Hochfeld alternierend, den Kernen C-1 mit 157.4 ppm zugeordnet werden, C-2 bis C-4 mit Werten von 92.0, 135.8 und 104.5 ppm. Sustmann *et al.*^[74] berechneten die Orbitalstruktur des HOMO von **29a** und fanden eine gute Korrelation zwischen der Größe der Orbitale und den chemischen Verschiebungen. Die konjugierten Doppelbindungen stehen antiperiplanar zueinander. Gleichzeitig ist das freie Elektronenpaar des N-Atoms, welches perpendicular zu der Ebene

N-C1-C2 steht, in das π -System eingebunden. Dessen Methylgruppen liegen in derselben Ebene, während die beiden Methylgruppen des anderen N-Atoms aus sterischen Gründen senkrecht zu dieser Ebene stehen. Die Konsequenz daraus ist, dass die Elektronen dieses N-Atoms ein freies Elektronenpaar bilden, welches ebenfalls senkrecht zu den π -Elektronen steht. Die höchste Elektronendichte befindet sich am involvierten N-Atom, gefolgt von C-2 und C-4.

Durch die Ringbildung im Imidazolidin (**17a**) wird die Fixierung der *N*-Methyl- und *N*-Methylengruppen in der Ebene erzwungen. Einzig die *N*-Methylgruppen können sich geringfügig pyramidalisieren und somit aus der Ebene herausdrehen. Ist im offenkettigen Keten-*N,N*-acetal nur ein N-Atom in das π -System eingebunden, beteiligt sich im Imidazolidinring auch das freie Elektronenpaar des zweiten N-Atoms im π -System. Dadurch ist eine noch stärkere Polarisierung der π -Bindungen möglich. Demgegenüber steht sterisch bedingt eine mögliche Verdrillung der Doppelbindung zwischen C-1 und C-2, einhergehend mit Verlust von π -Energie, besonders, wenn C-2 disubstituiert ist. Die stärkere Polarisierung der Imidazolidindiene im Vergleich zum offenkettigen Diamindien **29a** wird vor allem an C-2 sowie an C-1 und C-4 deutlich. An C-4 von **17a** gegenüber **29a** ist die Elektronendichte leicht (98.7 ppm, $\Delta\delta = 5.8$ ppm), an C-2 stark erhöht (72.9 ppm, $\Delta\delta = 19.1$ ppm), sowie an C-1 deutlich erniedrigt (168.9 ppm, $\Delta\delta = 11.5$ ppm). Die allgemein hohe Tieffeldverschiebung an C-1 ist eine Eigenschaft unterschiedlich starker Ausprägung der Keten-*N,N*-acetale. Allein die Ringbildung erklärt nicht diese starke Ausprägung, wie ein Blick auf DMI **2** zeigt (C-1 = 159.4 ppm). Ein Vergleich der Resonanz an Kern C-1 des Tetrafluoroborats **1** (166.4 ppm, **Abb. 27**) zeigt, dass die Imidazolidindiene als Zwitterion betrachtet werden können. Dies wird durch die Methoxycarbonylgruppe an C-2 oder C-4 verstärkt und kann durch mehrere Mesomeriegrenzformeln beschrieben werden (**Abb. 28**).

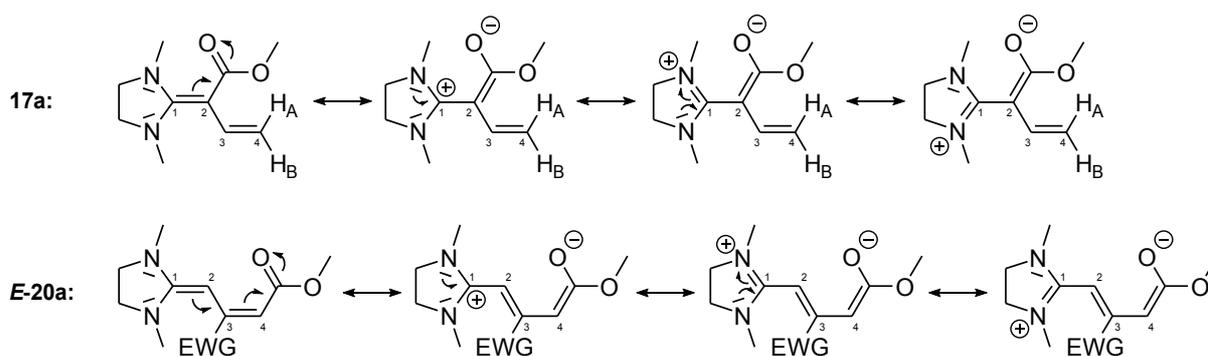
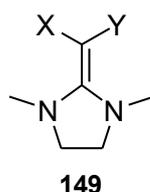


Abb. 28: Mesomere Grenzformeln der Imidazolidindiene am Beispiel von **17a** und **E-20a**

Die starke Verschiebung ins Hochfeld des Kerns C-2 von **17a** gegenüber **29a** (72.9 ppm gegenüber 92.0 ppm) ist hauptsächlich auf die Ringbildung zurückzuführen, wie DMI **2** beweist. Das Imidazolidin **2** zeigt ohne Substituenten an C-2 ein $\Delta\delta(\text{C-1/C-2}) = 107.4$ ppm auf, was ausschließlich auf die höhere Bindungspolarisierung durch den Imidazolidinring zurückzuführen ist. Alkylsubstituenten an Kern 2 sorgen für eine Tieffeldverschiebung durch den α -Effekt (siehe EDI **4**, C-2 = 68.1 ppm) und β -Effekt (siehe DMPI **8**, C-2 = 84.2 ppm). Die Doppelbindung an C-3 und C-4 in den Imidazolidindienen wie etwa **17a** übt zweifellos den gleichen Effekt aus. Dies erklärt die Werte an C-2 und C-4 von **17a** und **E-20a** gegenüber **29a**. Ist die Methoxycarbonylgruppe wie in **E-20a** an C-3 nicht aktiv an den mesomeren Grenzformeln eingebunden, sorgt die elektronenziehende Eigenschaft dieser funktionellen Gruppe für eine Verschiebung ins Tieffeld (149.8 ppm gegenüber 135.8 ppm in **29a**).

Beträgt die Rotationsbarriere einer C=C-Bindung in 1,2-Dideuteroethylen 62 kcal mol⁻¹ [97], so ist diese bei polarisierten Ethylenen (Push-Pull-Ethylenen) substanziell reduziert. D. Adhikesavalu *et al.* [97] zeigten dies anhand einer Vielzahl solcher Ethylene. Wenn sich auf der Donorseite wie in **17a** ein 1,3-Dimethylimidazolidinring oder in **29a** zwei Dimethylaminogruppen befinden, auf der Akzeptorseite zwei EWG (Cyanid-, Methoxycarbonyl-, Acetylgruppen), wird die Rotationsbarriere auf <8 bis 19.1 kcal mol⁻¹ reduziert. Das geschieht einerseits aus sterischen Gründen, andererseits setzen die Push-Pull-Gruppen die π -Energie herab. So wurden für die Ketenacetale **149a** und **b** bis zu -63 °C nur je ein Signal für die *N*-Methyl- und *N*-Methylenprotonen [12] beobachtet, für **149c** ein Signal bis -70 °C für die *N*-Methylprotonen [98] (**Abb. 29**).



149	X	Y	T [°C]
a	H	NO ₂	-63
b	CO ₂ Me	CN	-63
c	Ph	CN	-70

Abb. 29: Erniedrigte Rotationsbarriere in den Push-Pull-Ethylenen **149**

Bei Raumtemperatur trifft dies genauso auf alle Imidazolidindiene zu, die mit einer EWG in Position 2 oder 4 substituiert sind, für **17c'** und **17d** (**Tabelle 2**) sogar bis -20 °C. Die Signale für beide *N*-Methylen- und *N*-Methylgruppen ergeben je ein Singulett, im Falle der beiden *N*-Benzylgruppen ein Singulett plus die Signale für die Phenyl-

[97] D. Adhikesavalu, N. U. Kamath, K. Venkatesan; *Proc. Indian. Acad. Sci.* **1983**, *92*, 449-456

[98] J. Sandström, I. Wennerbeck; *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1971**, 1088-1090

protonen. Dies ist ein weiterer Beleg für das Gewicht der in **Abb. 28** dargestellten Grenzstrukturen.

Die chemischen Verschiebungen an C-1 der 2-Alkylidenimidazolidine **2, 4, 8, 12, 14** und **16** befinden sich einheitlich im Bereich von 153.1 - 159.4 ppm ($\Delta\delta = 6.3$ ppm). Bei den meisten Imidazolidindienen finden sich die Verschiebungen hauptsächlich im engen Bereich von 164.0 - 169.4 ppm im tieferen Feld, jedoch mit zwei Ausnahmen. Diese Ausnahmen findet man bei den Imidazolidindienen **E-18h'** (157.4 ppm) und **19d** (157.5 ppm). Damit einher geht eine ungewöhnliche thermodynamische Bevorzugung der *E*-Diastereomere, die man bei keinem anderen Derivat findet, das in 3- und 4-Position zwei Alkylgruppen trägt. Alle durch Michael-Addition entstandenen Imidazolidindiene weisen leicht ins Hochfeld verschobene Werte zwischen 163.7 und 164.3 ppm auf (**E/Z-20a, E/Z-20*a**), mit Ausnahme von **22** (166.1 ppm).

Für C-2 findet man Resonanzen gleichmäßig zwischen 69.3 und 80.8 ppm verteilt. Der Unterschied zwischen diesen Verschiebungen dürfte auch auf die Verdrillung der C=C-Bindung zurückzuführen sein, siehe dazu Kapitel **II.3.4 Diskussion der Struktur der Imidazolidindiene**. Ausnahmen bilden **E-18h'** (92.4 ppm), **E-19d** (92.0 ppm) sowie **E-21b** (91.9 ppm), **21a** (88.7 ppm) und **Z-21b** (85.3 ppm).

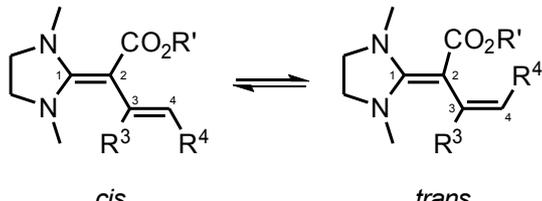
Die Kerne C-3 der Imidazolidindiene absorbieren, ebenfalls gleichmäßig verteilt, zwischen 125.8 und 155.7 ppm. Aus den Strukturelementen wie cis-/trans-ständige Substituenten, Alkoxy-carbonylgruppe an C-2 oder C-3 sowie Substituenten an C-3 lässt sich keine Tendenz bezüglich einer Hoch- oder Tieffeldverschiebung ableiten.

Die Kerne C-4 zeigen die größte Spreizung mit Werten zwischen 96.7 und 144.4 ppm. Die chemische Verschiebung ist im wesentlichen bestimmt durch die Planarität und damit der Konjugationsmöglichkeit im Dien und durch die gewöhnlichen α - und β -Effekte der Substituenten. So findet man die höchsten Werte bei 3- und 4-unsubstituierten (**17a, 17*a**) und bei 4-Estersubstituierten Derivaten (**E/Z-20a, E/Z-20*a**).

II.3.2 *E/Z*- Gleichgewichte der Imidazolidindiene

Um die Diskussion nicht unnötig zu erschweren, wird für die Konfiguration der Doppelbindung C-3, C-4 nicht die *E/Z*-Nomenklatur verwendet, da aufgrund der CIP-Regeln die Priorität der Substituenten an C-3 sich manchmal bei gleicher Stereochemie ändert. Deshalb soll hier *cis* und *trans* verwendet werden, in Abhängigkeit der Stellung von R³ und R⁴ (Tabelle 21). Alle an C-3 unsubstituierten Imidazolidindiene liegen wie zu erwarten bevorzugt in der *cis*-Konfiguration vor. Alle an C-3 und C-4 dialkyl-substituierten Derivate liegen bevorzugt in der *trans*-Konfiguration vor, die sterische Wechselwirkung zwischen diesen beiden Gruppen ist entscheidend, während der dritte Substituent mit einer starken Verdrillung um die C-2/C-3-Achse nur einen geringen Raumbedarf hat. Eine deutliche Ausnahme machen die beiden Benzylderivate **E-18h'** und **E-19d**. Ein Blick auf die ¹³C-NMR-Spalte zeigt, dass die beiden Verbindungen eine Sonderstellung einnehmen. Die ¹³C-Werte an Position 1, 2 und an der Estercarbonylgruppe belegen eine geringe Mesomeriestabilisierung in diesem Push-

Tabelle 21: Diastereomerengleichgewicht der Imidazolidindiene



	R ³	R ⁴	<i>cis</i> : <i>trans</i>
18a	H	Me	100 : 0
23a	H	<i>i</i> Pr	100 : 0
24a	H	Ph	88 : 12
18b'	Me	Me	15 : 85
19a	Me	Et	17 : 83
18c'	Et	Me	5 : 95
19b	Et	Et	6 : 94
23c'	Et	<i>i</i> Pr	16 : 84 ^{a)}
18d	Pr	Me	6 : 94
23d	Pr	<i>i</i> Pr	14 : 86 ^{a)}
18g'	<i>i</i> Bu	Me	3 : 97 ^{a)}
19c	<i>i</i> Bu	Et	5 : 95 ^{a)}
18h'	Bn	Me	100 : 0 ^{a)}
19d	Bn	Et	100 : 0
18e	Ph	Me	39 : 61
24b'	Et	Ph	100 : 0 ^{a)}
24c	Pr	Ph	100 : 0
24d	Ph	Ph	19 : 81 ^{b)}
18f	CO ₂ Me	Me	100 : 0
24e	CO ₂ Me	Ph	18 : 82 ^{a)}
23f	CO ₂ Me	<i>i</i> Pr	93 : 7

^{a)} Verhältnis nach 4 Wochen. Wahrscheinlich kein Gleichgewichtverhältnis

^{b)} Verhältnis nach 2 Wochen. Wahrscheinlich kein Gleichgewichtverhältnis

Pull-System. Dies geht offensichtlich einher mit einem größeren Raumbedarf. Bei den Imidazolidindienen, die Phenyl- oder Estersubstituiert sind, gibt es kein klares Bild. Je nachdem, ob diese Gruppe koplanar oder orthogonal zur C-3,C-4-Doppelbindung steht, hat sie offensichtlich einen geringen oder großen sterischen Effekt.

II.3.3 Präparative Darstellung ausgewählter Imidazolidindiene

Von den vielen Imidazolidindienen bieten sich nur diejenigen für einen präparativen Ansatz an, die bei der Umsetzung frei von entstehenden Nebenprodukten und Umlagerungen sind. Folgende Imidazolidindiene wurden präparativ angesetzt:

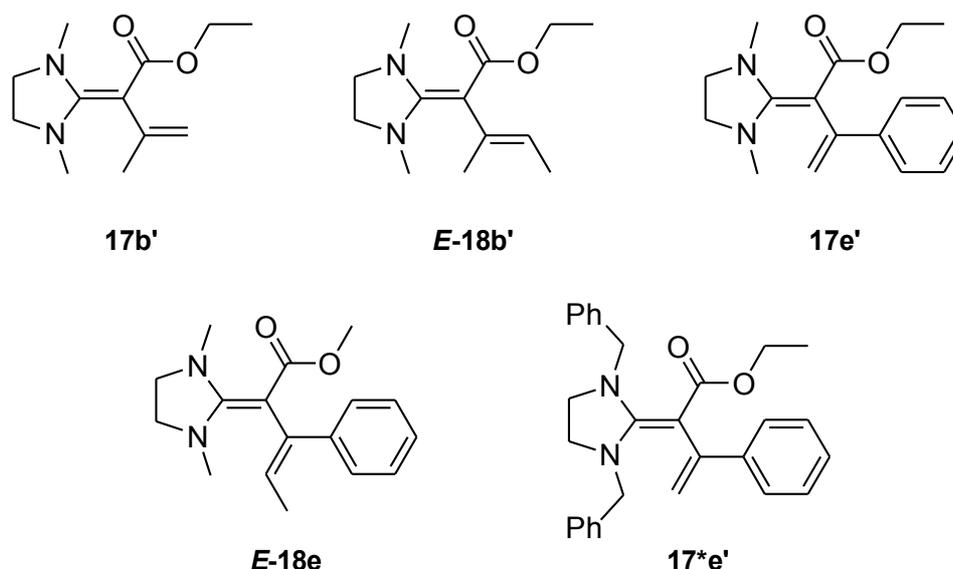


Abb. 30: Präparative Darstellung ausgewählter Imidazolidindiene

Je größer und starrer das Molekül, desto leichter kristallisiert es aus und Phenylgruppen erleichtern dies stärker als Alkylsubstituenten. Bei Verwendung der bisherigen Synthesestrategie kann die Phenylgruppe am 2-Alkylidenimidazolidin oder am Alkinoat eingeführt werden. Während dies bei den Alkinoaten **42a** und **42b** der Fall ist, konnte bei den anderen Alkinoaten keine Phenylgruppe eingeführt werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz einer Biphenylgruppe am Alkinoat. Diese sterisch erheblich größere Gruppe könnte aber im Imidazolidindien die Konjugation der Doppelbindungen durch Verdrillung stark erschweren. Einfacher und schneller war die Syn-

these der Benzylsubstituierten 2-Alkylidenimidazolidine (siehe **Abb. 18** in **Kapitel II.1.1**). Ein weiterer Vorteil war die gleichzeitige Einführung von zwei Phenylgruppen unabhängig von den Alkinoaten. Die Synthese von an den Stickstoffen mit Phenyl Substituierten 2-Alkylidenimidazolidinen gelang nicht und sind auch nicht literaturbekannt (siehe **Abb. 19** in **Kapitel II.1.1**)

Bei der Synthese von **E-18b'** ist zu beachten, dass das reine Isomer **E-18b'** nur durch die Umsetzung von EDI **4** mit Ethyl-2-butinoat (**39**) zugänglich ist (vgl. **Abb. 22** auf Seite 37). Bei der Umsetzung von DMI **2** mit Ethylpent-2-inoat (**40**) entstehen von vornherein beide Isomere.

Zunächst wurde das entsprechende 2-Alkylidenimidazolidin unter Stickstoff und Rühren vorgelegt und ein Äquivalent des entsprechenden Alkinoats langsam per Spritze über ein Septum zugetropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck blieb in jedem Fall ein hochviskoses Öl zurück. Zusätzliches Erwärmen unter Hochvakuum entfernte jegliche Reste des Lösungsmittels, dennoch blieb weiterhin ein hochviskoses Öl zurück. Selbst wochenlanges Kühlen im Kühlschrank mit zwischenzeitlichem Verreiben mit Ether sowie Zugabe von Glasimpfkristallen führte nicht zur Bildung eines Feststoffes. Erst beim lösemittelfreien Arbeiten konnten Feststoffe gewonnen werden. Dabei wurde wiederum das 2-Alkylidenimidazolidin unter Stickstoff und Rühren vorgelegt und das Alkinoat sehr langsam per Spritze unter Eiskühlung über ein Septum zugetropft. Die Kühlung war notwendig, da die Umsetzungen exotherm sind und die kleineren 2-Alkylidenimidazolidine DMI **2** und EDI **4** leicht verdampfen. Es entstanden wieder hochviskose Öle, die im Idealfall nach mehreren Wochen im Kühlschrank kristallisierten. Das war bei den Imidazolidindienen **17e'** und **E-18e** der Fall. Die Imidazolidindiene **17b'**, **E-18b'** und **17*e'** konnten nicht zum Auskristallisieren gebracht werden. Von den erstarrten Feststoffen konnte von **17e'** ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall gewonnen werden. Die Besonderheiten dieser Struktur werden im nachfolgenden Kapitel **II.3.4** ausführlicher diskutiert.

Nach dem Auskristallisieren wurde der Festkörper im Schlenkkolben zerkleinert und noch vorhandenes 2-Alkylidenimidazolidin unter Hochvakuum entfernt. Die Umkristallisierung gelang in allen Fällen nicht. Anschließend wurde der Feststoff zermört, sodass man ein feines Pulver erhielt. Die Imidazolidindiene sind zwar hydrolyseempfindlich, jedoch einige Minuten an der Luft stabil, sodass nicht unter Schutzgas gearbeitet werden muss. **17e'** erhielt man als rötlich braunes, **E-18e** als gelblich oranges Pulver.

II.3.4 Diskussion der Struktur der Imidazolidindiene

Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (**17e'**) ist die einzige Verbindung der Imidazolidindiene, von welcher eine Kristallstruktur gewonnen werden konnte (**Abb. 31**). Der Imidazolidinring ist in sich nur leicht verdreht, die beiden N-Atome sind leicht pyramidalisiert. Dabei zeigt die *N*-Methylgruppe von N-11 aus der

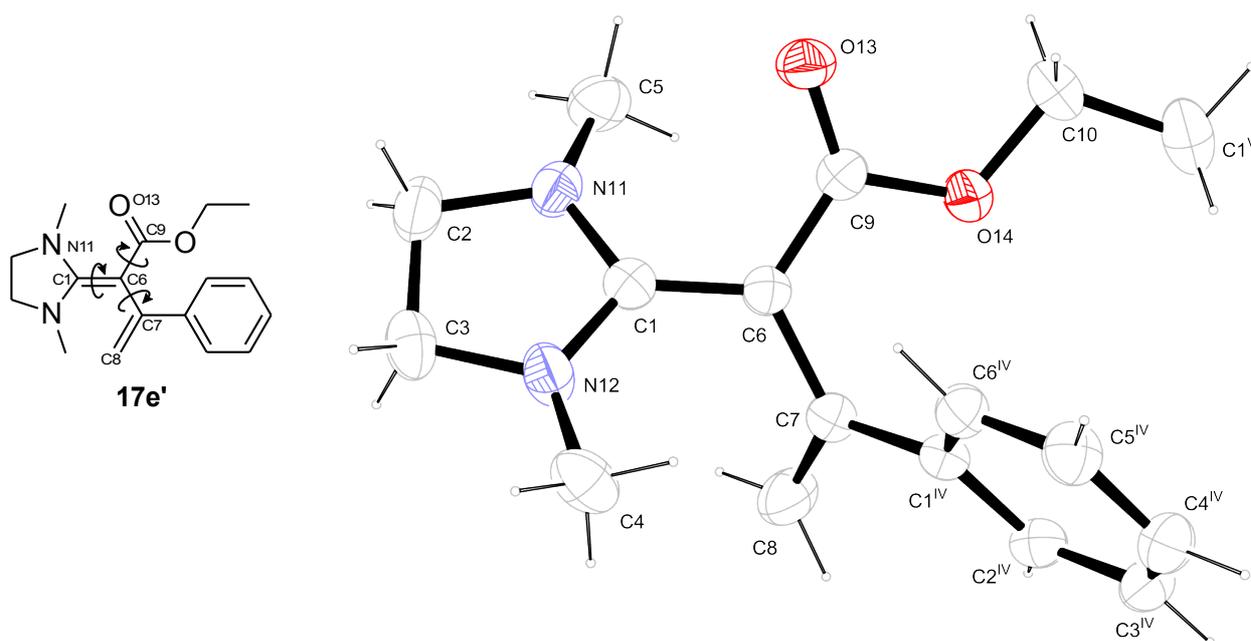


Abb. 31: Kristallstruktur von Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (**17e'**). Die Nummerierung der C-Atome entspricht der NMR-Nummerierung, die Heteroatome wurden durchgehend nummeriert. ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide

Ebene nach unten, die von N-12 nach oben. Die konjugierten Doppelbindungen sind cisoid ausgerichtet, erzwungen durch den sterisch anspruchsvollen Phenylring. Damit geht gleichzeitig eine Verdrillung einher, der Dihedralwinkel (C-1, C-6, C-7, C-8) beträgt 46.6° . Dagegen ist die Enoneinheit mit dem Dihedralwinkel C-1, C-6, C-9, O-13 = 13.6° fast planar. Die Torsion um die C-1, C-6-Doppelbindung (N-11, C-1, C-6, C-9) beträgt 32.9° . Selbst in der Styroleinheit ist der Benzolring gegen die Doppelbindung verdreht (Winkel: C-8, C-7, C-1^{IV}, C-2^{IV} = 29.2°).

Im Artikel von Adhikesavalu *et al.*^[97] werden von einigen Push-Pull-Ethylenen die Verdrillungen in ($^\circ$) um die Doppelbindung angegeben. Substituenten auf Donorseite sind entweder zwei Dimethylaminogruppen oder ein 1,3-Dimethylimidazolidinring, auf Akzeptorseite zwei EWG oder eine EWG und ein Phenylring. Die Verdrillung nimmt

Werte zwischen 20.2 ° und 72.9 ° ein. Bei den beiden Verbindungen mit einer EWG und dem Phenylring werden 22.9 ° und 34.8 ° festgestellt. **17e'** reiht sich mit 32.9 ° für die Verdrehung der C=C-Bindung zwischen C-1 und C-6 nahtlos ein.

Eine C=C-Bindung verlängert sich in dem Maße, wie Donor-substituenten ihre freien Elektronenpaare in das π -System einbringen können. Eine Verdrehung derselben führt ebenfalls zur Verlängerung der Bindung, da die π -Bindung geschwächt wird und sich einer C-C-Bindung annähert. Beträgt

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen

			Bindungslängen [Å]
1	Ethylen	C=C	1.330 ^[99a,b]
2	Ethylen	C=C (twist 90°, ber.)	1.49 ^[100]
3	<i>c</i> -Butadien	C=C	1.342 ^[106]
4	<i>t</i> -Butadien	C=C	1.338 ^[99a]
5	<i>c</i> -Butadien	C-C	1.463 ^[106]
6	<i>t</i> -Butadien	C-C	1.454 ^[99a]
7	Ethan	C-C	1.543 ^[101]
8		N-C _{sp2}	1.452 ^[102]
9		C _{sp2} -C _{sp2}	1.487 ^[103]

diese 90 °, ist die Verlängerung maximal und formal findet eine Ladungstrennung statt. Die Doppelbindung in Ethylen ist 1.330 Å^[99] lang (**Tabelle 22**, Eintrag 1). Wood^[100] berechnete für eine Torsion um 90 ° des Ethylens (DC SCF Methode) eine Bindungslänge von 1.49 Å (Eintrag 2), insgesamt eine Verlängerung um 0.19 Å.

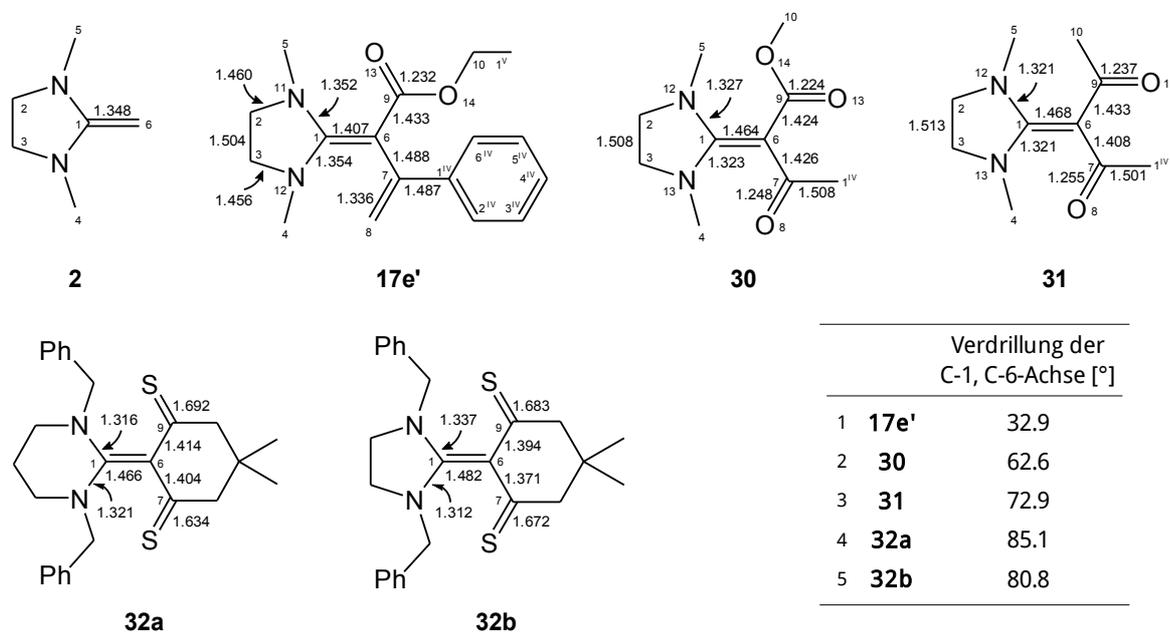


Abb. 32: Ausgewählte Bindungslängen in Å von **2**^[5], **17e'**, **30**^[97], **31**^[97], **32a**^[104] und **32b**^[105] sowie Verdrillung der C-1, C-6-Achse in [°]

^[99] a) N. C. Craig, P. Groner, D. C. McKean; *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7461-7469, b) M. D. Harmony; In *Vibrational Spectra and Structure*; J. M. Durig, Ed; Elsevier: Amsterdam, 2000; Vol. 24, Chapter 1

^[100] M. H. Wood; *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *24*, 239-242

^[101] M. J. S. Dewar, E. Haselbach; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 590-598

Adhikesavalu *et al.*^[97] berichteten für die kürzeste C=C-Bindung eine Länge von 1.369 Å, welche in einem offenkettigen Keten-*S,S*-Acetal gefunden werden konnte, für die längste Bindung 1.468 Å bei einer Verdrillung der C-1, C-6-Achse von 72.9 ° (**31**, **Abb. 32**). Für die offenkettige Donorspezies wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Verdrillung und der Länge der π -Bindung festgestellt, für die cyclische Donorspezies ein fast linearer Zusammenhang (\triangle Zusammenhang 1). Je größer die Verdrillung, desto länger die Doppelbindung. Bis zu einer Verdrehung von 55 ° sind die Doppelbindungen der cyclischen Spezies länger. Ebenso konnte ein linearer Zusammenhang zwischen den Bindungslängen im Enamin-System gefunden werden (\triangle Zusammenhang 2). Je Länger die N-C-, desto kürzer die C=C-Doppelbindung und vice versa. In **17e'** ist die N-11/N-12, C-1-Bindung im Schnitt 1.353 Å und die C-1, C-6-Bindung 1.407 Å lang, was sich nahtlos in den linearen Zusammenhang 2 einfügt. Dagegen ist die C-1, C-6-Bindung für die Torsion von 32.9 ° verhältnismäßig kurz und lässt sich nicht in Zusammenhang 1 eingliedern. Wie stark verkürzt die N-11/ N-12, C-1-Bindung in einem Push-Pull-Ethylen ist, erkennt man, wenn man sie einer Vergleichs-N-C_{sp2}-Bindung gegenüberstellt^[102] (**Tabelle 22**, Eintrag 8). 1.353 Å in **17e'** gegenüber 1.452 Å – ca. 0.1 Å. Ebenfalls stark verkürzt gegenüber einem Vergleichs-Push-Pull-Ethylen ist die Länge der Bindung C-6, C-9 - 1.433 Å in **17e'** gegenüber 1.487 Å^[103] (Eintrag 9). Die bisher größte Verdrillung kann in der Verbindung **32a**^[104] (**Abb. 32**) gefunden werden. Die Verdrillung der Doppelbindung beträgt 85.1 ° bei einer Länge von 1.466 Å, was für diese starke Verdrillung relativ kurz ist. In der vergleichbaren Verbindung **32b**^[105], mit einem Imidazolidinring anstatt eines Hexahydropyrimidinringes, ist die Verdrillung mit 80.0 ° geringer als in **32a**, aber deutlich größer als in **31**. Einhergehend mit der großen Verdrillung ist die Länge der C-1, C-6-Bindung, welche mit 1.482 Å sehr nahe an die berechnete Ethylenbindung bei 90 ° mit 1.49 Å heranreicht. Eine mögliche Erklärung für die in **32a** gefundene relativ kurze Bindung wurde von Sandström^[104] nicht diskutiert, ist aber zweifellos auf die Sterik des Hexahydropyrimidinringes zurückzuführen.

^[102] H.L. Ammon, P. H. Mazzocchi, M. C. Regan, E. Colicelli; *Acta Cryst.* **1979**, B35, 1722-1724

^[103] U. Shmueli, H. Shanan-Atidi, H. Horwitz, Y. Shvo; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 657-662

^[104] A. ZQ Khan, FL. Liao, J. Sandström, SL. Wang; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1569-1573

^[105] J. Sandström, K. Stenvall, N. Sen, K. Venkatesan; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1939-1942

Ein Vergleich der konjugierten Doppelbindungen von **17e'** mit *s-cis*-Butadien zeigt, dass die Bindungsverhältnisse sehr unterschiedlich sind. Ist die π -Bindung zwischen C-1 und C-6 durch die Donor- und Akzeptorsubstituenten gegenüber der des *s-cis*-Butadiens, welche 1.342 Å^[106] lang ist (Eintrag 3, **Tabelle 22**), stark verlängert, so ist die zweite zwischen C-7 und C-8 mit einer Länge von 1.336 Å ungefähr so lang wie die in *s-trans*-Butadien (1.338 Å, Eintrag 4, **Tabelle 22**). Die C_{sp²}-C_{sp²}-Bindung zwischen C-6 und C-7 ist mit 1.488 Å um 0.025 Å deutlich länger als die in *s-cis*-Butadien (Eintrag 5, **Tabelle 22**). Die Bindungslängen und die Struktur lassen insgesamt den Schluss zu, dass gleichzeitig ein Push-Pull-Ethylen sowie aufgrund der relativ geringen Verdrillung ein Dien vorliegt, wobei die Gewichtung stärker auf dem Push-Pull-Ethylen und weniger auf dem Dien liegt.

^[106] G. J. Reiß, S. Kosnietzny; *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2002**, 862-864

II.4 Umsetzungen der Imidazolidindiene mit elektronenarmen Dienophilen

Die Reaktionsmöglichkeiten der 2-Alkyldenimidazolidindiene sind vielfältig. Bedingt durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome im Imidazolidinring kann das Dien als Nukleophil auftreten. Dies ist jeweils an zwei Stellen der Doppelbindung möglich. Wie in **Abb. 33** dargestellt, könnte das Dien mit α,β -ungesättigten Estern eine Säure-Base-, verschiedene Diels-Alder-Reaktionen sowie eine Michael-Addition eingehen. Besitzt der Ester ein acides γ -Proton (Dienophil **1**) ist an jeder Doppelbindung des Imidazolidindiens eine Säure-Base-Reaktion möglich (Reaktionsweg **A**). Zusätzlich ist eine Michael-Addition denkbar (Reaktionsweg **B**). Da die Imidazolidindiene auch als Push-Pull-Ethylene angesehen werden können (siehe Diskussion in Kapitel **II.3.4**), können sich diese möglicherweise als elektronenreiche Dienophile mit den α,β -ungesättigten Estern im Sinne einer inversen Diels-Alder-Reaktion zu einem Dispirodihydroopyran umsetzen (Reaktionsweg **C**). Das ist mit den Dienophilen **1** und **2** möglich, wobei **2** mit einer EWG als R^{III} aufgrund des erniedrigten LUMO's diese Reaktion am ehesten eingehen würde. Wäre diese Reaktion reversibel und zweistufig, wie es bei z.B. der Reaktion von CPI **47** mit Crotonsäure- **48a** und Zimtsäuremethylester **52a** in der Diplomarbeit von Peruf^[58] festgestellt werden konnte, würde in einer Gleichgewichtsreaktion zusätzlich das 2:1-Cycloaddukt entstehen. Die Imidazolidindiene besitzen zwei für die Diels-Alder-Reaktion mögliche Dien-Einheiten. Die zweite besteht aus der Doppelbindung am Imidazolidinring und der Carbonylgruppe des Esters. Dementsprechend könnte das Dienophil mit beiden Einheiten eine Diels-Alder-Reaktion eingehen, wie es im Reaktionsweg **D** dargestellt ist. Die bisher beschriebenen Reaktionen könnten gleichzeitig in Konkurrenz zueinander stattfinden, und wenn sie reversibel sind (Diels-Alder-Reaktion), ein Gleichgewicht bilden. Der Einsatz von Azodienophilen **3**, Iminen und Carbamaten **4** führt möglicherweise zu Diels-Alder-Addukten analog zu den α,β -ungesättigten Estern (Reaktionsweg **D**). Bei Reaktanden mit der Carbonylfunktion als Dienophil (siehe Dienophil **5**) könnten durch Diels-Alder-Reaktionen Dispiroverbindungen, wie sie Reaktionsweg **E** zeigt, gebildet werden.

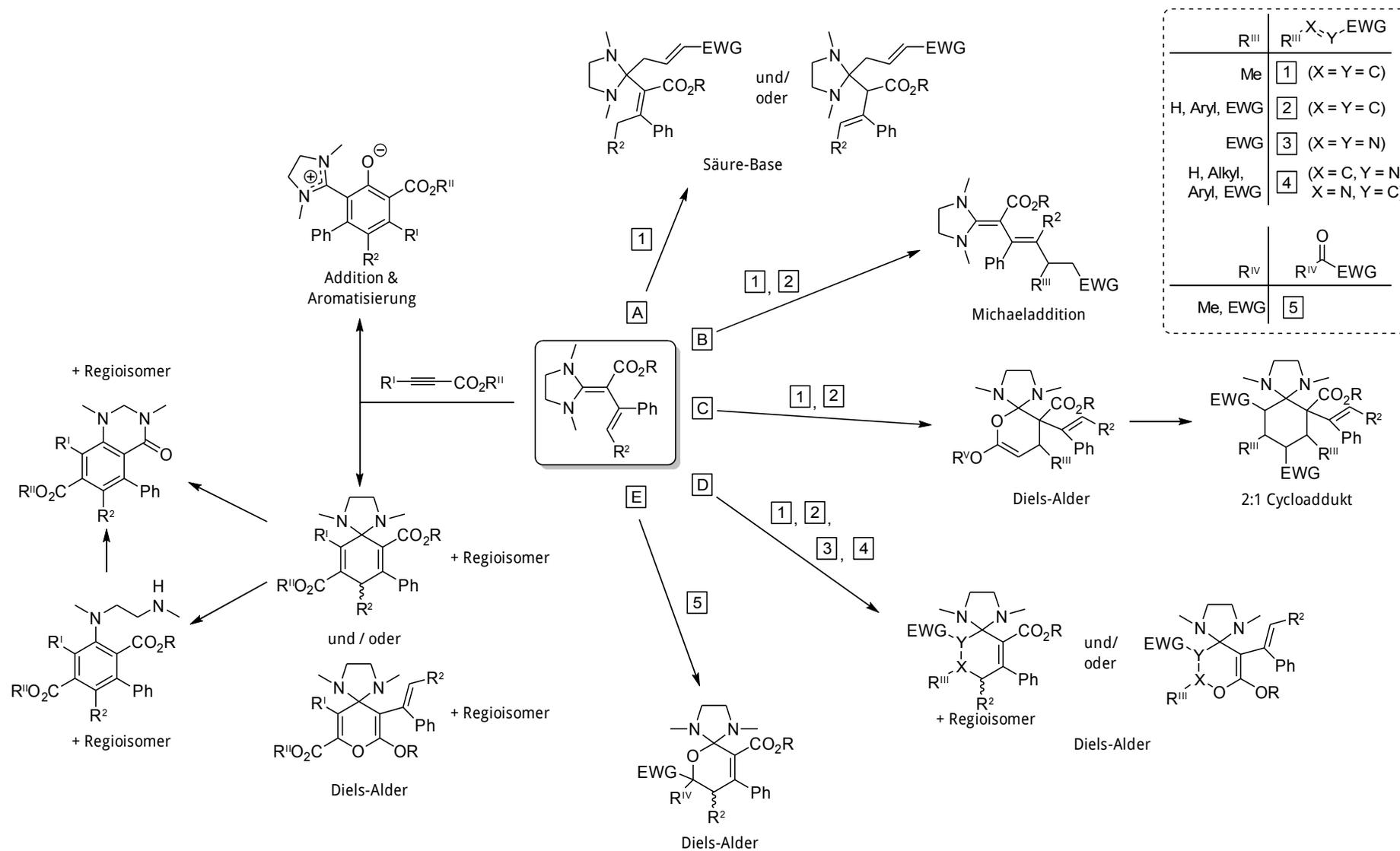


Abb. 33: Reaktionsmöglichkeiten der Imidazolidindiene mit elektronenarmen Dienophilen

Mögliche Reaktionen mit Alkinoaten wären eine Addition des Alkinoats mit einer anschließenden Aromatisierung, sowie Diels-Alder-Reaktionen mit beiden Dien-Einheiten. Bei einer Diels-Alder-Reaktion mit der Dien-Einheit mit der Carbonylfunktion könnte Dispiro- γ -pyran entstehen, mit der anderen Einheit ein Diels-Alder-Addukt, welches aufgrund seiner Instabilität weiter aromatisieren würde. Der nun geöffnete Imidazolidinring reagiert möglicherweise in einer Anellierung weiter zum Dihydroquinazolinon.

II.4.1 Umsetzungen des DMI-Diens 17e' mit C=C-Dienophilen

In **Abb. 34** sind alle C=C-Reaktanden aufgelistet, die mit den Imidazolidindienen umgesetzt wurden. Neben den Dienophilen **48a-61** wurden mit Benzoylchlorid (**62**) und Allylbromid (**63**) getestet, ob die Imidazolidindiene auch Additions-Eliminierungs- und S_N -Reaktionen eingehen können. Dazu wurde das Imidazolidindien zunächst in wenig $CDCl_3$ im ausgeheizten NMR-Rohr vorgelegt und anschließend eine äquimolare Menge des gewünschten Reaktanden zum Reaktionsgemisch gegeben. Später wurde wegen der einfacheren Handhabbarkeit der Ansatz zunächst in einem kleinen ausgeheizten Schlenkkolben durchgeführt und nach kurzem Rühren in ein NMR-Rohr überführt. Das NMR-Rohr schmolz man ab und verfolgte den Reaktionsfortschritt durch mehrere Aufnahmen von 1H -NMR-Spektren. Wenn bei RT keine Umsetzung zu erkennen war, wurde der Reaktionsansatz erhitzt. Bei vielversprechenden Umsetzungen wurden die Synthesen im größeren Maßstab wiederholt.

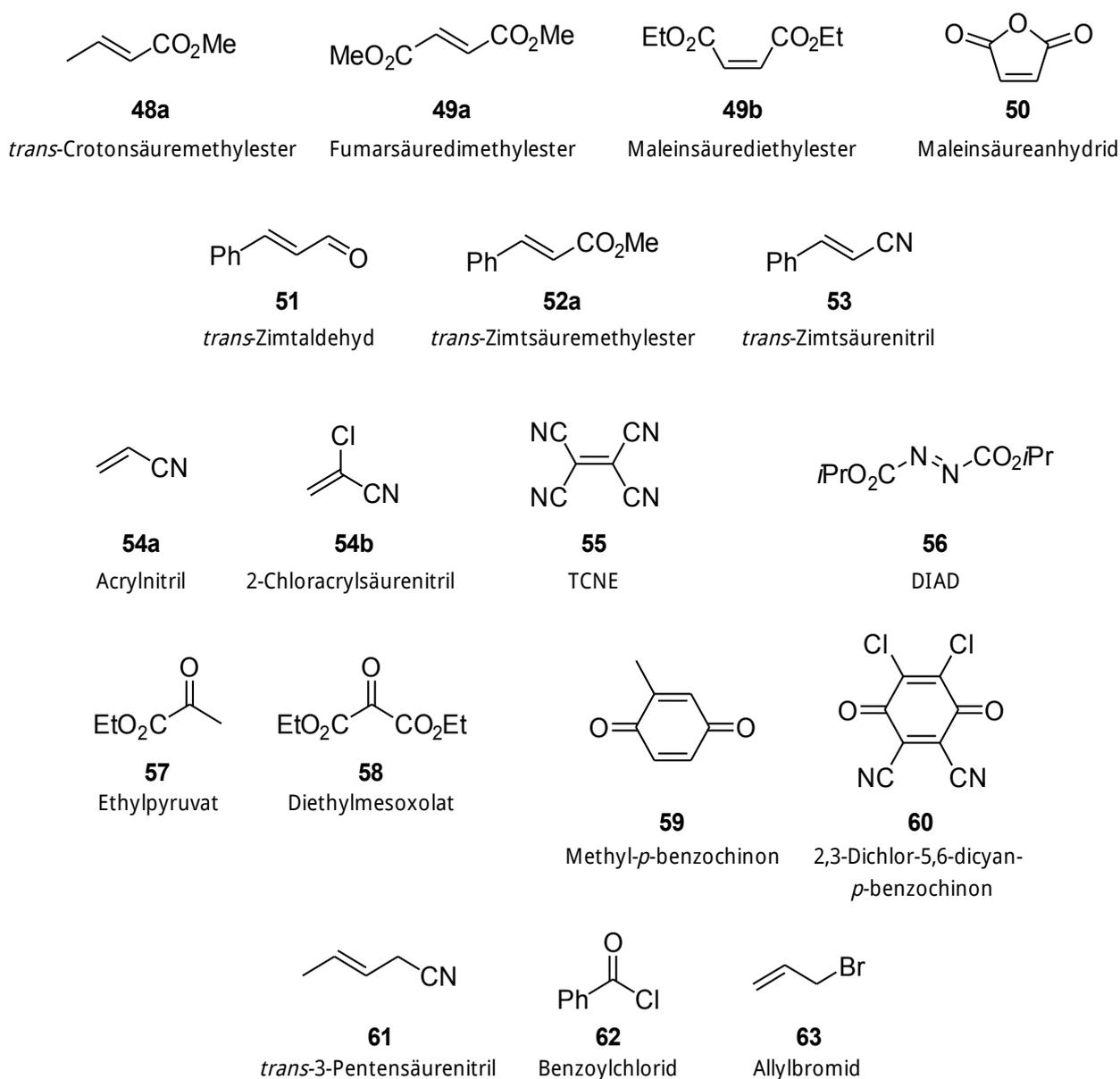


Abb. 34: Auflistung der eingesetzten Dienophile und sonstige Reaktanden

In **Tabelle 23** sind die Reaktionsbedingungen aufgeführt. Die meisten Reaktionen wurden in CDCl_3 durchgeführt, vereinzelt in C_6D_6 und CCl_4 . In allen Ansätzen, sowohl bei denen, die bei RT durchgeführt wurden, als auch die, die erhitzt wurden, konnten keine Produkte identifiziert werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren waren Gemische aus nicht identifizierten Molekülen sowie die Edukte zu erkennen.

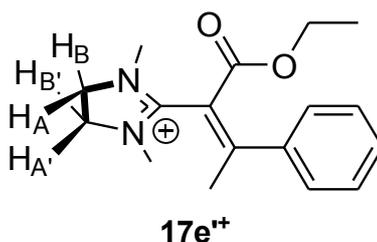
Tabelle 23: Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung vom DMI-Dien **17e'**

Reaktanden	Lösungsmittel	Temp. (°C)/Dauer	Produkte
1 <i>trans</i> -Crotonsäuremethylester 48a	CDCl ₃	80°C/ 5h; 120°C/ 8d	Gemisch ^{b)}
2 Maleinsäureanhydrid 50	C ₆ D ₆	RT/ 2.5d	Gemisch ^{a)}
3 <i>trans</i> -Zimtaldehyd 51	CDCl ₃	80°C/ 1d	Gemisch ^{b)}
4 <i>trans</i> -Zimtsäuremethylester 52a	CDCl ₃	80°C/ 18d	Gemisch ^{b)}
5 <i>Trans</i> -Zimtsäurenitril 53	CDCl ₃	80°C/ 5h; 120°C/ 8d	Gemisch ^{b)}
6 Acrylnitril 54a	CDCl ₃	120°C/ 4d	Gemisch ^{a)}
7 2-Chloracrylsäurenitril 54b	CDCl ₃	RT	Gemisch ^{b)}
8 TCNE 55	CDCl ₃	RT	Gemisch ^{a)}
9 Ethylpyruvat 57	CDCl ₃	RT/ 3d	Gemisch ^{a)}
10 Methyl- <i>p</i> -benzoquinon 59	CDCl ₃	RT	Gemisch ^{b)}
11 2,3-Dichlor-5,6-dicyan- <i>p</i> -benzoquinon 60	CDCl ₃	RT	Gemisch ^{b)}
12 <i>trans</i> -3-Pentensäurenitril 61	CDCl ₃	80°C/ 2d	Gemisch ^{b)}
13 Benzoylchlorid 62	CDCl ₃	80°C/ 2d	Gemisch ^{b)}
14 Allylbromid 63	CDCl ₃	80°C/ 1d	Gemisch ^{b)}

^{a)} viele nicht isolierbare Produkte

^{b)} **17e''** und weitere nicht isolierbare Produkte

Einzig in den Gemischen, die in der Tabelle mit ^{b)} gekennzeichnet wurden, konnte festgestellt werden, dass das DMI-Dien **17e'** nach einer gewissen Zeit protoniert wurde (**Abb. 35**).

**Abb. 35:** Protonierte Form **17e''** des DMI-Diens **17e'**

Um das protonierte DMI-Dien **17e''** charakterisieren zu können, wurde das DMI-Dien **17e'** mit TFA umgesetzt (**Abb. 36**). Mittels NMR-Spektroskopie konnte zudem auf ein *E/Z*-Verhältnis von 64 : 36 geschlossen werden:

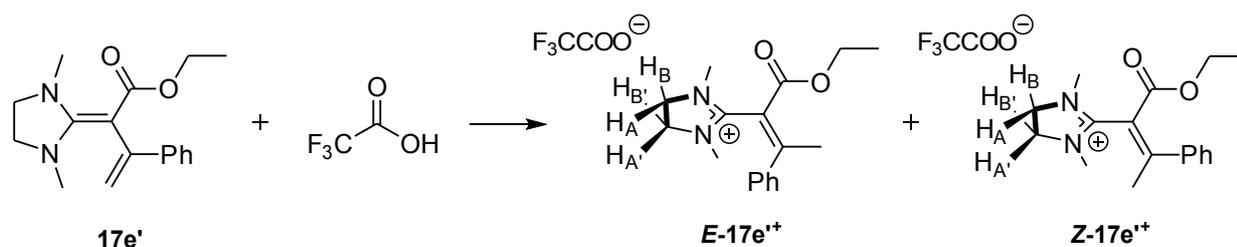


Abb. 36: Umsetzung von DMI-Dien **17e'** mit TFA

Da viele Ansätze, wie aus **Tabelle 23** ersichtlich wird, erhitzt werden mussten, damit es zu einer Reaktion kam, wurde bei den folgenden Versuchen auf die Lewis-Säure AlCl_3 zurückgegriffen, um das Dienophil zu aktivieren.

II.4.1.1 Umsetzungen mit der Lewis-Säure AlCl_3

Zuerst berichteten Yates und Eaton^[107] von einer Beschleunigung der Diels-Alder-Reaktion durch Zugabe der Lewis-Säure AlCl_3 . Bei der normalen Diels-Alder-Reaktion reduziert die Komplexbildung der Lewis-Säure mit den polaren Gruppen des Dienophils die Energielücke zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils, was in einer Reduzierung der Aktivierungsenergie und damit der Beschleunigung der Reaktion resultiert oder einer Durchführbarkeit unter mildereren Bedingungen. Weitere bekannte Lewis-Säure-Katalysatoren sind BF_3 , SnCl_4 und TiCl_4 ^[108]. Daneben führen die Katalysatoren zu einem erhöhten Verhältnis der *endo*- gegenüber den *exo*-Addukten. Auch können Lewis-Säuren gezielt die Regiochemie ändern^[109]. Ein Überblick über chirale Lewis-Säure-Metallkomplexe in der inversen Diels-Alder-Reaktion liefert das Review^[24] von Jiang und Wang. Zur Aktivierung der Dienophile wurde die Lewis-Säure AlCl_3 verwendet. Die Reaktionsdurchführung war analog zu der in **Kapitel II.4.1**. AlCl_3 wurde mit dem DMI-Dien **17e'** und den jeweiligen Dienophilen äquimolar eingesetzt. Dazu wurde zunächst das Dienophil mit AlCl_3 für ca. 10 min gerührt und dann zu **17e'** hinzugegeben.

^[107] P. Yates, P. Eaton; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4436f

^[108] a) G. I. Fray, R. Robinson; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 249; b) C. F. H. Allen, R. W. Ryan Jr., J. A. van Allan; *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 778f; c) T. Inukai, M. Kasai; *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3567-3569

^[109] a) W. Kreiser, W. Haumesser, A. F. Thomas; *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 164-167; b) T. A. Engler, R. Iyengar; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1929-1934

Tabelle 24: Verwendete Dienophile bei der Umsetzung von **17e'** mit AlCl₃

Dienophil	Lösungsmittel	Temp. (°C)/Dauer
<i>trans</i> -Zimtsäurenitril 53	CD ₂ Cl ₂	RT
Methyl- <i>p</i> -benzoquinon 59	C ₆ D ₆	RT
<i>trans</i> -Zimtsäuremethylester 52a	CDCl ₃	80°C/ 6h
<i>trans</i> -Zimtsäuremethylester 52a	CD ₂ Cl ₂	RT

Wie aus **Tabelle 24** hervorgeht, wurde zwar die Reaktionstemperatur meist herabgesetzt und die Reaktionen fanden schon bei RT statt, jedoch wurde auch bei diesen Ansätzen kein Produkt identifiziert. Stattdessen erfolgte auch hier jeweils die Protonierung des DMI-Diens **17e'** in unterschiedlichen Lösungsmitteln, wohl begünstigt durch die Lewis-Säure.

Um die Protonierung des DMI-Dien **17e'** zu verhindern, wurden weitere Umsetzungen mit zusätzlichen Reaktanden in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Zum einen wurde die nicht nukleophile Hünigbase eingesetzt, um vorhandene Protonen aufzufangen, zum anderen das DMI-Salz **1** (**Tabelle 25**). Das DMI-Salz dient seinerseits als mögliche Protonenquelle, die nach Deprotonierung zum DMI **2** als sehr starke Neutralbase die Protonierung des DMI-Diens zu **17e'** wieder rückgängig machen kann.

Tabelle 25: Weitere Umsetzungen von **17e'** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Dienophil	Lösungsmittel	Reaktand	Temp. (°C)/Dauer
Methyl- <i>p</i> -benzoquinon 59	C ₆ D ₆	-	RT
<i>trans</i> -Zimtsäuremethylester 52a	-	Hünigbase	80°C/ 15d
<i>trans</i> -Zimtsäuremethylester 52a	CDCl ₃	DMI-Salz 1	80°C/ 8d
<i>trans</i> -Zimtsäuremethylester 52a	C ₆ D ₆	-	μ-Welle
<i>trans</i> -Zimtsäuremethylester 52a	CDCl ₃	-	μ-Welle

Auch bei diesen Reaktionen wurden in den ¹H-NMR-Spektren nur die jeweiligen Edukte und die protonierte Form **17e'** des DMI-Diens vorgefunden.

II.4.2 Umsetzungen mit EDI-Dien 18e

Tabelle 26: Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung vom EDI-Dien 18e

Reaktanden	Lösungsmittel	Temp. (°C)/Dauer	Produkte
1 Fumarsäuredimethylester 49a	CDCl ₃	100°C/ 13h	Gemisch ^{a)}
2 Maleinsäurediethylester 49b	CDCl ₃	100°C/ 6.5h, 80°C/ 6d	Gemisch ^{a)}
3 Maleinsäureanhydrid 50	CDCl ₃	80°C/ 5d, 120°C/ 5d	Gemisch ^{a)}
4 Acrylnitril 54a	C ₆ D ₆	RT	Gemisch ^{a)}
5 DIAD 56	CDCl ₃	80°C/ 5d, 120°C/ 5d	Gemisch ^{a)}
6 Ethylpyruvat 57	C ₆ D ₆	80°C/ 6d	Gemisch ^{a)}
7 Diethylmesoxolat 58	CDCl ₃	80°C/ 5d, 120°C/ 5d	Gemisch ^{a)}
8 DMAD 43	CDCl ₃	80°C/ 6d	Gemisch ^{a)}

^{a)} viele nicht isolierbare Produkte

Mit dem EDI-Dien **E-18e** wurden insgesamt zehn verschiedene Dienophile umgesetzt, siehe **Tabelle 26**. Im jeweiligen Lösungsmittel wurde **E-18e** vorgelegt, das Dienophil in äquimolarer Menge zugegeben und zuletzt das NMR-Rohr abgeschmolzen. Bei Bedarf wurde das NMR-Rohr erhitzt. Bei diesen Umsetzungen konnte in keinem Fall ein Produkt identifiziert werden. Auch wenn noch zum Teil Edukte vorhanden sind, sind in allen Fällen nicht trennbare Gemische entstanden. Zusätzlich fiel eine Umwandlung des *E*-Isomers **E-18e** in das *Z*-Isomer **Z-18e** auf. Bei der präparative Synthese des EDI-Diens ohne Lösungsmittel entsteht nur das *E*-Isomer **E-18e**, gemäß der Torquoselektivität bei der elektrocyclischen Ringöffnung. Im Lösungsmittel CDCl₃ bildet sich **Z-18e**. Diese Umwandlung kann durch einen Säure-Base-Mechanismus erklärt werden (**Abb. 37**).

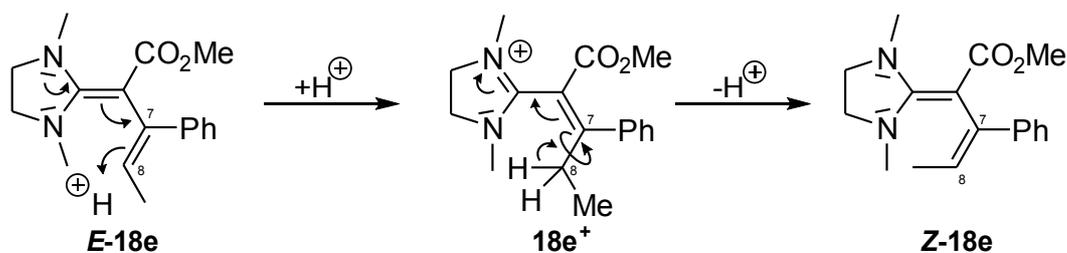


Abb. 37: Mögliche Umwandlung des *E*-Isomers **E-18e** in das *Z*-Isomer **Z-18e**

In der protonierten Form **18e⁺** ist die Bindung C-7/C-8 frei drehbar und die sterisch anspruchsvollere Methylgruppe kann die thermodynamisch günstigere Konfiguration, in diesem Fall *Z*, einnehmen. Um das zu überprüfen, wurde von einer Probe von **E-18e** in CDCl₃ in einem abgedunkeltem NMR-Rohr, um den Einfluss des Lichtes auszuschließen, zu drei verschiedenen Zeiten ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen (**Tabelle 27**). Zum Zeitpunkt 0 Stunden konnte der Ansatz schon wenige Minuten bei RT reagieren, sodass schon **E-18e** in **Z-18e** umgewandelt wurde. Spätestens nach 87 Stunden ist in CDCl₃ kein **E-18e** mehr vorhanden. Wie zusätzlich festgestellt werden konnte, geschieht diese Umwandlung auch im lösungsmittelfreien Zustand, auch wenn das Reagenz im Kühlschrank bei ca. 5 °C aufbewahrt wird, wengleich auch stark verlangsamt.

Tabelle 27: Umwandlung des *E*-Isomers **18e** in das *Z*-Isomer **18e** in CDCl₃

Zeit (h)	8-H <i>Z</i> -Isomer	8-H <i>E</i> -Isomer
0	60	40
19	87	13
87	100	0

II.4.3 Umsetzungen mit DMI-Dien **17b'**

Tabelle 28: Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung Vom DMI-Dien **17b'**

Reaktanden	Lösungsmittel	Temp. (°C)/Dauer	Produkte
1 <i>trans</i> -Crotonsäuremethylester 48a	CDCl ₃	80°C/ 18d	Gemisch ^{a)}
2 <i>trans</i> -Zimtsäuremethylester 52a	CDCl ₃	80°C/ 18d	D-Austausch
3 Methyl- <i>p</i> -benzoquinon 59	CDCl ₃	RT/ 1d	Gemisch ^{b)}

^{a)} Gemisch aus Edukten, nicht identifizierbaren Produkten und D-Austausch mit DMI-Dien **17b'**

^{b)} viele nicht isolierbare Produkte

Die Umsetzungen des DMI-Dien **17b'** mit den Dienophilen **48a**, **52a** und **59** erfolgte analog zu den Umsetzungen des DMI-Diens **17e'**. Die Reaktion fand unter Schutzgas (N₂) in einem Schlenkkolben statt. Dabei wurde **17b'** zunächst in CDCl₃ gelöst und eine äquimolare Menge des gewünschten Dienophils zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach kurzem Rühren wurde der Ansatz in ein NMR-Rohr überführt und abgeschmolzen. Um den Reaktionsverlauf beobachten zu können, wurden mehrere ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Bei Bedarf wurde der Ansatz erhitzt.

Auch bei diesen Reaktionsansätzen konnte kein Produkt identifiziert werden. Wie schon bei der Umsetzung mit DMI-Dien **17e'** wurden lediglich Gemische aus Edukten und nicht identifizierbaren Produkten vorgefunden. Beim Vergleichen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde zusätzlich festgestellt, dass keine Protonierung von **17b'** stattgefunden hat, stattdessen konnte ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch an den Methyl- und methylen Gruppen von **17b'** nachgewiesen werden (**Abb. 38**). Zum eindeutigen Nachweis wurde **17b'** in CDCl_3 in einem NMR-Rohr abgeschmolzen und das Verschwinden der Methyl- und Methylengruppen verfolgt. Außerdem wurde festgestellt, dass das DMI-Dien **17b'** in CDCl_3 nicht stabil ist. Dieser Zerfall wird auf die leichte Acidität des Lösungsmittels zurückgeführt. Die Beobachtungen des Wasserstoff-Deuterium-Austauschs sowie des Zerfalls wurden nur in CDCl_3 festgestellt, nicht aber in C_6D_6 . Das EDI-Dien **18e** scheint eine schwächere Base als das DMI-Dien **17b'** zu sein, da mit dem schwach aciden CDCl_3 kein Wasserstoff-Deuteriumaustausch stattfindet, sondern nur eine Konfigurationsänderung.

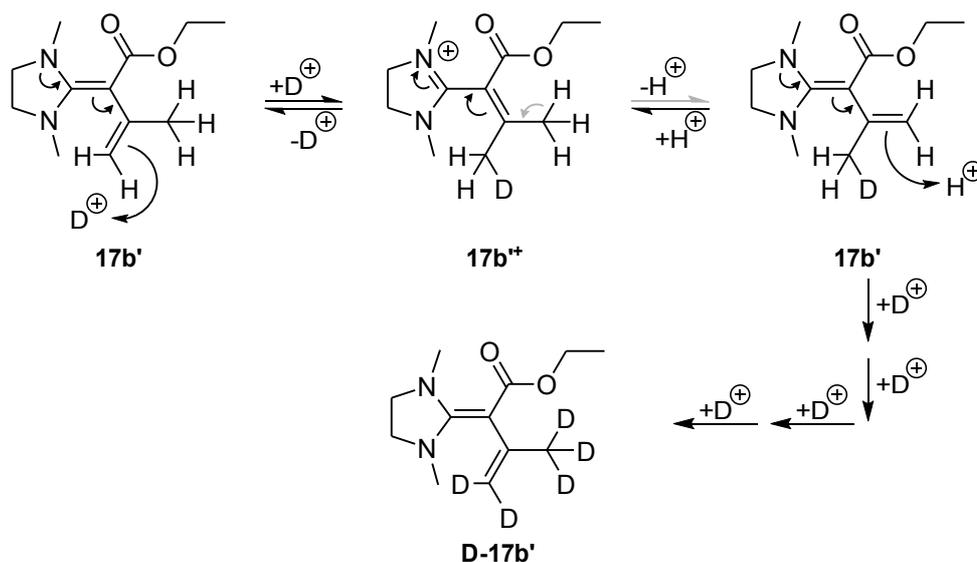
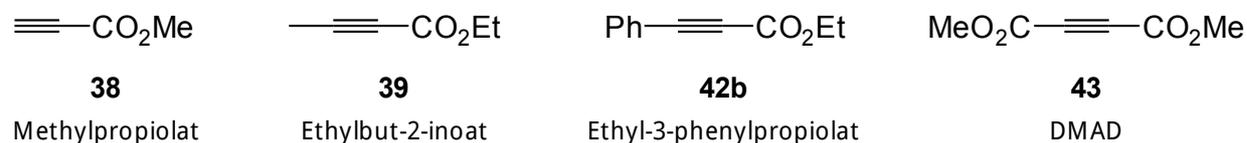


Abb. 38: Mechanismus des H^+/D^+ -Austausches am DMI-Dien **17b'**

II.4.4 Umsetzungen des DMI-Diens 17e' mit Alkinoaten

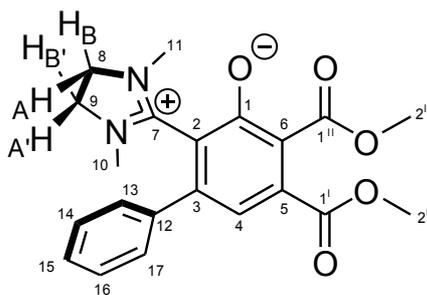
Tabelle 29: Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung des DMI-Diens 17e' mit den Alkinoaten 38, 39, 42b und 43a



Reaktanden	Lösungsmittel	Temp. (°C)/Dauer	Produkte
1 Methylpropiolat 38	CCl_4	RT/ 2d	65^{b)}
2 Ethylbut-2-inoat 39	CDCl_3	130°C/ 1d	Gemisch ^{a)}
3 Ethyl-3-phenylpropiolat 42b	CDCl_3	130°C/ 1d	Gemisch ^{a)}
4 DMAD 43	C_6D_6	RT	64^{b)}

^{a)} viele nicht isolierbare Produkte^{b)} mit 2 Nebenprodukten

Bei den Reaktionen des DMI-Diens 17e' mit den Alkinoaten 39 und 42b konnte bei Raumtemperatur keine Umsetzung festgestellt werden (Tabelle 29, Einträge 2 und 3). Durch Erhitzen auf 130 °C entstanden nach einem Tag Gemische, aus welchen keine Produkte isolierbar waren. Nur bei der Umsetzung mit den Alkinoaten Methylpropiolat (38, Eintrag 1) und DMAD 43a (Eintrag 4) konnte je ein Produkt isoliert werden. Bei der Synthese mit DMAD 43a entstand das Biphenylolat 64 (Abb. 39). Schon beim Zugeben vom DMI-Dien 17e' in Benzol zum vorgelegten DMAD 43a unter Eiskühlung fiel 64 aus, welches abfiltriert und aus THF umkristallisiert wurde. Mittels Dünnschichtchromatographie konnten neben dem Hauptprodukt 64, das wegen des ausgedehnten π -Systems eine starke Fluoreszenz im UV-Licht (254 nm) aufweist, zwei nicht identifizierte, nicht fluoreszierende Nebenprodukte gefunden werden. Ein unpolares Lösungsmittel war bei dieser Reaktion die richtige Wahl, weil das relativ polare Produkt aufgrund des Betaincharakters darin weniger gut löslich ist als die Edukte und somit ausfiel. Dennoch war ein Teil in Benzol löslich und folglich die Ausbeute herabgesetzt. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) erkannte man die chemische Äquivalenz der *N*-Methylgruppen der Kerne 10 und 11 sowohl im ^1H -NMR- (2.81 ppm) als auch ^{13}C -NMR-Experiment (34.2 ppm). Für die *N*-Methylengruppen der Kerne 8 und 9 fand man im ^{13}C -NMR-



64

Abb. 39: 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)biphenyl-3-olat (**64**)

Spektrum bei 49.3 ppm ebenfalls nur eine Resonanz, die Protonen waren jedoch verschieden. Es erschien jeweils ein Multipllett für 8-H_A/9-H_{A'} im höheren Feld im Bereich 3.54-3.59 ppm, für 8-H_B/9-H_{B'} bei 3.92-3.97 ppm. Hierbei handelte es sich um ein AA'BB'-System, in welchem die zum Phenylring *syn*-ständigen Protonen H_A und H_{A'} aufgrund des anisotropischen Effekt des Aromaten im höheren Feld erscheinen. Das wurde durch die Kristallstruktur von **64** (Abb. 42) und eine NOESY-Kopplung zwischen den Protonen H_A/H_{A'} und 13-H/17-H bestätigt. Als weitere wichtige Resonanz bestätigte Proton 4-H als Singulett im aromatischen Bereich bei 6.73 ppm (C-4 bei 109.6 ppm) die Struktur.

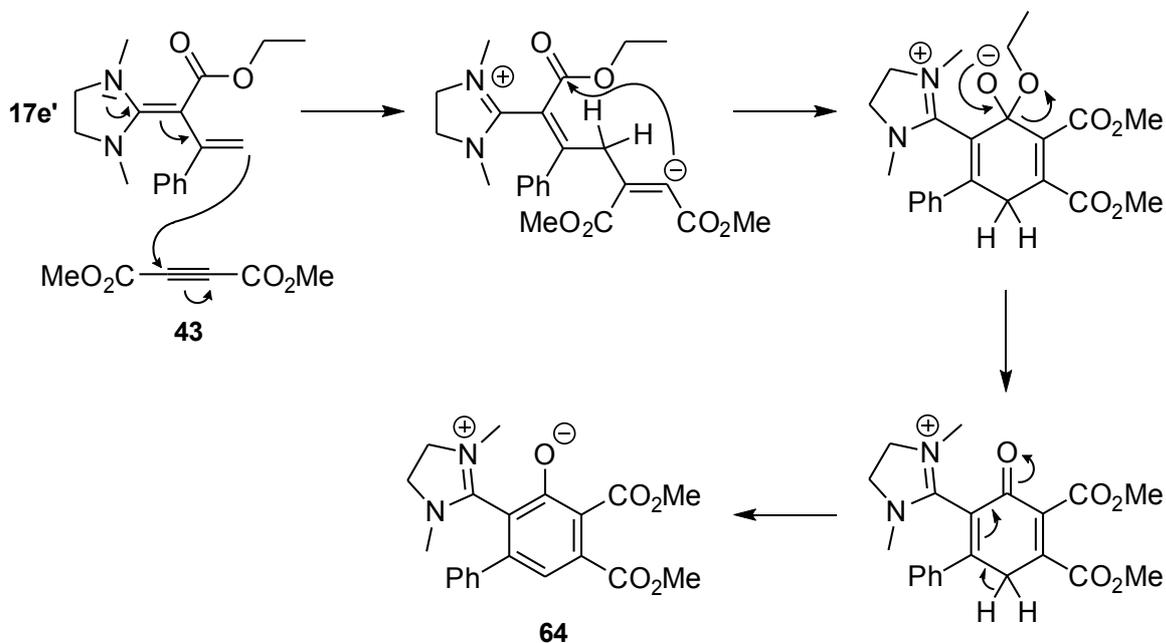


Abb. 40: Möglicher Reaktionsmechanismus der Reaktion von DMI-Dien **17e'** und DMAD **43a**

Abb. 40 zeigt den möglichen Reaktionsweg, die zur Addition und Aromatisierung des Biphenylolats **64** führen. Nach dem nukleophilen Angriff des DMI-Diens am Alkinoat erfolgt aus dem zwitterionischen Addukt der Ringschluss. Anschließend wird die Carbonylfunktion durch Entfernen der Ethoxygruppe regeneriert, um im nächsten Schritt zur Betainstruktur **64** zu Aromatisieren. Die Triebkraft dieser Reaktion ist vor allem der Energiegewinn durch die Aromatisierung.

Eine Umsetzung von Vinylketenen mit Alkinoaten ist nicht bekannt. Mit elektronenreichen Alkinen reagieren Vinylketene zu Phenolen (**Abb. 41**).

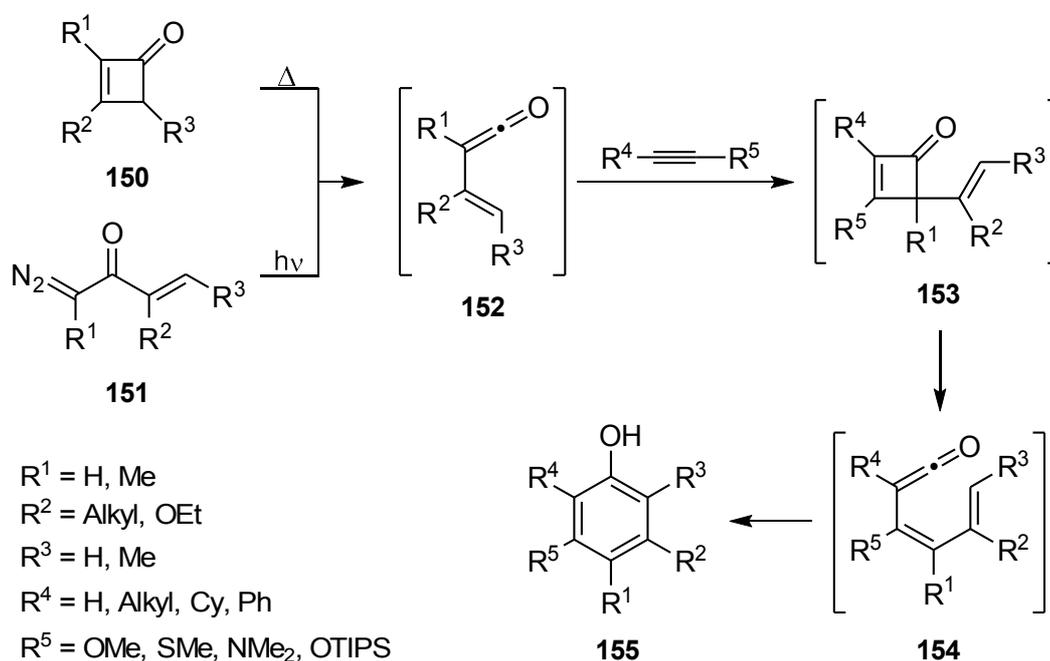


Abb. 41: Umsetzungen von Vinylketenen **152** mit elektronenreichen Alkinen zu Phenolen **155**

Vorstufen zu den Vinylketenen **152** sind die Cyclobutenone **150**^[110] oder ungesättigte α -Diazoketone **151**^[111], die durch thermische 4π -elektrocyclische Ringöffnung oder photochemische Wolff-Umlagerung die Vinylketene **152** bilden. Diese reagieren mit elektronenreichen Alkinen zu den Cyclobutenonen **153**, aus welchen durch eine weitere 4π -elektrocyclische Ringöffnung die 1,3-Dienylketene **154** entstehen. Ein 6π -elektrocyclischer Ringschluss und anschließende Tautomerisierung führen zu den regiokontrollierten und hochsubstituierten Phenolen **155**.

^[110] a) R. L. Danheiser, S. K. Gee; *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1672-1674; b) R. L. Danheiser, A. Nishida, S. Savariar, M. P. Trova; *Tet. Lett.* **1988**, *29*, 4917-4920; c) C. J. Kowalski, G. S. Lal; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3693-3695

^[111] R. L. Danheiser, R. G. Brisbois, J. J. Kowalczyk, R. F. Miller; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3093-3100

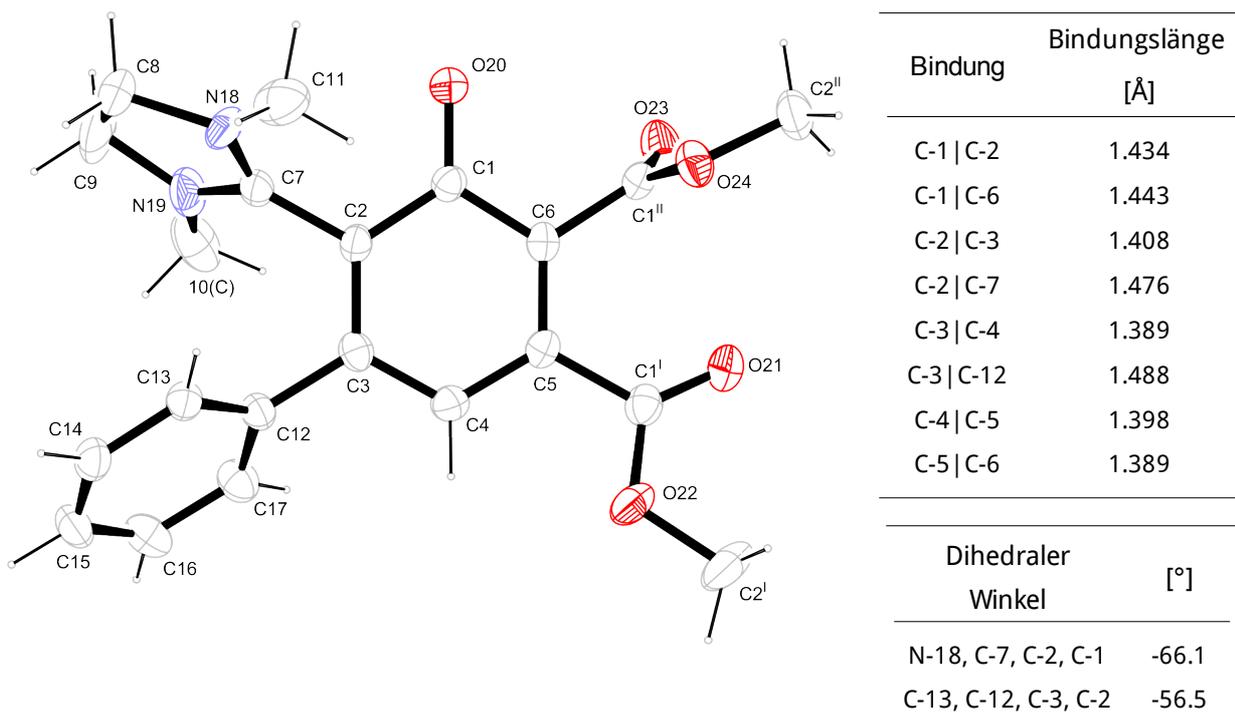


Abb. 42: Kristallstruktur von 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)biphenyl-3-olat (**64**). Die Nummerierung der C-Atome entspricht der NMR-Nummerierung, die Heteroatome wurden durchgehend weiter nummeriert. ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide

Von **64** konnte eine Kristallstruktur gewonnen werden (**Abb. 42**). Der zentrale Sechsering, der aus den Kohlenstoffen C-1 bis C-6 besteht, ist aufgrund der Aromatizität planar, die Bindungen dieses Ringes sind, wie bei substituierten Phenolen zu erwarten ist, unterschiedlich lang. Der dihedrale Winkel (N-18, C-7, C-2, C-1) von -66.1° zeigt, dass der Imidazoliumring fast orthogonal zum zentralen Phenylring steht. Das AA'BB'-System im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an Position 8 und 9 bestätigt dies. Die Bindung C-2, C-7 ist mit einer Länge von 1.476 \AA eine Einfachbindung. Eine ähnliche Aussage gilt für den zweiten Phenylring mit einem dihedralen Winkel (C-13, C-12, C-3, C-2) von -56.5° und einer Einfachbindung C-3, C-12 (1.488 \AA). Von den zwei möglichen Resonanzformeln für **64** (**Abb. 43**) beschreibt die linke Betainstruktur treffend diesen Sachverhalt, die neutrale nichtaromatische Resonanzformel hat nur geringes Gewicht.

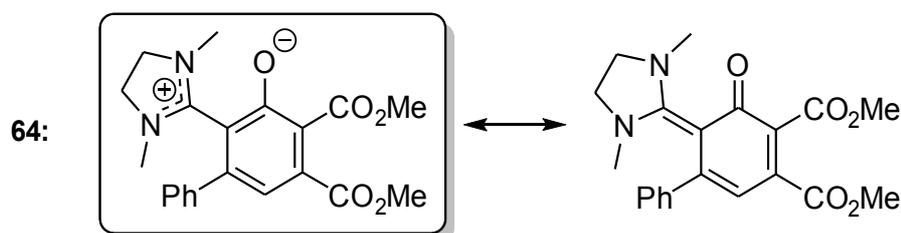


Abb. 43: Resonanzformeln von **64**

Mit Methylpropiolat (**38**) setzte sich das DMI-Dien **17e'** zum Biphenylolat **65** (Abb. **44**) um, welches ebenfalls bei Licht der Wellenlänge von 254 nm stark fluoreszierte. Das Regioisomer wurde nicht gebildet, da die entstehende negative Ladung beim nukleophilen Angriff am Alkinoat **38** nur dann stabilisiert werden kann, wenn dieser an der β -Position zur Estergruppe erfolgt. Da aufgrund einer fehlenden Ethoxycarbonylgruppe die Polarität gegenüber **64** verringert war, fiel **65** in Benzol nicht aus. Deswegen wurde die Reaktion in CCl_4 durchgeführt. Nach analogem Vorgehen zu **64** ließ man das Reaktionsgemisch zwei Tage bei RT stehen bis das Produkt ausfiel, filtrierte ab und wusch mit kaltem THF. Auch bei dieser Reaktion konnten zwei nicht identifizierbare Nebenprodukte festgestellt werden.

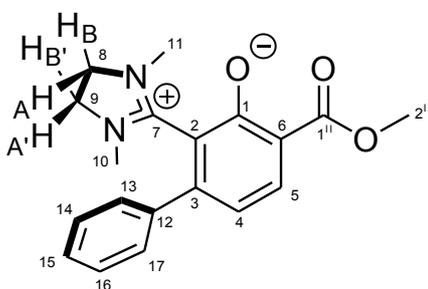
**65**

Abb. 44: 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4-methoxycarbonylbiphenyl-3-olat (**65**)

Für das AA'BB'-System fand man Resonanzen im Vergleich zu **64** im höheren Feld bei 3.88-3.92 ppm für 8- H_A /9- $\text{H}_{A'}$, für 8- H_B /9- $\text{H}_{B'}$ im Bereich 4.03-4.07 ppm. C-8/C-9 absorbierte bei 50.1 ppm. 10-H/11-H erschien als Singulett bei 2.82 ppm, C-10/C-11 bei 34.3 ppm. 4-H und 5-H ergaben je ein Dublett bei 6.72 und 8.07 ppm mit $^3J_{4,5} = 8.1$ Hz (C-4 bei 115.7 ppm, C-5 bei 136.2 ppm). Im NOESY-Experiment koppelte 4-H mit 13-H/17-H und 5-H sowie 5-H zusätzlich mit 2^{II}-H.

II.5 Weitere Versuche zur Darstellung von Imidazolidindienen

II.5.1 Weiterführende Synthesestrategie

Die bisherige Strategie der Umsetzung eines 2-Alkylidenimidazolidins mit einem Alkinoat führte nicht zum gewünschten Ziel. Die Estergruppe an Position 6 ändert die chemischen Eigenschaften in Richtung eines Push-Pull-Ethylens, Alkylreste an Position 7 begünstigen Umlagerungen und fördern die Entstehung von Produktgemischen. Ein Phenylrest an dieser Position erzwingt immerhin die für Diels-Alder-Reaktionen erforderliche cisoide Orientierung der Doppelbindung, führt aber gleichzeitig durch seine Sterik und direkte Nachbarschaft zur Estergruppe zur Verdrillung der C-6/C-7-Achse, was ebenfalls die Eigenschaften eines Push-Pull-Ethylens begünstigt. Eine Ester- oder elektronenziehende Gruppe muss daher zwingend an Position 6 verhindert werden (**Abb. 45**).

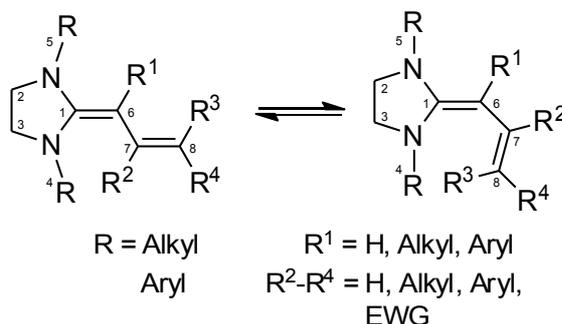


Abb. 45: Neuartige Imidazolidindiene

Das einfachste Imidazolidindien ist ein gänzlich unsubstituiertes ($R^1 - R^4 = \text{H}$). Eine unsymmetrische Substitution an Position 8 führt zu einem *E/Z*-Gemisch, welches bei einer Reaktion nicht trennbare Produktgemische zur Folge haben kann. Gleiche Reste R^3 und R^4 verhindern dies. Ein sterisch anspruchsvoller Rest R^1 oder R^2 , wenn gleichzeitig R^2 oder R^1 weniger anspruchsvoll ist, begünstigt eine cisoide Konformation. Sind R^1 und R^2 gleichzeitig sterisch anspruchsvoll, besteht die Gefahr einer unerwünschten Verdrillung der C-6/C-7-Achse. Eine oder mehrere elektronenziehende Gruppen an Position 7 oder 8 führen möglicherweise zu einem Push-Pull-Dien mit besonderen Eigenschaften für die Diels-Alder-Reaktion. Mit dem bisherigen Einsatz der Alkinoate war diese Variation nicht möglich, sodass auf eine andere Synthesestrategie gesetzt werden musste. Am ehesten zielführend bot sich hierfür die Variation der Orthoester bei

der Synthese des 2-Alkylidenimidazolidinringes an, zumal mittels MAOS diese Syntheseroute erweitert und beschleunigt werden konnte.

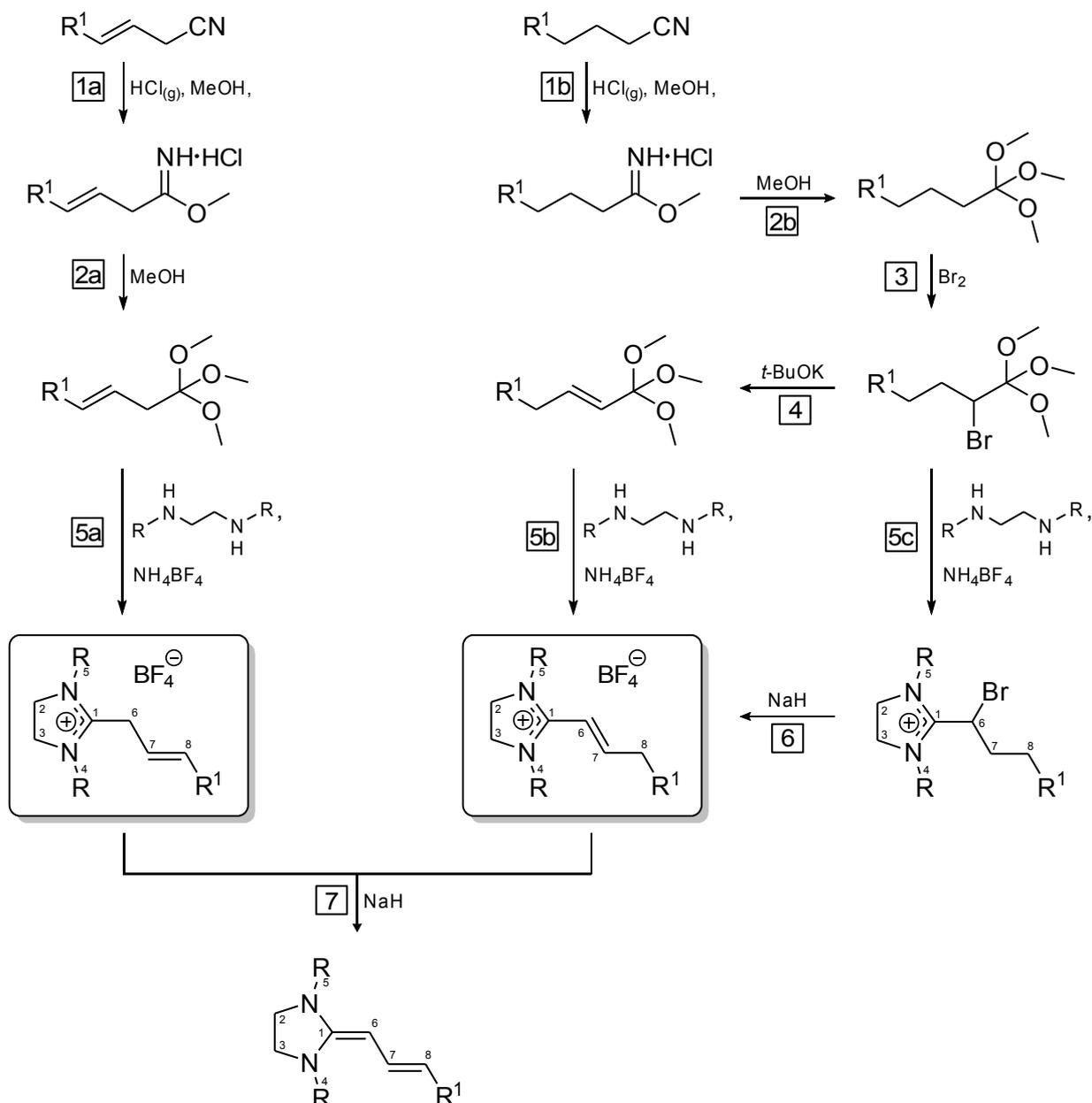


Abb. 46: Weitere Strategie zur Darstellung der Imidazolidindiene durch Variation der Orthoester

Die benötigten Orthoester werden ausgehend vom Alken- oder Alkannitril mittels gasförmigen Hydrogenchlorids und Methanol zum entsprechenden Imidsäuremethyl-ester Hydrochlorid (Pinner-Salz, Schritte **1a** und **1b** in **Abb. 46**) und anschließend durch einen Überschuss an Methanol zum Orthoester umgesetzt (Schritte **2a** und **2b**). Der Alkenorthoester kann nun mit einem N,N' -Dialkylethylen und Ammoniumtetrafluoroborat mittels MAOS zum 4,5-Dihydroimidazoliumtetrafluoroborat (Schritt **5a**) reagieren. Ist keine Doppelbindung im Orthoester vorhanden, kann diese nach Stetter und Uer-

dingen^[112] nachträglich eingebracht werden. Dazu wird der Orthoester selektiv an α -Position bromiert (Schritt 3) und mittels Eliminierung eine α,β -Doppelbindung eingeführt (Schritt 4). Der bromierte Orthoester kann auch vor der Eliminierung zum 4,5-Dihydroimidazoliumtetrafluorborat kondensiert werden (Schritt 5c), die Eliminierung findet anschließend statt (Schritt 6). Für die endgültige Deprotonierung zum Imidazolindien (Schritt 7) ist die Lage der Doppelbindung im 4,5-Dihydroimidazoliumtetrafluorborat unerheblich, die Deprotonierung kann sowohl an Kern 6 als auch an Kern 8 stattfinden.

Das literaturbekannte (*E*)-Trimethylorthopent-3-enoat^[113] (**67**, Abb. 47) wurde ausgehend vom käuflich erwerblichen *trans*-3-Pentensäurenitril (**63**) synthetisiert. Dabei wurde vorab Chlorwasserstoff in ein auf 0 °C gekühltes Reaktionsgemisch von **63** und 1.2 eq trockenem Methanol in Diisopropylether eingeleitet, drei Stunden gerührt und über Nacht bei -20 °C gelagert. Nach Hinzugabe von trockenem Diethylether wurde

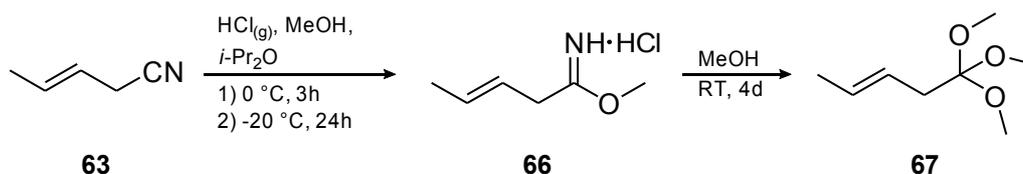


Abb. 47: Synthese von (*E*)-Trimethylorthopent-3-enoat (**67**)

der Ansatz weitere drei Tage gerührt. Im Anschluss nach dem Entfernen des Lösungsmittels sowie einer Destillation erhielt man den Orthoester **67** in 35 %iger Ausbeute und in ausreichender Reinheit als farblose Flüssigkeit. Als Nebenprodukt entstand in geringen Mengen das Hydrolyseprodukt (*E*)-Methylpent-3-enoat. Der Versuch der Kondensation zum entsprechenden Tetrafluorborat **68** und **69** (Abb. 48) erfolgte mittels mikrowellenunterstützter Synthese im geeigneten Druckgefäß. Anstatt der gewünschten fand man die schon bekannten Tetrafluorborate **1** und **36** vor. Die Entstehung von **1** und **36** lassen sich durch eine Kondensation mit dem eingesetzten Lösungsmittel Acetonitril erklären.

^[112] H. Stetter, W. Uerdingen; *Synthesis* **1973**, 207f

^[113] E. Stanoeva, W. He, M. T. Rocchetti, T. Nguyen Van, N. De Kimpe; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5077-5084

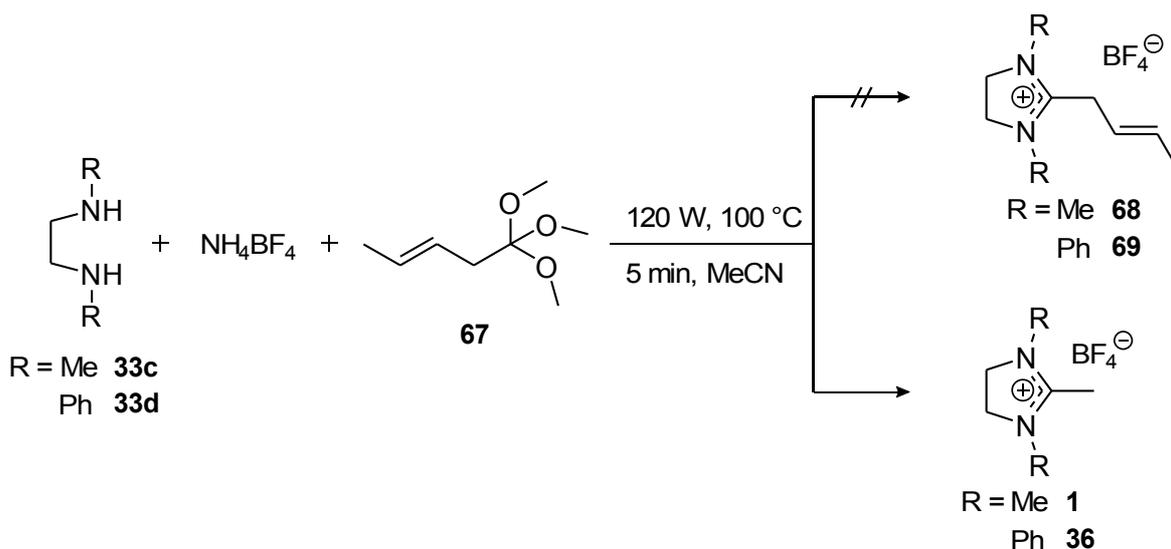
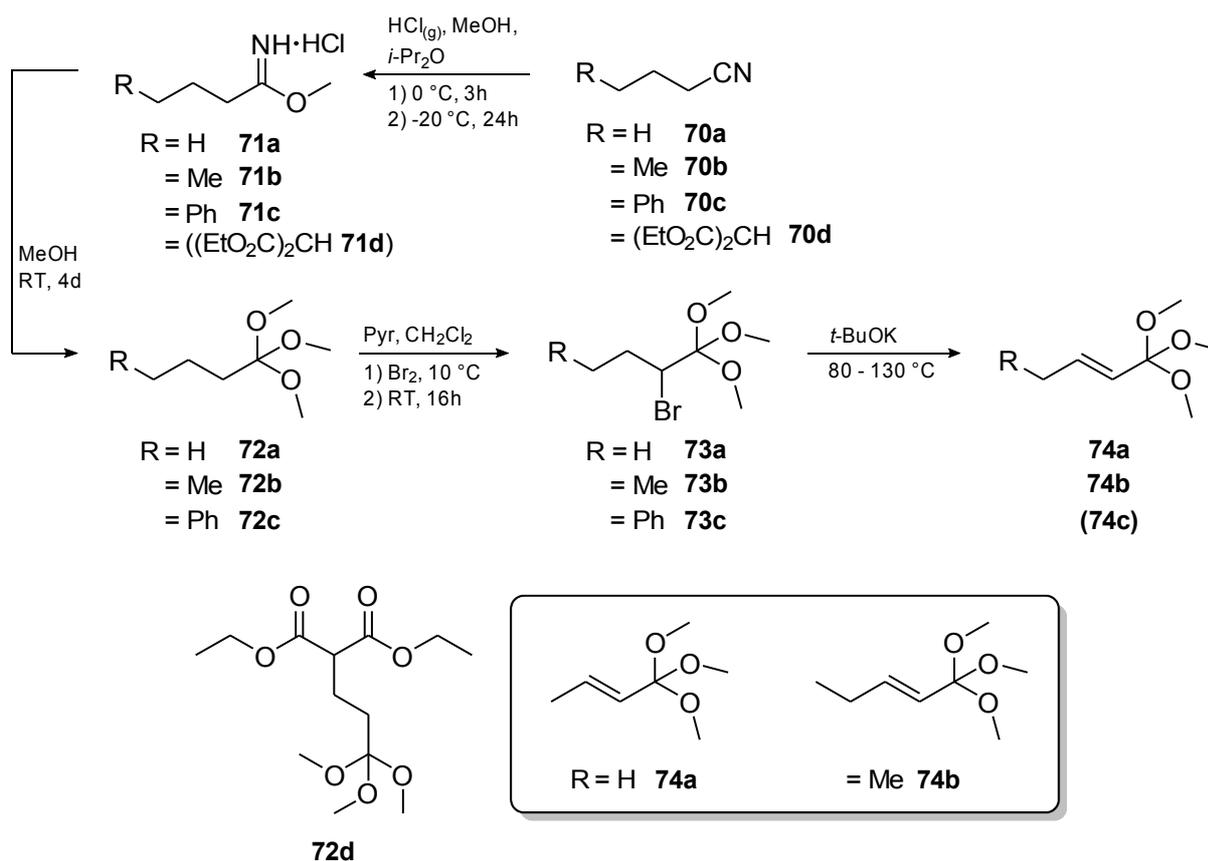


Abb. 48: Versuch der mikrowellenunterstützten Synthese der Salze **68** und **69**

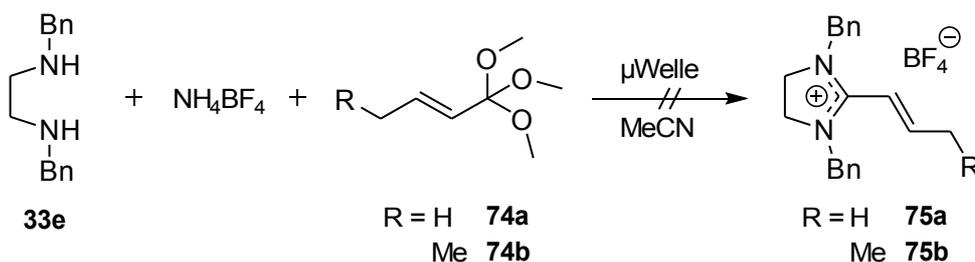
Nach diesem Fehlschlag wurde dazu übergegangen, α,β -ungesättigte Orthoester zu synthetisieren. Das ist aber nicht mit α,β -ungesättigten Nitrilen möglich, da bei der Halogenwasserstoffeinleitung das nukleophile Halogen an β -Position addiert und die α -Position protoniert wird. Die Doppelbindung muss nachträglich eingefügt werden. Eine elegante Methode, eine α,β -Doppelbindung am Orthoester einzubringen, ist die Methode von Stetter und Uerdingen^[112].

Dazu wird der Orthoester selektiv an α -Position bromiert (**Abb. 49**). Die entsprechenden Orthoester **72a**, **72b** und **72c** wurden über die Pinner-salze **71a**, **71b** und **71c**^[113] hergestellt. Für die Bromierung wurde der Orthoester und 1 eq Pyridin unter Eiskühlung in Dichlormethan vorgelegt und langsam über ein Tropftrichter 1 eq Brom zugegeben, sodass die Innentemperatur nie 10 °C überstieg. Man erhielt die α -bromierten Orthoester **73a**, **73b** und **73c** als farblose Flüssigkeiten. Die Doppelbindung entstand durch Eliminierung mittels Kalium-*t*-butylat bei 130 °C. Die Eliminierung zum Orthoester **74c** wurde nicht mehr durchgeführt, da die anschließende Umsetzung, wie gleich aufgeführt wird, nicht zum gewünschten Erfolg führte. Die Synthese des Malonats (**72d**) mit dem Ziel, ebenfalls eine Doppelbindung einzuführen, gelang auf diesem Wege nicht. Zunächst wurde das Malonat (**70d**) nach der Vorschrift von Albertson und Fillman^[114] synthetisiert und versucht zum Pinner-salz **71d** umzusetzen. Man erhielt einen Feststoff mit einer für Pinner-salze gewöhnlichen Konsistenz, im ¹H-NMR-Spektrum fehlte jedoch die Resonanz für das Methoxysignal. Die folgende Methanolisierung zum entsprechenden Orthoester **72d** schlug fehl.

^[114] N. F. Albertson, J. L. Fillman; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2818-2820

Abb. 49: Synthese α,β -ungesättigter Orthoester

Die zwei Alkenylidenorthoester **74a** und **74b** wurden anschließend per Mikrowellensynthese^[78] mit dem Ethylendiamin **33e** umgesetzt, um die entsprechenden Imidazoliniumtetrafluorborate **75a** und **75b** zu synthetisieren (Abb. 50). Dazu wurde der Orthoester **74a** zunächst mit den Einstellungen $T = 90^\circ\text{C}$, 120 W , $t = 12\text{ min}$ umgesetzt, um anschließend die Power und Temperatur bei gleichzeitig längerer Einstrahlung ($T = 50^\circ\text{C}$, 55 W , $t = 20\text{ min}$) herabzusetzen. Dies führte jedoch nicht zum gewünschten Imidazoliniumtetrafluorborat **75a**. Die Reaktion mit dem Orthoester **74b** geschah mit den Einstellungen $T = 80^\circ\text{C}$, 80 W , $t = 12\text{ min}$. Nach der Aufarbeitung blieb eine gelbe viskose Flüssigkeit übrig, in welcher weder die Edukte noch das gewünschte Produkt **75b** gefunden werden konnte. In beiden Gemischen war stattdessen das Dihydroimidazoliumtetrafluorborat **13** vorhanden.

Abb. 50: Syntheseversuche der 2-Alkenylidenimidazoliniumtetrafluorborate **75a** und **75b**

Um herauszufinden, ob diese Methode aufgrund der Doppelbindung in der Alkenylidenkette nicht funktioniert, wurden testweise die schon vorhandenen Orthoester mit einer längeren Alkylkette **72c** und **73c** eingesetzt (**Abb. 51**). Auch wurde extra Trimethylphenylorthoacetat (**76**) mit der in dieser Arbeit mehrfach angewendeten Methode hergestellt. Dazu setzte man das für die BDI-Synthese notwendige Pinnnersalz **9** durch Methanolyse unter den bekannten Bedingungen zum Orthoester **76** um. Die erfolgreiche Synthese von **77** würde unter Einsatz von *N,N'*-Dimethylethylendiamin (**33c**) anstatt von **33e** zu einer einfacheren und schnelleren Synthese von BDI **12** führen.

Die Umsetzung von **79** wäre, wie in **Abb. 46** Schritt 6 dargestellt, ein anderer Syntheseweg zum erwünschten Imidazolidindien. Allein die Synthese von **78** war zum reinen Testzweck und ohne weitere Bedeutung für die Imidazolidindiensynthese.

Die Reaktion von Trimethylphenylorthoacetat (**76**) mit *N,N'*-Dibenzylethylendiamin (**33e**) und Ammoniumtetrafluorborat mittels MAOS führten zu einer leicht gelben, hoch viskosen Flüssigkeit. Das Auskristallisieren und anschließende Aufreinigen gelang trotz verschiedener Methoden bis jetzt nicht (Ausfällen durch Zugabe von Ethylacetat; Zugabe von Impfkristallen; Verreiben mit Ether; Stehenlassen bei RT und im Kühlschrank). Daß **77** ein RTIL (Room Temperature Ionic Liquid) ist, kann bei diesen großen Resten am Stickstoff und am Ring ausgeschlossen werden. Im NMR-Spektrum war aber eindeutig 1,2,3-Tribenzylimidazoliniumtetrafluorborat mit einem Nebenprodukt charakterisierbar. Man erkannte im ¹H-Spektrum drei Singulets im tieferen Feld mit

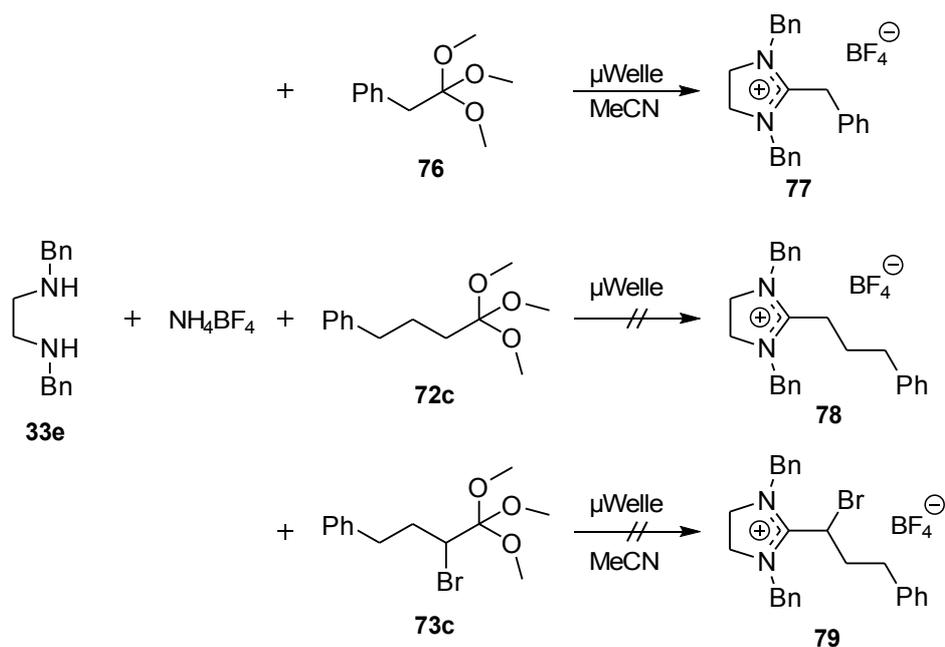


Abb. 51: Testweise Syntheserversuche mit den Orthoestern **76**, **72c** und **73c** ohne vorhandene Doppelbindungen

geeigneten Integralen für die jeweiligen Methylenprotonen sowie mehrere Multipletts im aromatischen Bereich. Mittels ^{13}C - und 2D-NMR-Spektren ließen sich alle Resonanzen eindeutig zuordnen.

Beim Syntheseversuch vom 2-Alkylidenimidazolidiniumtetrafluoroborat **78** erhielt man ebenfalls ein blass gelbe hoch viskose Flüssigkeit. Auch hier schlugen Versuche zur Ausfällung fehl. Ein NMR-Spektrum zeigte, dass das gewünschte Produkt nicht vorhanden war.

Der Einsatz des Orthoesters **73c** führte zunächst ebenfalls zu einer leicht gelben hoch viskosen Flüssigkeit, aus welcher nach Zugabe von Ethylacetat ein farbloser Kristallbrei ausfiel. Diesen nutschte man ab und wusch mit Ethylacetat nach. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck erhielt man einen farblosen Feststoff in Form kleiner kristallartiger Nadeln. Im NMR-Spektrum konnte anstatt des erwarteten Produkts **79** die protonierte Form des Diamins **33e** identifiziert werden.

An Position 2 des Imidazolidiniumringes ist nach den bisherigen Ergebnissen die maximal mögliche Länge ein Benzylrest. Aidouni *et al.*^[78] synthetisierten mittels MAOS die DMI-Salz- und EDI-Salz-Vorstufen **1** (vgl. **Abb. 17**, $R = R' = \text{Me}$) und **3** mit ($R = \text{Me}$, $R' = \text{Et}$), sowie ein weiteres Salz mit $R = \text{Me}$ und $R' = \text{Ph}$. Die bisherigen Versuche erweitern die Kette um $R' = \text{Bn}$.

Nachdem auch die Variation der Orthoester mit anschließender Umsetzung mittels MAOS nicht zu den gewünschten Imidazolidindienen bzw. deren Vorstufen als Tetrafluoroborate geführt hatten, galt die weitere Aufmerksamkeit der Synthese von Imidazolinen und Imidazolidinen auf anderem Wege.

In einer vom Arbeitskreismitglied Sebastian Koeck leicht verändert durchgeführten Reaktion^[115] werden Aldehyde mit Iod direkt oxidativ in 2-Imidazoline umgewandelt. In der Veröffentlichung^[115] wird ein Arylaldehyd mit Ethylendiamin zunächst zum entsprechenden Imidazolidin kondensiert, um dann durch Zugabe von I_2 zum Imidazolin oxidiert zu werden. Wenn der Aldehyd wie bei den in der Veröffentlichung verwendeten Arylaldehyden kein α -H-Atom trägt (Derivate des Benzaldehyds), ist die Ausbeute in allen Fällen fast quantitativ, zumindest immer $>90\%$. Sobald ein α -H-Atom vorhanden ist (Phenylacetaldehyd, Cyclohexancarbaldehyd), ergibt sich nur noch eine Ausbeute von ca. 50%. Die erfolgreiche Variation von Koeck bestand im Verwenden eines monosubstituierten *N*-Methylethylendiamins anstatt eines unsubstituierten Ethylendiamins.

^[115] M. Ishihara, H. Togo; *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1474-1480

Die Verwendung eines α,β -ungesättigten Aldehyds würde zu einem 2-Alkenyl-1-methylimidazolidin führen (siehe **Abb. 52**, Reaktionsgleichung 1)), welches im nächsten Schritt nur noch mit Methyljodid zum 2-Alkenyl-1,3-dimethylimidazolidinium Iodid methyliert werden müsste.

Im konkreten Beispiel gelang die Synthese von 1-Methyl-2-(prop-1-en-1-yl)imidazolin (**80**) trotz mehrfacher Versuche nicht.

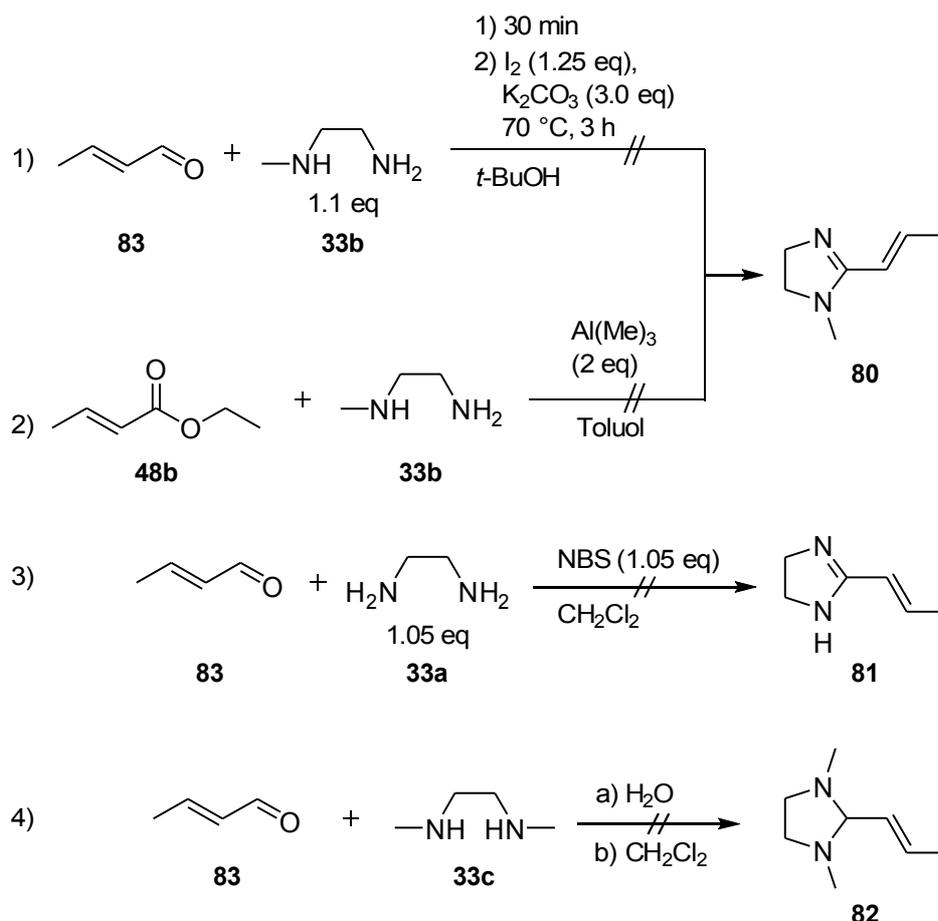


Abb. 52: Syntheseveruche von 1-Methyl-2-(prop-1-en-1-yl)imidazolin (**80**), 2-(Prop-1-en-1-yl)imidazolin (**81**) und 1,3-Dimethyl-2-(prop-1-en-1-yl)imidazolidin (**82**)

Ferretti *et al.*^[116a)] synthetisierten 1-Methylimidazoline ausgehend von Esterderivaten und *N*-Methylethylendiamin mittels Trimethylaluminium (**Abb. 52**, Reaktionsgleichung 2)). Die gleiche Gruppe stellte später auf dieselbe Weise 2-Styrylimidazoline^[116b)] her. Daher wurde versucht, das Imidazolin **80** aus Crotonsäureethylester (**48b**) und *N*-Methylethylendiamin (**33b**) zu erzeugen. Ein NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte, dass das gewünschte Produkt nicht in dem Gemisch enthalten war.

^[116] a) G. Ferretti, M. Dukat, M. Giannella, A. Piergentili, M. Pigni, W. Quaglia, M. I. Damaj, B. R. Martin, R. A. Glennon; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2665-2668; b) G. Ferretti, M. Dukat, M. Giannella, A. Piergentili, M. Pigni, W. Quaglia, M. I. Damaj, B. R. Martin, R. A. Glennon; *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 4724-4731

Eine weitere Möglichkeit, am Stickstoff unsubstituierte Imidazoline aus einer Kondensation mit anschließender Oxidation des Imidazolidins, ähnlich zur Reaktionsgleichung 1)), darzustellen, ist die Methode von Fujioka *et al.*^[117] (Reaktionsgleichung 3)). In dieser Veröffentlichung wird ebenfalls zunächst eine Kondensation eines Arylaldehyds mit Ethylendiamin (**33a**), am effizientesten in Methylenchlorid, durchgeführt und das entstandene Imidazolidin mittels NBS und einer alkalischen Aufarbeitung zum entsprechenden Imidazolin oxidiert. Mittels Zimtaldehyd gelang so die Synthese von 2-Styrylimidazolin. Es wurde daher versucht, diese Reaktion mit Crotonaldehyd (**83**) und Molsieb (4 Å), um das entstehende Wasser abzufangen, durchzuführen. Als Produkt konnte aber nur eine braune Masse festgestellt werden. Wahrscheinlich fand eine Polymerisation statt.

In den bisherigen Reaktionen wurde immer zuerst die Kondensation zum Imidazolidin ohne Isolierung durchgeführt, um in einer Ein-Kolben-Synthese die verschiedenen Methoden durchzuprobieren. Daher galt das Augenmerk als nächstes der Synthese des Imidazolidins. Anstelle des Ethylendiamins (**33a**) wurde stattdessen das disubstituierte *N,N'*-Dimethylethylendiamin (**33c**) eingesetzt. Diese Synthesen können sowohl in Wasser^[118] als auch in DCM^[119] durchgeführt werden (Reaktionsgleichung 4a) und 4b) in **Abb. 52**). Man erhielt in beiden Lösungsmitteln Gemische, in welchen wahrscheinlich das 1,3-Dimethylimidazolidin **82** neben weiteren Produkten enthalten ist. Eine säulenchromatographische Trennung auf Silica Gel mit einer CH₂Cl₂/MeOH/NEt₃-Mischung (3:1:0.1) als Eluens schlug fehl.

^[117] H. Fujioka, K. Murai, Y. Ohba, A. Hiramatsu, Y. Kita; *Tet. Lett.* **2005**, *46*, 2197-2199

^[118] a) V. Jurčík, R. Wilhelm; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3205-3210; b) V. Jurčík, R. Wilhelm; *Green Chem.* **2005**, *7*, 844-848

^[119] J. Savoie, B. Stenne, S. K. Collins; *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1826-1832

II.6 Eingeschränkter Zugang zu Imidazolidindienen durch Umsetzung von NHC's

II.6.1 Synthese der Imidazolidindiene **87a-c**

Maji^[120] synthetisierte 2-Benzyliden-1,3-dimesitylimidazolidin (**86**) durch die Reaktion des in situ hergestellten Carbens **85** mit Benzylbromid (**Abb. 53**, Reaktionsgleichung 1)). Das Carben **85** substituiert das Bromid nukleophil, das erhaltene Amidiniumion wird durch überschüssiges NaH in Gegenwart einer katalytischen Menge KOtBu zum Imidazolidin **86** mit einer Ausbeute von 30 % deprotoniert.

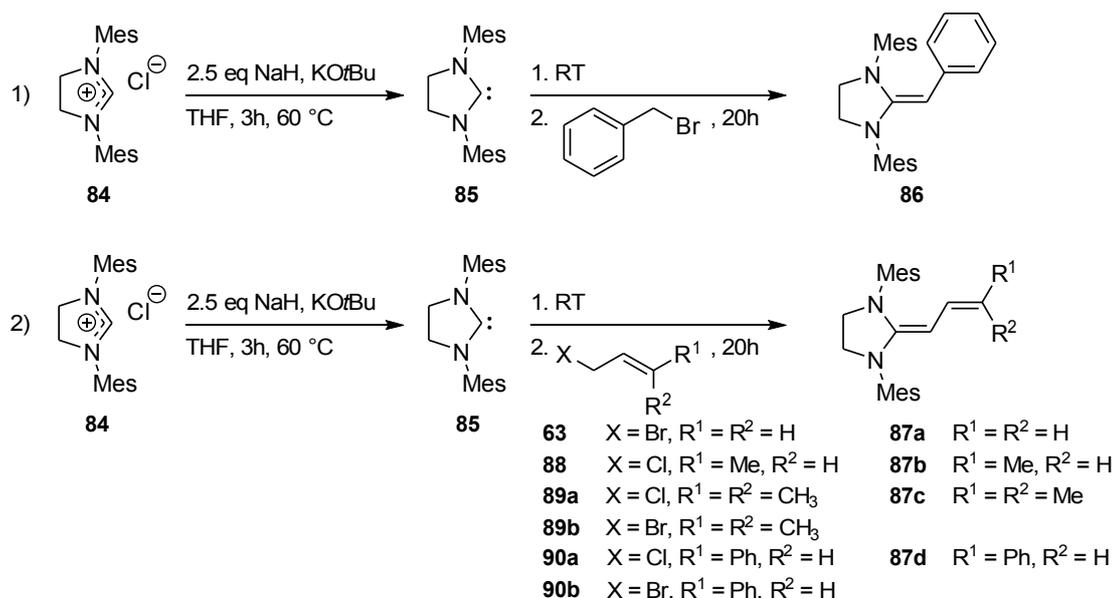


Abb. 53: 1) Synthese von **86** mittels NHC **85**. 2) Mögliche Synthese der Imidazolidindiene **87a-d** durch die Reaktion von Carben **85** mit Allylbromid (**63**) und Derivate **88-90b**

Von dieser Reaktion ausgehend wurde untersucht, ob durch Ersetzen des Benzylbromids durch Allylbromid (**63**) und weitere Derivate **88-90b** die Imidazolidindiene **87a-d** zugänglich sind (**Abb. 53**, Reaktionsgleichung 2)). Diese Arbeiten wurden hauptsächlich vom Arbeitskreismitglied Dr. E. Schumi durchgeführt. Auf diesem Wege gelangen die Synthesen der Imidazolidindiene **87a-c** mit unterschiedlichem Erfolg, die von **87d** in keinem Fall. Standardmäßig wurden 2 mmol des Imidazoliumchlorids **84** umge-

^[120] B. Maji, M. Horn, H. Mayr; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6335-6339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6231-6235; B. Maji, Dissertation, Universität München, **2012**, AK Mayr

setzt. Die Darstellung von **87a** durch Zugabe von Allylbromid (**63**) zum Carben **85** führte in einem von zwei Ansätzen zum Erfolg, die Ausbeute betrug dabei 13 %.

Die Synthese von **87b** führte in einem von vier Ansätzen zum Erfolg. In zwei der drei fehlgeschlagenen Versuche hydrolysierte das Carben **85** zum Formamid **91**, in einem Fall quantitativ. Von diesem Produkt konnte nach einer Umkristallisation eine Kristallstruktur angefertigt werden (**Abb. 54**). **87b** lag zunächst ausschließlich in der *E*-Form vor, die Ausbeute betrug 15 %. Mit der Zeit fand eine Isomerisierung statt, nach elf Tagen betrug das Verhältnis *E*-**87b** : *Z*-**87b** = 47 : 53.

Die Darstellung von **87c** wurde insgesamt vier mal durchgeführt, je zweimal mit Chlorbuten **89a** und Brombuten **89b**, wovon je einmal die Durchführung gelang. Bei dem misslungenen mit **89a** durchgeführten Versuch entstand das Formamid **91** zu 17 %. Die Ausbeute bei den gelungenen Ansätzen war beim Einsatz von **89a** mit 17 % signifikant höher als bei **89b** mit 7 %. Die Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Imidazolidindiene zeigte sich während der Umkristallisation von **87c**, als dieser Ansatz kurzzeitig der Luft ausgesetzt war. Dabei entstand ein

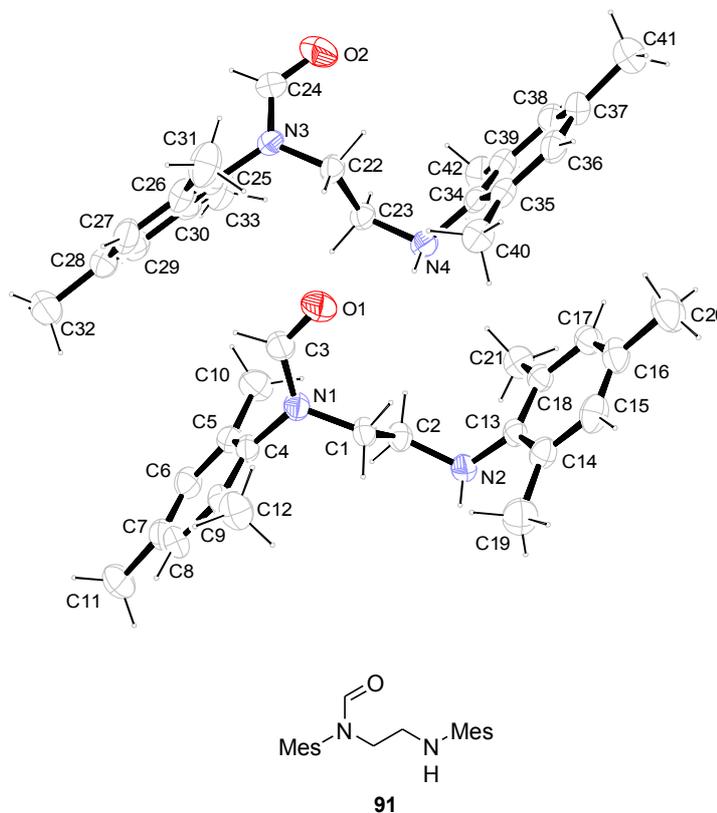


Abb. 54: Kristallstruktur des Formamids **91**, das Hydrolyseprodukt des Carbens **85**. ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide

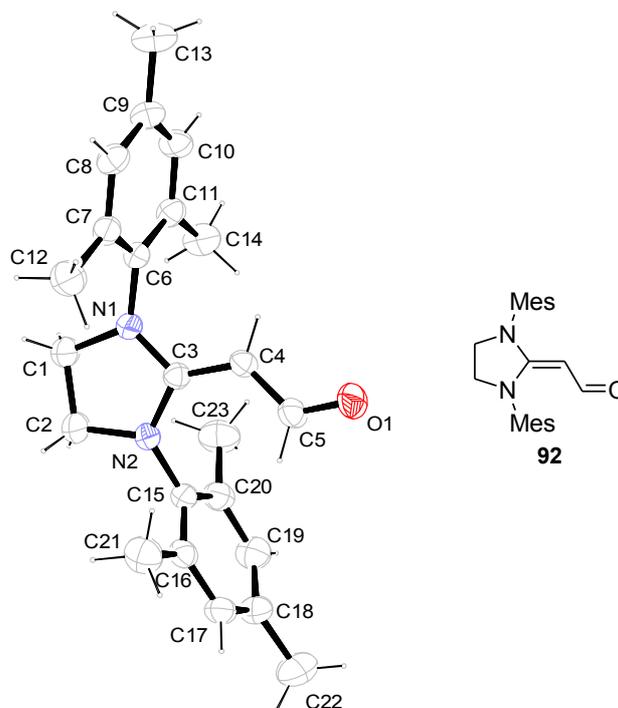


Abb. 55: Kristallstruktur des Acetaldehyds **92**, ein Hydrolyseprodukt des Imidazolidindiens **87c**. ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide

Einkristall des Oxidationsprodukts, des Acetaldehyds **92** (Abb. 55).

Abschließend konnte man feststellen, dass trotz größtmöglicher Sorgfalt in Bezug auf wasserfreiem Arbeiten dieser Syntheseweg noch nicht ausgereift ist. Die Durchführung der Synthese gelang in weniger als 50 % der Ansätze, die maximale Ausbeute betrug 17 %.

Als nächstes wurde versucht, über das Carben **94** das Imidazolidindien **95a** zu synthetisieren. Dazu stellte man das Imidazoliumtetrafluoroborat **93** gemäß der Vorschrift von Saba^[121] *et al.* dar, deprotonierte analog zu den bisherigen Reaktionen mittels NaH zum Carben **94** und gab anschließend Allylbromid (**63**) hinzu (Abb. 56).

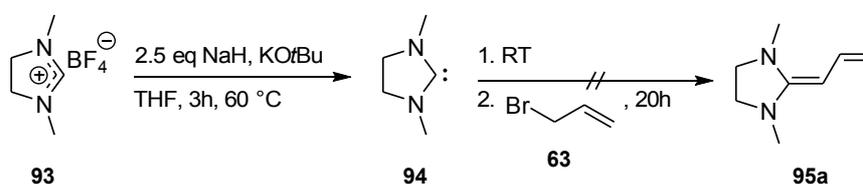


Abb. 56: Syntheseversuch des Imidazolidindiens **95a**

Diese Umsetzung gelang nicht. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist unklar, an welcher Stelle diese Reaktion nicht gelang. Denkbar ist auch ein Scheitern der Deprotonierung des Imidazoliumtetrafluoroborats **93**.

^[121] S. Saba, AM. Brescia, M. K. Kaloustian; *Tet. Lett.* **1991**, 32, 5031-5034

II.6.2 Bisherige Umsetzungen der Imidazolidindiene **87a** und **87c** mit Dienophilen

Tabelle 30: Umsetzungen der Imidazolidindiene **87a** und **87c** mit verschiedenen Dienophilen

Imidazolidindien	Reaktanden	LM	Temp. (°C)/Dauer	Produkte
1 87a	<i>trans</i> -Crotonsäuremethylester 48a	C ₆ D ₆	70°C/18h, 120°C/1h	-
2 87c	<i>trans</i> -Crotonsäuremethylester 48a	C ₆ D ₆	68°C/18h, 120°C/1h	-
3 87c	2-Chloracrylsäurenitril 54b	C ₆ D ₆	RT	Gemisch ^{a)}
4 87c	2-Chloracrylsäurenitril 54b	C ₇ D ₈	0°C/10d	Gemisch ^{a)}
5 87c	Maleinsäurediethylester 49b	C ₇ D ₈	5°C/2d, RT/3d, 110°C/18h	-
6 87c	Fumarsäuredimethylester 49a	C ₇ D ₈	5°C/2d, RT/3d, 70°C/1h 110°C/18h	Gemisch ^{b)}
7 87c	TCNE 55	C ₇ D ₈	5°C/18h	Kristalle ^{c)}

^{a)} viele nicht isolierbare Produkte

^{b)} langsam beginnende Reaktion, Edukte noch hauptsächlich vorhanden

^{c)} Kristalle nicht analysierbar

Eine Übersicht über die bei der Umsetzung von **87a** und **87c** verwendeten Dienophile gibt die **Tabelle 30** wieder. Das Dien **87a** wurde nur mit *trans*-Crotonsäuremethylester (**48a**) umgesetzt (Eintrag 1). Auch beim Erhitzen auf 120°C für 1 Stunde fand keine Reaktion statt. Das gleiche Ergebnis erhielt man bei der Umsetzung von **48a** mit Dien **87c** (Eintrag 2). Mit 2-Chloracrylsäurenitril (**54b**) fand eine sofortige Umsetzung statt (Eintrag 3), es entstanden viele Produkte. Wiederholte man die Reaktion unter Kühlung in [D₈]-Toluol, wurde die Reaktion nur entsprechend verlangsamt (Eintrag 4). Mit Maleinsäurediethylester (**49b**, Eintrag 5) fand auch nach längerem Erhitzen auf 110 °C keine Reaktion statt. Im Gegensatz dazu begann mit Fumarsäurediethylester (**49a**) nach 18 Stunden bei 110 °C langsam eine Reaktion. Zu diesem Zeitpunkt konnte man eine geringe Menge an mehreren Produkten feststellen (Eintrag 6). Die Umsetzung mit TCNE **55** musste unter Kühlung stattfinden (Eintrag 7). Es wurden Kristalle erhalten, die jedoch nicht analysierbar waren.

III Zusammenfassung

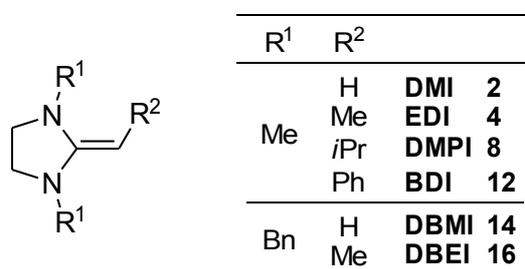


Abb. 57: Synthese der 2-Alkylidenimidazolidine DMI **2**, EDI **4**, DMPI **8**, BDI **12**, DBMI **14** und DBEI **16**

Es wurden die literaturbekannten 2-Alkylidenimidazolidine DMI^[8] **2**, EDI^[8] **4**, DMPI^[8] **8**, BDI^[8] **12** sowie erstmals DBMI **14** und DBEI **16** synthetisiert (**Abb. 57**). Mittels MAOS^[77,78] gelang eine effizientere Darstellung von **14** und **16**. Die 2-Alkylidenimidazolidine wurden mit den Alkinoaten **38-43a** und dem Propinon **44** zu den Imidazolidindienen **17 bis 24** umgesetzt.

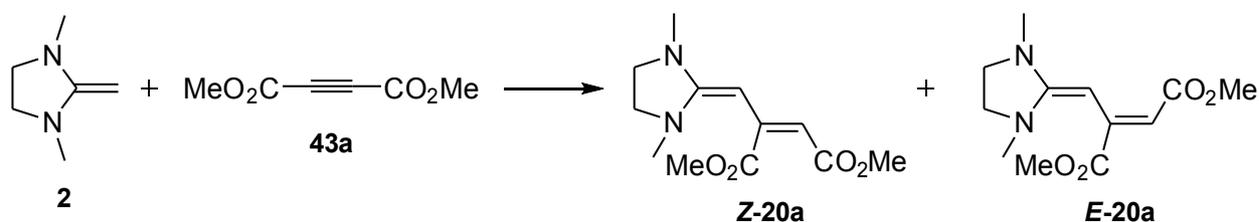


Abb. 58: Vereinzelt beobachtete Michaeladdition

Michaeladditionen wie in **Abb. 58** konnten nur vereinzelt beobachtet werden. Aus DMI **2** und DMAD **43a** entstanden *E*- und *Z*-**20a** im Verhältnis 56 : 44. DBMI **14** bildete mit DMAD **43a** analog dazu *E*- und *Z*-**20*a** im Verhältnis 59 : 41 (in [D₆]-Benzol) bzw. 61 : 39 ([D₈]-Toluol). *E*-**22** erhielt man als Nebenprodukt bei der Umsetzung von DMI **2** mit dem Propinon **44**. Dieses Michaeladdukt wurde reversibel gebildet und spaltete sich wieder in die Komponenten **2** und **44**. Nach 33 Tagen waren nur noch 1 % von *E*-**22** nachweisbar.

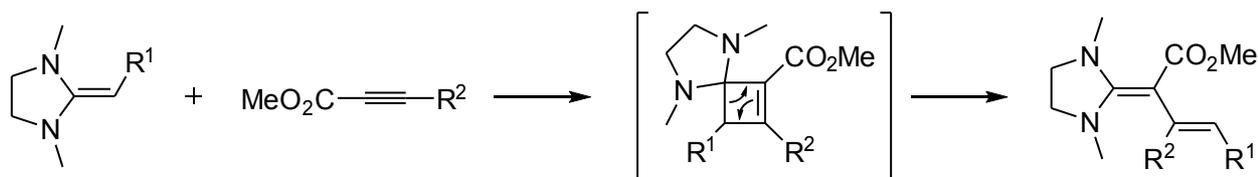


Abb. 59: Synthese von Imidazolidindienen über Bildung von Cyclobuten mit anschließender electrocyclischer Ringöffnung

Die Hauptreaktion der 2-Alkylidenimidazolidine mit den Alkynoaten **38-43a** und Propinon **44** war die Bildung der Imidazolidindiene über die Cyclobutenroute (**Abb. 59**). Aufgrund der Torquoselektivität entstand jeweils das *E*-Isomer, welches wahrscheinlich säurekatalysiert unterschiedlich schnell in das *Z*-Isomer umlagerte. Ausschlaggebend dafür ist der Substituent R^1 am 2-Alkylidenimidazolidin. Die electrocyclische Öffnung des Cyclobutens verläuft gemäß den Woodward-Hoffman-Regeln konrotatorisch, die mögliche Drehung des Substituenten R^1 nach außen („outward“) oder innen („inward“) geschieht aus elektronischen Gründen. Elektronendonoren wie die Alkyl- und Phenylsubstituenten R^1 der Imidazolidine drehen nach außen. Dies konnte an der Bildung von **18b'** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$ im Imidazolidindien) gezeigt werden, das auf zwei Wegen synthetisiert wurde. Bei der Umsetzung von DMI **2** mit Ethylpent-2-inoat (**40**) bei Raumtemperatur waren nach 40 Minuten *E*- und *Z*-**18b'** im Verhältnis 93 : 7 nachweisbar, im Gleichgewicht nach 17 Stunden im Verhältnis 15 : 85. In der Reaktion von EDI **4** mit Ethylbut-2-inoat (**39**) entstand zunächst ausschließlich *E*-**18b'**, nach einem Tag war das *E/Z*-Verhältnis 94 : 6, im Gleichgewicht nach 30 Tagen ebenfalls 15 : 85. Sind R^1 und R^2 wie in **18b'** Alkyl- oder Phenylsubstituenten ($R^2 = \text{H}$ auch möglich), bildete sich wahrscheinlich säurekatalysiert ein Diastereomerengleichgewicht (**Abb. 60**).

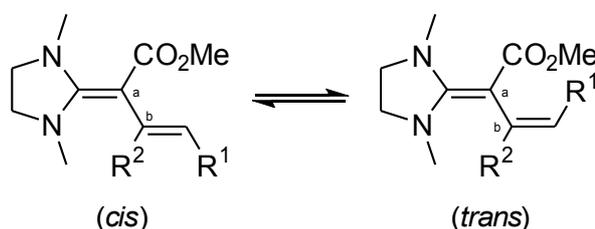


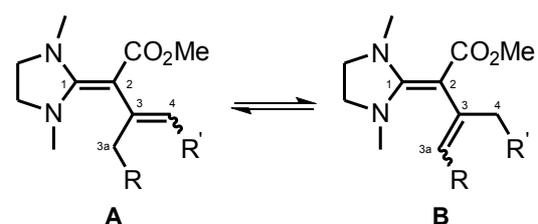
Abb. 60: *E/Z*-Gleichgewichte der Imidazolidindiene

Um die Zusammenfassung zu erleichtern, soll für die Konfiguration der Doppelbindung mit den Substituenten R^1 und R^2 *cis* und *trans* verwendet werden. Alle Imidazolidindiene mit $R^2 = \text{H}$ wie **18a**, **23a** und **24a** lagen aus sterisch nachvollziehbaren Gründen bevorzugt in der *cis*-Konfiguration vor. Die an R^1 und R^2 Dialkylsubstituierten Deri-

vate lagen aufgrund der sterischen Wechselwirkung bevorzugt in der *trans*-Konfiguration vor. Das ist nur möglich, wenn die *a/b*-Achse verdrillt ist. Ausnahmen bildeten die Benzylderivate **E-18h'** und **E-19d**. Die ^{13}C -NMR-Werte weisen bei diesen beiden Verbindungen auf eine geringe Mesomeriestabilisierung des Push-Pull-Systems hin. Phenyl- und Estersubstituierte Imidazolidindiene lagen uneinheitlich bevorzugt sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Konfiguration vor. Wichtig für die Zuordnung der Konfigurationen war unter anderem der Grant und Cheney-Effekt. Dieser macht sich in *cis/trans*-Isomeren am feststehenden Substituenten, in **Abb. 60** an R^2 , bemerkbar. Normalerweise induziert im *cis*-Isomer der Substituent R^1 im ^1H -NMR eine Tieffeldverschiebung, im ^{13}C -NMR eine Hochfeldverschiebung. Bei den hier untersuchten Imidazolidindienen waren jedoch nur die ^{13}C -NMR-Signale aussagekräftig, anisotropische Effekte wirkten sich zu stark auf die ^1H -NMR-Signale aus.

Wie in **Tabelle 31** dargestellt, lagerten sich an C-3 Ethyl- oder Propylsubstituierte Imidazolidindiene ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) um. Kurzlebige Derivate mit endständiger Doppelbindung ($\text{R}' = \text{H}$) konnten zum Teil nur unter Kühlung nachgewiesen werden: **17c'**, welches aus DMI **2** und Ethylpent-2-inoat (**40**) entstand, war bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ nachweisbar und lagerte sich wie oben beschrieben zu **E/Z-18b'** um. **17d**, das aus DMI **2** und Methylhex-2-inoat (**40**) gebildet wurde, war 14 Stunden bei RT nachweisbar und lagerte sich währenddessen zu **E/Z-19a** um. Wie üblich wurde bei den in der **Tabelle 31** angegebenen Imidazolidindienen bevorzugt oder ausschließlich das thermodynamisch stabilere *Z*-Isomer gebildet, Ausnahmen bildeten **E-18h'** und **E-19d**.

Tabelle 31: Umlagerungen der Imidazolidindiene



Umlagerung aus A zu B			
R	R'	A	B
Me	H	17c'	E/Z-18b'
Et	H	17d	E/Z-19a
Et	Me	E/Z-18d	E/Z-19b
Me	<i>i</i> Pr	E/Z-23c'	Z-18g'
Et	<i>i</i> Pr	E/Z-23d	Z-19c
Me	Ph	E/Z-24b'	E-18h'
Et	Ph	E/Z-24c	E-19d

Von den vielen Imidazolidindienen eigneten sich **17b'**, **E-18b'** (über die Reaktion von EDI **4** mit Ethylbut-2-inoat (**39**)), **17e'**, **E-18e** und **17*e'** für einen präparative Ansatz. Aus diesen fünf Synthesen konnten das DMI-Dien **17e'** und das EDI-Dien **E-18e** als kristalliner Feststoff gewonnen werden, von **17e'** gelang eine Röntgenstrukturan-

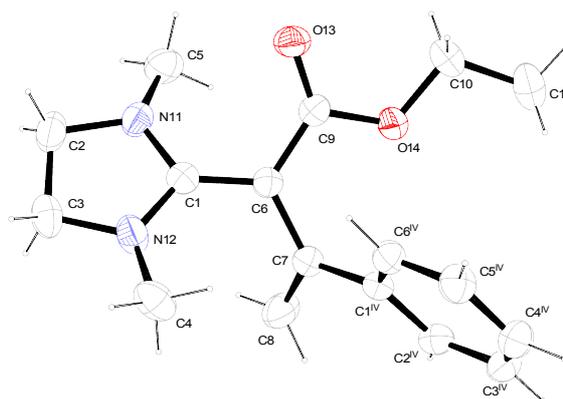


Abb. 61: Kristallstruktur von **17e'**

lyse (**Abb. 61**). Die Kristallstruktur bestätigte die Verdrillung der in diesem Fall vorhandenen Styroleinheit entlang der C-6, C-7-Achse (Dihedralwinkel C-1, C-6, C-7, C-8: 46.6 °). Des Weiteren ging aus einem Vergleich mit ähnlichen literaturbekannten Push-Pull-Ethylenen hervor, dass die am Imidazolidinring anliegende Doppelbindung C-1, C-6 mit 1.407 Å verhältnismäßig kurz ist. Zudem ist der Imidazolidinring entlang dieser Achse mit 32.9 ° verdrillt (Dihedralwinkel N-11, C-1, C-6, C-9). Die Bindungslängen und die Struktur lassen insgesamt den Schluss zu, dass verstärkt ein Push-Pull-Ethylen und weniger ein konjugiertes Dien vorliegt.

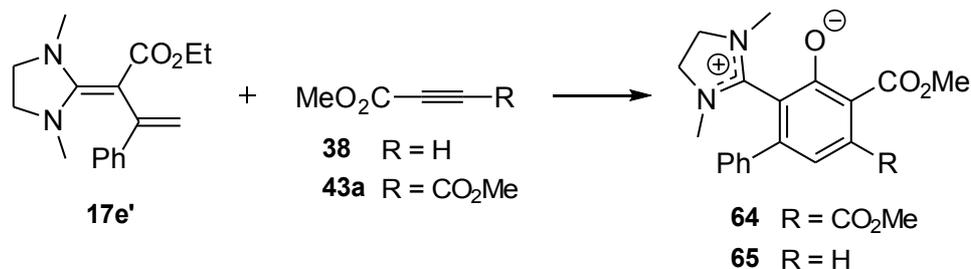


Abb. 62: Folgereaktionen von **17e'**: Synthese der Biphenylolate **64** und **65**

Die Imidazolidindiene **17e'** und **E-18e** wurden mit einer großen Anzahl an unterschiedlich stark elektronenarmen Dienophilen umgesetzt. Bei Bedarf erhitzte man die Reaktionsgemische oder aktivierte vorher mit Lewis-Säure. Bei den Umsetzungen mit dem DMI-Dien **17e'** traten überwiegend nicht identifizierbare Produktgemische auf, teilweise konnte die protonierte Form **17e'⁺** des DMI-Diens **17e'** identifiziert werden. Bei den Reaktionen mit Methylpropiolat (**38**) und DMAD **43a** wurden die Biphenylolate **65** und **64** isoliert (**Abb. 62**). Von **64** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Die Biphenylolate entstanden möglicherweise über einen nukleophilen An-

griff des Diens am Alkinoat mit anschließender Cyclisierung und Aromatisierung. Das EDI-Dien **E-18e** wurde insgesamt mit weniger Dienophilen umgesetzt. Es entstanden in allen Fällen Gemische, die nicht identifiziert werden konnten. Eine Protonierung trat in keinem Fall auf. In CDCl_3 wandelte sich **E-18e** schnell und vollständig in **Z-18e** um. Eine mögliche Diels-Alder-Reaktion konnte nicht beobachtet werden.

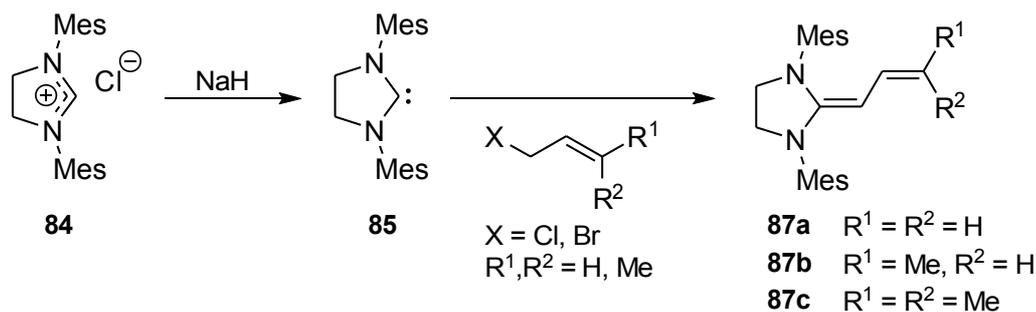


Abb. 63: Synthese der Imidazolidindiene **87a-c**

Einen eingeschränkten Zugang zu Imidazolidindienen ermöglichte der Einsatz von NHC's. Damit gelangen die Synthesen der an γ -Position unsubstituierten (**87a**), Monomethyl- (**87b**) und Dimethylsubstituierten (**87c**) Imidazolidindiene mit einer Ausbeute von höchstens 17 % in weniger als 50 % der Ansätze (**Abb. 63**). Die Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit dieser Imidazolidindiene konnte durch zwei Kristallstrukturen, dem Formamid **91** und dem Acetaldehyd **92**, gezeigt werden. Die Imidazolidindiene **87a** und **87c** wurden mit fünf elektronenarmen Dienophilen umgesetzt, bei Bedarf unter Kühlung oder Erhitzen. Dabei konnten zum Teil selbst unter Erhitzen auf 120 °C keine Umsetzungen festgestellt werden, in den anderen Fällen nicht identifizierbare Produktgemische. Bei der Reaktion mit TCNE **55** unter Kühlung fielen Kristalle aus, die jedoch nicht analysierbar waren.

IV Experimenteller Teil

IV.1 Allgemeines

IV.1.1 Physikalische Messgeräte

Kernresonanzspektrometer:

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Varian Mercury 200 (200 MHz), einem Bruker ARX 300 (300 MHz) und einem Varian VXR 400 S (400 MHz) Spektrometer aufgenommen. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Messung ohne internen Standard. Die Kalibrierung erfolgte jeweils auf das NMR-Signal des verwendeten deuterierten Lösungsmittels. Die chemischen Verschiebungen sind entsprechend der Definition der δ -Skala in parts per million (ppm) angegeben, die Kopplungskonstanten nJ in Hertz [Hz]. n gibt die Anzahl der zwischen den Kopplungspartnern liegenden Bindungen an. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach erster Ordnung.

Die Signalmultiplizität ist wie folgt abgekürzt:

s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, dt = Dublett von Triplets, dq = Dublett von Quartetts, dsept = Dublett von Septetts, ddsept = Dublett von Dubletts von Septetts, t = Triplett, tt : Triplett von Triplets, tq = Triplett von Quartetts, q = Quartett, qd = Quartett von Dubletts, qt = Quartett von Triplets, qq = Quartett von Quartetts, sept = Septetts, n = Nonett, m = Multipllett, m_c = Multipllett zentriert

Die Messungen der ^{13}C -NMR-Spektren fanden ^1H -breitbandentkoppelt und in der Regel ohne internen Standard mit einem Bruker ARX 300 (75 MHz), einem Varian VXR 400 S (100 MHz) und einem Bruker AMX 600 (150 MHz) statt. Kalibriert wurde über das ^{13}C -Signal des verwendeten Lösungsmittels. Von den meisten Verbindungen wurden zusätzlich 2D-NMR-Spektren (COSY, HSQC, HMBC und NOESY) aufgenommen, die eine eindeutige Zuordnung einzelner Signale erst ermöglichten.

Wenn nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei 23 °C aufgenommen.

Die Nummerierung der Kohlenstoffkerne entspricht nicht der der IUPAC. Stattdessen wurde darauf geachtet, dass der Grundkörper einer Verbindung die gleiche Nummerierung erhält. Daher war es notwendig, diese in sechs Gruppen einzuteilen (1, 2, 3 etc., und 1^I etc. bis 1^V etc.). Jeder Kohlenstoffkern wird durchnummeriert, auch wenn diese chemisch gleich sind. Die chemische Verschiebung wird in diesem Fall folgendermaßen beschrieben: z.B. 4-/5-H, bzw. C-4/-5. Sind zwei oder mehrere Kohlenstoffkerne auf Grund zu ähnlicher chemischer Verschiebungen nicht eindeutig zuordenbar, werden alle in Betracht kommenden Kerne, durch ein "oder" getrennt, aufgeführt: z.B. C-1 oder C-10.

Mikrowellensynthese:

Die Mikrowellen-Reaktionen wurden an einem CEM Discover System 908010 bei den angegebenen Reaktionsbedingungen (Zeit, Power in Watt [W], Temperatur [°C], MaxPower (on/off), bei Druckbehältern Druck in bar) durchgeführt. Kleinere Ansätze wurden in einem 10 ml- oder 80 ml-Druckbehälter bis 10 bar durchgeführt. Der Druck wurde nicht als Variable vorgegeben, sondern erhöhte sich automatisch im Laufe der Reaktion bis zu einem Maximum von 10 bar. In dem Druckbehälter dürfen nur Synthesen mit einem Anteil von 3 % an Feststoffen durchgeführt werden, da die Messung der Reaktionstemperatur von außen per Infrarotthermometer nur mit Flüssigkeiten zuverlässig funktioniert. Diese Einschränkung kann umgangen werden, in dem mit dem richtigen Aufsatz Reaktionen in Rundkolben bis 100 ml inklusive Rückflusskühler durchgeführt werden können.

Massenspektren:

Massenspektroskopische Messungen wurden an einem Varian MAT CH 7A durchgeführt. Als Ionisierungsmethoden wurden Direkte Elektronenstoß-Ionisation (DEI), Electron Spray Ionisation (ESI) oder Fast-Atom Bombardement (FAB) eingesetzt.

IV.1.2 Arbeitstechnik

Die verwendeten Chemikalien wurden hauptsächlich bei Sigma-Aldrich, seltener bei Fluka und Acros gekauft. THF trocknete man über CaH_2 und destillierte bei Bedarf frisch. Diethyl- und Diisopropylether lagerte man über KOH-Plätzchen. Benzol, Toluol, Methanol und Acetonitril wurden in mit Septen abgedichteten Flaschen und über Molekularsieb bei Sigma-Aldrich und Fluka gekauft. Als Schutzgas für hydrolyseempfindliche Substanzen diente Stickstoff. Um reines NaH zu erhalten, wusch man die von Sigma-Aldrich erstandene Dispersion in 60 % Mineralöl zweimal mit Hexan oder Cyclohexan und abschließend mit Pentan. Dann trocknete man unter Hochvakuum und lagerte das NaH unter Stickstoff.

Die NMR-Ansätze und Reaktionen mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten und geschlossenen NMR-Rohren oder Schlenkapparaturen unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie wurde mithilfe von Kieselgel 60 DC-Alufolien (F_{254}) und Aluminiumoxid 60 DC-Alufolien (F_{254} , neutral, Typ E, Schichtdicke 0.2 mm) als stationäre Phase durchgeführt. Bei der Säulenchromatographie setzte man als Trägermaterial Aluminiumoxid (neutral, Korngröße 0.05-0.15 mm) ein.

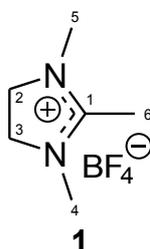
IV.2 Darstellung der Imidazolidine

IV.2.1 Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin (DMI 2)

IV.2.1.1 4,5-Dihydro-1,2,3-trimethylimidazoliumtetrafluoroborat (1)

In einem 250 mL Rundkolben legt man 17.5 mL (285 mmol) frisch destilliertes *N,N'*-Dimethylethylendiamin in 50 mL frisch destilliertem Acetonitril vor und gibt langsam 46.6 g (290 mmol) Triethylorthoacetat zu. Unter ständigem Rühren werden in geringen Mengen 16.4 mL (285 mmol) Eisessig in den Reaktionsansatz zugegeben. Dabei erwärmt sich die Lösung stark. Den Ansatz kocht man anschließend 40 min unter Rückfluss. Man kühlt die Reaktionsmischung mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C und gibt unter starkem Rühren über einen Tropftrichter langsam 30.5 mL (285 mmol) 54 %ige Borfluorwasserstoffsäure als Diethyletherkomplex hinzu. Nach Entfernen von Diethylether, Acetonitril, Essigsäure und dem entstandenen Ethanol unter vermindertem Druck fällt ein Feststoff aus, welcher aus Ethylacetat und wenig Acetonitril umkristallisiert wird.

Man erhält 34.2 g (171 mmol; 60 %) 4,5-Dihydro-1,2,3-trimethylimidazoliumtetrafluoroborat (1) als farblose Kristalle. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Angaben in der Literatur^[8].



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 2.22 (s, 3H, 6-H), 3.12 (s, 6H, 4-/5-H), 3.89 (s, 4H, 2-/3-H).

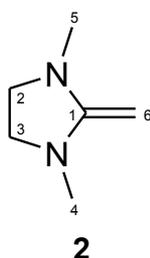
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 9.8 (1C, C-6), 33.1 (2C, C-4/-5), 49.5 (2C, C-2/-3), 166.4 (1C, C-1).

IV.2.1.2 1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin (DMI 2)

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkcolben legt man 452 mg (18.8 mmol) Natriumhydrid und 3.42 g (17.1 mmol) 4,5-Dihydro-1,2,3-trimethylimidazoliumtetrafluoroborat (1) unter Schutzgas vor. Nach Zugabe von 15 mL frisch destilliertem THF lässt man etwa 4 h bei RT mit aufgesetztem Blasenähler rühren. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird das THF mittels Mikrodestille und Vigreuxkolonne entfernt und das Produkt anschließend ohne Kolonne bei 23 mbar (T_{sdp} : 57 °C) destilliert.

Man erhält 1.31 g (69 %) 1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin (DMI 2) als farblose Flüssigkeit. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Angaben in der Literatur ^[8].



¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 2.39 (s, 6H, 4-/5-H), 2.58 (s, 4H, 2-/3-H), 3.06 (s, 2H, 6-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 35.4 (2C, C-4/-5), 50.2 (2C, C-2/-3), 52.0 (1C, C-6), 159.4 (1C, C-1).

¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 2.41 (s, 6H, 4-/5-H), 2.63 (s, 4H, 2-/3-H), 2.98 (s, 2H, 6-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₇D₈):

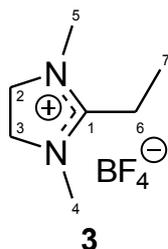
δ [ppm] = 35.1 (2C, C-4/-5), 49.9 (2C, C-2/-3), 51.9 (1C, C-6), 159.0 (1C, C-1).

IV.2.2 Darstellung von 2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin (EDI 4)

IV.2.2.1 2-Ethyl-4,5-dihydro-1,3-dimethylimidazoliumtetrafluoroborat (3)

In einem 250 mL Rundkolben legt man 20.0 mL (185 mmol) frisch destilliertes *N,N'*-Dimethylethylendiamin in 50 mL frisch destilliertem Acetonitril vor und gibt langsam 32.6 g (185 mmol) Triethylorthopropionat zu. Unter ständigem Rühren werden in geringen Mengen 10.7 mL (185 mmol) Eisessig in den Reaktionsansatz zugegeben. Dabei erwärmt sich die Lösung stark. Den Ansatz kocht man anschließend 40 min unter Rückfluss. Man kühlt die Reaktionsmischung mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C und gibt unter starkem Rühren über einen Tropftrichter langsam 30.5 mL (285 mmol) 54 %ige Borfluorwasserstoffsäure als Diethyletherkomplex hinzu. Nach Entfernen von Diethylether, Acetonitril, Essigsäure und dem entstandenen Ethanol unter vermindertem Druck fällt ein Feststoff aus, welcher aus Ethylacetat und wenig Acetonitril umkristallisiert wird.

Man erhält 31.5 g (80 %) 2-Ethyl-4,5-dihydro-1,3-dimethylimidazoliumtetrafluoroborat (3) als farblose Kristalle. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Angaben in der Literatur^[8].



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.20 (t, $^3J_{5,6} = 8.0$ Hz, 3H, 7-H), 2.55 (q, 2H, 6-H), 3.10 (s, 6H, 4-/5-H), 3.87 (s, 4H, 2-/3-H)

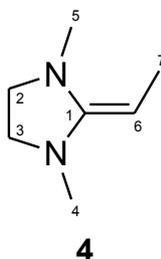
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 9.0 (1C, C-7), 17.3 (1C, C-6), 33.5 (2C, C-4/-5), 49.7 (2C, C-2/-3), 169.3 (1C, C-1).

IV.2.2.2 2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin (EDI 4)

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkcolben wurden 654 mg (27.3 mmol) Natriumhydrid und 5.25 g (24.5 mmol) 2-Ethyl-4,5-dihydro-1,3-dimethylimidazoliumtetrafluoroborat (**3**) unter Schutzgas vorgelegt. Anschließend setzte man 15 mL frisch destilliertes THF zu und ließ etwa 4 h bei RT mit aufgesetztem Blasenähler rühren. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde das THF mittels Mikrodestille und Vigreuxkolonne entfernt und das Produkt anschließend ohne Kolonne bei 7 mbar (T_{sdp} : 45 °C) destilliert.

Man erhält 2.36 g (76 %) 2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin (EDI **4**) als farblose Flüssigkeit. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Angaben in der Literatur ^[8].



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.85 (d, $^3J_{6,7} = 6.9$ Hz, 3H, 7-H), 2.26 (s, 3H, 4-H), 2.38 (s, 3H, 5-H), 2.54 (m_c, 2H, 3-H), 2.65 (m_c, 2H, 2-H), 3.42 (q, $^3J_{6,7} = 6.9$ Hz, 1H, 6-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 11.7 (1C, C-7), 36.1 (1C, C-4), 40.0 (1C, C-5), 51.2 (1C, C-3), 52.4 (1C, C-2), 68.1 (1C, C-6), 155.5 (1C, C-1)

¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 1.82 (d, $^3J_{6,7} = 6.9$ Hz, 3H, 7-H), 2.27 (s, 3H, 5-H), 2.56-2.59 (m, 2H, 2-H), 2.59 (s, 3H, 4-H), 2.67-2.71 (m, 2H, 3-H), 3.36 (q, $^3J_{6,7} = 6.9$ Hz, 1H, 6-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₇D₈):

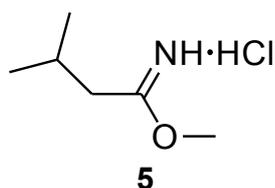
δ [ppm] = 11.8 (1C, C-7), 36.0 (1C, C-4), 40.1 (1C, C-5), 51.2 (1C, C-3), 52.4 (1C, C-2), 68.1 (1C, C-6), 155.5 (1C, C-1)

IV.2.3 Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-(2-methylpropyliden)-imidazolidin (DMPI 8)

IV.2.3.1 3-Methylbutanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (5)

24.5 g (298 mmol) Isovaleronitril (**35a**) werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt. Unter Eiskühlung, Schutzgas und Rühren gibt man 12.1 mL (298 mmol) Methanol zu. Anschließend tropft man 74.4 mL (298 mmol) HCl in Dioxan ($c(\text{HCl}) = 4 \text{ molL}^{-1}$) zu und rührt 10 min bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$, sowie weitere 30 min bei Raumtemperatur. Nach diesem Schritt wird die Reaktionslösung in einem Kryostaten 70 h bei $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Dabei entstehen farblose Kristalle. Man entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und trocknet den Feststoff im Hochvakuum.

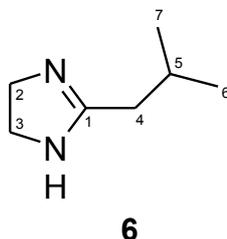
Man erhält 17.3 g (38 %) des Pinnerosalzes 3-Methylbutanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (**5**) als farblose Kristalle. Das Pinnerosalz **5** wird ohne weitere Analytik weiterverwendet.



IV.2.3.2 2-Isobutyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (6)

17.3 g (114 mmol) 3-Methylbutanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (**5**) werden in 100 mL Acetonitril suspendiert und auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren, Eiskühlung und Schutzgas gibt man 7.69 mL (115 mmol) Ethan-1,2-diamin mit Hilfe einer Spritze über ein Septum zu. Dabei entsteht ein flockiger, farbloser Niederschlag. Nach 5 min Rühren bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und weiteren 10 min bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch für 3.5 h zum Rückfluss erhitzt. Dabei ist Gasentwicklung (NH_3) zu beobachten. Nach dem Abkühlen werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Feststoff mit 80 mL 40 %-iger wässriger KOH-Lösung sowie 120 mL Wasser versetzt und gelöst. Zur Lösung gibt man 7 g Natriumchlorid zu und extrahiert mit Dichlormethan (6 x 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über KOH getrocknet, vom Trockenmittel getrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem

Druck entfernt. Dabei kristallisiert ein farbloser Feststoff aus. Es entsteht 11.3 g (79 %) 2-Isobutyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**6**).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

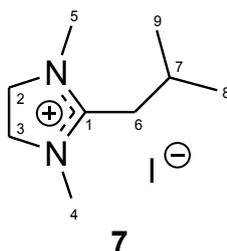
δ [ppm] = 0.90 (d, $^3J_{5,6/7} = 6.6$ Hz, 6H, 6-/7-H), 1.94 (n, $^3J_{4,5,6/7} = 6.6$ Hz, 1H, 5-H), 2.05 (d, $^3J_{4,5} = 7.3$ Hz, 2H, 4-H), 3.10 (s, 4H, 2-/3-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 22.5 (2C, C-6/C-7), 26.8 (1C; C-4), 38.6 (1C, C-5), 77.3 (2C, C-2/C-3), 167.2 (1C, C-1)

IV.2.3.3 2-Isobutyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydroimidazoliumiodid (**7**)

13.5 mL (217 mmol) Methyljodid werden unter Rühren, Eiskühlung und Schutzgas langsam über einen Tropftrichter zu einer Lösung aus 11.4 g (89.9 mmol) 2-Isobutyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**6**) in 70 mL trockenem THF gegeben. Nach 10 min Rühren bei 0 °C fügt man über 1 h portionsweise 2.70 g (113 mmol) Natriumhydrid zu und rührt bei Raumtemperatur über Nacht. Man entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, digeriert den festen Rückstand in 270 mL trockenem Dichlormethan und filtriert ab. Die Mutterlauge wird über Calciumchlorid getrocknet, vom Trocknungsmittel getrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dabei entstehen 21.9 g (86 %) 2-Isobutyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydroimidazoliumiodid (**7**) als farbloser Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

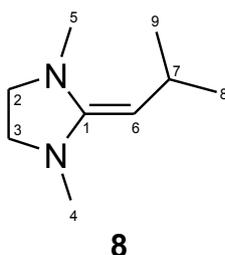
δ [ppm] = 0.94 (d, $^3J_{7,8/9} = 6.7$ Hz, 6H, 8-/9-H), 2.01 (n, $^3J_{6,7,8/9} = 6.7$ Hz, 1H, 7-H), 2.57 (d, $^3J_{6,7} = 7.6$ Hz, 2H, 6-H), 3.18 (s, 6H, 4-/5-H), 4.02 (s, 4H, 2-H/3-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 22.7 (2C, C-8/C-9), 27.1 (1C; C-7), 33.6 (1C, C-6), 34.9 (2C, C-4/C-5), 50.5 (2C, C-2/C-3), 167.2 (1C, C-1)

IV.2.3.4 1,3-Dimethyl-2-(2-methylpropyliden)-imidazolidin (DMPI 8)

In einem ausgeheizten Schlenkkolben legt man 473 mg (19.7 mmol) Natriumhydrid vor. Unter Schutzgas werden 5.06 g (17.9 mmol) 2-Isobutyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydroimidazoliumiodid (7) zugegeben. Anschließend setzt man 15 mL wasserfreies THF zu. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei es zu einer Rotfärbung kommt. Mit dem Ende der Wasserstoffentwicklung (nach ca. 4.5 h) wird das THF mittels einer Mikrodestille und Vigreuxkolonne unter vermindertem Druck ($T_{\text{Öl}} = 60$ °C, $p = 200$ mbar; später auf $p = 120$ mbar gesenkt) entfernt und das Produkt anschließend nach Entfernen der Vigreuxkolonne bei $p = 5$ mbar ($T_{\text{Öl}} = 80$ °C, $T_{\text{Sdp}} = 67$ °C) destilliert. Es entstehen 1.41 g (46 %) 1,3-Dimethyl-2-(2-methylpropyliden)-imidazolidin (DMPI 8) als farblose, klare Flüssigkeit.

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.13 (d, $^3J_{7,8/9} = 6.6$ Hz, 6H, 8-/9-H), 2.25 (s, 3H, 4-H), 2.52 (t, $^3J_{2,3} = 6.1$ Hz, 2H, 3-H), 2.56 (s, 3H, 5-H), 2.62 (t, $^3J_{2,3} = 6.1$ Hz, 2H, 2-H), 2.76 (dsept, $^3J_{6,7} = 8.9$ Hz, $^3J_{7,8/9} = 6.6$ Hz, 1H, 7-H), 3.22 (d, $^3J_{6,7} = 8.9$ Hz, 1H, 6-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 25.2 (1C, C-7), 25.8 (2C; C-8/C-9), 36.1 (1C, C-4), 40.6 (1C, C-5), 51.1 (1C, C-3), 52.3 (1C, C-2), 84.2 (1C, C-6), 153.1 (1C, C-1)

IV.2.4 Darstellung von 2-Benzyliden-1,3-dimethylimidazolidin (BDI 12)

IV.2.4.1 2-Phenylethanimid säuremethylester Hydrochlorid (9)

Methode A:

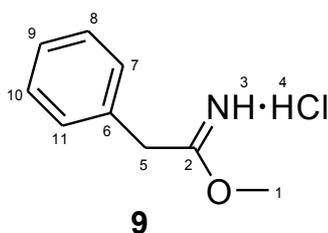
In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden 32.6 g (278 mmol) frisch destilliertes Benzylcyanid und 11.3 mL (278 mmol) trockenes Methanol vorgelegt. Unter Eiskühlung, Rühren und Schutzgas gibt man mit einer Spritze 70.0 mL (280 mmol) einer 4-molaren HCl-Lösung in Dioxan über ein Septum zu und rührt für 10 min bei 0 °C. Die Lösung wird zunächst 20 min bei Raumtemperatur und anschließend 65 h bei -10 °C in einem Kryostaten weiter gerührt. Danach entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck.

Es entstehen 45.8 g (89 %) 2-Phenylethanimid säuremethylester-Hydrochlorid (**9**, Pinnnersalz) als farbloser, kristalliner Feststoff. Das Pinnnersalz **9** wird ohne weitere Analytik umgesetzt.

Methode B:

In einem ausgeheizten Schlenkkolben legt man 150 g (1.28 mol) Benzylcyanid und 62.3 mL (1.54 mol) trockenen Methanol in 200 mL wasserfreien Diisopropylether vor. Unter Eiskühlung leitet man bis zu 1.5 eq HCl-Gas (60.8 g, 1.67 mol) ein. Nach der Gasinleitung wird noch solange unter Eiskühlung gerührt, bis sich die Lösung durch Kristallisation eintrübt. Zur vollständigen Kristallisation deponiert man den Schlenkkolben bei -30 °C über Nacht im Tiefkühlfach, verdünnt am nächsten Tag mit weiteren 150 mL Diisopropylether und lässt weitere 2 Tage auskristallisieren. Anschließend werden die Kristalle abgenutscht, mit trockenem und kaltem Ether mehrmals nachgewaschen und an der Hochvakuumanlage restliches Lösemittel und HCl entfernt.

Man erhält 188 g (79 %) **9** als farblosen, kristallinen Feststoff.

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 4.05 (s, 2H, 5-H), 4.23 (s, 3H, 1-H), 7.29-7.35 (m, 3H, 8-/9-/10-H), 7.39 (m, 2H, 7-/11-H), 11.77 ($s_{\text{verbreitert}}$, 1H, 4-H), 12.87 ($s_{\text{verbreitert}}$, 1H, 3-H)

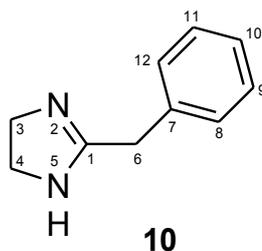
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 39.0 (1C, C-5), 61.0 (1C, C-1), 128.3 (1C, C-9), 129.1 (2C, C-8-/10), 129.5 (2C, C-7-/11), 131.0 (1C, C-6), 178.2 (1C, C-2)

IV.2.4.2 2-Benzyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (10)

45.8 g (247 mmol) 2-Phenylethanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (**9**) werden in 100 mL wasserfreiem Acetonitril suspendiert. Unter Schutzgas, Rühren und Eiskühlung gibt man 17.0 mL (254 mmol) Ethan-1,2-diamin über eine Spritze zu. Es entsteht ein flockiger, farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird zunächst 10 min bei 0 °C, dann weiter 10 min bei RT gerührt und anschließend für 4.5 h zum Rückfluss erhitzt. Es bildet sich ein farbloser, kristalliner Feststoff, welcher von einer viskosen, rötlichen Flüssigkeit bedeckt wird. Die Suspension wird unter vermindertem Druck eingengt und mit 120 mL 40 %-iger wässriger KOH und mit 100 mL Wasser versetzt. Nach dem Lösen des Feststoffes setzt man noch 9 g Natriumchlorid zu und extrahiert mit Dichlormethan (6 x 60 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über KOH getrocknet, vom Trockenmittel getrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Es entstehen 41.6 g (105 %) 2-Benzyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**10**) als eine hoch viskose, bräunliche Flüssigkeit, welche nicht destilliert werden kann. Wie schon in **Kapitel II.1.1** auf S. 18 erwähnt, verrät die Ausbeute von >100% und die braune Farbe die Entstehung von Nebenprodukten, die nicht entfernt werden konnten. Die saubere Synthese von **10** gelang trotz mehrfacher Versuche nicht.



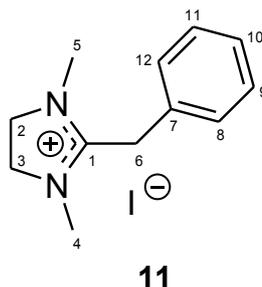
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 3.50 (s, 4H, 3-/4-H), 3.64 (s, 2H, 6-H), 7.17 - 7.30 (m, 5H, 8-H bis 12-H)

Die chemischen Verschiebungen stimmen mit der Literatur^[8] überein.

IV.2.4.3 2-Benzyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumiodid (**11**)

In einem Schlenkcolben werden 37.6 g (235 mmol) 2-Benzyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**10**) in 100 mL wasserfreiem THF gelöst und bei 0 °C 35.0 mL (562 mmol) Methyljodid über einen Tropftrichter zugegeben. Nach kurzer Zeit fügt man 5.64 g (235 mmol) Natriumhydrid portionsweise über 1 h zu. Dabei kommt es zur Wasserstoffentwicklung. Die Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Den festen Rückstand digeriert man in 200 mL, über KOH getrocknetem, Dichlormethan und befreit die Lösung vom Natriumiodid durch Filtration. Die Mutterlauge wird über Calciumchlorid getrocknet, von diesem abgetrennt und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Den hochviskosen Rückstand kristallisiert man aus Ethanol (absolut)/Ethylacetat um. Dabei entstehen 3.91 g (5 %) 2-Benzyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumiodid (**11**) als braunschwarze Kristalle. Die im Normalfall farblosen Kristalle sind durch die verunreinigte Vorstufe ebenfalls nicht frei von Fremdeinschlüssen.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

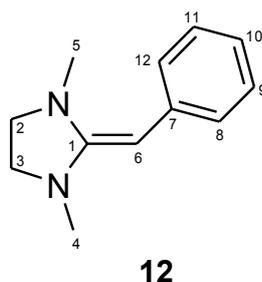
δ [ppm] = 3.17 (s, 6H, 4-/5-H), 4.09 (s, 4H, 2-/3-H), 4.12 (s, 2H, 6-H), 7.20 (m_c, 2H, 8-/12-H), 7.27-7.40 (m, 3H, 9-/11-H und 10-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 31.4 (1C, C-6), 34.9 (2C, C-11/-12), 50.7 (2C, C-2/-3), 128.0 (2C, C-8/-12), 128.3 (1C, C-10), 129.7 (2C, C-9/-11), 130.1 (1C, C-7), 167.3 (1C, C-1)

IV.2.4.4 2-Benzyliden-1,3-dimethylimidazolidin (BDI 12)

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden 350 mg (14.6 mmol) Natriumhydrid und 3.91 g (12.4 mmol) 2-Benzyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumiodid (**11**) vorgelegt und in 10 mL wasserfreiem THF suspendiert. Zum Ende der Wasserstoffentwicklung (ca. 3 h) wird das Natriumiodid mit Hilfe einer Schlenkfritte abfiltriert und das THF unter vermindertem Druck vom Filtrat entfernt. Es entstehen 1.93 g (83 %) 2-Benzyliden-1,3-dimethylimidazolidin (BDI **12**) als braunschwarze Flüssigkeit, welche unter Schutzgas (N_2) gelagert werden muss.

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.27 (s, 3H, 4-H), 2.45 (s, 3H, 5-H), 2.50-2.54 (m, 2H, 3-H), 2.60-2.64 (m, 2H, 2-H), 4.57 (s, 1H, 6-H), 6.82 (m_c, 1H, 10-H), 7.23 (m_c, 2H, 9-/11-H), 7.40 (m_c, 2H, 8-/12-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

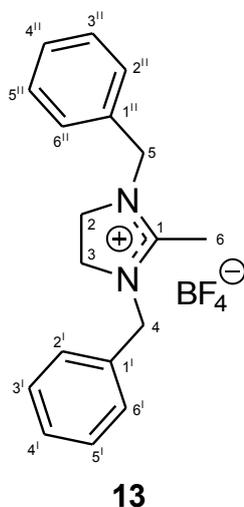
δ [ppm] = 35.5 (1C, C-4), 40.2 (1C; C-5), 50.2 (1C, C-3), 51.9 (1C, C-2), 76.5 (1C, C-6), 121.6 (1C, C-10), 127.2 (2C, C-8/-12), 127.7 (2C, C-9/-11), 140.0 (1C, C-7), 156.8 (1C, C-1)

IV.2.5 Darstellung von 1,3-Dibenzyl-2-methylenimidazolidin (DBMI 14)

IV.2.5.1 1,3-Dibenzyl-4,5-dihydro-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (13)

In einem 100 mL-Kolben mit Rührfisch und Rückflusskühler werden 18.0 g (74.9 mmol) Dibenzylethylendiamin (**33e**), 12.1 g (75.0 mmol) Triethylorthoacetat (**34a**) und 7.87 g (75.1 mmol) Ammoniumtetrafluoroborat in 15 ml Acetonitril vorgelegt. Die Einstellungen am Mikrowellengerät betragen 8 min bei 80 °C und 120 W. Man filtriert ab und deponiert das Filtrat zum Auskristallisieren über Nacht im Kühlschrank. Man wäscht mit CCl_4 , trocknet unter stark vermindertem Druck und kristallisiert aus EtOH um.

Es entstehen 22.7 g (86 %) 1,3-Dibenzyl-4,5-dihydro-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (**13**) als farblose Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 2.45 (s, 3H, 6-H), 3.73 (s, 4H, 2-/3-H), 4.65 (s, 4H, 4-/5-H), 7.27 (m_c , 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H), 7.32-7.41 (m, 6H, 3^I-/5^I-H, 3^{II}-/5^{II}-H und 4^I-/4^{II}-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 11.3 (1C, C-6), 47.6 (2C, C-2/-3), 51.1 (2C, C-4/-5), 128.0 (4C, C-2^I/-6^I und C-2^{II}/-6^{II}), 128.8 (2C, C-4^I/-4^{II}), 129.3 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}), 132.8 (2C, C-1^I/-1^{II}), 166.3 (1C, C-1)

MS (ESI): m/z (%) 265.17 (100, M^+), 266.17 (18, $[M+H]^+$)

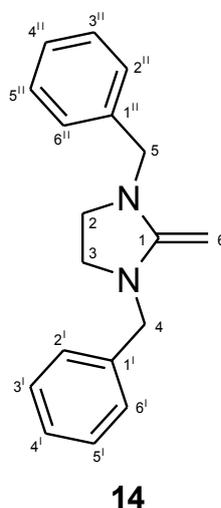
Elementaranalyse $C_{18}H_{21}BF_4N_2$ (%):

	C	H	N
Ber.	61.39	6.01	7.95
Gef.	61.32	6.01	7.99

IV.2.5.2 1,3-Dibenzyl-2-methylenimidazolidin (DBMI 14)

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkkolben legt man 329 mg (13.7 mmol) Natriumhydrid und 4.04 g (11.5 mmol) 1,3-Dibenzyl-4,5-dihydro-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (**13**) unter Schutzgas vor, löst in 15 mL frisch destilliertem THF und lässt 4 h bei RT mit aufgesetztem Blasenzähler rühren. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das THF mittels Mikrodestille und Vigreuxkolonne entfernt und das Produkt ohne Kolonne bei 0.004 mbar ($T_{\text{öl}}$: 220 °C, T_{sdp} : 140 °C) destilliert.

Man erhält 1.56 g (ca. 52 %) 1,3-Dibenzyl-2-methylenimidazolidin (DBMI **14**) als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit. Aufgrund der hohen Ölbadtemperatur zersetzte sich vermutlich DBMI **14** in geringen Mengen, sodass das Destillat mit wenigen Verunreinigungen erhalten wurde.



¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 2.72 (s, 4H, 2-/3-H), 3.30 (s, 2H, 6-H), 4.09 (s, 4H, 4-/5-H), 7.12 (m_c, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.20 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.29 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 47.6 (2C, C-2/-3), 52.2 (1C, C-6), 52.9 (2C, C-4/-5), 126.9 (2C, C-4^I-/4^{II}), 128.1 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.3 (4C, C-3^I-/5^I und C-3^{II}-/5^{II}), 138.7 (2C, C-1^I-/1^{II}), 157.7 (1C, C-1)

¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 2.66 (s, 4H, 2-/3-H), 3.17 (s, 2H, 6-H), 3.99 (s, 4H, 4-/5-H), 7.06 (m_c, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.13 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.21 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₇D₈):

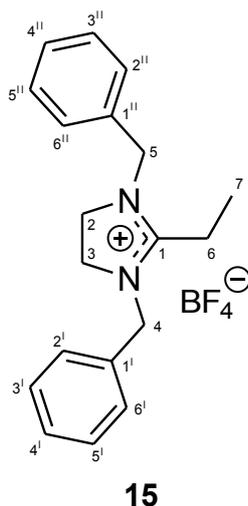
δ [ppm] = 47.5 (2C, C-2/-3), 52.3 (1C, C-6), 52.8 (2C, C-4/-5), 126.8 (2C, C-4^I-/4^{II}), 127.9 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.2 (4C, C-3^I-/5^I und C-3^{II}-/5^{II}), 138.6 (2C, C-1^I-/1^{II}), 157.5 (1C, C-1)

IV.2.6 Darstellung von 1,3-Dibenzyl-2-ethylidenimidazolidin (DBEI 16)

IV.2.6.1 1,3-Dibenzyl-2-ethyl-4,5-dihydroimidazoliumtetrafluoroborat (15)

In einem 100 mL-Kolben mit Rührfisch und Rückflusskühler werden 17.5 g (73.0 mmol) Dibenzylethylendiamin (**33e**), 12.9 g (73.0 mmol) Triethylorthopropionat (**34b**) und 7.65 g (73.0 mmol) Ammoniumtetrafluoroborat in 15 ml Acetonitril vorgelegt. Die Einstellungen am Mikrowellengerät betragen 8 min bei 80 °C und 120 W. Man filtriert ab und deponiert das Filtrat zum Auskristallisieren über Nacht im Kühlschrank. Man wäscht mit CCl₄, trocknet unter stark vermindertem Druck und kristallisiert aus EtOH/Ethylacetat um.

Es entstehen 14.1 g (53 %) 1,3-Dibenzyl-2-ethyl-4,5-dihydroimidazoliumtetrafluoroborat (**15**) als farblose Kristalle.

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 1.26 (t, $^3J_{6,7} = 7.8$ Hz, 3H, 7-H), 2.81 (q, $^3J_{6,7} = 7.8$ Hz, 2H, 6-H), 3.73 (s, 4H, 2-/3-H), 4.66 (s, 4H, 4-/5-H), 7.26-7.40 (m, 10H, 2^I-H bis 6^I-H und 2^{II}-H bis 6^{II}-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 10.0 (1C, C-7), 18.0 (1C, C-6), 47.5 (2C, C-2/-3), 50.9 (2C, C-4/-5), 127.9 (4C, C-2^I/-6^I und C-2^{II}/-6^{II}), 128.8 (2C, C-4^I/-4^{II}), 129.3 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}), 132.8 (2C, C-1^I/-1^{II}), 169.7 (1C, C-1)

MS (DEI): m/z (%) 279.30 (10, M^+), 278.31 (38, $[\text{M}-\text{H}]^+$), 277.31 (22), 188.24 (6, M^+ - C_7H_7), 187.24 (28, $[\text{M}-\text{H}]^+$ - C_7H_7), 132.17 (44), 105.14 (18), 91.11 (100, Tropyliumion)

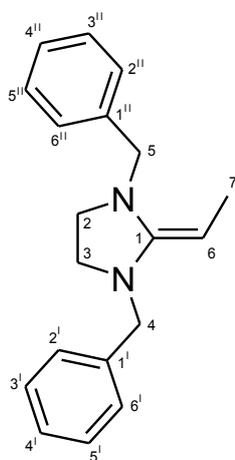
Elementaranalyse $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_2$ (%):

	C	H	N
Ber.	62.32	6.33	7.65
Gef.	62.15	6.33	7.71

IV.2.6.2 1,3-Dibenzyl-2-ethylidenimidazolidin (DBEI 16)

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkcolben legt man 437 mg (18.2 mmol) Natriumhydrid und 6.06 g (16.6 mmol) 1,3-Dibenzyl-2-ethyl-4,5-dihydroimidazoliumtetrafluoroborat (**15**) unter Schutzgas vor. Anschließend setzt man 15 mL frisch destilliertes THF zu und lässt etwa 4 h bei RT mit aufgesetztem Blasenähler rühren. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird das THF mittels Mikrodestille und Vigreuxkolonne entfernt und das Produkt anschließend nur über ein U-Rohr bei 0.004 mbar ($T_{\text{öl}}$: 180 °C) destilliert. Mangels Anbringung eines Thermometers an das U-Rohr ist keine Aussage für T_{sdp} möglich.

Man erhält 3.07 g (ca. 67 %) 1,3-Dibenzyl-2-ethylidenimidazolidin (DBEI **16**) als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit. Aufgrund der hohen Ölbadtemperatur zersetzte sich vermutlich DBEI **16** in geringen Mengen, sodass das Destillat mit wenigen Verunreinigungen erhalten wurde.



16

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.82 (d, $^3J_{6,7} = 6.9$ Hz, 3H, 7-H), 2.55 (m_c, 2H, 3-H), 2.68 (m_c, 2H, 2-H), 3.55 (q, $^3J_{6,7} = 6.9$ Hz, 1H, 6-H), 3.80 (s, 2H, 4-H), 4.16 (s, 2H, 5-H), 7.02-7.08 (m, 2H, 4^I-/4^{II}H), 7.10-7.17 (m, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.22 (m_c, 2H, 2^I-/6^I-H), 7.31 (m_c, 2H, 2^{II}-/6^{II}-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 11.9 (1C, C-7), 49.2 (1C, C-3), 49.7 (1C, C-2), 53.8 (1C, C-4), 57.0 (1C, C-5), 69.2 (1C, C-6), 126.7 (1C, C-4^I), 126.8 (1C, C-4^{II}), 127.8 (2C, C-2^I/-6^I), 127.9 (2C, C-2^{II}/-6^{II}), 128.2 und 128.3 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}, Resonanzen nicht eindeutig zuordenbar), 139.0 (1C, C-1^I), 139.6 (1C, C-1^{II}), 153.8 (1C, C-1)

 ^1H -NMR (400 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 1.83 (d, $^3J_{6,7} = 6.9$ Hz, 3H, 7-H), 2.60 (m_c, 2H, 3-H), 2.72 (m_c, 2H, 2-H), 3.52 (q, $^3J_{6,7} = 6.9$ Hz, 1H, 6-H), 3.80 (s, 2H, 4-H), 4.17 (s, 2H, 5-H), 7.04-7.10 (m, 2H, 4^I/-4^{II}H), 7.12-7.19 (m, 2H, 3^I/-5^I-H und 3^{II}/-5^{II}-H), 7.22 (m_c, 2H, 2^I/-6^I-H), 7.31 (m_c, 2H, 2^{II}/-6^{II}-H)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 11.9 (1C, C-7), 49.2 (1C, C-3), 49.7 (1C, C-2), 53.8 (1C, C-4), 57.0 (1C, C-5), 69.1 (1C, C-6), 126.7 (1C, C-4^I), 126.7 (1C, C-4^{II}), 127.7 (2C, C-2^I/-6^I), 127.9 (2C, C-2^{II}/-6^{II}), 128.1 und 128.2 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}, Resonanzen nicht eindeutig zuordenbar), 138.9 (1C, C-1^I), 139.5 (1C, C-1^{II}), 153.7 (1C, C-1)

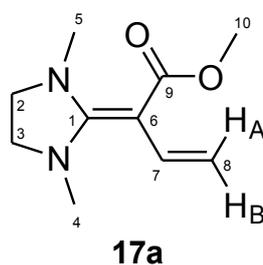
IV.3 Umsetzungen der Imidazolidiene 2, 4, 8, 12, 14 und 16

IV.3.1 DMI 2 und Alkinoate 38-43a, sowie Propinon 44

IV.3.1.1 Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-but-3-enoat (17a)

Unter Schutzgas löst man in einem ausgeheizten NMR-Rohr 46 mg (0.41 mmol) DMI 2 in 0.6 mL Deuterobenzol und setzt es mit 38 mg (0.45 mmol) Methylpropioilat (38) um. Die Lösung färbt sich unter heftiger Reaktion tiefbraun. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entsteht Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-but-3-enoat (17a) in einer Ausbeute von 30 % und mehrere Nebenprodukte, die nicht identifiziert werden können.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.46 (s, 6H, 4-/5-H), 2.49 (s, 4H, 2-/3-H), 3.68 (s, 3H, 10-H), 4.43 (dd, $^2J_{8,8} = 2.5$ Hz, $^3J_{7,8\text{H(A)}} = 17.6$ Hz, 1H, 8- H_A), 4.78 (dd, $^2J_{8,8} = 2.5$ Hz, $^3J_{7,8\text{H(B)}} = 11.3$ Hz, 1H, 8- H_B), 7.19 (dd, $^3J_{7,8\text{H(B)}} = 11.3$ Hz, $^3J_{7,8\text{H(A)}} = 17.6$ Hz, 1H, 7-H)

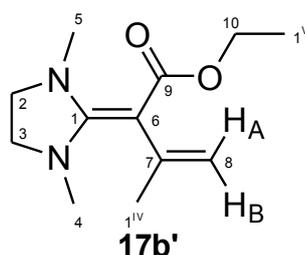
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 37.3 (2C, C-4/C-5), 49.1 (2C, C-2/C-3), 49.5 (1C, C-10), 72.9 (1C, C-6), 98.7 (1C, C-8), 134.2 (1C, C-7), 166.4 (1C, C-9), 168.9 (1C, C-1)

IV.3.1.2 Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylbut-3-enoat (**17b'**)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 38 mg (0.34 mmol) DMI 2 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 42 mg (0.37 mmol) Ethylbut-2-inoat (**39**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich langsam gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entsteht Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylbut-3-enoat (**17b'**) in einer Ausbeute von 75 %.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.15 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^{V} -H), 2.24 (dd, $^4J_{1(\text{IV}),8\text{H}(\text{A})} = 0.6$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8\text{H}(\text{B})} = 1.3$ Hz, 3H, 1^{IV} -H), 2.46 (s, 6H, 4-/5-H), 2.53 (s, 4H, 2-/3-H), 4.24 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.63 (dq, $^2J_{8,8} = 3.2$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8\text{H}(\text{A})} = 0.6$ Hz, 1H, 8- H_A), 4.95 (dq, $^2J_{8,8} = 3.2$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8\text{H}(\text{B})} = 1.3$ Hz, 1H, 8- H_B)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

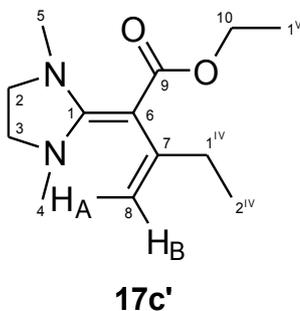
δ [ppm] = 15.2 (1C, C- 1^{V}), 24.9 (1C, C- 1^{IV}), 37.2 (2C, C-4/C-5), 49.6 (2C, C-2/C-3), 57.7 (1C, C-10), 76.9 (1C, C-6), 111.2 (1C, C-8), 143.8 (1C, C-7), 166.5 (1C, C-9), 168.1 (1C, C-1)

IV.3.1.3 Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylenpentanoat (**17c'**)

Unter Schutzgas und Methanol/Trockeneiskühlung werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 45 mg (0.40 mmol) DMI 2 in 0.8 mL [D_8]-Toluol gelöst und mit 56 mg (0.44 mmol) Ethylpent-2-inoat (**40**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich orange. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und bei -30 °C im Gefrierfach gekühlt, die NMR-Messung erfolgte ca. 1h später bei -10 °C.

Es entsteht Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylenpentanoat (**17c'**). Neben den noch nicht vollständig umgesetzten Edukten stellt man im NMR-Spektrum

die schon einsetzende Umwandlung in *E/Z*-**18b'** (siehe nächster Abschnitt, IV.3.1.4) fest. Das Verhältnis **17c'** : **DMI 2** : *E*-**18b'** ist zum Messzeitpunkt 36 : 51 : 13 bei einer Ausbeute von 36 %.



¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 1.18 (t, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 1.22 (t, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 7.5$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 2.52 (s, 6H, 4-/5-H), 2.62 (s, 4H, 2-/3-H), 2.62 (m_c, 2H, 1^{IV}-H), 4.22 (q, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.66 (dt, $^2J_{8,8} = 2.8$ Hz, $^4J_{1(IV),8H(B)} = 0.9$ Hz, 1H, 8-H_B), 5.04 (dt, $^2J_{8,8} = 2.8$ Hz, $^4J_{1(IV),8H(A)} = 1.4$ Hz, 1H, 8-H_A)

¹³C-NMR (100 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 13.5 (1C, C-2^{IV}), 15.0 (1C, C-1^V), 29.9 (1C, C-1^{IV}), 37.1 (2C, C-4/C-5), 49.4 (2C, C-2/C-3), 57.5 (1C, C-10), 75.8 (1C, C-6), 108.7 (1C, C-8), 148.8 (1C, C-7), 166.3 (1C, C-9), 167.6 (1C, C-1)

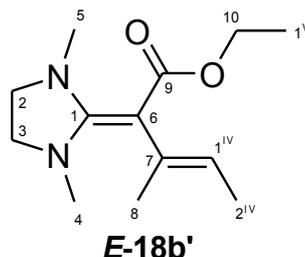
IV.3.1.4 (*E*)/(*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (*E/Z*-18b'**)**

1. Umsetzung von **DMI 2** mit Ethylpent-2-inoat (**40**):

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 35 mg (0.31 mmol) **DMI 2** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 43 mg (0.34 mmol) Ethylpent-2-inoat (**40**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich langsam gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (***E/Z*-18b'**) in einer Ausbeute von 83 %. Nach 40 Minuten der Umsetzung beträgt das Produktverhältnis *E*:*Z* = 93 : 7, 17 Stunden später 15 : 85, was auch das Gleichgewichtsverhältnis ist.

2. Umsetzung von EDI **4** mit Ethylbutinoat (**39**). Versuchsvorschrift siehe **IV.3.2.2**.

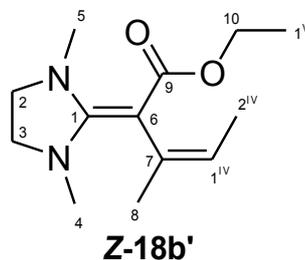


¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.15 (t, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 1.63 (dq, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 6.8$ Hz, $^5J_{2(IV),8} = 1.0$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 2.04 (dq, $^5J_{2(IV),8} = 1.0$ Hz, 3H, 8-H), 2.46 (s, 6H, 4-/5-H), 2.56 (s, 4H, 2-/3-H), 4.24 (q, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.24 (qq, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 6.8$ Hz, $^4J_{1(IV),8} = 1.3$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 14.1 (1C, C-2^{IV}), 15.0 (1C, C-1^V), 19.1 (1C, C-8), 37.7 (2C, C-4/C-5), 50.1 (2C, C-2/C-3), 57.7 (1C, C-10), 80.8 (1C, C-6), 122.4 (1C, C-1^{IV}), 135.1 (1C, C-7), 166.7 (1C, C-9), 167.8 (1C, C-1)



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.15 (t, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 1.35 (dq, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 6.6$ Hz, $^5J_{2(IV),8} = 1.4$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 2.18 (dq, $^5J_{2(IV),8} = 1.4$ Hz, 3H, 8-H), 2.44 (s, 6H, 4-/5-H), 2.59 (s, 4H, 2-/3-H), 4.24 (q, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.30 (qq, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 6.6$ Hz, $^4J_{1(IV),8} = 1.3$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 15.1 (1C, C-1^V), 15.4 (1C, C-2^{IV}), 25.6 (1C, C-8), 37.4 (2C, C-4/C-5), 50.0 (2C, C-2/C-3), 57.9 (1C, C-10), 74.4 (1C, C-6), 120.7 (1C, C-1^{IV}), 134.9 (1C, C-7), 166.8 (1C, C-9), 166.9 (1C, C-1)

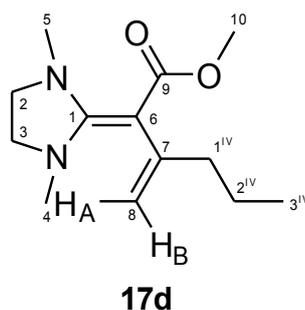
IV.3.1.5 Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylenhexanoat (17d)1. Tieftemperaturansatz in [D₈]-Toluol:

Unter Schutzgas und Methanol/Trockeneiskühlung werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 56 mg (0.50 mmol) DMI 2 in 0.8 mL [D₈]-Toluol gelöst und mit 69 mg (0.44 mmol, 1.1 eq) Methylhex-2-inoat (**40**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und bei -30 °C im Gefrierfach gekühlt, die NMR-Messung erfolgte 1d später bei -20 °C.

Es entsteht Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylenhexanoat (**17d**). Zum Messzeitpunkt ist DMI 2 noch nicht vollständig verbraucht, das Verhältnis **17d** : DMI 2 = 63 : 37 bei einer Ausbeute von 51 % an **17d**.

2. Ansatz bei Raumtemperatur in [D₆]-Benzol:

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 37 mg (0.33 mmol) DMI 2 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 46 mg (0.36 mmol) Methylhex-2-inoat (**41**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Nach 15 min bei RT hat sich Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylenhexanoat (**17d**) hauptsächlich zu (*E*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylhex-3-enoat (**E-19a**, siehe IV.3.1.6) umgewandelt. Das Produktverhältnis **17d** : **E-19a** ist 21 : 79, nach 30 min 7 : 93. Zur weiteren Umwandlung siehe nächsten Abschnitt IV.3.1.6. Da sich bei RT **17d** schnell in **E-19a** umwandelt, konnte unter diesen Bedingungen von **17d** kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 1.06 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.3$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.64 (m_c , 2H, 2^{IV}-H), 2.52 (m_c , 2H, 1^{IV}-H), 2.52 (s, 6H, 4-/5-H), 2.62 (s, 6H, 2-/3-H), 3.64 (s, 3H, 10 H), 4.72 (s, 1H, 8- H_B), 5.06 (s, 1H, 8- H_A).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 14.5 (1C, C- 3^{IV}), 22.3 (1C, C- 2^{IV}), 37.0 (2C, C-4/C-5), 39.4 (1C, C- 1^{IV}), 49.2 (1C, C-10), 49.9 (2C, C-2/C-3), 74.8 (1C, C-6), 109.4 (1C, C-8), 147.0 (1C, C-7), 166.7 (1C, C-9), 167.7 (1C, C-1)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

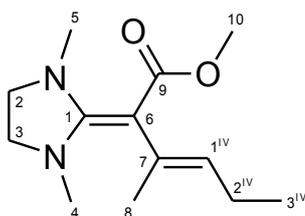
δ [ppm] = 0.99 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.60 (m_c , 2H, 2^{IV}-H), 2.47 (s, 6H, 4-/5-H), 2.57 (s, 4H, 2-/3-H), 3.61 (s, 3H, 10-H), 4.73 (d, $^2J_{8,8} = 2.8$ Hz, 1H, 8- H_B), 5.03 (d, $^2J_{8,8} = 2.8$ Hz, 1H, 8- H_A), 1^{IV}-H sehr wahrscheinlich im Bereich 2.46 ppm, verdeckt durch andere Signale

IV.3.1.6 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylhex-3-enoat (*E/Z*-19a)

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wandelt sich **17d** mit der Zeit in (*E*)- und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylhex-3-enoat (*E/Z*-19a) um. Zur Produktverteilung im Laufe der Zeit, siehe **Tabelle 32**.

Tabelle 32: Produktverteilung von **17d** und *E/Z*-19a in $[\text{D}_6]$ -Benzol

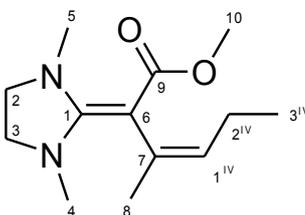
	Zeit	17d	<i>E</i> -19a	<i>Z</i> -19a
1	15min	21	: 79	: 0
2	30min	7	: 93	: 0
3	7h	4	: 68	: 28
4	11h	3	: 51	: 46
5	13.5h	2	: 44	: 54
6	6d	1	: 19	: 80
7	164d	1	: 17	: 82

**E-19a** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0.94 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.5$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 2.04 (dt, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.2$ Hz, $^5J_{2(\text{IV}),8} = 0.8$ Hz, 3H, 8-H), 2.10 (m_c, 2H, 2^{IV}-H), 2.46 (s, 6H, 4-/5-H), 2.56 (s, 4H, 2-/3-H), 3.66 (s, 3H, 10-H), 5.19 (tq, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} \approx 6.3$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.2$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.4 (1C, C- 3^{IV}), 19.1 (1C, C-8), 22.2 (1C, C- 2^{IV}), 37.7 (2C, C-4/C-5), 49.5 (1C, C-10), 50.1 (2C, C-2/C-3), 80.1 (1C, C-6), 130.4 (1C, C- 1^{IV}), 133.6 (1C, C-7), 167.1 (1C, C-9), 167.8 (1C, C-1)

**Z-19a** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0.95 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.5$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.77 (m_c, 2H, 2^{IV}-H), 2.16 (dt, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, $^5J_{2(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, 3H, 8-H), 2.45 (s, 6H, 4-/5-H), 2.58 (s, 4H, 2-/3-H), 3.64 (s, 3H, 10-H), 5.20 (tq, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 6.5$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

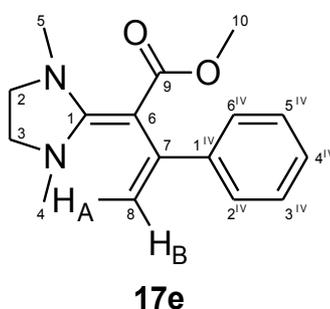
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 13.9 (1C, C- 3^{IV}), 23.2 (1C, C- 2^{IV}), 25.7 (1C, C-8), 37.4 (2C, C-4/C-5), 49.5 (1C, C-10), 50.0 (2C, C-2/C-3), 74.4 (1C, C-6), 129.2 (1C, C- 1^{IV}), 133.1 (1C, C-7), 166.9 (1C, C-1), 167,1 (1C, C-9)

IV.3.1.7 Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (17e)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 42 mg (0.37 mmol) DMI 2 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 66 mg (0.41 mmol) Methyl-3-phenylpropio-**lat (42a)** umgesetzt. Die Lösung färbt sich zuerst grün, dann langsam gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Bei einer Messung ca. 1 Stunde nach dem Mischen ist die Umsetzung beendet.

Es entsteht Methyl-2-(1,3-dimethylimidazoilidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (**17e**) in einer Ausbeute von 88 %.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.49 (s, 4H, 4-/5-H), 2.51 (s, 4H, 2-/3-H), 5.03 (d, $^2J_{8,8} = 2.4$ Hz, 1H, 8- H_A), 5.44 (d, $^2J_{8,8} = 2.4$ Hz, 1H, 8- H_B), 7.07 (m_c , 1H, 4^{IV}-H), 7.17 (m_c , 2H, 3^{IV}-/5^{IV}-H), 7.61 (m_c , 2H, 2^{IV}-/6^{IV}-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 37.1 (2C, C-4/-5), 49.4 (1C, C-10), 49.5 (2C, C-2/-3), 75.2 (1C, C-6), 111.6 (1C, C-8), 126.7 (1C, C-4^{IV}), 126.9 (2C, C-2^{IV}-/6^{IV}), 127.9 (2C, C-3^{IV}-/5^{IV}), 145.2 (1C, C-1^{IV}), 147.7 (1C, C-7), 167.4 (1C, C-9), 167.9 (1C, C-1)

IV.3.1.8 Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (17e')

NMR-Ansatz:

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 36 mg (0.32 mmol) DMI 2 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 61 mg (0.35 mmol) Ethyl-3-phenylpropio-**lat**

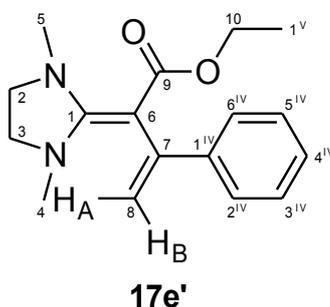
(**42b**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Bei einer Messung ca. 1 Stunde nach dem Mischen ist die Umsetzung beendet.

Es entsteht Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (**17e'**) in einer Ausbeute von 85 %.

Präparativer Ansatz:

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben werden unter Schutzgas 1.31 g (11.7 mmol) DMI **2** vorgelegt. Man gibt unter Eisbadkühlung über ein Septum tröpfchenweise 1.97 g (11.3 mmol) Ethyl-3-phenylpropiolat (**42b**) zu. Die Flüssigkeit färbt sich schnell braun orange und wird viskos. Bei Lagerung im Kühlschrank kann das Auskristallisieren Monate dauern, durch Zugabe eines Impfkristalls in der Regel 24 h. Man erhält **17e'** als rotbraunen Festkörper. Diesen zerkleinert man im Kolben und entfernt von der DMI-Synthese noch vorhandene Spuren des Lösemittels THF sowie nicht umgesetztes DMI unter vermindertem Druck. Anschließend wird der Feststoff zermörsert und man erhält 3.09 g (92 %) Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (**17e'**) als braunes Pulver.

Bei einem dieser Kristallisationsvorgänge konnte ein Einkristall gewonnen werden, welcher für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet war. Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0.78 (t, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 2.45 (s, 6H, 4-/5-H), 2.51 (s, 4H, 2-/3-H), 4.04 (q, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.98 (d, $^2J_{8,8} = 2.4$ Hz, 1H, 8-H_A), 5.44 (d, $^2J_{8,8} = 2.4$ Hz, 1H, 8-H_B), 7.08 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.18 (m_c, 2H, 3^{IV}-/5^{IV}-H), 7.67 (m_c, 2H, 2^{IV}-/6^{IV}-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.2 (1C, C-1^V), 37.0 (2C, C-4/-5), 49.3 (2C, C-2/-3), 57.7 (1C, C-10), 76.0 (1C, C-6), 111.1 (1C, C-8), 126.4 (1C, C-4^{IV}), 126.8 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 127.7 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 145.4 (1C, C-1^{IV}), 147.7 (1C, C-7), 166.9 (1C, C-9), 167.4 (1C, C-1)

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 0.69 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 2.88 (s, 6H, 4-/5-H), 3.57 (s, 4H, 2-/3-H), 3.80 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.84 (d, $^2J_{8,8} = 2.1$ Hz, 1H, 8-H_A), 5.34 (d, $^2J_{8,8} = 2.1$ Hz, 1H, 8-H_B), 7.22 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.27 (m_c, 2H, 3^{IV}/-5^{IV}-H), 7.51 (m_c, 2H, 2^{IV}/-6^{IV}-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 13.9 (1C, C-1^V), 37.5 (2C, C-4/-5), 50.2 (2C, C-2/-3), 58.3 (1C, C-10), 75.0 (1C, C-6), 111.8 (1C, C-8), 126.5 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 126.6 (1C, C-4^{IV}), 127.8 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 144.7 (1C, C-1^{IV}), 146.9 (1C, C-7), 167.7 (1C, C-9), 168.0 (1C, C-1)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 0.74 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 2.82 (s, 6H, 4-/5-H), 3.52 (s, 4H, 2-/3-H), 3.73 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.78 (d, $^2J_{8,8} = 2.1$ Hz, 1H, 8-H_A), 5.24 (d, $^2J_{8,8} = 2.1$ Hz, 1H, 8-H_B), 7.19 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.25 (m_c, 2H, 3^{IV}/-5^{IV}-H), 7.44 (m_c, 2H, 2^{IV}/-6^{IV}-H)

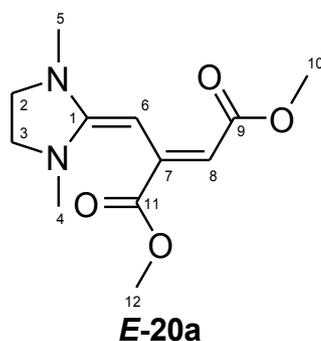
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 13.9 (1C, C-1^V), 37.1 (2C, C-4/-5), 50.0 (2C, C-2/-3), 57.7 (1C, C-10), 74.4 (1C, C-6), 111.0 (1C, C-8), 126.4 (1C, C-4^{IV}), 126.4 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 127.6 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 144.8 (1C, C-1^{IV}), 147.2 (1C, C-7), 167.1 (1C, C-9), 168.0 (1C, C-1)

IV.3.1.9 Dimethyl-2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)methyl)-fumarat (*E*-20a) und Dimethyl 2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)methyl)-maleat (*Z*-20a)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 33 mg (0.29 mmol) DMI 2 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 46 mg (0.32 mmol) DMAD 43a umgesetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefbraun. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen neben einigen Nebenprodukten Dimethyl-2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)methyl)-fumarat (*E*-20a) und -maleat (*Z*-20a) in einer Ausbeute von 64 %. 1 Stunde nach dem Mischen beträgt das Verhältnis *E*-20a : *Z*-20a = 34 : 66, nach 3 Tagen 56 : 44.

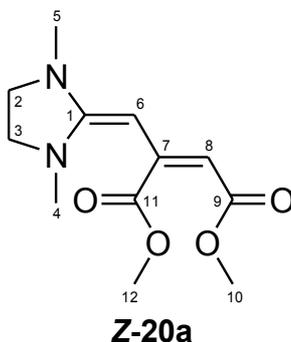


¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 2.29 (s, 6H, 4-/5-H), 2.55 (s, 4H, 2-/3-H), 3.38 (s, 3H, 12-H), 3.51 (s, 3H, 10-H), 5.65 (s, 1H, 6-H), 6.07 (s, 1H, 8-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 35.9 (2C, C-4/-5), 49.4 (2C, C-2/-3), 49.8 (1C, C-10), 51.5 (1C, C-12), 73.1 (1C, C-6), 97.5 (1C, C-8), 145.9 (1C, C-7), 164.3 (1C, C-1), 167.9 (1C, C-9), 170.3 (1C, C-11)



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 2.20 (s, 6H, 4-/5-H), 2.36 (s, 4H, 2-/3-H), 3.50 (s, 3H, 10-H), 3.76 (s, 3H, 12-H), 3.88 (d, ⁴*J*_{6,8} = 0.5 Hz, 1H, 6-H), 5.22 (d, ⁴*J*_{6,8} = 0.5 Hz, 1H, 8-H)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 36.4 (2C, C-4/-5), 49.9 (2C, C-2/-3), 50.1 (1C, C-10), 51.8 (1C, C-12), 71.6 (1C, C-6), 99.3 (1C, C-8), 149.8 (1C, C-7), 164.0 (1C, C-1), 167.5 (1C, C-9), 171.7 (1C, C-11)

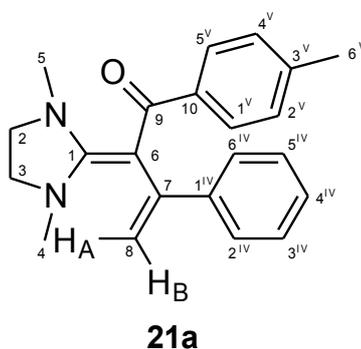
IV.3.1.10 2-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenyl-1-(*p*-tolyl)but-3-en-1-on (21a) und (*E*)-4-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenyl-1-(*p*-tolyl)but-2-en-1-on (*E*-22)

Zu 60 mg (0.27 mmol) 3-Phenyl-1-(*p*-tolyl)propin-1-on (**44**) in ca. 0.3 mL Deuterobenzol, werden im ausgeheizten NMR-Rohr per Hamiltonspritze 28 mg (0.25 mmol) DMI 2 zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort orangerot. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen 2-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenyl-1-(*p*-tolyl)but-3-en-1-on (**21a**) und (*E*)-4-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenyl-1-(*p*-tolyl)but-2-en-1-on (*E*-22). Nach 1h ist das Produktverhältnis **21a** : *E*-22 = 73 : 27, nach 6h 75 : 25 bei einer Ausbeute von 74 %. Es bildet sich nun ein weiteres, nicht identifizierbares Nebenprodukt **25a**. Nach 238 Tagen ist das Verhältnis **21a** : *E*-22 : **25a** = 86 : 0 : 14.

Tabelle 33: Produktverteilung von **21a**, *E*-22 und **25a**

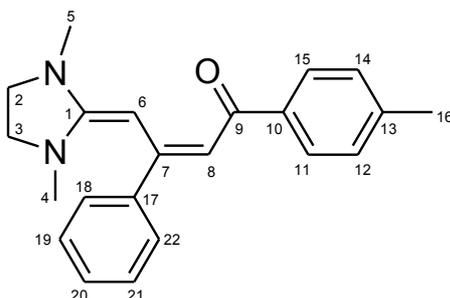
	Zeit	21a	<i>E</i> -22	25a
1	50min	73	: 27	: 0
2	6h	75	: 25	: 0
3	12d	88	: 4	: 8
4	33d	87	: 1	: 12
5	134d	86	: 0	: 14
6	238d	86	: 0	: 14

 ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.01 (s, 3H, 6^{V} -H), 2.39 (s, 4H, 2-/3-H), 2.50 (s, 6H, 4-/5-H), 4.95 (d, $^2J_{8,8} = 1.2$ Hz, 1H, 8 H_A), 5.27 (d, $^2J_{8,8} = 1.2$ Hz, 1H, 8 H_B), 6.90 (m_c, 2H, 2^{V} -/ 4^{V} -H), 7.00-7.04 (m, 1H, 4^{IV} -H), 7.11 (m_c, 2H, 3^{IV} -/ 5^{IV} -H), 7.50 (m_c, 2H, 2^{IV} -/ 6^{IV} -H), 7.96 (m_c, 2H, 1^{V} -/ 5^{V} -H)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 20.9 (1C, C-6^V), 35.9 (2C, C-4/-5), 48.8 (2C, C-2/-3), 88.7 (1C, C-6), 114.5 (1C, C-8), 126.9 (1C, C-4^{IV}), 127.0 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 127.9 (4C, C-3^{IV}/-5^{IV}/-2^V/-4^V), 129.0 (2C, C-1^V/-5^V), 137.8 (1C, C-3^V), 141.8 (1C, C-10), 144.7 (1C, C-1^{IV}), 148.8 (1C, C-7), 168.5 (1C, C-1), 187.1 (1C, C-9)

**E-22** ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.07 (s, 3H, 16-H), 2.22 (s, 6H, 4-/5-H), 2.62 (s, 4H, 2-/3-H), 5.67 (s, 1H, 6-H), 6.49 (s, 1H, 8-H), 7.02 (m_c, 2H, 12-/14-H), 7.16 (m_c, 2H, 19-H/21-H), 7.64 (m_c, 2H, 18-/22-H), 8.21 (m_c, 2H, 11-/15-H), 20-H nicht zuordenbar.

 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

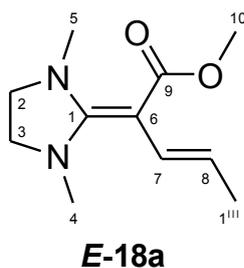
δ [ppm] = 20.9 (1C, C-16), 35.4 (2C, C-4/-5), 48.7 (2C, C-2/-3), 79.2 (1C, C-6), 102.2 (1C, C-8), 127.4 (2C, C-11/-15), 127.9 (3C, C-19/-21), 128.5 (2C, C-12/-14), 129.0 (2C, C-18/-22), 138.5 (1C, C-13), 141.5 (1C, C-10), 146.6 (1C, C-17), 155.7 (1C, C-7), 166.1 (1C, C-1), 182.1 (1C, C-9), C-20 nicht zuordenbar.

IV.3.2 EDI 4 und Alkinoate 38-43a, sowie Propinon 44

IV.3.2.1 (*E*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pent-3-enoat (*E*-18a)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 36 mg (0.29 mmol) EDI 4 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 27 mg (0.32 mmol) Methylpropiolat (**38**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

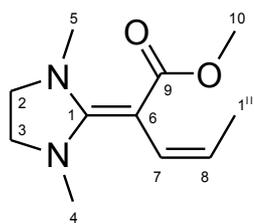
Es entsteht neben einer unbekanntenen Anzahl an Nebenprodukten (*E*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pent-3-enoat (***E*-18a**). Die Ausbeute beträgt nach 3 Tagen 31 %. Zudem gibt es Hinweise für das Isomer (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pent-3-enoat (***Z*-18a**, siehe Abschnitt II.2.3) und das Michaeladdukt Methyl-4-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pent-2-enoat **26**.

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.22 (dd, $^4J_{1(\text{III}),7} = 1.6$ Hz, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.4$ Hz, 3H, 1^{III} -H), 2.48 (s, 6H, 4-/5-H), 2.52 (s, 4H, 2-/3-H), 3.70 (s, 3H, 10-H), 4.98 (dq, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.4$ Hz, $^3J_{7,8} = 15.6$ Hz, 1H, 8-H), 6.75 (dq, $^3J_{7,8} = 15.6$ Hz, $^4J_{1(\text{III}),7} = 1.6$ Hz, 1H, 7-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

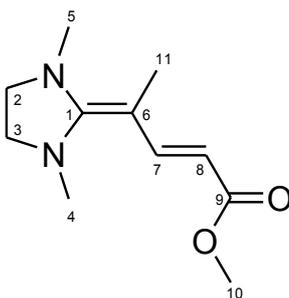
δ [ppm] = 18.9 (1C, C- 1^{III}), 37.4 (2C, C-4/-5), 49.2 (2C, C-2/-3), 49.3 (1C, C-10), 72.1 (1C, C-6), 112.6 (1C, C-8), 128.6 (1C, C-7), 166.2 (1C, C-9), 168.4 (1C, C-1)

**Z-18a** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.22 (dd, $^4J_{1(\text{III}),7} = 1.7$ Hz, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.7$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 5.19 (dq, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.7$ Hz, $^3J_{7,8} = 10.6$ Hz, 1H, 8-H), 6.78 (m_c, 1H, 7-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.7 (1C, C-1^{III}), 114.0 (1C, C-8)

**26** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.87 (s, 3H, 11-H), 5.61 (d, $^3J_{7,8} = 13.7$ Hz, 1H, 8-H), 7.20 (d, $^3J_{7,8} = 13.7$ Hz, 1H, 7-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 13.0 (1C, C-11), 97.6 (1C, C-8), 142.3 (1C, C-7), 169.8 und 169.9 (je 1C, C-1 und C-9)

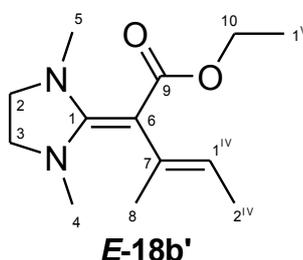
IV.3.2.2 (*E*)/(*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (*E/Z*-18b')

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 32 mg (0.31 mmol) EDI **4** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 30 mg (0.27 mmol) Ethylbut-2-inoat (**39**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich leicht gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

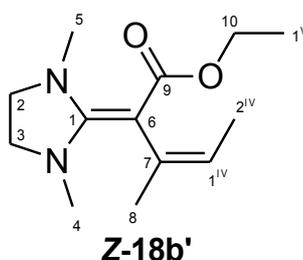
Es entsteht ausschließlich das Isomer (*E*)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (*E*-**18b'**). Dieses Isomer ist nur unter Kühlung länger stabil. Bei Raumtemperatur wandelt es sich langsam in das Isomer *Z*-**18b'** um. Produktverteilung siehe **Tabelle 34**. Nach 30 Tagen beträgt das Verhältnis *E*-**18b'** : *Z*-**18b'** = 15 : 85 bei einer Ausbeute von 79 %.

Tabelle 34: Produktverteilung von *E*-**18b'** und *Z*-**18b'** in [D₆]-Benzol

	Zeit	<i>E</i> - 18b'	:	<i>Z</i> - 18b'
1	1d	94	:	6
2	2d	85	:	15
3	7d	47	:	53
4	11d	27	:	73
5	16d	20	:	80
6	23d	17	:	83
7	30d	15	:	85



NMR-Spektrum von *E*-**18b'**, siehe IV.3.1.4



NMR-Spektrum von *Z*-**18b'**, siehe IV.3.1.4

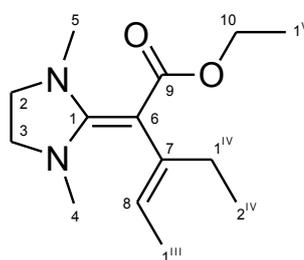
IV.3.2.3 (*E*)/(*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylpent-3-en-2-yl-ethyl-2-ynoat (*E/Z*-18c')

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 29 mg (0.23 mmol) EDI **4** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 32 mg (0.25 mmol) Ethylpent-2-ynoat (**40**) umgesetzt. Für Tieftemperaturmessungen werden 46 mg (0.36 mmol) EDI **4** in 0.6 mL Deuterotoluol gelöst und mit 57 mg (0.45 mmol) Ethylpent-2-ynoat (**40**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich orange. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylpent-3-en-2-yl-ethyl-2-ynoat (*E/Z*-18c') in einer Ausbeute von 82 %. Zum Verlauf der Umwandlung, siehe Tabelle 35.

Tabelle 35: Produktverteilung von *E*-18c' und *Z*-18c' in [D₆]-Benzol

	Zeit	<i>E</i> -18c'	:	<i>Z</i> -18c'
1	15min	97	:	3
2	4h	95	:	5
3	3.5d	5	:	95
4	7d	5	:	95



***E*-18c'**

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.16 (t, $^3J_{1(V),10} = 7.1$, 3H, 1^V-H), 1.24 (t, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 7.5$, 3H, 2^{IV}-H), 1.71 (dt, $^3J_{1(III),8} = 7.0$ Hz, $^5J_{1(III),1(IV)} = 0.7$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.44 (m_c, 2H, 1^{IV}-H), 2.49 (s, 6H, 4-/5-H), 2.54 (s, 4H, 2-/3-H), 4.24 (q, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.28 (qt, $^3J_{1(III),8} = 7.0$ Hz, $^4J_{1(IV),8} = 0.9$ Hz, 1H, 8-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

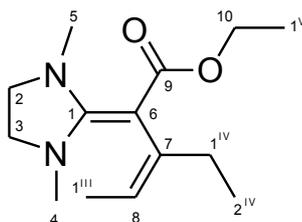
δ [ppm] = C-1^V nicht zuordenbar, 13.0 (1C, C-2^{IV}), 13.8 (1C, C-1^{III}), 24.5 (1C, C-1^{IV}), 37.6 (2C, C-4/C-5), 49.7 (2C, C-2/-3), 57.6 (1C, C-10), 78.6 (1C, C-6), 121.5 (1C, C-8), 139.9 (1C, C-7), 167.0 (1C, C-1), 167.3 (1C, C-9)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 1.18 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$, 3H, $1^{\text{V-H}}$), 1.24 (t, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.5$, 3H, $2^{\text{IV-H}}$), 1.73 (dt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.9$ Hz, $^5J_{1(\text{III}),1(\text{IV})} = 0.8$ Hz, 3H, $1^{\text{III-H}}$), 2.44 (m_c, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.5$, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 0.8$ Hz, $^5J_{1(\text{III}),1(\text{IV})} = 0.8$ Hz, 2H, $1^{\text{IV-H}}$), 2.54 (s, 6H, 4-/5-H), 2.67 (s, 4H, 2-/3-H), 4.21 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.24 (qt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.9$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 0.8$ Hz, 1H, 8-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 13.1 (1C, C- 2^{IV}), 13.9 (1C, C- 1^{III}), 15.0 (1C, C- 1^{V}), 24.4 (1C, C- 1^{IV}), 37.6 (2C, C-4/C-5), 49.8 (2C, C-2-/3-), 57.5 (1C, C-10), 78.6 (1C, C-6), 121.3 (1C, C-8), 139.8 (1C, C-7), 166.9 (1C, C-1), 167.0 (1C, C-9)

**Z-18c'** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.15 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$, 3H, $1^{\text{V-H}}$), 1.19 (t, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.5$, 3H, $2^{\text{IV-H}}$), 1.49 (dt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.6$ Hz, $^5J_{1(\text{III}),1(\text{IV})} = 1.4$ Hz, 3H, $1^{\text{III-H}}$), 2.45 (m_c, 2H, $1^{\text{IV-H}}$), 2.46 (s, 6H, 4-/5-H), 2.56 (s, 4H, 2-/3-H), 4.23 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.40 (qt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.6$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.4$ Hz, 1H, 8-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 13.4 (1C, C- 2^{IV}), 15.0 (1C, C- 1^{V}), 15.3 (1C, C- 1^{III}), 30.6 (1C, C- 1^{IV}), 37.3 (2C, C-4/C-5), 49.8 (2C, C-2-/3-), 57.7 (1C, C-10), 74.2 (1C, C-6), 118.7 (1C, C-8), 140.1 (1C, C-7), 166.3 (1C, C-1), 166.9 (1C, C-9)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 1.17 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$, 3H, 1^V-H), 1.18 (t, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.5$, 3H, 2^{IV}-H), 1.48 (dt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.6$ Hz, $^5J_{1(\text{III}),1(\text{IV})} = 1.4$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.40 (m_c, 2H, 1^{IV}-H), 2.53 (s, 6H, 4-/5-H), 2.75 (s, 4H, 2-/3-H), 4.17 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.37 (qt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.6$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.4$ Hz, 1H, 8-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_7D_8):

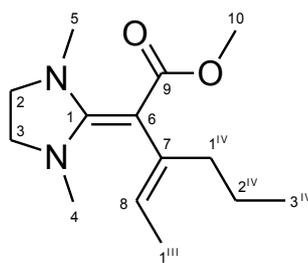
δ [ppm] = 13.3 (1C, C-2^{IV}), 14.9 (1C, C-1^V), 15.2 (1C, C-1^{III}), 30.5 (1C, C-1^{IV}), 37.3 (2C, C-4/C-5), 49.9 (2C, C-2-/3), 57.5 (1C, C-10), 74.1 (1C, C-6), 118.7 (1C, C-8), 140.1 (1C, C-7), 166.3 (1C, C-1), 166.6 (1C, C-9)

IV.3.2.4 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidenhexanoat (*E/Z*-18d)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 39 mg (0.31 mmol) EDI **4** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 43 mg (0.34 mmol) Methylhex-2-inoat (**41**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich leicht gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Es entstehen zuerst (*E*)- und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidenhexanoat (*E/Z*-18d) welche sich anschließend in (*E*)- und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylhex-3-enoat (*E/Z*-19b) umlagern (Tabelle 36).

Tabelle 36: Produktverteilung von *E/Z*-18d und *E/Z*-19b in $[\text{D}_8]$ -Toluol

	Zeit	<i>E</i> -18d	<i>Z</i> -18d	<i>E</i> -19b	<i>Z</i> -19b
1	30min	95	: 5	: 0	: 0
2	8.5h	75	: 17	: 7	: 1
3	30h	13	: 67	: 8	: 12
4	2.5d	5	: 75	: 2	: 18
5	3.5d	5	: 73	: 2	: 20
6	5d	4	: 72	: 2	: 22
7	87d	4	: 62	: 2	: 32

**E-18d** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.02 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.62 (m_c , 2H, 2^{IV}-H), 1.72 (dt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.9$ Hz, $^5J_{1(\text{III}),1(\text{IV})} = 0.8$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.28 (m_c , 2H, 1^{IV}-H), 2.48 (s, 6H, 4-/5-H), 2.55 (s, 4H, 2-/3-H), 3.63 (s, 3H, 10-H), 5.39 (qt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.9$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.0$ Hz, 1H, 8-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

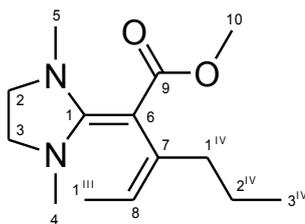
δ [ppm] = 14.6 (1C, C- 3^{IV}), 15.3 (1C, C- 1^{III}), 21.8 (1C, C- 2^{IV}), 33.6 (1C, C- 1^{IV}), 37.5 (2C, C-4/C-5), 49.2 (1C, C-10), 49.7 (2C, C-2-/3), 78.4 (1C, C-6), 122.6 (1C, C-8), 138.2 (1C, C-7), 166.9 (1C, C-1), 167.7 (1C, C-9)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 1.06 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.68 (dq, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 2H, 2^{IV}-H), 1.76 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.9$ Hz, $^5J_{1(\text{III}),1(\text{IV})} = 0.8$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.31 (m_c , 2H, 1^{IV}-H), 2.54 (s, 6H, 4-/5-H), 2.67 (s, 4H, 2-/3-H), 3.63 (s, 3H, 10-H), 5.37 (qt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.9$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 0.8$ Hz, 1H, 8-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 14.1 (1C, C- 1^{III}), 14.7 (1C, C- 3^{IV}), 21.9 (1C, C- 2^{IV}), 33.6 (1C, C- 1^{IV}), 37.5 (2C, C-4/C-5), 49.2 (1C, C-10), 49.8 (2C, C-2-/3), 78.2 (1C, C-6), 122.5 (1C, C-8), 138.2 (1C, C-7), 166.9 (1C, C-1), 167.5 (1C, C-9)

**Z-18d** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.01 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.5$ Hz, 3H, $3^{\text{IV-H}}$), 1.54 (dt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.6$ Hz, $^5J_{1(\text{III}),1(\text{IV})} = 1.3$ Hz, 3H, $1^{\text{III-H}}$), 1.61 (m_c, 2H, $2^{\text{IV-H}}$), 2.29 (m_c, 2H, $1^{\text{IV-H}}$), 2.46 (s, 6H, 4-/5-H), 2.56 (s, 4H, 2-/3-H), 3.63 (s, 3H, 10-H), 5.43 (qt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.6$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, 1H, 8-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.3 (1C, C- 3^{IV}), 15.3 (1C, C- 1^{III}), 22.0 (1C, C- 2^{IV}), 37.2 (2C, C-4/C-5), 40.3 (1C, C- 1^{IV}), 49.3 (1C, C-10), 49.7 (2C, C-2-/3), 73.7 (1C, C-6), 120.3 (1C, C-8), 138.4 (1C, C-7), 166.5 (1C, C-1), 167.2 (1C, C-9)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_7D_8):

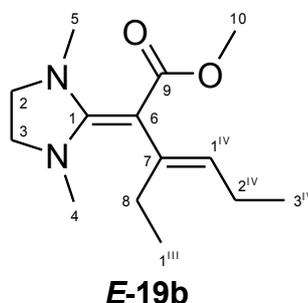
δ [ppm] = 1.02 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 3H, $3^{\text{IV-H}}$), 1.53 (dt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.6$ Hz, $^5J_{1(\text{III}),1(\text{IV})} = 1.24$ Hz, 3H, $1^{\text{III-H}}$), 1.60 (m_c, 2H, $2^{\text{IV-H}}$), 2.26 (m_c, 2H, $1^{\text{IV-H}}$), 2.53 (s, 6H, 4-/5-H), 2.74 (s, 4H, 2-/3-H), 3.61 (s, 3H, 10-H), 5.40 (qt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.6$ Hz, $^4J_{8,1(\text{IV})} = 1.2$ Hz, 1H, 8-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 14.2 (1C, C- 3^{IV}), 15.2 (1C, C- 1^{III}), 22.0 (1C, C- 2^{IV}), 37.2 (2C, C-4/C-5), 40.3 (1C, C- 1^{IV}), 49.1 (1C, C-10), 49.9 (2C, C-2-/3), 73.8 (1C, C-6), 120.2 (1C, C-8), 138.4 (1C, C-7), 166.4 (1C, C-1), 166.9 (1C, C-9)

IV.3.2.5 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylhex-3-enoat (*E/Z*-19b)

Versuchsbeschreibung siehe IV.3.2.4.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0.96 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.5$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.20 (t, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.5$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.15 (m_c, 2H, 2^{IV}-H), 2.41 (m_c, 2H, 8-H), 2.49 (s, 6H, 4-/5-H), 2.56 (s, 4H, 2-/3-H), 3.63 (s, 3H, 10-H), 5.28 (tt, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.5$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.0$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

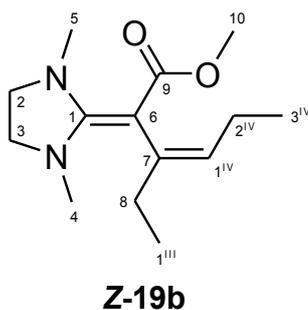
δ [ppm] = 13.4 (1C, C-1^{III}), 14.5 (1C, C-3^{IV}), 21.8 (1C, C-2^{IV}), 24.4 (1C, C-8), 37.3 oder 37.5 (2C, C-4/-5), 49.2 (1C, C-10), 49.7 oder 49.8 (2C, C-2/-3), 77.8 (1C, C-6), 129.6 (1C, C-1^{IV}), 138.4 (1C, C-7), 166.4 oder 167.0 oder 167.2 oder 167.6 C-1 oder C-9

¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 1.04 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.3$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.19 (t, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.5$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.16 (m_c, 2H, 2^{IV}-H), 2.37 (m_c, 2H, 8-H), 2.55 (s, 6H, 4-/5-H), 2.74 (s, 4H, 2-/3-H), 3.61 (s, 3H, 10-H), 5.16 (t_{verbreitert}, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.2$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 13.3 (1C, C-1^{III}), 14.5 (1C, C-3^{IV}), 21.8 (1C, C-2^{IV}), 24.4 (1C, C-8), 37.5 (2C, C-4/-5), 49.0 (1C, C-10), 49.9 (2C, C-2/-3), 77.9 (1C, C-6), 129.5 (1C, C-1^{IV}), 138.3 (1C, C-7), 166.9 (1C, C-1), 167.4 (1C, C-9)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0.97 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.5$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.17 (t, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.5$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 1.91 (m_c , 2H, 2^{IV}-H), 2.40 (m_c , 2H, 8-H), 2.46 (s, 6H, 4-/5-H), 2.57 (s, 4H, 2-/3-H), 3.62 (s, 3H, 10-H), 5.28 (tt, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.5$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 13.3 (1C, C- 1^{III}), 13.6 (1C, C- 3^{IV}), 23.0 (1C, C- 2^{IV}), 30.5 (1C, C-8), 37.3 oder 37.5 (2C, C-4-/5), 49.2 (1C, C-10), 49.7 oder 49.8 (2C, C-2-/3), 74.2 (1C, C-6), 127.2 (1C, C- 1^{IV}), 138.2 (1C, C-7), 166.4 oder 167.0 oder 167.2 oder 167.6 C-1 oder C-9

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 0.99 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.5$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.17 (t, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.5$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 1.91 (m_c , 2H, 2^{IV}-H), 2.35 (m_c , 2H, 8-H), 2.53 (s, 6H, 4-/5-H), 2.74 (s, 4H, 2-/3-H), 3.60 (s, 3H, 10-H), 5.26 (tt, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.5$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.4$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 13.3 (1C, C- 1^{III}), 13.5 (1C, C- 3^{IV}), 23.0 (1C, C- 2^{IV}), 30.5 (1C, C-8), 37.3 (2C, C-4-/5), 49.1 (1C, C-10), 49.9 (2C, C-2-/3), 74.2 (1C, C-6), 127.2 (1C, C- 1^{IV}), 138.2 (1C, C-7), 166.3 (1C, C-1), 167.0 (1C, C-9)

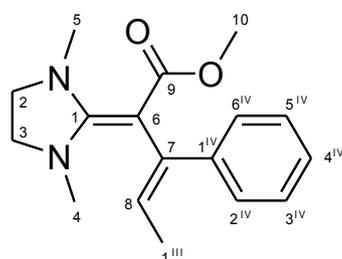
IV.3.2.6 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylpent-3-enoat (*E/Z*-18e)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 20 mg (0.16 mmol) EDI **4** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 29 mg (0.18 mmol) Methyl-3-phenylpropioat (**42a**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylpent-3-enoat (*E*- und *Z*-18e) in einer Ausbeute von 73 %. Nach 62 Tagen ist das Produktverhältnis *E*:*Z* = 39 : 61.

Tabelle 37: Produktverteilung von *E*-18e und *Z*-18e in [D₆]-Benzol

	Zeit	<i>E</i> -18e	<i>Z</i> -18e
1	15min	96	: 4
2	5d	87	: 13
3	11d	80	: 20
4	23d	66	: 34
5	30d	59	: 41
6	48d	46	: 54
7	62d	39	: 61



***E*-18e**

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.84 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.2$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.52 (s, 4H, 2-/3-H), 2.54 (s, 6H, 4-/5-H), 3.38 (s, 3H, 10-H), 5.65 (q, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.2$ Hz, 1H, 8-H), 7.05 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.19 (m_c, 2H, 3^{IV}-/5^{IV}-H), 7.49 (m_c, 2H, 2^{IV}-/6^{IV}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

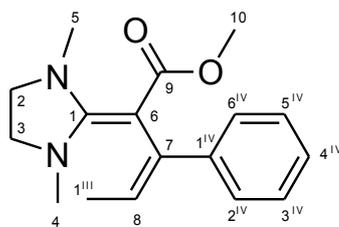
δ [ppm] = 15.7 (1C, C-1^{III}), 37.1 (2C, C-4/C-5), 49.1 (1C, C-10), 49.5 (2C, C-2/-3), 78.9 (1C, C-6), 122.7 (1C, C-8), 125.6 (1C, C-4^{IV}), 127.3 (2C, C-3^{IV}-/5^{IV}), 129.2 (2C, C-2^{IV}-/6^{IV}), 139.7 (1C, C-7), 143.1 (1C, C-1^{IV}), 167.4 (1C, C-1), 167.5 (1C, C-9)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.89 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.3$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.88 (s, 6H, 4-/5-H), 3.26 (s, 3H, 10-H), 3.54 (s, 4H, 2-/3-H), 5.55 (q, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.3$ Hz, 1H, 8-H), 7.17 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.27 (m_c, 2H, 3^{IV}-/5^{IV}-H), 7.40 (m_c, 2H, 2^{IV}-/6^{IV}-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 15.8 (1C, C-1^{III}), 37.5 (2C, C-4/C-5), 49.8 (1C, C-10), 50.2 (2C, C-2/-3), 78.1 (1C, C-6), 123.4 (1C, C-8), 125.7 (1C, C-4^{IV}), 127.4 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 128.9 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 138.9 (1C, C-7), 142.4 (1C, C-1^{IV}), 167.9 (1C, C-1), 168.2 (1C, C-9)

**Z-18e** ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.54 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.8$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.46 (s, 4H, 2-/3-H), 2.55 (s, 6H, 4-/5-H), 3.38 (s, 3H, 10-H), 5.83 (q, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.8$ Hz, 1H, 8-H), 7.05 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.19 (m_c, 2H, 3^{IV}/-5^{IV}-H), 7.60 (m_c, 2H, 2^{IV}/-6^{IV}-H),

 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 16.0 (1C, C-1^{III}), 37.1 (2C, C-4/C-5), 49.2 (1C, C-10), 49.6 (2C, C-2/-3), 72.5 (1C, C-6), 121.2 (1C, C-8), 125.8 (1C, C-4^{IV}), 126.6 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 127.7 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 140.3 (1C, C-7), 145.7 (1C, C-1^{IV}), 166.4 (1C, C-1), 167.5 (1C, C-9)

 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 1.58 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.8$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.82 (s, 4H, 4-/5-H), 3.33 (s, 3H, 10-H), 3.57 (s, 4H, 2-/3-H), 5.87 (q, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.8$ Hz, 1H, 8-H), 7.17 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.29 (m_c, 2H, 3^{IV}/-5^{IV}-H), 7.47 (m_c, 2H, 2^{IV}/-6^{IV}-H),

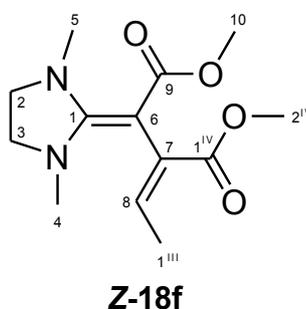
 ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 16.2 (1C, C-1^{III}), 37.4 (2C, C-4/C-5), 50.0 (1C, C-10), 50.3 (2C, C-2/-3), 71.9 (1C, C-6), 122.2 (1C, C-8), 125.9 (1C, C-4^{IV}), 126.3 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 127.8 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 139.4 (1C, C-7), 145.0 (1C, C-1^{IV}), 167.1 (1C, C-1), 168.4 (1C, C-9)

IV.3.2.7 (Z)-Dimethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidensuccinat (Z-18f)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 34 mg (0.27 mmol) EDI **4** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 43 mg (0.30 mmol) DMAD **43a** umgesetzt. Die Lösung färbt sich tiefrot. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Ca. 30 Minuten nach dem Mischen sind die Edukte vollständig umgesetzt.

Es entsteht (Z)-Dimethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidensuccinat (**Z-18f**) mit einer geringen Menge an Nebenprodukten. Die Ausbeute beträgt 59 %.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.99 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.3$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.54 (s, 6H, 4-/5-H), 2.56 (s, 4H, 2-/3-H), 3.53 (s, 3H, 10-H), 3.57 (s, 3H, 2^{IV}-H), 5.40 (q, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.3$ Hz, 1H, 8-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 15.2 (1C, C-1^{III}), 37.2 (2C, C-4/C-5), 49.3 (1C, C-2^{IV}), 49.5 (2C, C-2-/3), 50.5 (1C, C-10), 74.5 (1C, C-6), 129.9 (1C, C-8), 134.0 (1C, C-7), 166.1 (1C, C-1^{IV}), 167.4 (1C, C-1), 169.6 (1C, C-9)

IV.3.2.8 (*E*)/(*Z*)-2-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenyl-1-(*p*-tolyl)pent-3-en-1-on (*E/Z*-21b)

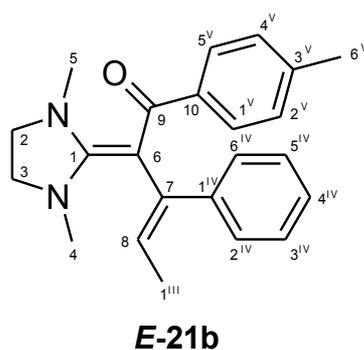
Zu 59 mg (0.27 mmol) 3-Phenyl-1-(*p*-tolyl)propin-1-on (**44**) in ca. 0.3 mL Deuterobenzol werden im ausgeheizten NMR-Rohr per Hamiltonspritze 31 mg (0.24 mmol) EDI **4** zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort gelb-orange. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-2-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenyl-1-(*p*-tolyl)pent-3-en-1-on (*E/Z*-21b) in einer Ausbeute von 70 % sowie zwei Nebenprodukte **25b** und **25c**, die nicht identifiziert werden können. Zuerst entsteht fast ausschließlich *E*-21b (Tabelle 38, Eintrag 1), welches sich langsam in das *Z*-Isomer umwandelt. Parallel dazu entstehen in geringem Maße die zwei Nebenprodukte **25b** und **25c**.

Tabelle 38: Produktverteilung von *E/Z*-21b, *E*-25b und 25c in [D₆]-Benzol

	Zeit ^{a)}	<i>E</i> -21b	<i>Z</i> -21b	<i>E</i> -25b	25c
1	1h	92	: 8	: 0	: 0
2	3d	58	: 33	: 6	: 3
3	5d	52	: 37	: 8	: 3
4	12d	33	: 49	: 10	: 8
5	32d	22	: 60	: 11	: 7
6	125d	3	: 78	: 12	: 7
7	232d	2	: 80	: 11	: 7

^{a)} Bis zur Messung bei RT 5d Lagerung bei -30 °C

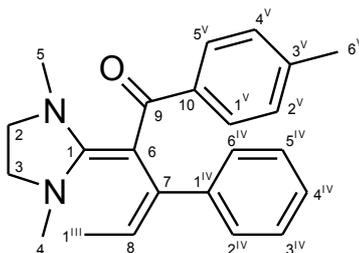


¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.64 (d, $^3J_{8,1(\text{III})} = 7.3$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.06 (s, 3H, 6^V-H), 2.41 (s, 6H, 4-/5-H), 2.57 (s, 4H, 2-/3-H), 5.54 (q, $^3J_{8,1(\text{III})} = 7.3$ Hz, 1H, 8-H), 6.95 (m_c, 2H, 2^V-/4^V-H), 7.00 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.14 (m_c, 2H, 3^{IV}-/5^{IV}-H), 7.40 (m_c, 2H, 2^{IV}-/6^{IV}-H), 7.94 (m_c, 2H, 1^V-/5^V-H)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 16.0 (1C, C-1^{III}), 20.9 (1C, C-6^V), 36.1 (2C, C-2/-3), 48.9 (2C, C-4/-5), 91.9 (1C, C-6), 125.9 (1C, C-8), 126.1 (1C, C-4^{IV}), 127.6 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 127.7 (2C, C-2^V/-4^V), 129.0 (2C, C-1^V/-5^V), 129.4 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 137.2 (1C, C-3^V), 141.0 (1C, C-7), 142.4 (1C, C-10), 142.6 (1C, C-1^{IV}), 168.7 (1C, C-1), 186.2 (1C, C-9)

**Z-21b** ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.61 (d, $^3J_{8,1(\text{III})} = 6.9$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 1.98 (s, 3H, 6^V-H), 2.48 ($s_{\text{verbreitert}}$, 4H, 2/-3-H), 2.48 ($s_{\text{verbreitert}}$, 6H, 4/-5-H), 5.69 (q, $^3J_{8,1(\text{III})} = 6.9$ Hz, 1H, 8-H), 6.85 (m_c , 2H, 2^V/-4^V-H), 6.99 (m_c , 1H, 4^{IV}-H), 7.11 (m_c , 2H, 3^{IV}/-5^{IV}-H), 7.50 (m_c , 2H, 2^{IV}/-6^{IV}-H), 7.89 (m_c , 2H, 1^V/-5^V-H)

 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

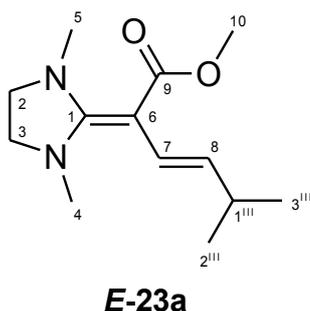
δ [ppm] = 16.7 (1C, C-1^{III}), 20.9 (1C, C-6^V), 36.1 (2C, C-4/-5), 49.1 (2C, C-2/-3), 85.3 (1C, C-6), 122.2 (1C, C-8), 126.1 (1C, C-4^{IV}), 127.1 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 127.6 (2C, C-2^V/-4^V), 127.9 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 128.6 (2C, C-1^V/-5^V), 138.0 (1C, C-3^V), 142.2 (1C, C-10), 142.3 (1C, C-7), 145.5 (1C, C-1^{IV}), 187.0 (1C, C-9), C-1 nicht zuordenbar

IV.3.3 DMPI 8 und Alkinoate 38-43a

IV.3.3.1 (*E*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-5-methylhex-3-enoat (*E/Z*-23a)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 44 mg (0.29 mmol) DMPI 8 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 28 mg (0.33 mmol) Methylpropiolat (**38**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Neben einer unbekanntenen Anzahl an Nebenprodukten entsteht (*E*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-5-methylhex-3-enoat (*E*-23a) in einer Ausbeute von 34 %.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.07 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.7$ Hz, 6H, 2^{III}-/3^{III}-H), 2.45 (ddsept, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.7$ Hz, $^4J_{1(\text{III}),7} = 1.2$ Hz, 1H, 1^{III}-H), 2.48 (s, 6H, 4-/5-H), 2.51 (s, 4H, 2-/3-H), 3.69 (s, 3H, 10-H), 4.93 (dd, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.2$ Hz, $^3J_{7,8} = 15.9$ Hz, 1H, 8-H), 6.76 (dd, $^3J_{7,8} = 15.9$ Hz, $^4J_{1(\text{III}),7} = 1.2$ Hz, 1H, 7-H)

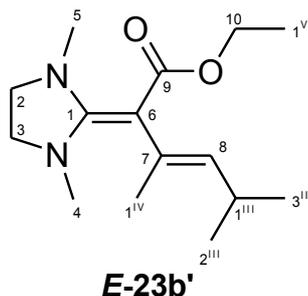
¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 24.0 (2C, C-2^{III}/-3^{III}), 32.4 (1C, C-1^{III}), 37.4 (2C, C-4/C-5), 49.1 (2C, C-2/-3), 49.3 (1C, C-10), 71.5 (1C, C-6), 125.8 (1C, C-7), 125.9 (1C, C-8), 166.2 (1C, C-9), 168.4 (1C, C-1)

IV.3.3.2 (*E*)/(*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3,5-dimethylhex-3-enoat (*E/Z*-23b')

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 32 mg (0.20 mmol) DMPI **8** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 25 mg (0.22 mmol) Ethylbut-2-inoat (**39**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Neben einer unbekanntenen Anzahl an Nebenprodukten entstehen (*E*)/(*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3,5-dimethylhex-3-enoat (*E/Z*-**23b'**) in einer Ausbeute von 34 %. 1 Stunde nach dem Mischen ist noch kein Umsatz feststellbar, nach 8 Stunden liegen *E*:*Z* im Verhältnis 93 : 7, nach weiteren vier Wochen im Verhältnis 83 : 17 vor.

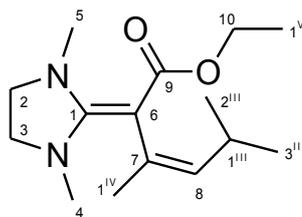


¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0.96 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.7$ Hz, 6H, 2^{III}-/3^{III}-H), 1.15 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 2.08 (d, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, 3H, 1^{IV}-H), 2.48 (s, 6H, 4-/5-H), 2.52 (s, 4H, 2-/3-H), 2.60 (m_c, 1H, 1^{III}-H), 4.25 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.05 (dq, $^3J_{1(\text{III}),8} = 9.1$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, 1H, 8-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 14.9 (1C, C-1^V), 18.9 (1C, C-1^{IV}), 23.0 (2C, C-2^{III}/-3^{III}), 27.7 (1C, C-1^{III}), 37.6 (2C, C-4/C-5), 49.8 (2C, C-2/C-3), 57.5 (1C, C-10), 80.2 (1C, C-6), 131.8 (1C, C-7), 136.0 (1C, C-8), 166.6 (1C, C-9), 167.5 (1C, C-1)

**Z-23b'**¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0.92 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.6$ Hz, 6H, 2^{III}-/3^{III}-H), 1.13 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 2.15 (d, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, 3H, 1^{IV}-H), 2.22 (m_c, 1H, 1^{III}-H), 4.17 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.06 (dq, $^3J_{1(\text{III}),8} = 9.4$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, 1H, 8-H), 2- bis 5-H sind nicht zuordenbar

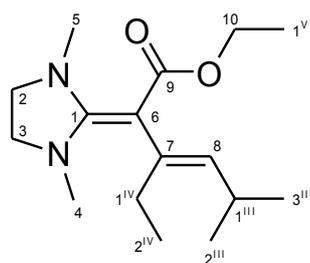
¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 14.6 (1C, C-1^V), 22.5 (2C, C-2^{III}-/3^{III}), 25.9 (1C, C-1^{IV}), 28.8 (1C, C-1^{III}), 57.9 (1C, C-10), 74.7 (1C, C-6), 131.2 (1C, C-7), 135.6 (1C, C-8), 168.4 (1C, C-9), C-1 bis -5 sind nicht zuordenbar

IV.3.3.3 (*E*)/(*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethyl-5-methylhex-3-enoat (*E/Z*-23c')

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 38 mg (0.25 mmol) DMPI **8** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 35 mg (0.28 mmol) Ethylpent-2-inoat (**40**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

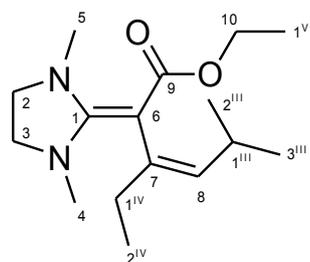
1 Stunde nach dem Mischen ist die beginnende Umsetzung feststellbar, nach 1 Tag entstehen (*E*)- und (*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethyl-5-methylhex-3-enoat (*E/Z*-23c') neben einer kleinen Menge an Nebenprodukten in einer Ausbeute von 69 % im Verhältnis *E*:*Z* = 92 : 8, 1 Monat später hat sich zusätzlich das Umlagerungsprodukt **Z-18g'** gebildet (siehe nächsten Abschnitt IV.3.3.4). Das Produktverhältnis *E*-23c' : *Z*-23c' : *Z*-18g' ist nun 5 : 26 : 69.

**E-23c'**¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0.99 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.6$ Hz, 6H, 2^{III}-/3^{III}-H), 1.14 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 1.21 (t, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.5$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 2.41 (qd, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.5$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 0.9$ Hz, 2H, 1^{IV}-H), 2.52 (s, 6H, 4-/5-H), 2.54 (s, 4H, 2-/3-H), 2.67 (m_c, 1H, 1^{III}-H), 4.22 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.05 (d_{verbreitert}, $^3J_{1(\text{III}),8} = 9.4$ Hz, 1H, 8-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 13.7 (1C, C-2^{IV}), 14.8 (1C, C-1^V), 23.3 (2C, C-2^{III}-/3^{III}), 24.3 (1C, C-1^{IV}), 27.5 (1C, C-1^{III}), 37.6 (2C, C-4/C-5), 49.7 (2C, C-2-/3), 57.6 (1C, C-10), 78.1 (1C, C-6), 135.8 (1C, C-8), 136.5 (1C, C-7), 166.9 (1C, C-1), 167.4 (1C, C-9)

**Z-23c'**¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

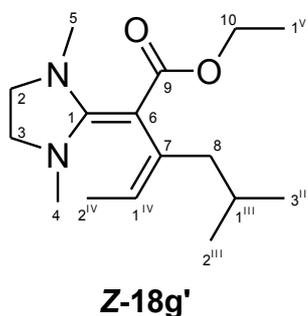
δ [ppm] = 0.99 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.6$ Hz, 6H, 2^{III}-/3^{III}-H), 1.16 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 1.20 (t, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 2.38 (m_c, 2H, 1^{IV}-H), 2.44 (m_c, 1H, 1^{III}-H), 2.52 (s, 6H, 4-/5-H), 2.56 (s, 4H, 2-/3-H), 4.22 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.15 (dt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 9.5$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.4$ Hz, 1H, 8-H)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 13.1 (1C, C-2^{IV}), 14.9 (1C, C-1^V), 22.2 (2C, C-2^{III}/-3^{III}), 28.6 (1C, C-1^{III}), 30.7 (1C, C-1^{IV}), 37.6 (2C, C-4/C-5), 50.0 (2C, C-2/-3), 57.7 (1C, C-10), 75.1 (1C, C-6), 133.4 (1C, C-8), 136.4 (1C, C-7), 166.2 (1C, C-9), 167.0 (1C, C-1)

IV.3.3.4 (Z)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethyliden-5-methylhexanoat (Z-18g')

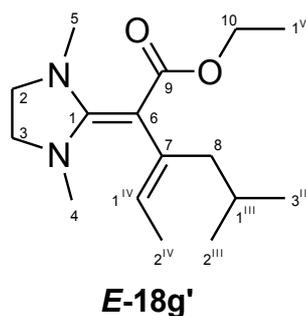
In der Lösung des vorhergehenden Experiments IV.3.3.3 wurde nach vier Wochen zusätzlich (Z)-Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-ethyliden-5-methylhexanoat (Z-18g') identifiziert. Z-18g', sowie E- und Z-23c' liegen nun im Verhältnis 69 : 5 : 26 vor. Des Weiteren gibt es Hinweise auf das Isomer E-18g' (siehe Abschnitt II.2.4).

 ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.09 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.6$ Hz, 6H, 2^{III}/-3^{III}-H), 1.16 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 1.71 (dt, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 6.6$ Hz, $^5J_{2(\text{IV}),8} = 1.0$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 1.90 (sept, 1H, 1^{III}-H), 2.05 (d_{verbreitert}, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.9$ Hz, 2H, 8-H), 2.50 (s, 6H, 4-/5-H), 2.55 (s, 4H, 2-/3-H), 4.22 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.48 (qt, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 6.6$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.1$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.9 (1C, C-1^V), 15.6 (1C, C-2^{IV}), 22.9 (2C, C-2^{III}/-3^{III}), 27.1 (1C, C-1^{III}), 37.3 (2C, C-4/C-5), 48.1 (1C, C-8), 49.9 (2C, C-2/-3), 57.7 (1C, C-10), 74.1 (1C, C-6), 122.7 (1C, C-1^{IV}), 137.2 (1C, C-7), 166.7/166.7 (je 1C, C-9/-1)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.79 ($d_{\text{verbreitert}}$, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.0$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 5.74 (qt, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.0$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 0.8$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

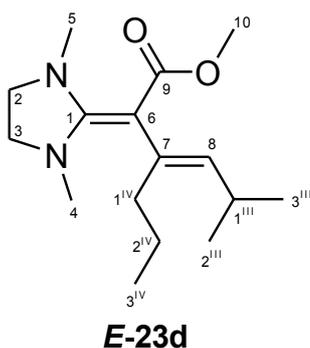
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 20.6 (1C, C- 2^{IV}), 122.7 (1C, C- 1^{IV})

IV.3.3.5 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-5-methyl-3-propylhex-3-enoat (*E/Z*-23d)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 31 mg (0.20 mmol) DMPI **8** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 29 mg (0.23 mmol) Methylhex-2-inoat (**41**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich hellgelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

30 Minuten nach dem Mischen ist noch keine Umsetzung feststellbar, nach 1 Tag entstehen (*E*) und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-5-methyl-3-propylhex-3-enoat (*E/Z*-23d) im Verhältnis *E*:*Z*= 93 : 7 neben einer kleinen Menge an Nebenprodukten. Vier Wochen später hat sich zusätzlich das Umlagerungsprodukt Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-isobutylhex-3-enoat (**Z-19c**, siehe nächsten Abschnitt IV.3.3.6) gebildet. Das Verhältnis *E*-23d : *Z*-23d : *Z*-19c beträgt nun 6 : 37 : 57 bei einer Ausbeute von 72 %.

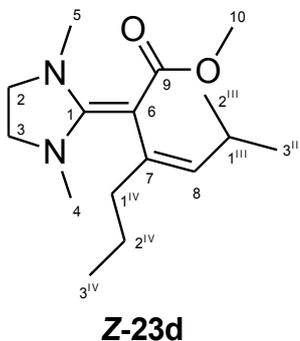


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.00 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.6$ Hz, 6H, $2^{\text{III}}\text{-}/3^{\text{III}}\text{-H}$), 1.02 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.65 (m_c, 2H, 2^{IV}-H), 2.34 (m_c, 2H, 1^{IV}-H), 2.50 (s, 6H, 4-/5-H), 2.52 (s, 4H, 2-/3-H), 2.68 (m_c, 1H, 1^{III}-H), 3.63 (s, 3H, 10-H), 5.11 (d_{verbreitert}, $^3J_{1(\text{III}),8} = 9.5$ Hz, 1H, 8-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.7 (1C, C- 3^{IV}), 22.4 (1C, C- 2^{IV}), 23.2 (2C, C- $2^{\text{III}}\text{-}/3^{\text{III}}$), 27.6 (1C, C- 1^{III}), 33.8 (1C, C- 1^{IV}), 37.5 (2C, C-4/C-5), 49.2 (1C, C-10), 49.7 (2C, C-2/-3), 78.0 (1C, C-6), 134.9 (1C, C-7), 136.6 (1C, C-8), 166.8 (1C, C-1), 167.8 (1C, C-9)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

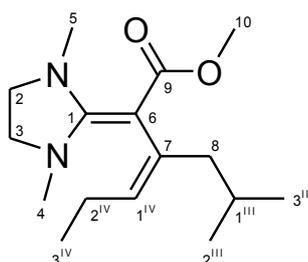
δ [ppm] = 1.01 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.5$ Hz, 6H, $2^{\text{III}}\text{-}/3^{\text{III}}\text{-H}$), 1.04 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.63 (m_c, 2H, 2^{IV}-H), 2.22 (m_c, 2H, 1^{IV}-H), 2.51 (m_c, 1H, 1^{III}-H), 2.51 (s, 6H, 4-/5-H), 2.53 (s, 4H, 2-/3-H), 3.63 (s, 3H, 10-H), 5.15 (dt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 9.7$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.2$ Hz, 1H, 8-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.1 (1C, C- 3^{IV}), 21.7 (1C, C- 2^{IV}), 22.0 (2C, C- $2^{\text{III}}\text{-}/3^{\text{III}}$), 28.8 (1C, C- 1^{III}), 37.5 (2C, C-4/C-5), 40.4 (1C, C- 1^{IV}), 49.3 (1C, C-10), 49.9 (2C, C-2/-3), 74.5 (1C, C-6), 134.3 (1C, C-7), 134.9 (1C, C-8), 166.2 (1C, C-1), 167.5 (1C, C-9)

IV.3.3.6 (Z)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-isobutylhex-3-enoat (Z-19c)

In der Lösung des vorhergehenden Experiments IV.3.3.5 wurde durch eine erneute Messung nach vier Wochen zusätzlich (Z)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-isobutylhex-3-enoat (**Z-19c**) identifiziert. **Z-19c**, sowie **E**- und **Z-23d** liegen nun im Verhältnis 57 : 6 : 37 vor.



Z-19c

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.02 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.6$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.09 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.6$ Hz, 6H, 2^{III}-/3^{III}-H), 1.89 (m_c, 1H, 1^{III}-H), 2.04 (d_{verbreitert}, $^3J_{1(\text{III}),8} = 5.8$ Hz, 2H, 8-H), 2.14 (m_c, 2H, 2^{IV}-H), 2.49 (s, 6H, 4-/5-H), 2.52 (s, 4H, 2-/3-H), 3.64 (s, 3H, 10-H), 5.35 (tt, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 6.7$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.0$ Hz, 1H, 1^{IV}-H)

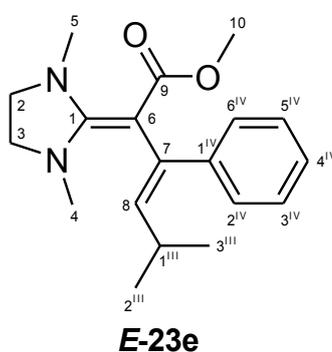
¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 13.4 (1C, C-3^{IV}), 22.9 (2C, C-2^{III}-/3^{III}), 23.4 (1C, C-2^{IV}), 27.1 (1C, C-1^{III}), 37.3 (2C, C-4/C-5), 48.0 (1C, C-8), 49.3 (1C, C-10), 49.8 (2C, C-2-/3), 74.3 (1C, C-6), 130.7 (1C, C-1^{IV}), 135.2 (1C, C-7), 166.6 (1C, C-1), 167.2 (1C, C-9)

IV.3.3.7 (E)/(Z)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-5-methyl-3-phenylhex-3-enoat (E/Z-23e)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 33 mg (0.21 mmol) DMPI **8** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 37 mg (0.23 mmol) Methyl-3-phenylpropiolat (**42a**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich grün. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

30 Minuten nach dem Mischen ist die beginnende Umsetzung feststellbar, nach 3 Stunden entstehen (*E*)- und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-5-methyl-3-phenylhex-3-enoat ***E/Z*-23e** im Verhältnis *E*:*Z*= 63 : 37, sowie eine geringe Menge an Nebenprodukten. Die Edukte haben sich noch nicht vollständig umgesetzt. Durch eine erneute Messung nach vier Wochen kann die vollständige Umsetzung von DMPI **8** sowie eine fortgeschrittene Umsetzung von **42a**, einhergehend mit einer geringen Menge an neuen Nebenprodukten, festgestellt werden. Das Isomerenverhältnis bleibt unverändert, auch nach 8 Wochen. Die Ausbeute beträgt 62 %.

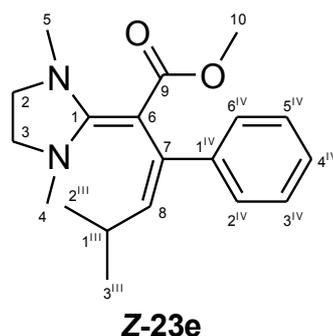


¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.00 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.6$ Hz, 6H, 2^{III}-/3^{III}-H), 2.47 (s, 4H, 2-/3-H), 2.58 (s, 6H, 4-/5-H), 2.88 (m_c, 1H, 1^{III}-H), 3.43 (s, 3H, 10-H), 5.41 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 10.3$ Hz, 1H, 8-H), 7.08 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.23 (m_c, 2H, 3^{IV}-/5^{IV}-H), 7.56 (m_c, 2H, 2^{IV}-/6^{IV}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 23.6 (2C, C-2^{III}-/3^{III}), 28.3 (1C, C-1^{III}), 37.2 (2C, C-4/C-5), 49.1 (1C, C-10), 49.5 (2C, C-2-/3), 79.2 (1C, C-6), 125.7 (2C, C-4^{IV}), 127.3 (2C, C-3^{IV}-/5^{IV}), 128.8 (1C, C-2^{IV}-/6^{IV}), 136.3 (1C, C-7), 136.6 (1C, C-8), 143.8 (1C, C-1^{IV}), 167.5/167.5 (je 1C, C-1-/9)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.03 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.6$ Hz, 6H, $2^{\text{III}}\text{-}/3^{\text{III}}\text{-H}$), 2.47 (s, 2-/3-H oder 4-/5-H), 2.450 (m_c, 1H, 1^{III}-H), 2.58 (s, 2-/3-H oder 4-/5-H), 3.44 (s, 3H, 10-H), 5.67 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 9.6$ Hz, 1H, 8-H), 7.08 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.23 (m_c, 2H, $3^{\text{IV}}\text{-}/5^{\text{IV}}\text{-H}$), 7.65 (m_c, 2H, $2^{\text{IV}}\text{-}/6^{\text{IV}}\text{-H}$)

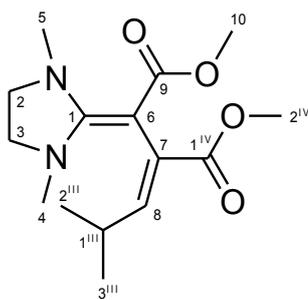
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 23.7 (2C, C- $2^{\text{III}}\text{-}/3^{\text{III}}$), 29.5 (1C, C- 1^{III}), 37.2 (2C, C-2-/3 oder C-4/C-5), 49.3 (1C, C-10), 49.5 (2C, C-2-/3 oder C-4/C-5), 72.9 (1C, C-6), 126.0 (1C, C- 4^{IV}), 126.7 (2C, C- $2^{\text{IV}}\text{-}/6^{\text{IV}}$), 127.7 (2C, C- $3^{\text{IV}}\text{-}/5^{\text{IV}}$), 135.8 (1C, C-8), 136.3 (1C, C-7), 145.4 (1C, C- 1^{IV}), 167.5/167.5 (je 1C, C-1 und C-9)

IV.3.3.8 (*E*)/(*Z*)-Dimethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-(2-methylpropyliden)-succinat (*E/Z*-23f)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 37 mg (0.24 mmol) DMPI **8** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 37 mg (0.26 mmol) DMAD (**43a**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich tiefrot, nach kurzer Zeit rotschwarz. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

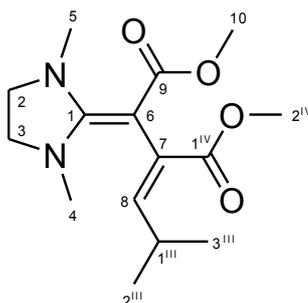
Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-Dimethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-(2-methylpropyliden)-succinat (*E/Z*-23f) mit einer unbekannt Anzahl an Nebenprodukten. 30 Minuten nach dem Mischen liegt nur das *E*-Diastereomer vor, nach 2 Tagen, vier und acht Wochen beträgt das Verhältnis *E*:*Z* = 7 : 93 bei einer Ausbeute von ca. 65 %.

**E-23f** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0.89 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.7$ Hz, 6H, $2^{\text{III}}/3^{\text{III}}\text{-H}$), 2.18 (m_c , 1H, 1^{III}-H), 6.46 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 10.0$ Hz, 1H, 8-H), 2-/3-/4-/5-/10-/ 2^{IV}-H nicht zuordenbar

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 21.1 (2C, C- $2^{\text{III}}/3^{\text{III}}$), 28.8 (1C, C- 1^{III}), 69.3 (1C, C-6), 130.5 (1C, C-7), 144.4 (1C, C-8), 170.2 (1C, C- 1^{IV}), C-1-/2-/3-/4-/5-/9-/10-/ 2^{IV} nicht zuordenbar

**Z-23f** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.00 (d, $^3J_{1(\text{III}),2(\text{III})/3(\text{III})} = 6.6$ Hz, 6H, $2^{\text{III}}/3^{\text{III}}\text{-H}$), 2.55 (s, 4H, 2-/3-H), 2.57 (s, 6H, 4-/5-H), 3.23 (m_c , 1H, 1^{III}-H), 3.53 (s, 3H, 2^{IV}-H), 3.56 (s, 3H, 10-H), 5.20 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 9.9$ Hz, 1H, 8-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

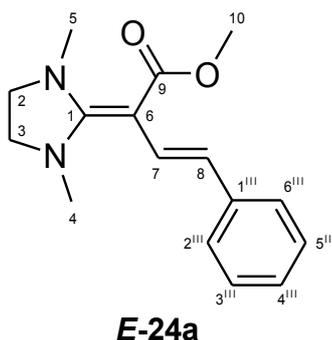
δ [ppm] = 23.3 (2C, C- $2^{\text{III}}/3^{\text{III}}$), 28.5 (1C, C- 1^{III}), 37.3 (2C, C-4/C-5), 49.3 (1C, C-10), 49.4 (2C, C-2-/3), 50.6 (1C, C- 2^{IV}), 74.0 (1C, C-6), 131.2 (1C, C-7), 141.7 (1C, C-8), 166.0 (1C, C-9), 167.5 (1C, C-1), 169.9 (1C, C- 1^{IV})

IV.3.4 BDI 12 und Alkinoate 38-43a

IV.3.4.1 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-4-phenylbut-3-enoat (*E/Z*-24a)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 37 mg (0.20 mmol) BDI 12 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 20 mg (0.24 mmol) Methylpropiolat (**38**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich rot. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-4-phenylbut-3-enoat (*E/Z*-24a) und geringe Mengen an nicht identifizierten Nebenprodukten. Zu jedem Messzeitpunkt (30 min, 3 und 5 Wochen) ist das Verhältnis *E*:*Z*= 88 : 12. Die Ausbeute beträgt 78 %.

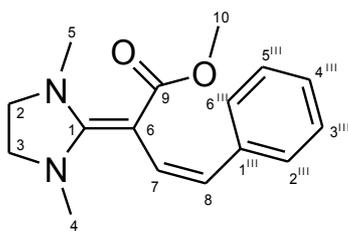


¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 2.49 (s, 6H, 4-/5-H), 2.62 (s, 4H, 2-/3-H), 3.74 (s, 3H, 10-H), 5.77 (d, $^3J_{7,8} = 16.2$ Hz, 1H, 8-H), 6.93 (m_c, 1H, 4'''-H), 7.15 (m_c, 2H, 3'''-/5'''-H), 7.43 (m_c, 2H, 2'''-/6'''-H), 7.79 (d, $^3J_{7,8} = 16.2$ Hz, 1H, 7-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 36.6 (2C, C-4/C-5), 48.9 (2C, C-2-/3), 49.7 (1C, C-10), 72.3 (1C, C-6), 114.2 (1C, C-8), 123.8 (1C, C-4'''), 124.2 (2C, C-2'''-/6'''), 127.7 (1C, C-7), 128.5 (2C, C-3'''-/5'''), 141.4 (1C, C-1'''), 166.3 (1C, C-9), 168.5 (1C, C-1)

**Z-24a** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.20 (s, 4H, 4-/5-H), 2.43 (s, 6H, 2-/3-H), 3.64 (s, 3H, 10-H), 5.76 (d, $^3J_{7,8} = 14.6$ Hz, 1H, 8-H), 7.02 (m_c, 1H, 4^{III}-H), 7.10 (m_c, 2H, 3^{III}-/5^{III}-H), 7.28 (m_c, 2H, 2^{III}-/6^{III}-H), 8.15 (d, $^3J_{7,8} = 14.6$ Hz, 1H, 7-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 38.6 (2C, C-4/C-5), 49.9 oder 51.9 (1C, C-10), 50.1 (2C, C-2/-3), 76.5 (1C, C-6), 127.0 (1C, C-4^{III}), 127.7 (1C, C-8), 128.4 (2C, C-2^{III}-/6^{III}), 128.4 (2C, C-3^{III}-/5^{III}), 140.8 (1C, C-1^{III}), 146.5 (1C, C-7), 166.1 (1C, C-1), 170.2 (1C, C-9)

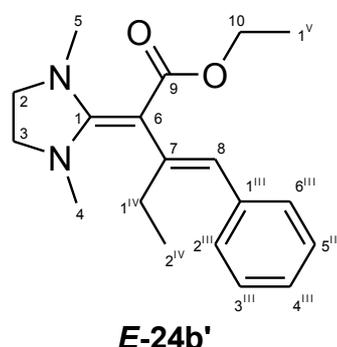
IV.3.4.2 Umsetzung von BDI 12 mit Ethylbut-2-inoat (39)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 67 mg (0.36 mmol) BDI 12 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 45 mg (0.40 mmol) Ethylbut-2-inoat (**39**) umgesetzt. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Die Lösung färbt sich braun. Es entstehen mindestens sechs Hauptprodukte und weitere Nebenprodukte. Eine Analyse der entstehenden Produkte gelang nicht.

IV.3.4.3 (*E*)-Ethyl-3-benzyliden-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pentenoat (*E*-24b')

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 31 mg (0.17 mmol) BDI 12 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 25 mg (0.20 mmol) Ethylpent-2-inoat (**40**) umgesetzt. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. 20 Minuten nach dem Mischen kann noch keine Umsetzung festgestellt werden. Mit der Zeit färbt sich die Lösung orange.

Nach zwei Wochen kann die Entstehung von (*E*)-Ethyl-3-benzyliden-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pentenoat (***E*-24b'**) festgestellt werden. Neben den Edukten liegt zudem das Umlagerungsprodukt ***E*-18h'** (IV.3.4.4) im Verhältnis ***E*-24b'** : ***E*-18h'** = 60 : 40 vor. Nach vier Wochen hatten sich die Edukte weiter umgesetzt, das Verhältnis beträgt nun 63 : 37 bei einer Ausbeute von 46 %. Zudem weist ein Singulett bei 6.16 (¹H-NMR, 400 MHz, C₆D₆, δ in ppm) auf das Isomer (*Z*)-Ethyl-3-benzyliden-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pentenoat (***Z*-24b'**, siehe Abschnitt II.2.5) oder das Michaeladdukt **27a'** hin.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

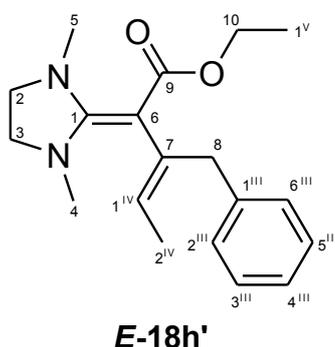
δ [ppm] = 1.17 (t, ³*J*_{1(v),10} = 7.1 Hz, 3H, 1^v-H), 1.27 (t, ³*J*_{1(iv),2(iv)}} = 7.5 Hz, 3H, 2^{iv}-H), 2.52 (s, 4H, 2-/3-H), 2.53 (s, 6H, 4-/5-H), 2.41 (q_{verbreitert}, ³*J*_{1(iv),2(iv)}} = 7.5 Hz, 2H, 1^{iv}-H), 4.28 (q, ³*J*_{1(v),10} = 7.1 Hz, 2H, 10-H), 6.24 (s, 1H, 8-H), 7.01 (m_c, 1H, 4ⁱⁱⁱ-H), 7.18 (m_c, 2H, 3ⁱⁱⁱ-/5ⁱⁱⁱ-H), 7.38 (m_c, 2H, 2ⁱⁱⁱ-/6ⁱⁱⁱ-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 13.4 (1C, C-2^{iv}), 14.9 (1C, C-1^v), 24.2 (1C, C-1^{iv}), 37.1 (2C, C-4/C-5), 49.2 (2C, C-2-/3), 57.8 (1C, C-10), 76.8 (1C, C-6), 125.0 (1C, C-4ⁱⁱⁱ), 125.3 (1C, C-8), 128.1 (2C, C-3ⁱⁱⁱ-/5ⁱⁱⁱ), 128.5 (2C, C-2ⁱⁱⁱ-/6ⁱⁱⁱ), 140.1 oder 145.0 (1C, C-1ⁱⁱⁱ), 143.5 (1C, C-7), 167.0 (1C, C-9), 167.6 (1C, C-1)

IV.3.4.4 (*E*)-Ethyl-3-benzyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pent-3-enoat (*E*-18h')

Wie in Vorschrift IV.3.4.3 beschrieben, entsteht neben *E*-24b' das Umlagerungsprodukt (*E*)-Ethyl-3-benzyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-pent-3-enoat (*E*-18h'). Nach zwei Wochen liegen beide Produkte im Verhältnis *E*-24b' : *E*-18h' = 60 : 40 vor, nach vier Wochen im Verhältnis 63 : 37.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0.93 (t, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 1.73 (d_{verbreitert}, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 7.0$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 2.40 (s, 4H, 2-/3-H), 2.43 (s, 6H, 4-/5-H), 3.40 (s_{verbreitert}, 2H, 8-H), 3.92 (q, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.65 (q_{verbreitert}, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 7.0$ Hz, 1H, 1^{IV}-H), 6.93 (m_c, 1H, 4^{III}-H), 7.18 (m_c, 2H, 3^{III}-/5^{III}-H), 7.56 (m_c, 2H, 2^{III}-/6^{III}-H)

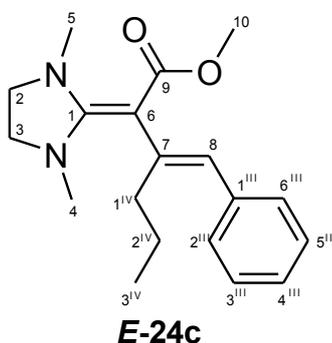
¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 14.0 (1C, C-1^V), 14.3 (1C, C-2^{IV}), 35.8 (1C, C-8), 39.0 (2C, C-4/C-5), 44.3 (2C, C-2/-3), 59.6 (1C, C-10), 92.4 (1C, C-6), 123.1 (1C, C-4^{III}), 126.3 (1C, C-1^{IV}), 127.9 (2C, C-3^{III}/-5^{III}), 130.9 (2C, C-2^{III}/-6^{III}), 135.9 (1C, C-7), 140.1 oder 145.0 (1C, C-1^{III}), 157.4 (1C, C-1), 171.2 (1C, C-9)

IV.3.4.5 (*E*)-Methyl-3-benzyliden-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-hexanoat (*E*-24c)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 37 mg (0.20 mmol) BDI 12 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 30 mg (0.24 mmol) Methylhex-2-inoat (**41**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich orange. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Es entsteht (*E*)-Methyl-3-benzyliden-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-hexanoat (*E*-24c). 30 Minuten nach dem Ansetzen ist noch keine Umsetzung feststellbar.

Drei Wochen später liegt neben den Edukten und einer geringen Menge an Nebenprodukten zudem das Umlagerungsprodukt *E*-19d (IV.3.4.6) im Verhältnis *E*-24c : *E*-19d = 47 : 53 vor, welches sich nicht mehr ändert. Die Ausbeute beträgt 46 %. Des Weiteren gibt es Hinweise auf das Vorhandensein des *Z*-Isomers von *Z*-24c und des Michaeladduktes Methyl-3-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)(Phenyl)methyl)-hex-2-enoat **27b** (siehe Abschnitt II.2.5).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

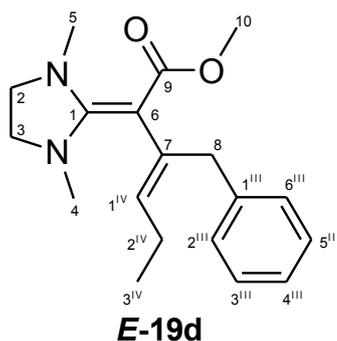
δ [ppm] = 0.98 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.3$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.72 (m, 2H, 2^{IV}-H), 2.51 (s, 4H, 2-/3-H), 2.51 (s, 6H, 4-/5-H), 2.80 (m_c, 2H, 1^{IV}-H), 3.66 (s, 3H, 10-H), 6.28 (s, 1H, 8-H), 6.91 (m_c, 1H, 4^{III}-H), 7.17 (m_c, 2H, 3^{III}-/5^{III}-H), 7.35 (m_c, 2H, 2^{III}-/6^{III}-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.6 (1C, C-3^{IV}), 22.4 (1C, C-2^{IV}), 33.6 (1C, C-1^{IV}), 39.0 (2C, C-4/C-5), 49.2 (2C, C-2-/3), 49.3 (1C, C-10), 76.8 (1C, C-6), 125.0 (1C, C-4^{III}), 125.8 (1C, C-8), 128.5 (2C, C-2^{III}-/6^{III}), 140.2 oder 145.0 (1C, C-1^{III}), 142.2 (1C, C-7), 167.2 (1C, C-9), 167.5 (1C, C-1), C-3^{III} und -5^{III} sind nicht zuordenbar

IV.3.4.6 (*E*)-Methyl-3-benzyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-hex-3-enoat (*E*-19d)

Wie in Vorschrift IV.3.4.5 beschrieben, entsteht neben *E*-24c das Umlagerungsprodukt (*E*)-Methyl-3-benzyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-hex-3-enoat (*E*-19d). Nach drei Wochen liegen beide Produkte im Verhältnis *E*-24c : *E*-19d = 47 : 53 vor.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0.91 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 2.17 (q, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 2H, 2^{IV}-H), 2.51 (s, 4H, 2-/3-H), 2.51 (s, 6H, 4-/5-H), 3.31 (s, 3H, 10-H), 3.36 (s, 2H, 8-H), 5.58 (t, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 1H, 1^{IV}-H), 6.99 (m_c, 1H, 4^{III}-H), 7.19 (m_c, 2H, 3^{III}-/5^{III}-H), 7.52 (m_c, 2H, 2^{III}-/6^{III}-H)

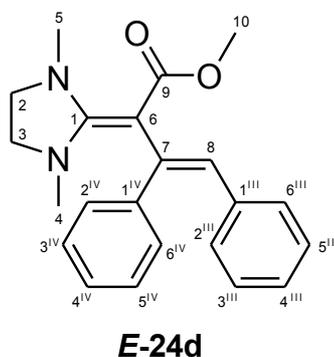
¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 13.4 (1C, C-3^{IV}), 22.4 (1C, C-2^{IV}), 35.6 (1C, C-8), 37.0 (2C, C-4/C-5), 49.2 (2C, C-2/-3), 50.4 (1C, C-10), 92.0 (1C, C-6), 123.1 (1C, C-4^{III}), 128.0 (2C, C-3^{III}/-5^{III}), 130.9 (2C, C-2^{III}/-6^{III}), 134.0 (1C, C-1^{IV}), 134.2 (1C, C-7), 140.2 oder 145.0 (1C, C-1^{III}), 157.5 (1C, C-1), 171.7 (1C, C-9)

IV.3.4.7 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3,4-diphenylbut-3-enoat (*E/Z*-24d)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 43 mg (0.23 mmol) BDI 12 in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 41 mg (0.26 mmol) Methyl-3-phenylpropioat (**42a**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich grünbraun. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. 30 Minuten nach Reaktionsbeginn ist noch keine Umsetzung festzustellen.

Als Hauptprodukte entstehen (*E*)- und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3,4-diphenylbut-3-enoat (***E/Z*-24d**). Neben den nicht vollständig umgesetzten Edukten liegt auch eine geringe Menge an Nebenprodukten vor. Nach zwei Wochen ist das Produktverhältnis *E* : *Z* = 19 : 81 bei einer Ausbeute von 69 %.

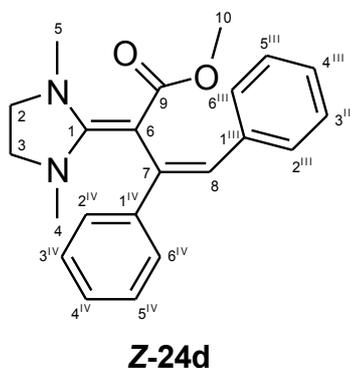


¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 2.48 (s, 4H, 2-/3-H), 3.37 (s, 3H, 10-H), 6.44 (s, 1H, 8-H), 6.88 (m_c, 1H, 4^{III}-H), 6.99 (m_c, 2H, 3^{III}-/5^{III}-H), 7.10 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.20 (m_c, 2H, 2^{III}-/6^{III}-H), 7.23 (m_c, 2H, 3^{IV}-/5^{IV}-H), 7.73 (m_c, 2H, 2^{IV}-/6^{IV}-H), 4-/5-H nicht zuordenbar

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 48.6 oder 49.0 (2C, C-2/-3), 49.3 (1C, C-10), 72.7 (1C, C-6), 122.9 (1C, C-8), 124.9 (1C, C-4^{III}), 126.6 (1C, C-4^{IV}), 127.1 (2C, C-2^{IV}-/6^{IV}), 127.2 (2C, C-3^{III}-/5^{III}), 127.8 (2C, C-3^{IV}-/5^{IV}), 128.1 (2C, C-2^{III}-/6^{III}), 140.9 (1C, C-1^{III}), 141.6 (1C, C-7), 146.6 (1C, C-1^{IV}), 168.3 (1C, C-9), C-1/-4/-5 nicht zuordenbar



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.49 (s, 4H, 2-/3-H), 2.60 (s, 6H, 4-/5-H), 3.34 (s, 3H, 10-H), 6.50 (s, 1H, 8-H), 6.83 (m_c, 1H, 4^{III}-H), 6.95 (m_c, 2H, 3^{III}-/5^{III}-H), 7.02 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.08 (m_c, 2H, 3^{IV}-/5^{IV}-H), 7.15 (m_c, 2H, 2^{III}-/6^{III}-H), 7.56 (m_c, 2H, 2^{IV}-/6^{IV}-H)

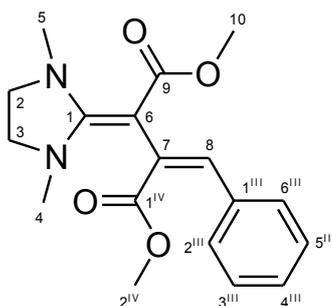
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 36.7 (2C, C-4/-5), 49.1 (2C, C-2/-3), 49.2 (1C, C-10), 78.3 (1C, C-6), 124.5 (1C, C-8), 124.9 (1C, C-4^{III}), 126.4 (1C, C-4^{IV}), 127.6 (2C, C-3^{IV}-/5^{IV}), 127.8 (2C, C-3^{III}-/5^{III}), 129.1 (2C, C-2^{III}-/6^{III}), 129.9 (2C, C-2^{IV}-/6^{IV}), 139.8 (1C, C-1^{III}), 141.8 (1C, C-7), 142.9 (1C, C-1^{IV}), 167.4 (1C, C-9), 167.7 (1C, C-1)

IV.3.4.8 (*Z*)/(*E*)-Dimethyl-2-benzyliden-3-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-succinat (*Z/E*-24e)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 28 mg (0.15 mmol) BDI **12** in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst und mit 24 mg (0.17 mmol) DMAD **43a** umgesetzt. Die Lösung färbt sich rotschwarz. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

30 Minuten nach dem Mischen entsteht nach der vollständigen Umsetzung von **12** und **43a** zunächst nur (*Z*)-Dimethyl-2-benzyliden-3-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-succinat (**Z-24e**) sowie mehrere Nebenprodukte. Nach 4 Wochen lagert sich das *Z*-Isomer größtenteils zum *E*-Isomer **E-24e** im Verhältnis *E* : *Z* = 82 : 18 um, es bilden sich weitere Nebenprodukte. Die Ausbeute beträgt 55 %. Zusätzlich gibt es Hinweise für die Michaeladdukte Dimethyl-2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)(phenyl)methyl)-fumarat und -maleat (**E/Z-20b**, siehe Abschnitt II.2.5).

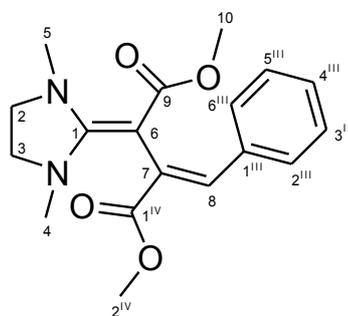
**Z-24e**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.49 (s, 4H, 2-/3-H), 2.62 (s, 4H, 4-/5-H), 3.43 (s, 3H, 10-H), 3.49 (s, 3H, 2^{IV}-H), 6.12 (s, 1H, 8-H), 6.82 (m_c, 1H, 4^{III}-H), 7.09 (m_c, 2H, 3^{III}-/5^{III}-H), 7.30 (m_c, 2H, 2^{III}-/6^{III}-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 36.6 (2C, C-4/C-5), 48.8 (2C, C-2/C-3), 50.0 (1C, C-10), 50.8 (1C, C-2^{IV}), 73.7 (1C, C-6), 125.0 (1C, C-8), 126.0 (1C, C-4^{III}), 127.5 (2C, C-2^{III}/-6^{III}), 128.0 (2C, C-3^{III}/-5^{III}), 135.3 (1C, C-1^{III}), 135.4 (1C, C-7), 167.4 (1C, C-9), 167.6 (1C, C-1), 171.7 (1C, C-1^{IV})

**E-24e** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.39 (s, 10H, 2-H bis 5-H), 3.60 (s, 3H, 2^{IV}-H), 3.64 (s, 3H, 10-H), 6.82 (m_c, 1H, 4^{III}-H), 6.87 (m_c, 2H, 3^{III}-/5^{III}-H), 6.99 (m_c, 2H, 2^{III}-/6^{III}-H), 7.04 (s, 1H, 8-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 36.3 (2C, C-4/C-5), 48.5 (2C, C-2/C-3), 49.6 (1C, C-10), 51.3 (1C, C-2^{IV}), 70.0 (1C, C-6), 126.1 (1C, C-4^{III}), 127.4 (1C, C-8), 128.0 (2C, C-3^{III}/-5^{III}), 128.3 (2C, C-2^{III}/-6^{III}), 134.1 (1C, C-7), 138.6 (1C, C-1^{III}), 165.3 (1C, C-1), 167.2 (1C, C-9), 171.3 (1C, C-1^{IV})

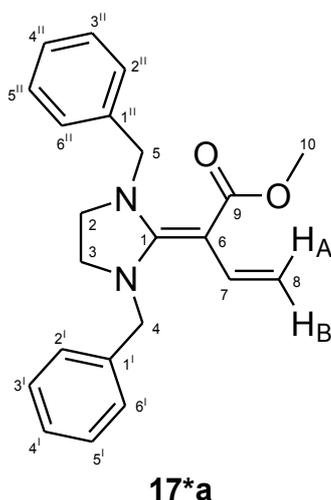
IV.3.5 DBMI 14 und Alkinoate 38-43a

Aufgrund der drastischen Bedingungen bei der Destillation von DBMI **14** entstand eine geringe Menge an Zersetzungsprodukten. Diese werden in den folgenden Umsetzungen nicht weiter erwähnt. Ist von Nebenprodukten die Rede, sind diese zusätzlich und neu entstanden.

IV.3.5.1 Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-but-3-enoat (**17*a**)

Unter Schutzgas und Methanol/Trockeneiskühlung ([D₆]-Benzolansatz: bei RT) werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 124 mg (0.47 mmol, [D₆]-Benzol: 40 mg, 0.15 mmol) DBMI **14** in 0.8 mL [D₈]-Toluol (0.8 mL [D₆]-Benzol) gelöst und mit 43 mg (0.52 mmol; [D₆]-Benzol: 13 mg, 0.16 mmol) Methylpropiolat (**38**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich sofort rotbraun. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und noch einige Minuten im Eisbad gekühlt.

Neben einer unbekanntem Zahl an Nebenprodukten entsteht Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-but-3-enoat (**17*a**) in einer Ausbeute von 28 %.



¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 2.64 (s, 4H, 2-/3-H), 3.68 (s, 3H, 10-H), 4.31 (s, 4H, 4-/5-H), 4.71 (dd, $^2J_{8,8} = 2.4$ Hz, $^3J_{7,8H(A)} = 17.6$ Hz, 1H, 8-H_A), 4.77 (dd, $^2J_{8,8} = 2.4$ Hz, $^3J_{7,8H(B)} = 11.3$ Hz, 1H, 8-H_B), 6.97-7.22 (m, 10H, 2^I-H bis 6^I-H und 2^{II}-H bis 6^{II}-H), 7.37 (dd, $^3J_{7,8H(B)} = 11.3$ Hz, $^3J_{7,8H(A)} = 17.6$ Hz, 1H, 7-H)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 44.8 (2C, C-2/-3), 49.3 (1C, C-10), 53.0 (2C, C-4/C-5), 72.3 (1C, C-6), 97.7 (1C, C-8), 127.4 (2C, C-4^I/-4^{II}), 128.1 (4C, C-2^I/-6^I und C-2^{II}/-6^{II}), 128.5 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}), 134.5 (1C, C-7), 136.6 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 166.4 (1C, C-9), 169.4 (1C, C-1)

 ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.51 (s, 4H, 2-/3-H), 3.70 (s, 3H, 10-H), 4.30 (s, 4H, 4-/5-H), 4.75 (dd, $^2J_{8,8} = 2.4$ Hz, $^3J_{7,8\text{H(A)}} = 17.5$ Hz, 1H, 8-H_A), 4.82 (dd, $^2J_{8,8} = 2.4$ Hz, $^3J_{7,8\text{H(B)}} = 11.3$ Hz, 1H, 8-H_B), 7.00-7.17 (m, 10H, 2^I-H bis 6^I-H und 2^{II}-H bis 6^{II}-H), 7.37 (dd, $^3J_{7,8\text{H(B)}} = 11.3$ Hz, $^3J_{7,8\text{H(A)}} = 17.5$ Hz, 1H, 7-H)

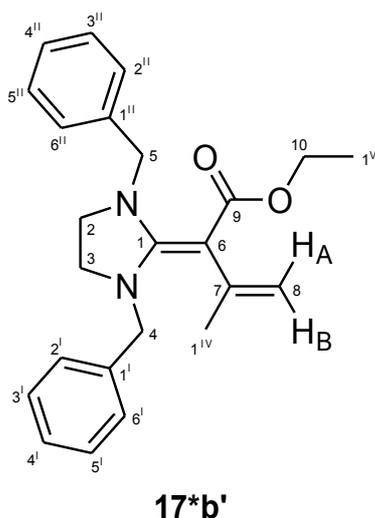
 ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 44.7 (2C, C-2/-3), 49.5 (1C, C-10), 53.0 (2C, C-4/C-5), 72.3 (1C, C-6), 97.7 (1C, C-8), 127.5 (2C, C-4^I/-4^{II}), 128.1 (4C, C-2^I/-6^I und C-2^{II}/-6^{II}), 128.5 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}), 134.6 (1C, C-7), 136.6 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 166.6 (1C, C-9), 169.4 (1C, C-1)

IV.3.5.2 Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylbut-3-enoat (17*b')

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 135 mg (0.49 mmol) DBMI **14** in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit 60 mg (0.53 mmol) Ethylbut-2-inoat (**39**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich schwach gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entsteht Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylbut-3-enoat (**17*b'**) in einer Ausbeute von 56 %.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.16 (t, $^3J_{1(V),10} = 7.1$, 3H, 1^V-H), 2.28 (dd, $^4J_{1(IV),8H(B)} = 0.6$ Hz, $^4J_{1(IV),8H(A)} = 1.4$ Hz, 3H, 1^{IV}-H), 2.56 (s, 4H, 2-/3-H), 4.24 (q, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.25 (s, 4H, 4-/5-H), 4.86 (dd_{verbreitert}, $^2J_{8,8} = 3.0$ Hz, $^4J_{1(IV),8H(A)} = 0.6$ Hz, 1H, 8-H_A), 4.94 (m_c, 1H, 8-H_B), 7.01 (m_c, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.07 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.14 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 15.1 (1C, C-1^V), 24.6 (1C, C-1^{IV}), 45.4 (2C, C-2/C-3), 53.0 (2C, C-4/C-5), 57.6 (1C, C-10), 75.8 (1C, C-6), 110.4 (1C, C-8), 127.4 (2C, C-4^I-/4^{II}), 128.1 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.3 (4C, C-3^I-/5^I und C-3^{II}-/5^{II}), 137.2 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 143.6 (1C, C-7), 166.6 (1C, C-9), 168.6 (1C, C-1)

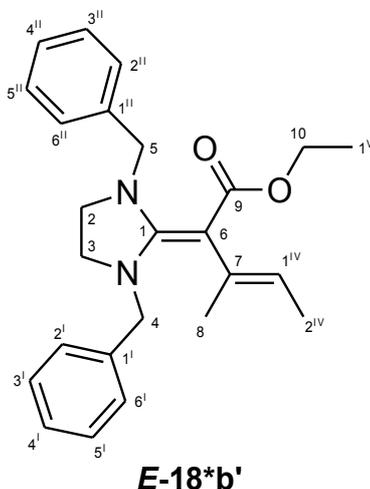
IV.3.5.3 (*E*)/(*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (*E/Z*-18*b')

1. Umsetzung von DBMI **14** mit Ethylpent-2-inoat **40**:

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 67 mg (0.25 mmol) DBMI **14** in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit 35 mg (0.28 mmol) Ethyl-pent-2-inoat (**40**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich langsam gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (*E/Z*-**18*b'**). Nach acht Tagen ist das Verhältnis *E* : *Z* = 25 : 75. Auch nach vier Wochen bleibt das Isomerenverhältnis bestehen. Die Ausbeute beträgt 82 %.

2. Umsetzung von DBEI **16** mit Ethylbut-2-inoat (**39**). Versuchsvorschrift siehe **IV.3.6.2**.

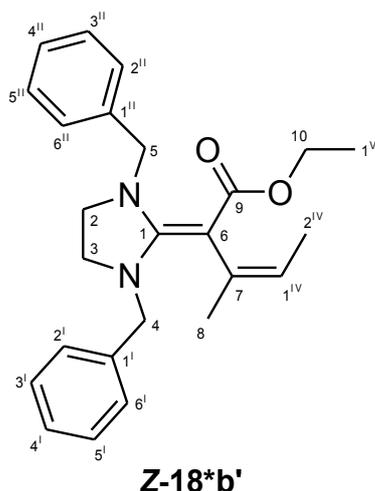


¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.13 (t, $^3J_{1(V),10} = 7.1$, 3H, 1^V-H), 1.46 (dq, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 6.7$ Hz, $^5J_{2(IV),8} = 1.0$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 2.05 (m_c, 3H, 8-H), 2.60 (s, 4H, 2-/3-H), 4.21 (s, 4H, 4-/5-H), 4.25 (q, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.43 (qq, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 6.7$ Hz, $^4J_{1(IV),8} = 1.3$ Hz, 1H, 1^{IV}-H), 7.01 (m_c, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.09 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.15 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 13.8 (1C, C-2^{IV}), 15.0 (1C, C-1^V), 18.9 (1C, C-8), 46.6 (2C, C-2/C-3), 54.0 (2C, C-4/C-5), 57.8 (1C, C-10), 80.8 (1C, C-6), 123.3 (1C, C-1^{IV}), 127.1 (2C, C-4^I-/4^{II}), 127.8 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.3 (4C, C-3^I-/5^I und C-3^{II}-/5^{II}), 134.5 (1C, C-7), 137.7 (2C, C-1^I-/C-1^{II}), 167.1 (1C, C-9), 167.6 (1C, C-1)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.12 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$, 3H, 1^{V} -H), 1.63 (dq, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 6.6$ Hz, $^5J_{2(\text{IV}),8} = 1.4$ Hz, 3H, 2^{IV} -H), 2.19 (m_c , 3H, 8-Hz), 2.58 (s, 4H, 2-/3-H), 4.23 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.23 (s, 4H, 4-/5-H), 5.38 (qq, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 6.6$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.4$ Hz, 1H, 1^{IV} -H), 7.01 (m_c , 2H, 4^{I} -/ 4^{II} -H), 7.09 (m_c , 4H, 3^{I} -/ 5^{I} -H und 3^{II} -/ 5^{II} -H), 7.20 (m_c , 4H, 2^{I} -/ 6^{I} -H und 2^{II} -/ 6^{II} -H)

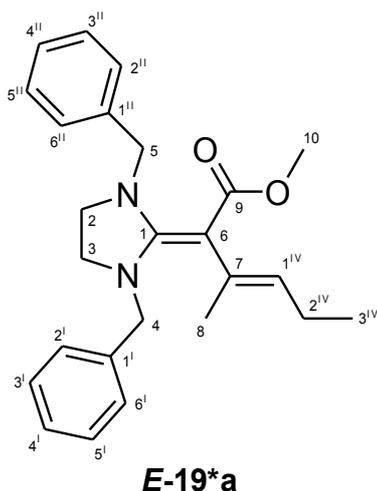
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.9 (1C, C- 1^{V}), 15.7 (1C, C- 2^{IV}), 25.3 (1C, C-8), 46.1 (2C, C-2/C-3), 53.8 (2C, C-4/C-5), 57.9 (1C, C-10), 74.8 (1C, C-6), 121.8 (1C, C- 1^{IV}), 127.2 (2C, C- 4^{I} -/ 4^{II}), 128.1 (4C, C- 2^{I} -/ 6^{I} und C- 2^{II} -/ 6^{II}), 128.4 (4C, C- 3^{I} -/ 5^{I} und C- 3^{II} -/ 5^{II}), 134.8 (1C, C-7), 137.5 (2C, C- 1^{I} /C- 1^{II}), 166.8 (1C, C-1), 167.3 (1C, C-9)

IV.3.5.4 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylhex-3-enoat (*E/Z*-19*a)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 99 mg (0.37 mmol) DBMI **14** in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit 58 mg (0.41 mmol) Methylhex-2-inoat (**41**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich langsam gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylhex-3-enoat (*E/Z*-19*a). Nach fünf Tagen ist das Verhältnis *E*:*Z* = 25 : 75 und bleibt auch nach weiteren vier Wochen unverändert. Die Ausbeute beträgt 78 %.

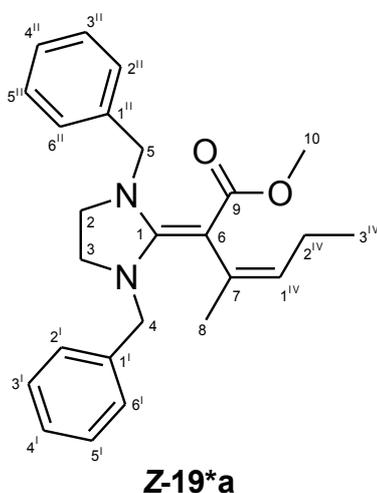


¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0.91 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.5$, 3H, 3^{IV}-H), 1.90 (m_c, 3H, 2^{IV}-H), 2.01 (m, 3H, 8-H), 2.60 (s, 4H, 2-/3-H), 3.58 (s, 3H, 10-H), 4.19 (s, 4H, 4-/5-H), 5.33 (tq, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 6.9$ Hz, 1H, 1^{IV}-H), 7.00 (m_c, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.08 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.13 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 14.1 (1C, C-3^{IV}), 18.8 (1C, C-8), 21.9 (1C, C-2^{IV}), 46.5 (2C, C-2/C-3), 49.4 (1C, C-10), 53.9 (2C, C-4/C-5), 80.2 (1C, C-6), 127.1 (2C, C-4^I-/4^{II}), 127.8 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.3 (4C, C-3^I-/5^I und C-3^{II}-/5^{II}), 131.1 (1C, C-1^{IV}), 133.2 (1C, C-7), 137.6 (2C, C-1^I-/C-1^{II}), 167.4 (1C, C-1), 167.5 (1C, C-9)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0.96 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.5$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 2.03 (m_c, 3H, 2^{IV}-H), 2.12 (dt, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, $^5J_{2(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, 3H, 8-H), 2.60 (s, 4H, 2^I-/3^I-H), 3.57 (s, 3H, 10-H), 4.22 (s, 4H, 4^I-/5^I-H), 5.25 (tq, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 6.6$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.3$ Hz, 1H, 1^{IV}-H), 6.98-7.02 (m, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.05-7.10 (m, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.15-7.18 (m, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

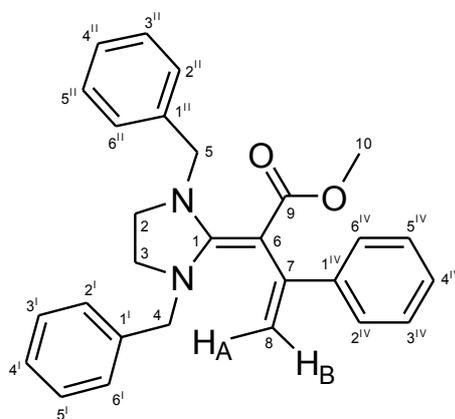
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 13.7 (1C, C-3^{IV}), 23.4 (1C, C-2^{IV}), 25.1 (1C, C-8), 46.0 (2C, C-2/C-3), 49.4 (1C, C-10), 53.6 (2C, C-4/C-5), 74.8 (1C, C-6), 127.2 (2C, C-4^I-/4^{II}), 128.1 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.4 (4C, C-3^I-/5^I und C-3^{II}-/5^{II}), 130.1 (1C, C-1^{IV}), 132.9 (1C, C-7), 137.5 (2C, C-1^I-/C-1^{II}), 166.5 (1C, C-1), 167.5 (1C, C-9)

IV.3.5.5 Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (17*e)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 163 mg (0.59 mmol) DBMI **14** in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit 104 mg (0.64 mmol) Methyl-3-phenylpropiolat (**42a**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich sogleich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entsteht Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (**17*e**) ohne weitere Nebenprodukte in einer Ausbeute von 89 %.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2.54 (s, 4H, 2-/3-H), 3.41 (s, 3H, 10-H), 4.31 (s, 4H, 4-/5-H), 5.29 (d, $^2J_{8,8} = 2.2$ Hz, 1H, 8- H_A), 5.43 (d, $^2J_{8,8} = 2.2$ Hz, 1H, 8- H_B), 7.01 (m_c, 2H, 4^I/4^{II}-H), 7.02 (m_c, 1H, 4^{IV}-H), 7.08 (m_c, 4H, 3^I/5^I-H und 3^{II}/5^{II}-H), 7.09 (m_c, 4H, 2^I/6^I-H und 2^{II}/6^{II}-H), 7.15 (m_c, 2H, 3^{IV}/5^{IV}-H), 7.61 (m_c, 2H, 2^{IV}/6^{IV}-H)

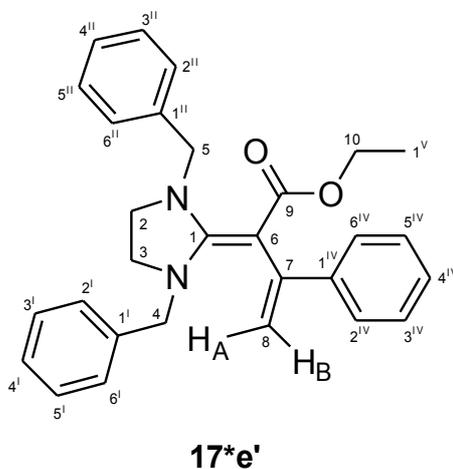
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 45.4 (2C, C-2/-3), 49.4 (1C, C-10), 52.9 (2C, C-4/C-5), 75.1 (1C, C-6), 112.2 (1C, C-8), 126.7 (3C, C-4^{IV} und C-2^{IV}/-6^{IV}), 127.4 (2C, C-4^I/-4^{II}), 127.8 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 128.0 (4C, C-2^I/-6^I und C-2^{II}/-6^{II}), 128.5 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}), 137.2 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 144.8 (1C, C-1^{IV}), 147.7 (1C, C-7), 167.8 (1C, C-9), 168.2 (1C, C-1)

IV.3.5.6 Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (17*e')

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 156 mg (0.59 mmol) DBMI **14** in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit 113 mg (0.65 mmol) Ethyl-3-phenylpropiolat (**42b**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich sogleich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entsteht Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (**51**) ohne weitere Nebenprodukte in einer Ausbeute von 82 %.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0.73 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^{V}-H), 2.58 (s, 4H, 2-/3-H), 3.98 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, 10-H), 4.32 (s, 4H, 4-/5-H), 5.20 (d, $^2J_{8,8} = 2.3$ Hz, 1H, 8- H_A), 5.37 (d, $^2J_{8,8} = 2.3$ Hz, 1H, 8- H_B), 7.00 (m_{c} , 2H, $4^{\text{I}}\text{-}/4^{\text{II}}\text{-H}$), 7.01 (m_{c} , 1H, 4^{IV}-H), 7.06 (m_{c} , 4H, $3^{\text{I}}\text{-}/5^{\text{I}}\text{-H}$ und $3^{\text{II}}\text{-}/5^{\text{II}}\text{-H}$), 7.12 (m_{c} , 2H, $3^{\text{IV}}\text{-}/5^{\text{IV}}\text{-H}$), 7.11-7.14 (m, 4H, $2^{\text{I}}\text{-}/6^{\text{I}}\text{-H}$ und $2^{\text{II}}\text{-}/6^{\text{II}}\text{-H}$), 7.61 (m_{c} , 2H, $2^{\text{IV}}\text{-}/6^{\text{IV}}\text{-H}$)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.3 (1C, C- 1^{V}), 45.5 (2C, C-2-/3), 53.0 (2C, C-4/C-5), 57.7 (1C, C-10), 75.8 (1C, C-6), 111.7 (1C, C-8), 126.6 (1C, C- 4^{IV}), 126.7 (2C, C- $2^{\text{IV}}\text{-}/6^{\text{IV}}$), 127.4 (2C, C- $4^{\text{I}}\text{-}/4^{\text{II}}$), 127.8 (2C, C- $3^{\text{IV}}\text{-}/5^{\text{IV}}$), 128.0 (4C, C- $2^{\text{I}}\text{-}/6^{\text{I}}$ und C- $2^{\text{II}}\text{-}/6^{\text{II}}$), 128.5 (4C, C- $3^{\text{I}}\text{-}/5^{\text{I}}$ und C- $3^{\text{II}}\text{-}/5^{\text{II}}$), 137.2 (2C, C- $1^{\text{I}}\text{-}/\text{C-}1^{\text{II}}$), 144.8 (1C, C- 1^{IV}), 145.1 (1C, C-7), 167.4 (1C, C-9), 168.1 (1C, C-1)

IV.3.5.7 Dimethyl-2-((1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)methyl)-fumarat (*E*-20*a) und Dimethyl-2-((1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)methyl)-maleat (*Z*-20*a)

Ansatz in $[\text{D}_6]$ -Benzol:

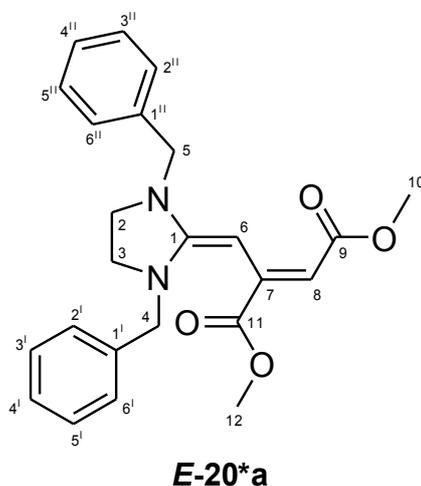
Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 101 mg (0.38 mmol) DBMI **14** in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit 59 mg (0.42 mmol) DMAD (**43a**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich dunkelgrün, nach wenigen Minuten dunkelbraun. Dabei erhitzt sich die Lösung stark. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen Dimethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-ethyliden)-fumarat (*E*-20*a) und -maleat (*Z*-20*a). Das *E*:*Z*-Verhältnis ist neben nicht identifizierbaren Nebenprodukten nach 4 Tagen 51 : 49, nach 6 Tagen 59 : 41. Die Ausbeute beträgt 36 %.

Ansatz in $[\text{D}_8]$ -Toluol:

Unter Schutzgas und Methanol/Trockeneiskühlung werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 116 mg (0.44 mmol) DBMI **14** in 0.8 mL $[\text{D}_8]$ -Toluol gelöst und mit 69 mg (0.48 mmol) DMAD **43a** umgesetzt. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und noch einige Minuten im Eisbad gekühlt.

Es entstehen Dimethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-ethyliden)-fumarat (*E*-20*a) und -maleat (*Z*-20*a) im Verhältnis 61 : 39 neben nicht identifizierbaren Nebenprodukten. Die Ausbeute beträgt 53 %.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 2.63 (s, 4H, 2-/3-H), 3.25 (s, 3H, 12-H), 3.53 (s, 3H, 10-H), 4.06 (s, 4H, 4-/5-H), 6.00 (s, 1H, 6-H), 6.08 (s, 1H, 8-H), 7.00 (m_c, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.06 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.08 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 46.2 (2C, C-2/-3), 49.7 (1C, C-10), 51.3 (1C, C-12), 52.7 (2C, C-4/-5), 73.0 (1C, C-6), 98.5 (1C, C-8), 127.3 (2C, C-4^I-/4^{II}), 127.9 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.4 (4C, C-3^I-/5^I und C-3^{II}-/5^{II}), 136.8 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 146.0 (1C, C-7), 163.7 (1C, C-1), 167.8 (1C, C-9), 169.5 (1C, C-11)

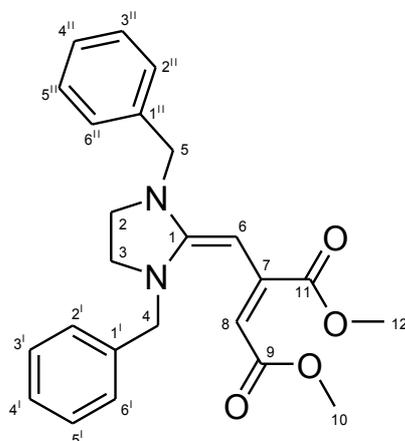
¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 2.75 (s, 4H, 2-/3-H), 3.33 (s, 3H, 12-H), 3.57 (s, 3H, 10-H), 4.10 (s, 4H, 4-/5-H), 5.94 (s, 1H, 6-H), 5.98 (s, 1H, 8-H), 7.04 (m_c, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.09 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.11 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 46.2 (2C, C-2/-3), 49.6 (1C, C-10), 51.2 (1C, C-12), 52.8 (2C, C-4/-5), 72.9 (1C, C-6), 98.6 (1C, C-8), 127.3 (2C, C-4^I-/4^{II}), 127.9 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.4 (4C,

C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}), 136.8 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 145.9 (1C, C-7), 163.6 (1C, C-1), 167.6 (1C, C-9), 169.4 (1C, C-11)



Z-20*a

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 2.45 (s, 4H, 2-/3-H), 3.43 (s, 3H, 10-H), 3.70 (s, 3H, 12-H), 3.96 (s, 4H, 4-/5-H), 4.30 (d, $^4J_{6,8} = 0.5$ Hz, 1H, 6-H), 5.61 (d, $^4J_{6,8} = 0.5$ Hz, 1H, 8-H), 6.96 (m_c, 4H, 2^I/-6^I-H und 2^{II}/-6^{II}-H), 7.00 (m_c, 2H, 4^I/-4^{II}-H), 7.06 (m_c, 4H, 3^I/-5^I-H und 3^{II}/-5^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 46.6 (2C, C-2/-3), 50.0 (1C, C-10), 51.6 (1C, C-12), 52.3 (2C, C-4/-5), 71.7 (1C, C-6), 99.5 (1C, C-8), 127.4 (2C, C-4^I/-4^{II}), 127.8 (4C, C-2^I/-6^I und C-2^{II}/-6^{II}), 128.5 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}), 136.6 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 149.6 (1C, C-7), 162.6 (1C, C-1), 167.2 (1C, C-9), 171.3 (1C, C-11)

¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 2.62 (s, 4H, 2-/3-H), 3.46 (s, 3H, 10-H), 3.72 (s, 3H, 12-H), 4.04 (s, 4H, 4-/5-H), 4.28 (s, 1H, 6-H), 5.56 (s, 1H, 8-H), 7.02 (m_c, 4H, 2^I/-6^I-H und 2^{II}/-6^{II}-H), 7.04 (m_c, 2H, 4^I/-4^{II}-H), 7.13 (m_c, 4H, 3^I/-5^I-H und 3^{II}/-5^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 46.8 (2C, C-2/-3), 49.8 (1C, C-12), 51.5 (1C, C-10), 52.3 (2C, C-4/-5), 71.7 (1C, C-6), 99.7 (1C, C-8), 127.4 (2C, C-4^I/-4^{II}), 127.8 (4C, C-2^I/-6^I und C-2^{II}/-6^{II}), 128.4 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}), 136.7 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 149.4 (1C, C-7), 162.6 (1C, C-1), 167.0 (1C, C-9), 171.1 (1C, C-11)

IV.3.6 DBEI 16 und Alkinoate 38-43a

Bei der Destillation von DBEI 16 sind aufgrund der hohen Temperaturen geringe Mengen an Nebenprodukte entstanden. Diese finden sich natürlich in den Spektren wieder, werden aber nicht extra als Nebenprodukte angegeben.

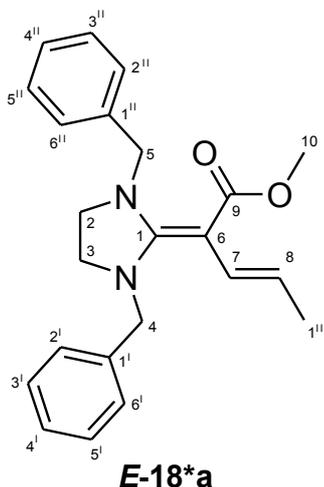
IV.3.6.1 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-pent-3-enoat (*E/Z*-18*a)

Unter Schutzgas und Methanol/Trockeneiskühlung werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 115 mg (0.41 mmol) DBEI 16 in 0.8 mL [D₈]-Toluol gelöst und mit 38 mg (0.45 mmol) Methylpropiolat (**38**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und noch einige Minuten im Eisbad gekühlt.

Neben weiteren nicht identifizierbaren Nebenprodukten entstehen (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-pent-3-enoat (*E/Z*-18*a). Die Ausbeute beträgt 50 %. Nach 622 Tagen ist das Verhältnis *E* : *Z* = 64 : 36.

Tabelle 39: Produktverteilung von *E/Z*-18*a in [D₈]-Toluol

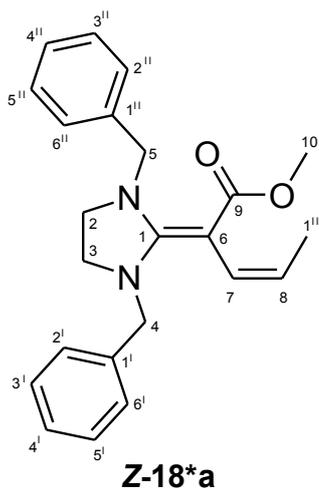
Zeit	<i>E</i> -18*a	<i>Z</i> -18*a
2d	89	: 11
3d	86	: 14
31d	68	: 32
622d	64	: 36

¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 1.85 (dd, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.5$ Hz, $^4J_{1(\text{III}),7} = 1.5$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.67 (s, 4H, 2-/3-H), 3.67 (s, 3H, 10-H), 4.31 (s, 4H, 4-/5-H), 5.43 (dd, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.5$ Hz, $^3J_{7,8} = 15.7$ Hz, 3H, 8-H), 6.76 (dd, $^3J_{7,8} = 15.7$ Hz, $^4J_{1(\text{III}),7} = 1.5$ Hz, 3H, 7-H), 7.04 (m_c, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.08 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.11 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 18.8 (1C, C-1^{III}), 45.5 (2C, C-2/C-3), 49.3 (1C, C-10), 53.6 (2C, C-4/C-5), 72.4 (1C, C-6), 113.0 (1C, C-8), 127.3 (2C, C-4^I/4^{II}), 128.0 (4C, C-2^I/6^I und C-2^{II}/6^{II}), 128.4 (4C, C-3^I/5^I und C-3^{II}/5^{II}), 129.1 (1C, C-7), 137.1 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 166.5 (1C, C-9), 168.9 (1C, C-1)

 ^1H -NMR (400 MHz, C_7D_8):

δ [ppm] = 1.51 (dd, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.8$ Hz, $^4J_{1(\text{III}),7} = 1.7$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.70 (s, 4H, 2-/3-H), 3.58 (s, 3H, 10-H), 4.26 (s, 4H, 4-/5-H), 5.26 (dd, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.8$ Hz, $^3J_{7,8} = 10.7$ Hz, 3H, 8-H), 6.83 (dd, $^3J_{7,8} = 10.7$ Hz, $^4J_{1(\text{III}),7} = 1.7$ Hz, 3H, 7-H), 7.03 (m_c, 2H, 4^I/4^{II}-H), 7.08 (m_c, 4H, 3^I/5^I-H und 3^{II}/5^{II}-H), 7.15 (m_c, 4H, 2^I/6^I-H und 2^{II}/6^{II}-H)

 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_7D_8):

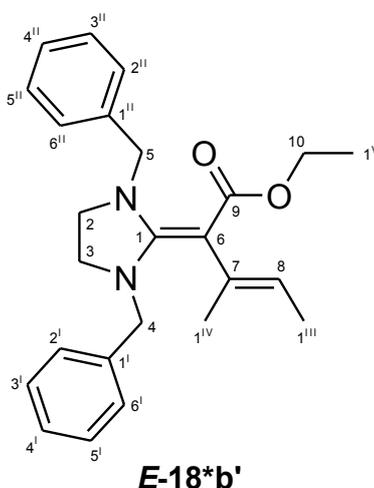
δ [ppm] = 15.3 (1C, C-1^{III}), 45.0 (2C, C-2/C-3), 51.4 (1C, C-10), 53.0 (2C, C-4/C-5), 70.9 (1C, C-6), 127.1 (2C, C-4^I/4^{II}), 128.0 (4C, C-2^I/6^I und C-2^{II}/6^{II}), 128.4 (4C, C-3^I/5^I und C-3^{II}/5^{II}), 114.6 (1C, C-8), 129.2 (1C, C-7), 137.1 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 167.3 (1C, C-1), 167.0 (1C, C-9)

IV.3.6.2 (*E*)/(*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (*E/Z*-18*b')

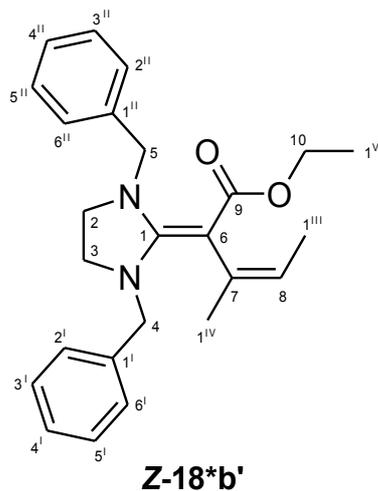
1. Umsetzung von DBMI **14** mit Ethylpent-2-inoat (**40**). Versuchsvorschrift siehe **IV.3.5.3**.
2. Umsetzung von DBEI **16** mit Ethylbut-2-inoat **39**:

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 139 mg (0.50 mmol) DBEI **16** in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit 62 mg (0.55 mmol) Ethylbut-2-inoat (**39**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich blass gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

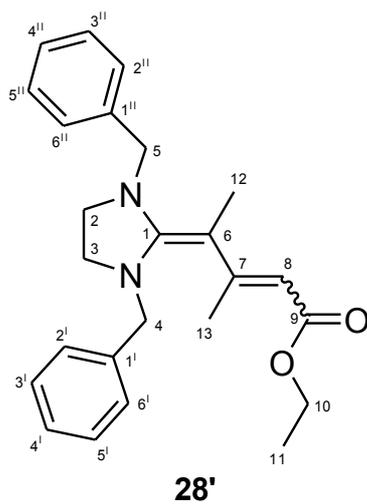
Neben geringen Mengen an Nebenprodukten entsteht zunächst ausschließlich (*E*)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (*E*-**18*b'**). Vier Wochen später hat sich, nach weiterhin gebildeten Nebenprodukten in geringen Mengen und fast vollständiger Umsetzung von **39**, *E*-**18*b'** hauptsächlich in das Isomer (*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-3-enoat (*Z*-**18*b'**) umgelagert. Das Produktverhältnis, welches gleichzeitig das Gleichgewichtsverhältnis darstellt, ist nun *E*:*Z* = 25 : 75. Die Ausbeute beträgt 70 %. Es ist davon auszugehen, dass das Aufbewahren im Kühlschrank oder Kühlfach die Umlagerung von *E*-**18*b'** zu *Z*-**18*b'** aufgehalten werden kann. Zudem gibt es Hinweise für das Michaeladdukt Ethyl-4-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-methylpent-2-enoat (**28'**, siehe Kapitel **II.2.7**, Seite 80).



¹H- und ¹³C-NMR von *E*-**18*b'** siehe **IV.3.5.3**.



^1H - und ^{13}C -NMR von **Z-18*b'** siehe IV.3.5.3.



^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.06 (t, $^3J_{10,11} = 7.1$ Hz, 3H, 11-H), 4.12 (q, $^3J_{10,11} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 5.05 (s, 1H, 8-H)

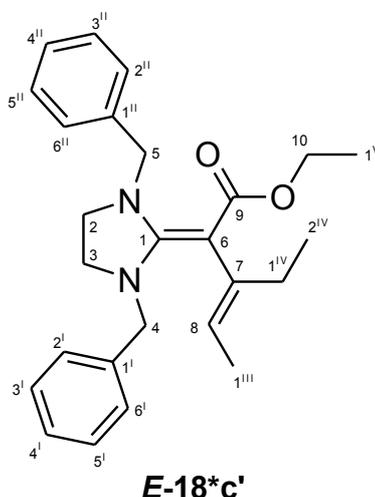
^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 9.2 (1C, C-11), 58.0 (1C, C-10), 86.0 (1C, C-8), 168.6 (1C, C-9)

IV.3.6.3 (*E*)/(*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolin-2-yliden)-3-ethylpent-3-enoat (*E/Z*-18*c')

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 125 mg (0.45 mmol) DBEI **16** in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit 69 mg (0.55 mmol) Ethylpent-2-inoat (**40**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich blass gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylpent-3-enoat (*E/Z*-18*c'). Nach 2 Tagen ist das Verhältnis *E* : *Z* = 57 : 43, nach 7 Wochen 11 : 89. Die Ausbeute beträgt 85 %.

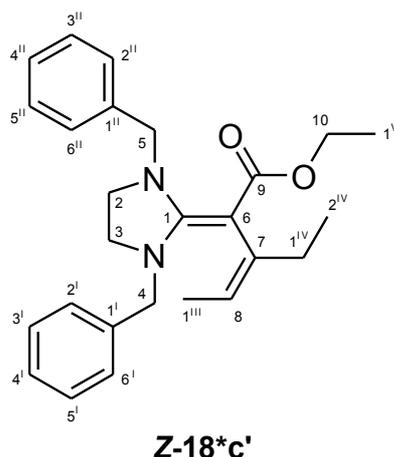


¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.10 (t, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 1.21 (t, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 7.5$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 1.56 (d_{verbreitert}, $^3J_{1(III),8} = 6.9$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.44 (q_{verbreitert}, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 7.5$ Hz, 2H, 1^{IV}-H), 2.61 (s, 4H, 2-/3-H), 4.19 (q, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.27 (s, 4H, 4-/5-H), 5.42 (qt, $^3J_{1(III),8} = 6.9$ Hz, $^4J_{1(IV),8} = 1.0$ Hz, 1H, 8-H), 7.01 (m_c, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.08 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.14 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 13.1 (1C, C-2^{IV}), 13.9 (1C, C-1^{III}), 14.9 (1C, C-1^V), 24.8 (1C, C-1^{IV}), 46.2 (2C, C-2-/3), 53.7 (2C, C-4-/5), 57.7 (1C, C-10), 78.6 (1C, C-6), 122.3 (1C, C-8), 127.2 (2C, C-4^I-/4^{II}), 127.8 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.1 (4C, C-3^I-/5^I und C-3^{II}-/5^{II}), 137.7 (2C, C-1^I-/1^{II}), 140.0 (1C, C-7), 167.2 (1C, C-1), 167.8 (1C, C-9)



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.09 (t, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 3H, 1^V-H), 1.14 (t, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 7.4$ Hz, 3H, 2^{IV}-H), 1.65 (dt, $^3J_{1(III),8} = 6.6$ Hz, $^5J_{1(III),1(IV)} = 1.3$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.43 (qt, $^4J_{1(IV),8} = 1.3$ Hz, $^3J_{1(IV),2(IV)} = 7.4$ Hz, 2H, 1^{IV}-H), 2.60 (s, 4H, 2-/3-H), 4.17 (q, $^3J_{1(V),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.26 (s, 4H, 4-/5-H), 5.43 (qt, $^3J_{1(III),8} = 6.6$ Hz, $^4J_{1(IV),8} = 1.3$ Hz, 1H, 8-H), 7.01 (m_c, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.08 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.18 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

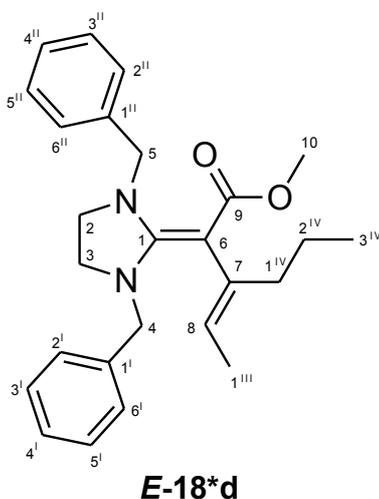
δ [ppm] = 13.4 (1C, C-2^{IV}), 15.0 (1C, C-1^V), 15.7 (1C, C-1^{III}), 31.1 (1C, C-1^{IV}), 46.1 (2C, C-2-/3), 53.8 (2C, C-4-/5), 57.9 (1C, C-10), 74.4 (1C, C-6), 120.3 (1C, C-8), 127.2 (2C, C-4^I-/4^{II}), 128.1 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.4 (4C, C-3^I-/5^I und C-3^{II}-/5^{II}), 137.7 (2C, C-1^I-/1^{II}), 140.2 (1C, C-7), 166.4 (1C, C-1), 167.5 (1C, C-9)

IV.3.6.4 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidenhexanoat (*E/Z*-18*d) und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylhex-3-enoat (*Z*-19*b)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 143 mg (0.51 mmol) DBEI 16 in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit 71 mg (0.57 mmol) Methylhex-2-inoat (**41**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich blass gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Neben einer geringen Menge an Nebenprodukten entstehen (*E*)- und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidenhexanoat (*E/Z*-18*d), sowie (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylhex-3-enoat (*Z*-19*b). Nach zwei Ta-

gen ist das Verhältnis $E-18^*d : Z-18^*d : Z-19^*b = 75 : 19 : 6$, nach zwei Monaten 5 : 63 : 32. Die Ausbeute beträgt 85 %.

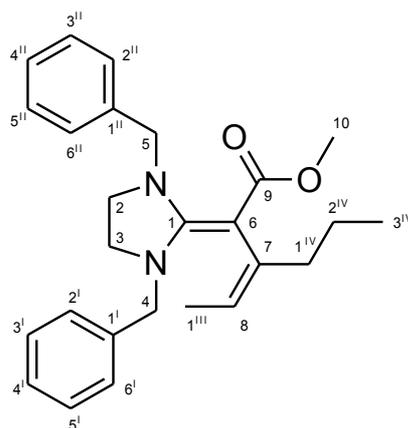


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.01 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 3H, 3^{IV}-H), 1.65 (d_{verbreitert}, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.9$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 1.70 (m_c, 2H, 2^{IV}-H), 2.37 (m_c, 2H, 1^{IV}-H), 2.61 (s, 4H, 2-/3-H), 3.58 (s, 3H, 10-H), 4.29 (s, 4H, 4-/5-H), 5.54 (q_{verbreitert}, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.9$ Hz, 1H, 8-H), 7.01 (m, 2H, 4^I-/4^{II}-H), 7.09 (m_c, 4H, 3^I-/5^I-H und 3^{II}-/5^{II}-H), 7.15 (m_c, 4H, 2^I-/6^I-H und 2^{II}-/6^{II}-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

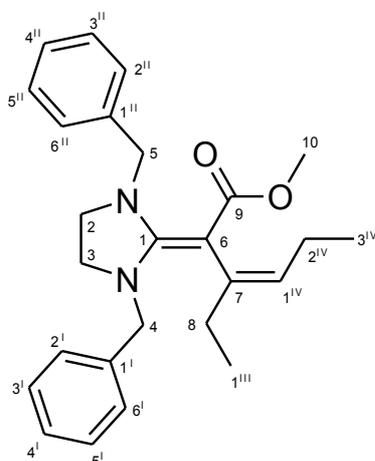
δ [ppm] = 14.2 (1C, C-1^{III}), 14.7 (1C, C-3^{IV}), 22.0 (1C, C-2^{IV}), 34.2 (1C, C-1^{IV}), 46.0 (2C, C-2-/3), 49.5 (1C, C-10), 53.6 (2C, C-4-/5), 78.4 (1C, C-6), 123.4 (1C, C-8), 127.2 (2C, C-4^I-/4^{II}), 127.8 (4C, C-2^I-/6^I und C-2^{II}-/6^{II}), 128.4 (4C, C-3^I-/5^I und C-3^{II}-/5^{II}), 137.7 (2C, C-1^I-/1^{II}), 138.4 (1C, C-7), 166.9 (1C, C-1), 168.3 (1C, C-9)

**Z-18*d** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.00 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.4$ Hz, 3H, $3^{\text{IV-H}}$), 1.62 (m_c , 2H, $2^{\text{IV-H}}$), 1.67 (dt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.6$ Hz, $^5J_{1(\text{III}),1(\text{IV})} = 1.1$ Hz, 3H, $1^{\text{III-H}}$), 2.37 (m_c , 2H, $1^{\text{IV-H}}$), 2.61 (s, 4H, 2-/3-H), 3.58 (s, 3H, 10-H), 4.28 (s, 4H, 4-/5-H), 5.49 (qt, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.6$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.2$ Hz, 1H, 8-H), 7.02 (m_c , 2H, $4^{\text{I-}}/4^{\text{II-H}}$), 7.10 (m_c , 4H, $3^{\text{I-}}/5^{\text{I-H}}$ und $3^{\text{II-}}/5^{\text{II-H}}$), 7.19 (m_c , 4H, $2^{\text{I-}}/6^{\text{I-H}}$ und $2^{\text{II-}}/6^{\text{II-H}}$)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.2 (1C, C- 3^{IV}), 15.6 (1C, C- 1^{III}), 22.2 (1C, C- 2^{IV}), 40.9 (1C, C- 1^{IV}), 46.0 (2C, C-2-/3), 49.5 (1C, C-10), 53.6 (2C, C-4-/5), 73.9 (1C, C-6), 122.1 (1C, C-8), 127.2 (2C, C- $4^{\text{I-}}/4^{\text{II}}$), 128.0 (4C, C- $2^{\text{I-}}/6^{\text{I}}$ und C- $2^{\text{II-}}/6^{\text{II}}$), 128.4 (4C, C- $3^{\text{I-}}/5^{\text{I}}$ und C- $3^{\text{II-}}/5^{\text{II}}$), 137.7 (2C, C- $1^{\text{I-}}/1^{\text{II}}$), 138.5 (1C, C-7), 166.4 (1C, C-1), 167.9 (1C, C-9)

(Z)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylhex-3-enoat (Z-19*b):**Z-19*b**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0.95 (t, $^3J_{2(\text{IV}),3(\text{IV})} = 7.5$ Hz, 3H, $3^{\text{IV-H}}$), 1.16 (t, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.4$ Hz, 3H, $1^{\text{III-H}}$), 2.12 (m_c , 2H, $2^{\text{IV-H}}$), 2.42 (m_c , $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.4$ Hz, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.2$ Hz, 2H, 8-H), 2.61 (s, 4H, 2-/3-H), 3.59 (s, 3H, 10-H), 4.30 (s, 4H, 4-/5-H), 5.36 (tt, $^4J_{1(\text{IV}),8} = 1.2$ Hz, $^3J_{1(\text{IV}),2(\text{IV})} = 6.7$ Hz, 1H, $1^{\text{IV-H}}$), 7.02 (m_c , 2H, $4^{\text{I-}}/4^{\text{II-}}$ -H), 7.10 (m_c , 4H, $3^{\text{I-}}/5^{\text{I-}}$ -H und $3^{\text{II-}}/5^{\text{II-}}$ -H), 7.15 (m_c , 4H, $2^{\text{I-}}/6^{\text{I-}}$ -H und $2^{\text{II-}}/6^{\text{II-}}$ -H)

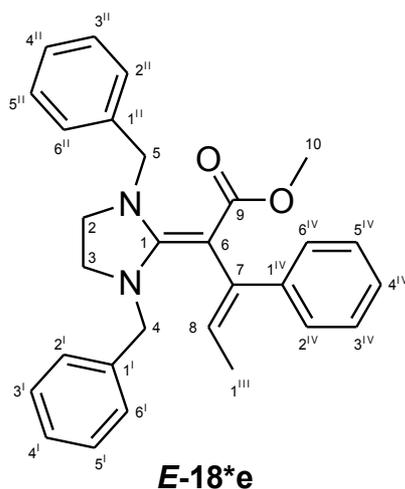
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 13.4 (1C, C- 1^{III}), 13.6 (1C, C- 3^{IV}), 23.5 (1C, C- 2^{IV}), 31.0 (1C, C-8), 46.0 (2C, C-2-/3), 49.6 (1C, C-10), 53.7 (2C, C-4-/5), 74.4 (1C, C-6), 127.2 (2C, C- $4^{\text{I-}}/4^{\text{II-}}$), 128.0 (4C, C- $2^{\text{I-}}/6^{\text{I-}}$ und C- $2^{\text{II-}}/6^{\text{II-}}$), 128.4 (4C, C- $3^{\text{I-}}/5^{\text{I-}}$ und C- $3^{\text{II-}}/5^{\text{II-}}$), 128.7 (1C, C- 1^{IV}), 137.6 (2C, C- $1^{\text{I-}}/1^{\text{II-}}$), 138.3 (1C, C-7), 166.1 (1C, C-1), 168.0 (1C, C-9)

IV.3.6.5 (*E*)/(*Z*)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolin-2-yliden)-3-phenylpent-3-enoat (*E/Z*-18*e)

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 106 mg (0.38 mmol) DBEI **16** in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit fälschlicherweise 100 mg (0.62 mmol) Methyl-3-phenylpropiolat (**42a**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylpent-3-enoat (**18*ea/b**). Es kann eine vollständige Umsetzung von **16** und im Überschuss eingesetztes **42a** festgestellt werden. Es entstehen keine weiteren Nebenprodukte. Nach sechs Tagen ist das Verhältnis *E*:*Z* = 85 : 15, nach einem Monat 3 : 97, welches das Gleichgewicht darstellt. Die Ausbeute beträgt 83 %.

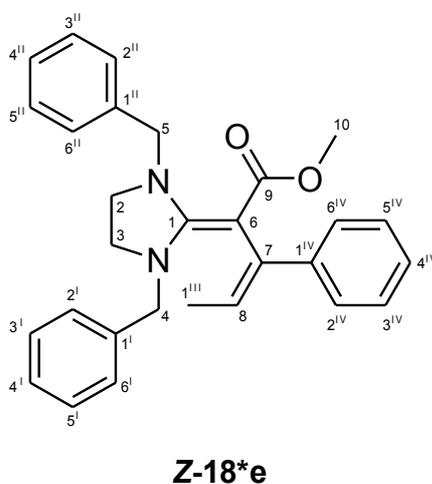


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.75 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.2$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.54 (s, 4H, 2-/3-H), 3.41 (s, 3H, 10-H), 4.39 (s, 4H, 4-/5-H), 5.90 (q, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.2$ Hz, 1H, 8-H), 7.01 (m_c , 2H, $4^{\text{I}}\text{-}/4^{\text{II}}\text{-H}$), 7.04 (m_c , 1H, 4^{IV}-H), 7.07 (m_c , 4H, $3^{\text{I}}\text{-}/5^{\text{I}}\text{-H}$ und $3^{\text{II}}\text{-}/5^{\text{II}}\text{-H}$), 7.13 (m_c , 4H, $2^{\text{I}}\text{-}/6^{\text{I}}\text{-H}$ und $2^{\text{II}}\text{-}/6^{\text{II}}\text{-H}$), 7.20 (m_c , 2H, $3^{\text{IV}}\text{-}/5^{\text{IV}}\text{-H}$), 7.50 (m_c , 2H, $2^{\text{IV}}\text{-}/6^{\text{IV}}\text{-H}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 15.8 (1C, C- 1^{III}), 45.6 (2C, C-2-/3), 49.4 (1C, C-10), 53.1 (2C, C-4-/5), 79.2 (1C, C-6), 123.6 (1C, C-8), 125.8 (1C, C- 4^{IV}), 127.3 (2C, C- $4^{\text{I}}\text{-}/4^{\text{II}}\text{-}$), 127.4 (2C, C- $3^{\text{IV}}\text{-}/5^{\text{IV}}\text{-}$), 127.9 (4C, C- $2^{\text{I}}\text{-}/6^{\text{I}}\text{-}$ und C- $2^{\text{II}}\text{-}/6^{\text{II}}\text{-}$), 128.5 (4C, C- $3^{\text{I}}\text{-}/5^{\text{I}}\text{-}$ und C- $3^{\text{II}}\text{-}/5^{\text{II}}\text{-}$), 129.3 (2C, C- $2^{\text{IV}}\text{-}/6^{\text{IV}}\text{-}$), 137.5 (2C, C- $1^{\text{I}}\text{-}/1^{\text{II}}\text{-}$), 139.7 (1C, C-7), 142.9 (1C, 1^{IV}), 167.4 (1C, C-1), 168.2 (1C, C-9)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1.77 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.8$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.54 (s, 4H, 2-/3-H), 3.43 (s, 3H, 10-H), 4.39 ($s_{\text{verbreitert}}$, 4H, 4-/5-H), 5.88 (q, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.8$ Hz, 1H, 8-H), 7.01 (m_c , 2H, $4^{\text{I}}\text{-}/4^{\text{II}}\text{-H}$), 7.04 (m_c , 1H, 4^{IV}-H), 7.07 (m_c , 4H, $3^{\text{I}}\text{-}/5^{\text{I}}\text{-H}$ und $3^{\text{II}}\text{-}/5^{\text{II}}\text{-H}$), 7.13 (m_c , 4H, $2^{\text{I}}\text{-}/6^{\text{I}}\text{-H}$ und $2^{\text{II}}\text{-}/6^{\text{II}}\text{-H}$), 7.20 (m_c , 2H, $3^{\text{IV}}\text{-}/5^{\text{IV}}\text{-H}$), 7.58 (m_c , 2H, $2^{\text{IV}}\text{-}/6^{\text{IV}}\text{-H}$)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 16.5 (1C, C- 1^{III}), 45.7 (2C, C-2/-3), 49.5 (1C, C-10), 53.3 (2C, C-4/-5), 73.1 (1C, C-6), 123.1 (1C, C-8), 126.1 (1C, C- 4^{IV}), 126.7 (2C, C- $2^{\text{IV}}\text{-}/6^{\text{IV}}$), 127.3 (2C, C- $4^{\text{I}}\text{-}/4^{\text{II}}$), 127.9 (4C, C- $2^{\text{I}}\text{-}/6^{\text{I}}$ und C- $2^{\text{II}}\text{-}/6^{\text{II}}$), 128.1 (2C, C- $3^{\text{IV}}\text{-}/5^{\text{IV}}$), 128.4 (4C, C- $3^{\text{I}}\text{-}/5^{\text{I}}$ und C- $3^{\text{II}}\text{-}/5^{\text{II}}$), 137.4 (2C, C- $1^{\text{I}}\text{-}/1^{\text{II}}$), 140.5 (1C, C-7), 145.5 (1C, 1^{IV}), 166.8 (1C, C-1), 168.2 (1C, C-9)

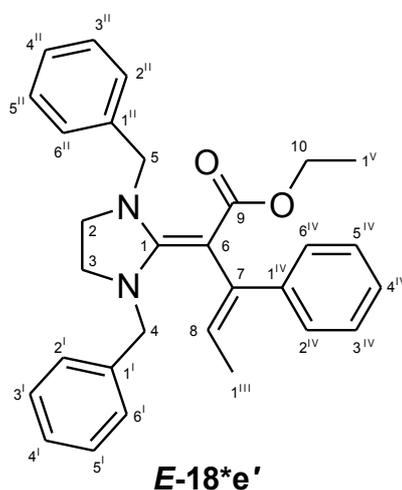
IV.3.6.6 (*E*)/(*Z*)-Ethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolin-2-yliden)-3-phenylpent-3-enoat (*E/Z*-18*e')

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 161 mg (0.59 mmol) DBEI **16** in 0.8 mL Deuterobenzol gelöst und mit 111 mg (0.64 mmol) Ethyl-3-phenylpropiolat (**42b**) umgesetzt. Die Lösung färbt sich gelb. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen.

Es entstehen (*E*)- und (*Z*)-Methyl-2-(1,3-dibenzylimidazolin-2-yliden)-3-phenylpent-3-enoat (*E/Z*-18*e'). Nach 6 Tagen ist das Verhältnis *E* : *Z* = 94 : 6, nach 606 Tagen 3 : 97. Die Ausbeute beträgt 87 %.

Tabelle 40: Produktverteilung von *E/Z*-18*e' in $[\text{D}_6]$ -Benzol

Zeit	<i>E</i> -18*e'	<i>Z</i> -18*e'
6d	94	6
32d	66	34
299d	31	69
606d	3	97

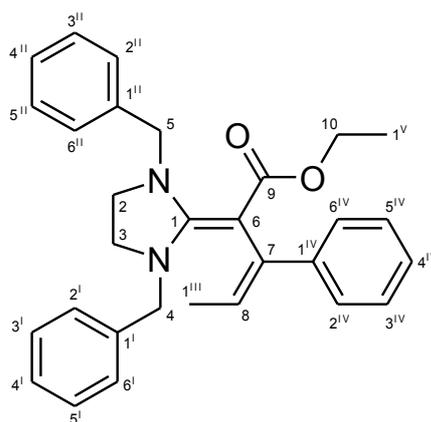


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0.73 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, $1^{\text{V-H}}$), 1.73 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.2$ Hz, 3H, $1^{\text{III-H}}$), 2.60 (s, 4H, 2-/3-H), 3.95 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.40 (s, 4H, 4-/5-H), 5.80 (q, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.2$ Hz, 1H, 8-H), 7.00 (m_c, 2H, $4^{\text{I-}}/4^{\text{II-H}}$), 7.01 (m_c, 1H, $4^{\text{IV-H}}$), 7.06 (m_c, 4H, $3^{\text{I-}}/5^{\text{I-H}}$ und $3^{\text{II-}}/5^{\text{II-H}}$), 7.13 (m_c, 4H, $2^{\text{I-}}/6^{\text{I-H}}$ und $2^{\text{II-}}/6^{\text{II-H}}$), 7.18 (m_c, 2H, $3^{\text{IV-}}/5^{\text{IV-H}}$), 7.52 (m_c, 2H, $2^{\text{IV-}}/6^{\text{IV-H}}$)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 14.3 (1C, C- 1^{V}), 15.7 (1C, C- 1^{III}), 45.8 (2C, C-2-/3), 53.2 (2C, C-4-/5), 57.7 (1C, C-10), 79.8 (1C, C-6), 122.9 (1C, C-8), 125.7 (1C, C- 4^{IV}), 127.3 (2C, C- $4^{\text{I-}}/4^{\text{II}}$), 127.4 (2C, C- $3^{\text{IV-}}/5^{\text{IV}}$), 127.9 (4C, C- $2^{\text{I-}}/6^{\text{I}}$ und C- $2^{\text{II-}}/6^{\text{II}}$), 128.4 (4C, C- $3^{\text{I-}}/5^{\text{I}}$ und C- $3^{\text{II-}}/5^{\text{II}}$), 129.3 (2C, C- $2^{\text{IV-}}/6^{\text{IV}}$), 137.6 (2C, C- $1^{\text{I-}}/1^{\text{II}}$), 140.1 (1C, C-7), 143.1 (1C, C- 1^{IV}), 167.4 (1C, C-1), 167.7 (1C, C-9)

**Z-18*e'** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0.75 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 3H, $1^{\text{V-H}}$), 1.74 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.8$ Hz, 3H, $1^{\text{III-H}}$), 2.58 (s, 4H, 2-/3-H), 3.99 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 4.30 (s_{verbreitert}, 4H, 4-/5-H), 5.83 (q, $^3J_{1(\text{III}),8} = 6.8$ Hz, 1H, 8-H), 7.00 (m_c, 2H, $4^{\text{I-}}/4^{\text{II-H}}$), 7.01 (m_c, 1H, $4^{\text{IV-H}}$), 7.06 (m_c, 4H, $3^{\text{I-}}/5^{\text{I-H}}$ und $3^{\text{II-}}/5^{\text{II-H}}$), 7.13 (m_c, 4H, $2^{\text{I-}}/6^{\text{I-H}}$ und $2^{\text{II-}}/6^{\text{II-H}}$), 7.18 (m_c, 2H, $3^{\text{IV-}}/5^{\text{IV-H}}$), 7.59 (m_c, 2H, $2^{\text{IV-}}/6^{\text{IV-H}}$)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6):

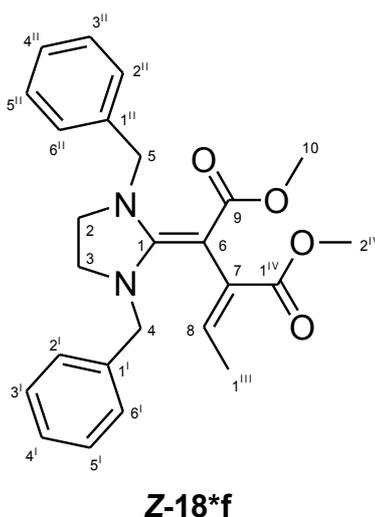
δ [ppm] = 14.4 (1C, C- 1^{V}), 16.5 (1C, C- 1^{III}), 45.7 (2C, C-2-/3), 53.7 (2C, C-4-/5), 57.9 (1C, C-10), 73.4 (1C, C-6), 122.2 (1C, C-8), 125.9 (1C, C- 4^{IV}), 126.8 (2C, C- $2^{\text{IV-}}/6^{\text{IV}}$), 127.3 (2C,

C-4^I/-4^{II}), 127.8 (4C, C-2^I/-6^I und C-2^{II}/-6^{II}), 128.5 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}), 137.4 (2C, C-1^I/-1^{II}), 140.9 (1C, C-7), 145.9 (1C, C-1^{IV}), 166.7 (1C, C-1), 167.9 (1C, C-9), C-3^{IV}/-5^{IV} nicht zuordenbar

IV.3.6.7 Dimethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidensuccinat (**Z-18*f**)

Unter Schutzgas und Methanol/Trockeneiskühlung werden in einem ausgeheizten NMR-Rohr 105 mg (0.38 mmol) DBEI **16** in 0.8 mL [D₈]-Toluol gelöst und mit 59 mg (0.42 mmol) DMAD **43a** umgesetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich rot. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und noch einige Minuten im Eisbad gekühlt.

Neben nicht identifizierbaren Nebenprodukten entsteht Dimethyl-2-(1,3-dibenzylimidazolidin-2-yliden)-3-ethylidensuccinat (**Z-18*f**) in einer Ausbeute von 56 %..



¹H-NMR (400 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 1.72 (d, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.3$ Hz, 3H, 1^{III}-H), 2.75 (s, 4H, 2-/3-H), 3.55 (s, 6H, 2^{IV}/-10-H), 4.39 (s, 4H, 4-/5-H), 5.65 (q, $^3J_{1(\text{III}),8} = 7.3$ Hz, 8-H), 7.04 (m_c, 2H, 4^I/4^{II}-H), 7.11 (m_c, 4H, 3^I/-5^I-H und 3^{II}/-5^{II}-H), 7.16 (m_c, 4H, 2^I/-6^I-H und 2^{II}/-6^{II}-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₇D₈):

δ [ppm] = 15.1 (1C, C-1^{III}), 46.6 (2C, C-2/-3), 49.3 und 50.4 (je 1C, C-2^{IV}/C-10, nicht eindeutig zuordenbar), 53.9 (2C, C-4/-5), 75.0 (1C, C-6), 127.1 (2C, C-4^I/-4^{II}), 127.7 (4C, C-2^I/-6^I und C-2^{II}/-6^{II}), 128.4 (4C, C-3^I/-5^I und C-3^{II}/-5^{II}), 131.5 (1C, C-8), 133.9 (1C, C-7), 137.5 (2C, C-1^I/C-1^{II}), 166.4 (1C, C-9), 168.1 (1C, C-1), 169.5 (1C, C-1^{IV})

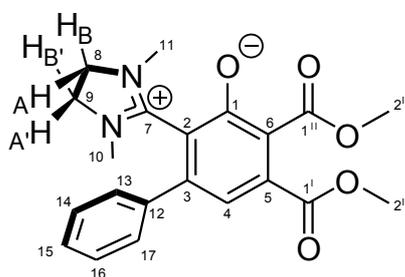
IV.4 Umsetzungen der Imidazolidindiene mit elektronenarmen Dienophilen

IV.4.1 Umsetzungen des DMI-Diens 17e' mit elektronenarmen Dienophilen

IV.4.1.1 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)bi-phenyl-3-olat (64)

In einem Schlenkcolben mit Rührfisch werden 196 mg (1.38 mmol) DMAD **43a** vorgelegt. Unter Eiskühlung gibt man 1 eq DMI-Dien **17e'** (395 mg, 1.38 mmol) in Benzol zu. Es zeigt sich sofort ein Niederschlag. Der Niederschlag wird über einen Glasfiltertiegel (Pore 3) abfiltriert und aus THF umkristallisiert.

Man erhält 128 mg (25 %) 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)bi-phenyl-3-olat (**64**) als blassgelbe Kristalle, die unter Licht von 254 nm Wellenlänge stark fluoreszieren.



64

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 2.81 (s, 6H, 10-/11-H), 3.57 (m_c, 2H, 8-H_A/9-H_A'), 3.83 (s, 3H, 2^I-H), 3.89 (s, 3H, 2^{II}-H), 3.94 (m_c, 2H, 8-H_B/9-H_B'), 6.73 (s, 1H, 4-H), 7.19 (m_c, 2H, 13-/17-H), 7.31-7.39 (m, 3H, 14-/15-/16-H)

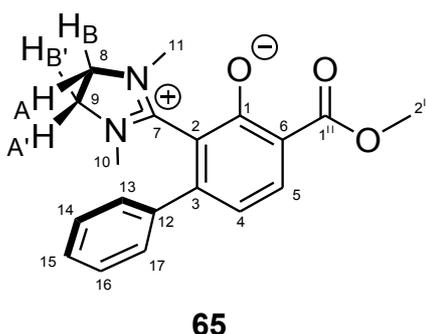
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 34.2 (2C, C-10/C-11), 49.3 (2C, C-8/C-9), 52.1 (1C, C-2^{II}), 52.3 (1C, C-2^I), 109.6 (1C, C-4), 111.5 (1C, C-2), 126.5 (1C, C-6), 127.4 (2C, C-13/C-17), 128.1 (1C, C-15), 128.6 (2C, C-14/C-16), 133.0 (1C, C-5), 134.0 (1C, C-12), 143.4 (1C, C-3), 167.5 (1C, C-1^I), 167.7 (1C, C-1), 169.3 (1C, C-7), 170.0 (1C, C-1^{II})

IV.4.1.2 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4-(methoxycarbonyl)bi-phenyl-3-olat (65)

In einem Schlenkkolben mit Rührfisch werden 135 mg (1.61 mmol) Methylpropiolat (**38**) vorgelegt. Unter Eiskühlung gibt man 1 eq DMI-Dien **17e'** (458 mg, 1.6 mmol) in CCl_4 zu. Die Lösung färbt sich sofort rot. Man lässt die Reaktionslösung zwei Tage bei RT stehen, bis das Produkt ausfällt, filtriert ab und wäscht mit gekühltem THF. Durch Einengen des Filtrats und Wiederholung der Prozedur kann die Ausbeute verbessert werden.

Man erhält 105 mg (20 %) 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4-(methoxycarbonyl)bi-phenyl-3-olat (**65**) als blassgelbe Kristalle, die unter Licht von 254 nm Wellenlänge stark fluoreszieren.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 2.82 (s, 6H, 10-/11-H), 3.90 (m_c , 2H, 8- H_A /9 H_A), 3.94 (s, 3H, 2^{II}-H), 4.05 (m_c , 2H, 8- H_B /9 H_B), 6.72 (d, $^3J_{4,5} = 8.1$ Hz, 1H, 4-H), 7.25 (m_c , 2H, 13-/17-H), 7.41 (m_c , 1H, 15-H), 7.48 (m_c , 2H, 14-/16-H), 8.07 (d, $^3J_{4,5} = 8.1$ Hz, 1H, 5-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 34.3 (2C, C-10/C-11), 50.1 (2C, C-8/C-9), 52.4 (1C, C-2^{II}), 109.7 (1C, C-2), 115.7 (1C, C-4), 127.4 (2C, C-13/C-17), 129.2 (1C, C-15), 129.3 (2C, C-14/C-16), 136.2 (1C, C-5), 138.2 (1C, C-12), 148.1 (1C, C-3), 164.1 (1C, C-1), 166.5 (1C, C-7), 169.2 (1C, C-1^{II})

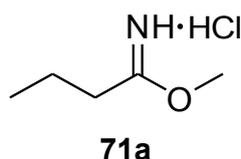
IV.5 Darstellung der Orthoester

IV.5.1 Darstellung von Trimethylorthobut-2-enoat (74a)

IV.5.1.1 Butanimidsäuremethylester-Hydrochlorid^[113] (71a)

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Schutzgas 251.1 mL (2.870 mol) Butyronitril (**70a**), 300 mL Diisopropylether und 140.0 mL (3.452 mol) Methanol vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Danach leitet man 150.7 g (4.133 mol) Chlorwasserstoff weiterhin unter Eiskühlung ein, wobei die farblose Lösung sich langsam gelb färbt. Während der Reaktionsansatz 3 h im Eisbad rührt, beginnt das Produkt auszufallen. Man lagert das Reaktionsgemisch über Nacht bei -20 °C. Am darauffolgenden Tag wird die Kristallmasse mit dem Spatel zerkleinert, mit 250 mL Diethylether verdünnt und wieder bei -20 °C über drei Tage gelagert. Danach nutschts man das Reaktionsgemisch ab, wäscht mit kaltem Diethylether und trocknet unter Hochvakuum.

Man erhält 174.0 g (44 %) Butanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (**71a**, Pinner-salz) als farblose Kristallmasse. Das Pinner-salz **71a** wird ohne weitere Analytik weiterverwendet.

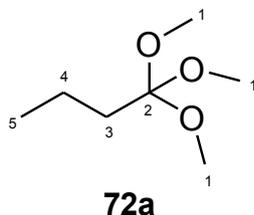


IV.5.1.2 Trimethylorthobutanoat (72a)

Zu 174.0 g (1.265 mol) Pinner-salz **71a** werden im Überschuss 170 mL (ca. 4 mol) trockenes Methanol zugeben. Das sich unter Abkühlung nur langsam lösende Pinner-salz **71a** rührt man bei RT über Nacht. Am Tag darauf wird mit 300 mL trockenem Ether verdünnt und man lässt weitere drei Tage bei RT Rühren. Das ausgefallene NH₄Cl filtriert man ab und verdünnt das Filtrat mit Ether. Nach zweimaligem Waschen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung trocknet man über K₂CO₃. Das Trockenmittel sowie das Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert

($p = 40 \text{ mbar}$, $T_{\text{sdp}} = 65 \text{ }^\circ\text{-}66 \text{ }^\circ\text{C}$).

Man erhält 135.3 g (72 %) Trimethylorthobutanoat (**72a**) als farblose Flüssigkeit mit ca. 3 % des Methylbutyrat als Verunreinigung.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 0.88 (t, $^3J_{4,5} = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, 5-H), 1.31 (m_c, 2H, 4-H), 1.65 (m_c, 2H, 3-H), 3.18 (s, 9H, 1-H)

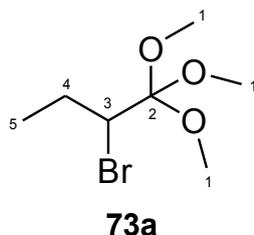
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 13.9 (1C, C-5), 16.1 (1C, C-4), 32.5 (1C, C-3), 49.2 (3C, C-1), 115.7 (1C, C-2)

IV.5.1.3 Trimethyl-2-bromorthobutanoat^[112] (**73a**)

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 135 g (913 mmol) Trimethylorthobutanoat (**72a**) und 74.0 mL (913 mmol) Pyridin in 250 mL CH_2Cl_2 unter Eiskühlung vorgelegt. Man gibt langsam über den Tropftrichter 46.8 mL (913 mmol) Brom so zu, dass die Innentemperatur nicht $10 \text{ }^\circ\text{C}$ übersteigt. Anschließend rührt man bei RT über Nacht weiter. Die orangefarbene Lösung mit orangefarbenem Niederschlag (Pyridiniumsalz) wird in 400 mL Petrolether überführt, das Pyridiniumsalz abfiltriert und zweimal mit Petrolether sowie einmal Diethylether nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen wäscht man zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, welche mit wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versetzt ist, einmal mit Wasser und trocknet über MgSO_4 . Nach Entfernen des Trocken- und Lösungsmittels wird über eine Vigreuxkolonne unter vermindertem Druck destilliert ($p = 20 \text{ mbar}$, $T_{\text{sdp}} = 70 - 72 \text{ }^\circ\text{C}$).

Man erhält 170 g (82 %) Trimethyl-2-bromorthobutanoat (**73a**) in der zweiten Fraktion als farblose Flüssigkeit in einer Reinheit von 95 %.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 1.02 (t, $^3J_{4,5} = 7.3$ Hz, 3H, 5-H), 1.67-1.82 und 1.96-2.11 (m, 2H, 4-H), 3.34 (s, 9H, 1-H), 3.91 (dd, $^3J_{3,4(\text{anti})} = 8.2$ Hz, $^3J_{3,4(\text{syn})} = 13.4$ Hz, 1H, 3-H)

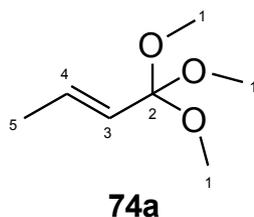
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 12.7 (1C, C-5), 26.4 (1C, C-4), 50.9 (3C, C-1), 58.1 (1C, C-3), 112.1 (1C, C-2)

IV.5.1.4 Trimethylorthobut-2-enoat^[112] (**74a**)

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler gibt man zu 165 g (727 mmol) Trimethyl-2-bromorthobutanoat (**73a**) langsam unter Rühren 97.6 g (869 mmol) Kalium-*t*-butylat zu. Das braune, zähflüssige Reaktionsgemisch wird zunächst langsam auf 80 °C erhitzt, nach einer Stunde weiter auf etwa 130 °C erhöht und zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Abkühlung gibt man je 150 mL Wasser und Diethylether hinzu, extrahiert weitere zweimal die wässrige Phase mit Diethylether und trocknete die vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 .

Man erhält, nach dem Entfernen des Trocken- und Lösungsmittels, durch Destillation über eine Vigreuxkolonne unter vermindertem Druck ($p = 52$ mbar, $T_{\text{sdp}} = 64 - 70$ °C) 67.7 g (64 %) Trimethylorthobut-2-enoat (**74a**) als farblose Flüssigkeit.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 1.75 (dd, $^3J_{4,5} = 6.7$ Hz, $^4J_{3,5} = 1.7$ Hz, 3H, 5-H), 3.16 (s, 9H, 1-H), 5.23 (dq, $^3J_{3,4} = 15.6$ Hz, $^4J_{3,5} = 1.7$ Hz, 1H, 3-H), 6.01 (dq, $^3J_{4,5} = 6.7$ Hz, $^3J_{3,4} = 15.6$ Hz, 1H, 4-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

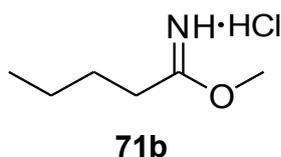
δ [ppm] = 17.3 (1C, C-5), 49.4 (3C, C-1), 113.4 (1C, C-2), 126.3 (1C, C-3), 132.3 (1C, C-4)

IV.5.2 Darstellung von Trimethylorthopent-2-enoat (74b)

IV.5.2.1 Pentanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (71b)

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben werden unter Schutzgas 269 mL (2.58 mol) Valeronitril (**70b**), 300 mL Diisopropylether und 125 mL (3.09 mol) Methanol vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Danach leitet man 158 g (4.13 mol) Chlorwasserstoff weiterhin unter Eiskühlung ein, wobei die farblose Lösung sich langsam orange färbt. Nach 3 h Rühren im Eisbad lagert man das Reaktionsgemisch über Nacht bei -20 °C. Am darauffolgenden Tag wird mit 250 mL Diethylether verdünnt und wieder bei -20 °C über drei Tage gelagert. Nach dem Abnutschen wäscht man mit kaltem trockenem Ether und trocknet die Kristallmasse unter Hochvakuum.

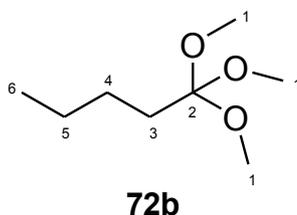
Man erhält 229 g (59 %) Pentanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (**71b**, Pinnnersalz) als farblose Kristallmasse. Das Pinnnersalz **71b** wurde ohne weitere Analytik weiterverwendet.



IV.5.2.2 Trimethylorthopentanoat (72b)

Zu 229 g (1.51 mol) Pinner Salz **71b** werden im Überschuss 180 mL (ca. 4.5 mol) trockenes Methanol zugeben. Das Pinner Salz **71b** lässt man bei RT über Nacht Rühren. Am Tag darauf verdünnt man mit 300 mL trockenem Ether und rührt weitere drei Tage bei RT. Das ausgefallene NH_4Cl wird abfiltriert und das Filtrat mit Ether verdünnt. Nach zweimaligem Waschen mit ca. 100 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung trocknet man über K_2CO_3 . Das Trockenmittel sowie das Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert ($p = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{sdp}} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$).

Man erhält 178 g (73 %) Trimethylorthopentanoat (**72b**) als farblose Flüssigkeit.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

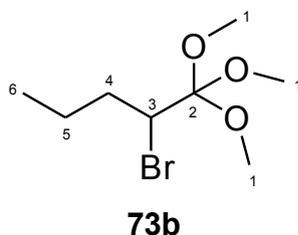
δ [ppm] = 0.84 (t, $^3J_{5,6} = 6.7 \text{ Hz}$, 3H, 6-H), 1.23 (m_c , 4H, 4-/5-H), 1.64 (m_c , 2H, 3-H), 3.15 (s, 9H, 1-H)

IV.5.2.3 Trimethyl-2-bromorthopentanoat^[112] (73b)

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 178 g (1.10 mol) Trimethylorthopentanoat (**72b**) und 89.0 mL (1.10 mol) Pyridin in 200 mL CH_2Cl_2 unter Eiskühlung vorgelegt. Man gibt langsam über den Tropftrichter 56.3 mL (1.10 mol) Brom so zu, dass die Innentemperatur nicht $10 \text{ }^\circ\text{C}$ übersteigt. Anschließend rührt man bei RT über Nacht. Die orangene Lösung mit orangefarbenem Niederschlag (Pyridiniumsalz) wird in 400 mL Petrolether überführt, das Pyridiniumsalz abfiltriert und zweimal mit Petrolether sowie einmal Diethylether nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen wäscht man zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, welche mit wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versetzt ist, einmal mit Wasser und trocknet über MgSO_4 . Nach Entfernen des Trocken- und Lösungsmittels wird über eine Vigreuxkolon-

ne unter vermindertem Druck destilliert ($p = 17$ mbar, $T_{\text{Sdp}} = 72 - 76$ °C).

Man erhält 231 g (87 %) Trimethyl-2-bromorthopentanoat (**73b**) als farblose Flüssigkeit in einer Reinheit von ca. 93 %.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 0.91 (t, $^3J_{5,6} = 7.3$ Hz, 3H, 6-H), 1.26-1.41 und 1.58-1.71 (m, 2H, 5-H), 1.71-1.85 und 1.89-2.02 (m, 2H, 4-H), 3.37 (s, 9H, 1-H), 4.02 (dd, $^3J_{3,4(\text{anti})} = 8.1$ Hz, $^3J_{3,4(\text{syn})} = 13.4$ Hz, 1H, 3-H)

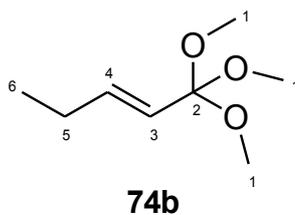
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 13.4 (1C, C-6), 21.1 (1C, C-5), 35.0 (1C, C-4), 51.0 (3C, C-1), 55.7 (1C, C-3), 112.2 (1C, C-2),

IV.5.2.4 Trimethylorthopent-2-enoat^[112] (**74b**)

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler gibt man zu 231 g (958 mmol) Trimethyl-2-bromorthopentanoat (**73b**) langsam unter Rühren 129 g (1.15 mol) Kalium-*t*-butylat zu. Das braune, zähflüssige Reaktionsgemisch wird zunächst langsam auf 80 °C erhitzt, nach einer Stunde weiter auf etwa 130 °C erhöht und zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Abkühlung gibt man je 150 mL Wasser und Diethylether hinzu, extrahiert weitere zweimal die wässrige Phase mit Diethylether und trocknet die vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 .

Man erhält, nach Entfernen des Trocken- und Lösungsmittels, durch Destillation über eine Vigreuxkolonne unter vermindertem Druck ($p = 56$ mbar, $T_{\text{Sdp}} = 86 - 91$ °C) 140 g (91 %) Trimethylorthopent-2-enoat (**74b**) als farblose Flüssigkeit.

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

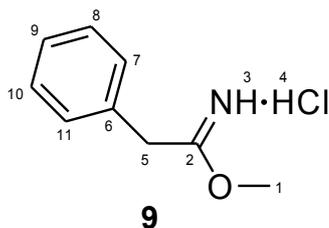
δ [ppm] = 0.98 (t, $^3J_{5,6} = 7.5$ Hz, 3H, 6-H), 2.08 (dq, $^3J_{4,5,6} = 7.5$ Hz, 2H, 5-H), 3.14 (s, 9H, H-1), 5.18 (m_c, 1H, 3-H), 6.03 (dt, $^3J_{4,5} = 6.5$ Hz, $^3J_{3,4} = 15.8$ Hz, 1H, 4-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 13.3 (1C, C-6), 24.9 (1C, C-5), 49.4 (3C, C-1), 113.5 (1C, C-2), 123.8 (1C, C-3), 139.1 (1C, C-4)

IV.5.3 Darstellung von Trimethylphenylorthoacetat (76)**IV.5.3.1 2-Phenylethanimid säuremethylester-Hydrochlorid (9)**

Versuchsvorschrift, siehe IV.2.4.1, Methode B

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 4.05 (s, 2H, 5-H), 4.23 (s, 3H, 1-H), 7.29-7.35 (m, 3H, 8-/9-/10-H), 7.39 (m_c, 2H, 7-/11-H), 11.77 (s_{verbreitert}, 1H, 4-H), 12.87 (s_{verbreitert}, 1H, 3-H)

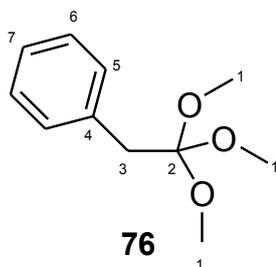
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 39.0 (1C, C-5), 61.0 (1C, C-1), 128.3 (1C, C-9), 129.1 (2C, C-8-/10), 129.5 (2C, C-7-/11), 131.0 (1C, C-6), 178.2 (1C, C-2)

IV.5.3.2 Trimethylphenylorthoacetat (76)

Zu 188 g (1.01 mol) Pinner's Salz **9** werden im Überschuss 160 mL (4 mol) trockenes Methanol zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von 100 mL trockenem Ether lässt man weitere fünf Tage Rühren. Das entstandene NH_4Cl wird abfiltriert und das Filtrat mit ca. 200 mL Ether verdünnt. Man wäscht zweimal mit je 75 mL gesättigter NaHCO_3 und trocknet über K_2CO_3 . Nach dem Entfernen des Trocken- und Lösungsmittels wird der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert ($p = 0.052 \text{ mbar}$, $T_{\text{Sdp}} = 71 \text{ }^\circ\text{C}$)

Man erhält 134 g (68 %) Trimethylphenylorthoacetat (**76**) als farblose Flüssigkeit mit ca. 7 % des Methylesters als Nebenprodukt.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 3.10 (s, 2H, 3-H), 3.31 (s, 9H, 1-H), 7.23 (m_c , 1H, 7-H), 7.29 (m_c , 2H, 6-H), 7.34 (m_c , 2H, 5-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 37.1 (1C, C-3), 49.7 (3C, C-1), 115.2 (1C, C-2), 126.4 (1C, C-7), 128.1 (2C, C-6), 129.8 (2C, C-5), 135.5 (1C, C-4)

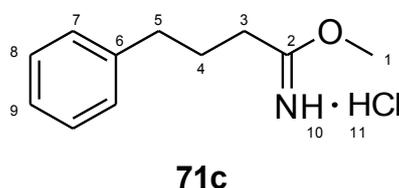
IV.5.4 Darstellung von 4-Phenylmethyl-2-bromorthobutanoat^[112] (**73c**)

IV.5.4.1 4-Phenylbutanimidsäuremethylester-Hydrochlorid (**71c**)

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben werden unter Schutzgas 101 mL (679 mmol) 4-Phenylbutyronitril (**S164**), 150 mL Diisopropylether und 33.1 mL (815 mmol) Methanol vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Danach leitet man 36.8 g (1.01 mol) Chlorwasser-

stoff weiterhin unter Eiskühlung ein. Noch während der Einleitung fällt das Produkt aus. Nach 3 h Rühren im Eisbad lagert man das Reaktionsgemisch über Nacht bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Am darauffolgenden Tag wird mit 250 mL Diethylether verdünnt und wieder bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ über drei Tage gelagert. Nach dem Abnutschen wäscht man mit kaltem trockenem Ether und trocknet die Kristallmasse unter Hochvakuum.

Man erhält 111 g (76 %) 4-Phenyl-butanimid säuremethylester-Hydrochlorid (**71c**, Pinnersalz) als blassgelbe Kristallmasse. Das Pinnersalz **71c** wird nach einer $^1\text{H-NMR}$ -Messung ohne weitere Analytik weiterverwendet.



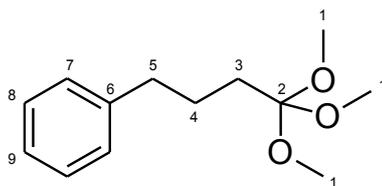
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 2.07 (m_c , 2H, 5-H), 2.66-2.82 (m, 4H, 3-H und 4-H), 4.20 (s, 3H, 1-H), 7.14-7.32 (m, 5H, 7- bis 9-H), 11.57 ($s_{\text{verbreitert}}$, 1H, 10-H), 12.55 ($s_{\text{verbreitert}}$, 1H, 11-H)

IV.5.4.2 4-Phenyltrimethylorthobutanoat (**72c**)

Zu 111 g (519 mmol) Pinnersalz **71c** werden im Überschuss 150 mL (3.6 mol) trockenes Methanol zugegeben. Das sich schlecht lösende Pinnersalz **71c** rührt man bei RT über Nacht. Am Tag darauf wird die orangene Lösung mit 150 mL trockenem Ether verdünnt und lässt weitere drei Tage bei RT Rühren. Das ausgefallene NH_4Cl filtriert man ab und verdünnt das Filtrat mit Ether. Nach zweimaligem Waschen mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung trocknet man über K_2CO_3 . Das Trockenmittel sowie das Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand unter Hochvakuum destilliert ($p = 0.015\text{ mbar}$, $T_{\text{Sdp}} = 74\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dabei übersteht das Produkt Ölbadtemperaturen von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Man erhält 96.0 g (82 %) 4-Phenyltrimethylorthobutanoat (**72c**) als farblose Flüssigkeit mit ca. 7 % des Methylesters als Verunreinigung.

**72c** $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 1.64-1.78 (m, 2H, 4-H), 1.71-1.73 (m, 2H, 3-H), 2.65 (t, $^3J_{4,5} = 6.8$ Hz, 2H, 5-H), 3.19 (s, 9H, 1-H), 7.15-7.19 (m, 1H, 9-H), 7.18-7.21 (m, 2H, 7-/11-H), 7.28 (m_c, 2H, 8-/10-H)

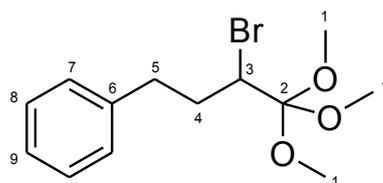
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 24.4 (1C, C-4), 29.7 (1C, C-3), 35.4 (1C, C-5), 49.3 (3C, C-1), 115.8 (1C, C-2), 125.8 (1C, C-9), 128.3 (2C, C-8/-10), 128.4 (2C, C-7/-11), 142.0 (1C, C-6)

IV.5.4.3 4-Phenylmethyl-2-bromorthobutanoat^[112] (73c)

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 40.0 g (178 mmol) 4-Phenyltrimethylorthobutanoat (**72c**) und 14.4 mL (178 mmol) Pyridin in 100 mL CH_2Cl_2 unter Eiskühlung vorgelegt. Man gibt langsam über den Tropftrichter 9.12 mL (178 mmol) Brom zu, sodass die Innentemperatur nicht 10 °C übersteigt. Anschließend rührt man bei RT über Nacht weiter. Die orangefarbene Lösung mit orangefarbenem Niederschlag (Pyridiniumsalz) wird in 100 mL Petrolether überführt, das Pyridiniumsalz abfiltriert und zweimal mit Petrolether sowie einmal Diethylether nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen wäscht man zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, welche mit wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versetzt ist, einmal mit Wasser und trocknet über MgSO_4 . Nach Entfernen des Trocken- und Lösungsmittels wird über eine Vigreuxkolonne unter Hochvakuum destilliert ($p = 0.034$ mbar, $T_{\text{Sdp}} = 100$ °C).

Man erhält 40.6 g (75 %) 4-Phenylmethyl-2-bromorthobutanoat (**73c**) als farblose Flüssigkeit in einer Reinheit von 94 %.

**73c** $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 2.08-2.21 und 2.29-2.40 (jeweils m, 2H, 4-H), 2.65-2.75 und 2.95-3.05 (jeweils m, 2H, 5-H), 3.35 (s, 9H, 1-H), 4.00 (dd, $^3J_{3,4(\text{anti})} = 8.5$ Hz, $^3J_{3,4(\text{syn})} = 13.4$ Hz, 1H, 3-H), 7.21 (m_c , 1H, 9-H), 7.26 (m_c , 2H, 7-H), 7.30 (m_c , 2H, 8-H)

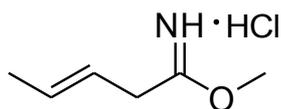
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 33.7 (1C, C-5), 34.7 (1C, C-4), 51.0 (3C, C-1), 54.9 (1C, C-3), 112.2 (1C, C-2), 126.0 (1C, C-9), 128.4 (2C, C-8), 128.6 (2C, C-7), 141.0 (1C, C-6)

IV.5.5 (*E*)-Trimethylorthopent-3-enoat^[113] (67)**IV.5.5.1 Pent-3-enimidsäuremethylester-Hydrochlorid (66)**

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Schutzgas 14.5 mL (150 mmol) *trans*-3-Pentensäurenitril (**63**), 40 mL Diisopropylether und 7.30 mL (180 mmol) Methanol vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Danach leitet man 15.0 g (411 mmol) Chlorwasserstoff langsam weiter unter Eiskühlung ein, wobei sich die zunächst gelbliche Lösung entfärbt. Anschließend wird der Reaktionsansatz 3 h im Eisbad gerührt und daraufhin über Nacht bei -20 °C gelagert, mit 50 mL Diethylether versetzt und wieder bei -20 °C über drei Tage gelagert. Hierauf nutschts man die Reaktionsmischung ab, wäscht mit kaltem Diethylether und trocknet über KOH und P_2O_5 .

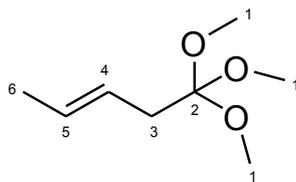
Man erhält 12.9 g (57 %) 3-Pentenimidsäuremethylester-Hydrochlorid (**66**, Pinner-salz) als farbloses Pulver. Das Pinner-salz **66** wird ohne weitere Analytik weiterverwendet.

**66**

IV.5.5.2 (*E*)-Trimethylorthopent-3-enoat^[113] (**67**)

Die komplette Menge des Pinneralsalzes **66** (13 g, 86 mmol) wird im Überschuss (25 mL, 616 mmol) in trockenem Methanol gelöst und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend versetzt man den Reaktionsansatz mit 40 mL trockenem Diethylether und rührt weitere drei Tage bei RT. Das bei der Reaktion entstehende Ammoniumchlorid wird abfiltriert, die organische Phase zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und danach über Kaliumcarbonat getrocknet. Den Reaktionsansatz befreit man anschließend vom Trocknungsmittel und destilliert unter vermindertem Druck ($T_{\text{Sdp}} = 54\text{ °C}$, $p = 11\text{ mbar}$).

Man erhält 8.4 g (60 %) (*E*)-Trimethylorthopent-3-enoat (**67**) als farblose Flüssigkeit mit ca. 4 % des Methylesters als Verunreinigung.

**67**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.67 (m_c, 3H, 6-H), 2.48 (m_c, 2H, 3-H), 3.25 (s, 9H, 1-H), 5.39 (m_c, 1H, 4-H), 5.551 (m_c, 1H, 5-H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

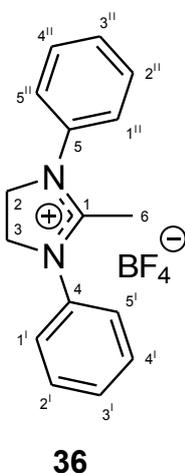
δ [ppm] = 18.1 (1C, C-6), 34.2 (1C, C-3), 49.4 (3C, C-1), 115.1 (1C, C-2), 124.1 (1C, C-4), 128.3 (1C, C-5)

IV.6 Sonstige Synthesen bzw. Umsetzungen

IV.6.1 4,5-Dihydro-2-methyl-1,3-diphenylimidazoliumtetrafluoroborat (36)

In einem 100 mL-Kolben mit Rührfisch und Rückflußkühler werden 15.9 g (75.0 mmol) Diphenylethylendiamin (**33d**), 12.2 g (75.2 mmol) Triethylorthoacetat (**34a**) und 7.86 g (75.0 mmol) Ammoniumtetrafluoroborat in 15 ml Acetonitril vorgelegt. Die Einstellungen am Mikrowellengerät betragen 8 min bei 80 °C und 120 W. Man entfernt das Lösungsmittel und erhält einen braunen Feststoff. Dieser wird zwei mal mit CCl_4 gewaschen, unter stark vermindertem Druck getrocknet und aus EtOH umkristallisiert.

Man erhält 6.42 g (26 %) 4,5-Dihydro-2-methyl-1,3-diphenylimidazoliumtetrafluoroborat (**36**) als braunen Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 2.03 (s, 3H, 6-H), 4.49 (s, 4H, 2-/3-H), 7.42-7.53 (m, 6H, 2^I-/3^I-/4^I-H und 2^{II}-/3^{II}-/4^{II}-H), 7.59 (m_c, 4H, 1^I-/5^I-H und 1^{II}-/5^{II}-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 12.6 (1C, C-6), 52.1 (2C, C-2/-3), 126.4 (4C, C-1^I-/5^I und C-1^{II}-/5^{II}), 130.0 (2C, C-3^I-/3^{II}), 130.3 (4C, C-2^I-/4^I und C-2^{II}-/4^{II}), 135.9 (2C, C-4/-5), 165.9 (1C, C-1)

MS (ESI): m/z (%) 237.14 (100, M^+), 238.14 (16, $[M+H]^+$)

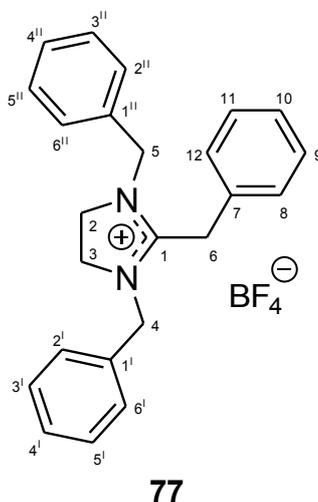
Elementaranalyse $C_{16}H_{17}BF_4N_2$ (%):

	C	H	N
Ber.	59.29	5.29	8.64
Gef.	58.98	5.25	8.66

IV.6.2 1,2,3-Tribenzyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumtetrafluoroborat (77)

In einem 50 mL-Kolben mit Rührfisch und Rückflusskühler werden 6.12 g (25.5 mmol) Dibenzylethylendiamin (**33e**), 5.00 g (25.5 mmol) Trimethylphenylorthoacetat (**76**) und 2.67 g (25.5 mmol) Ammoniumtetrafluoroborat in 10 mL Acetonitril vorgelegt. Die Einstellungen am Mikrowellengerät betragen 15 min bei 90 °C und 100 W. Von der rosafarbenen Lösung filtriert man nicht umgesetztes Ammoniumtetrafluoroborat ab und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Alle Kristallisationsversuche schlugen fehl.

Man erhält 5.35 g (49 %) 1,2,3-Tribenzyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumtetrafluoroborat (**77**) als blassgelbe hochviskose Flüssigkeit, wobei ein Nebenprodukt enthalten ist.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 3.75 (s, 4H, 2-/3-H), 4.26 (s, 2H, 6-H), 4.64 (s, 4H, 4-/5-H), 7.05 (m_c , 4H, $2^{\text{I}}/6^{\text{I}}\text{-H}$ und $2^{\text{II}}/6^{\text{II}}\text{-H}$), 7.20 (m_c , 2H, 8-/12-H), 7.25-7.29 (m, 6H, $3^{\text{I}}/4^{\text{I}}/5^{\text{I}}\text{-H}$ und $3^{\text{II}}/4^{\text{II}}/5^{\text{II}}\text{-H}$), 7.32-7.40 (m, 2H, 9-/10-/11-H)

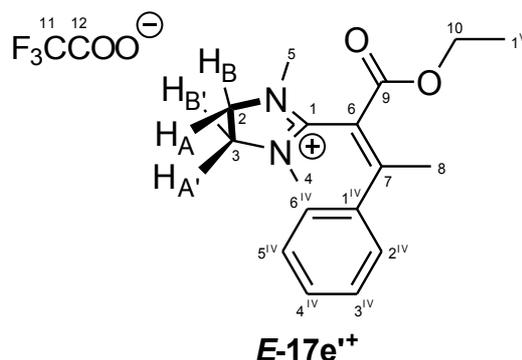
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 30.2 (1C, C-6), 47.5 (2C, C-2-/3), 51.3 (2C, C-4-/5), 128.2 (2C, C-8-/12), 128.4 (1C, C-10), 128.4 (4C, C- $2^{\text{I}}/6^{\text{I}}$ und C- $2^{\text{II}}/6^{\text{II}}$), 128.9 (2C, C- $4^{\text{I}}/4^{\text{II}}$), 129.2 (4C, C- $3^{\text{I}}/5^{\text{I}}$ und C- $3^{\text{II}}/5^{\text{II}}$), 129.8 (2C, C-9-/11), 130.8 (1C, C-7), 132.2 (2C, C- $1^{\text{I}}/1^{\text{II}}$), 166.6 (1C, C-1)

IV.6.3 (*E*)/(*Z*)-2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-3-phenylbut-2-enethylester Trifluoracetat (*E/Z*-17e⁺)

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Schutzgas 30 mg (0.11 mmol) Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (**17e'**) vorgelegt und in 9.0 mL CDCl_3 gelöst. Daraufhin tropft man 12 mg (0.11 mmol) TFA langsam hinzu, dabei entfärbt sich die zunächst dunkelbraune Lösung und wird hell gelb.

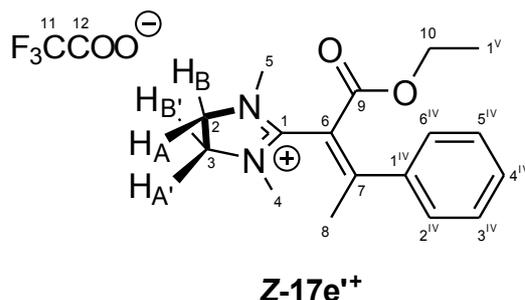
Man erhält *E/Z*-17e⁺ in einem *E*:*Z*-Verhältnis von 64 : 36.

 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 1.33 (t, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.14$ Hz, 3H, 1^V-H), 2.76 (s, 3H, 8-H), 2.87 (s, 6H, 4-/5-H), 3.58 (m_c , 2H, 2- $\text{H}_A/3\text{-H}_A'$), 3.82 (m_c , 2H, 2- $\text{H}_B/3\text{-H}_B'$), 4.36 (q, $^3J_{1(\text{V}),10} = 7.14$ Hz, 2H, 10-H), 7.11 (m_c , 2H, $2^{\text{IV}}/6^{\text{IV}}\text{-H}$), 7.41-7.51 (m, 3H, $3^{\text{IV}}/4^{\text{IV}}/5^{\text{IV}}\text{-H}$)

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 13.8 (1C, C-1^V), 23.4 (1C, C-8), 34.0 (2C, C-4/-5), 49.6 (2C, C-2/-3), 63.0 (1C, C-10), 112.5 (1C, C-6), 114.8 (1C, J = 286 Hz, C-11), 125.2 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 129.4 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 131.3 (1C, C-4^{IV}), 138.9 (1C, C-1^{IV}), 159.7 (1C, 2J = 41 Hz, C-12), 161.7 (1C, C-9), 164.4 (1C, C-1), 168.2 (1C, C-7)

 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 0.94 (t, $^3J_{1(\text{V}),10}$ = 7.13 Hz, 3H, 1^V-H), 2.18 (s, 3H, 8-H), 3.14 (s, 6H, 4-/5-H), 4.04 (q, $^3J_{1(\text{V}),10}$ = 7.13 Hz, 2H, 10-H), 4.01-4.05 (m, 2H, 2-H_A/3-H_{A'} oder 2-H_B/3-H_{B'}), 4.13-4.17 (m, 2H, 2-H_B/3-H_{B'} oder 2-H_A/3-H_{A'}), 7.19 (m_c, 2H, 2^{IV}/-6^{IV}-H), 7.41-7.51 (m, 3H, 3^{IV}/-4^{IV}/-5^{IV}-H)

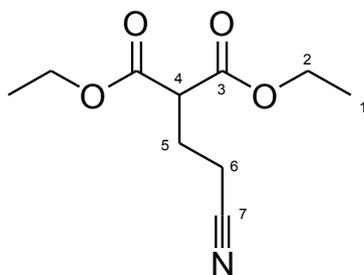
 ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 13.2 (1C, C-1^V), 24.1 (1C, C-8), 33.9 (2C, C-4/-5), 50.0 (2C, C-2/-3), 62.9 (1C, C-10), 112.8 (1C, C-6), 126.8 (2C, C-2^{IV}/-6^{IV}), 128.7 (2C, C-3^{IV}/-5^{IV}), 130.0 (1C, C-4^{IV}), 138.2 (1C, C-1^{IV}), 162.3 (1C, C-9), 163.6 (1C, C-1), 164.4 (1C, C-7)

IV.6.4 Syntheseversuch von Diethyl-2-(3,3,3-trimethyloxypropyl)malonat

IV.6.4.1 Diethyl-2-(2-cyanoethyl)malonat^[114] (70d)

In einem 1L-Dreihalskolben mit Tropftrichter löst man 6.95 g Natrium (302 mmol) in 200 mL Ethanol und legt 501 g Malonsäurediethylester (3.13 mol) vor. Nun wird so langsam 104 mL Acrylnitril (1.57 mol) zugetropft, dass die Innentemperatur nicht 35 °C übersteigt. Nach Abschluss der Reaktion destilliert man übriggebliebenen Ester unter vermindertem Druck ab ($p = 25\text{-}26$ mbar; $T_{\text{sdp}} = 96$ °C), und erhält 166 g (50 %) einer farblosen Flüssigkeit durch weitere Destillation bei noch weiter vermindertem Druck in der zweiten Fraktion ($p = 0.14$ mbar; $T_{\text{sdp}} = 115$ °C).



70d

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.25 (t, $^3J_{1,2} = 7.1$ Hz, 6H, 1-H), 2.21 (q, $^3J_{4,5,6} = 7.2$ Hz, 2H, 5-H), 2.48 (t, $^3J_{5,6} = 7.2$ Hz, 2H, 6-H), 3.47 (t, $^3J_{4,5} = 7.2$ Hz, 2H, 4-H), 4.20 (q, $^3J_{1,2} = 7.1$ Hz, 4H, 2-H)

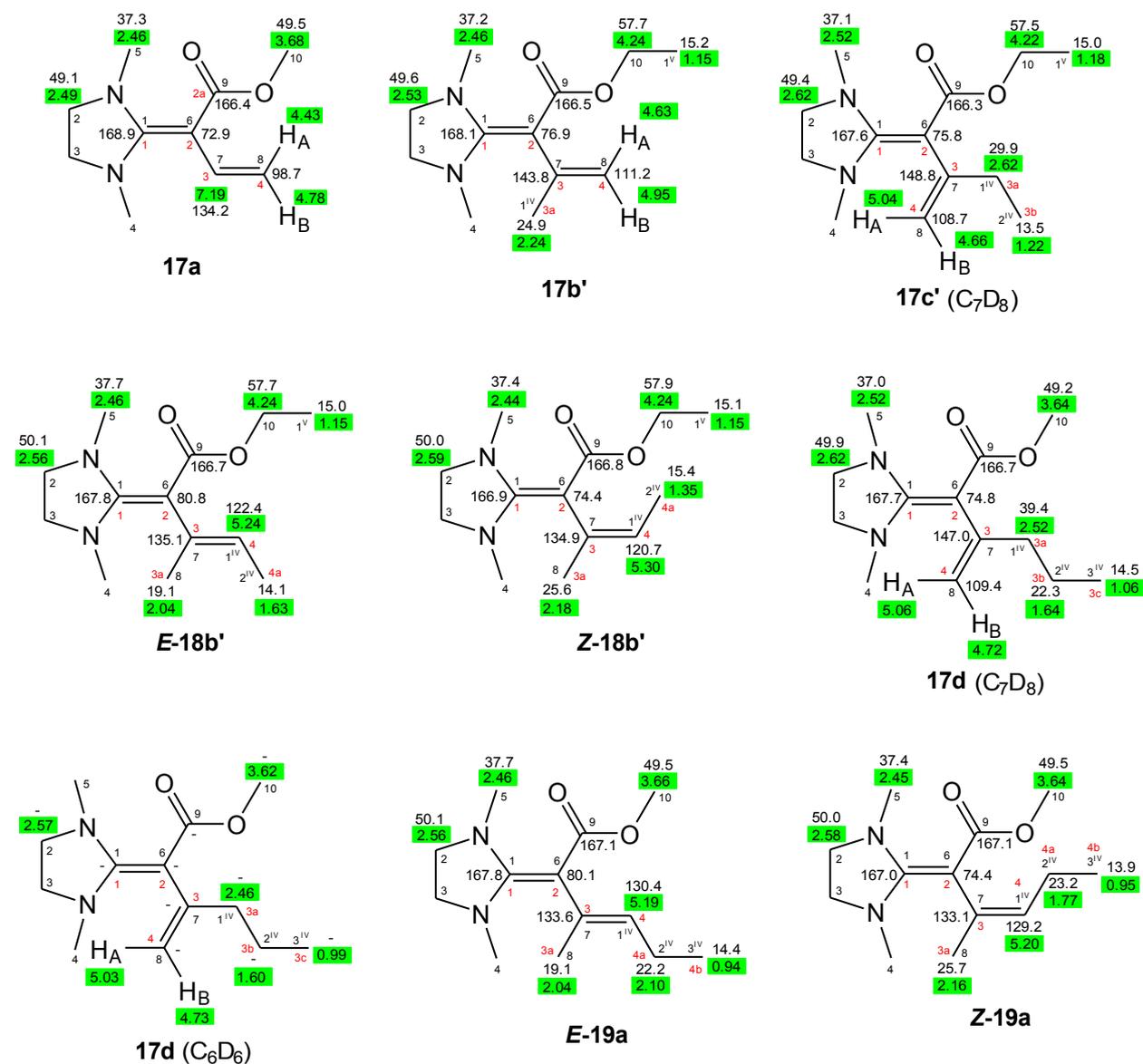
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

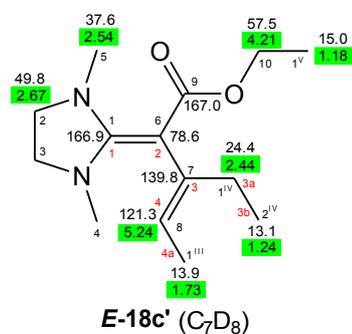
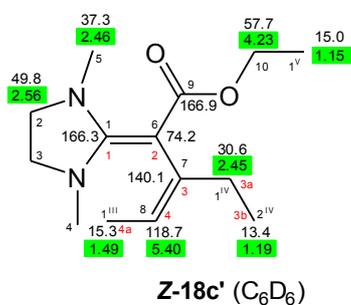
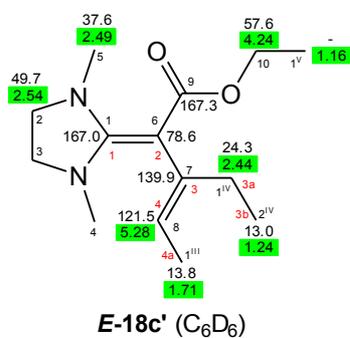
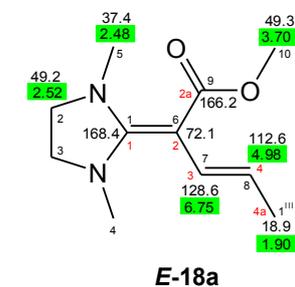
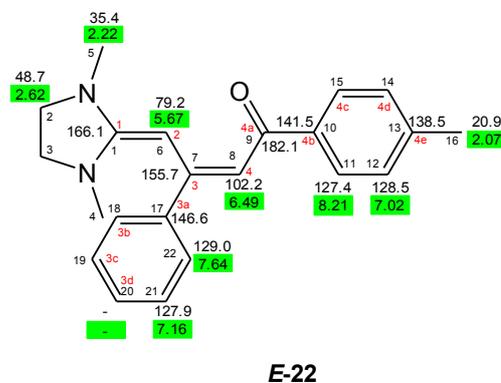
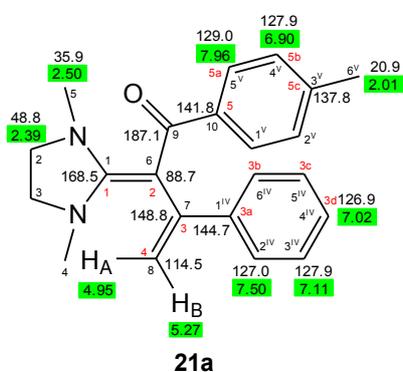
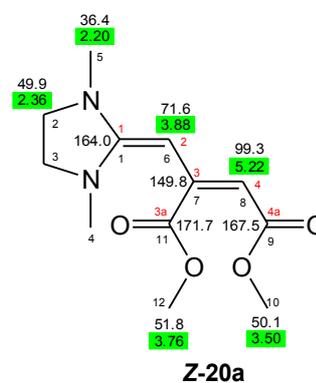
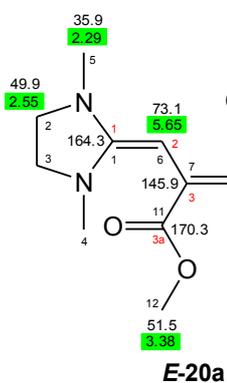
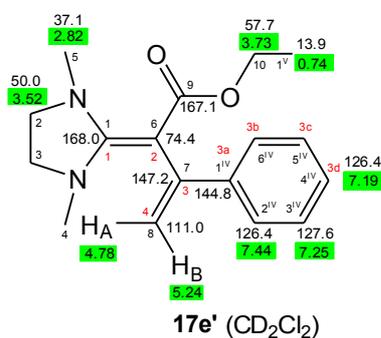
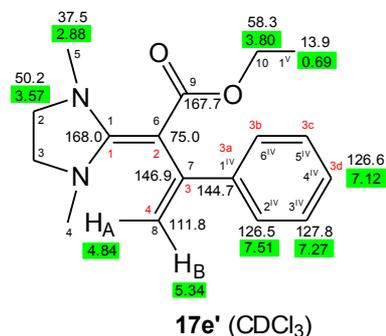
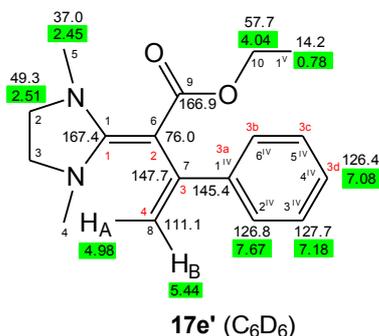
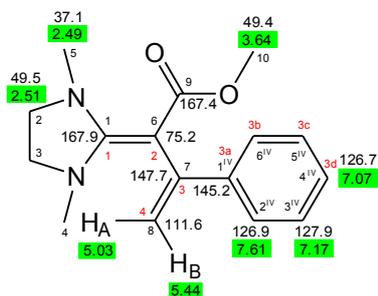
δ [ppm] = 14.0 (2C, C-1), 15.1 (1C, C-6), 24.4 (1C, C-5), 50.1 (1C, C-4), 61.9 (2C, C-2), 118.4 (1C, C-7), 168.1 (1C, C-3)

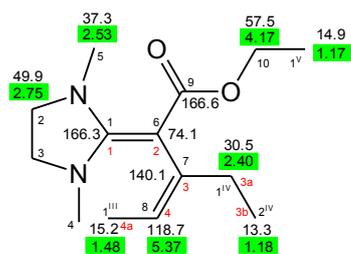
V Anhang

V.1 NMR-Datenverzeichnis

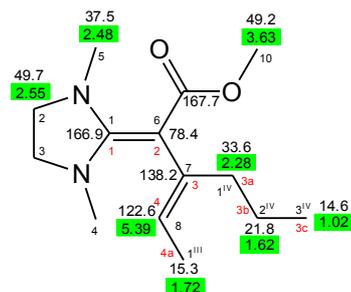
Wenn nicht anders an der Nummer der Verbindung angegeben, wurde das NMR-Spektrum in C_6D_6 gemessen. Die schwarze Nummerierung entspricht der NMR-Nummerierung, wie sie im Experimentellen Teil verwendet wird. Die rote Nummerierung ist eine reduzierte Nummerierung, wie sie in den Kapiteln II.2.2 bis II.2.7 eingesetzt wird.



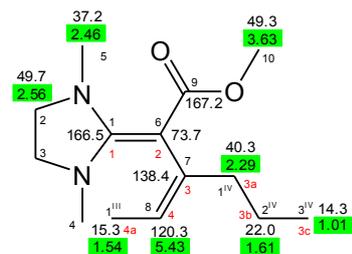




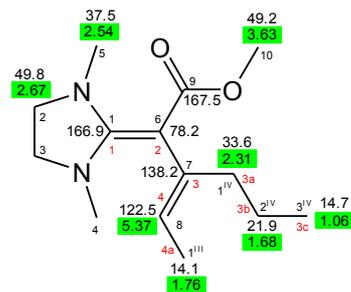
Z-18c' (C₇D₈)



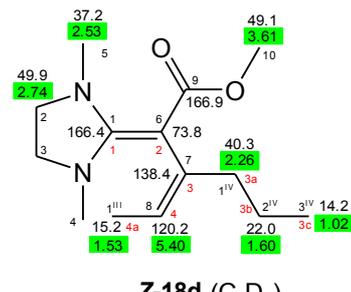
E-18d (C₆D₆)



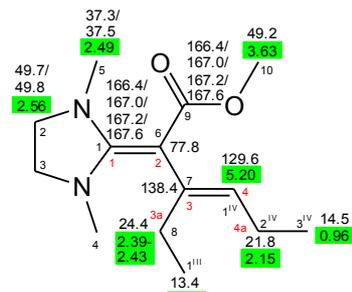
Z-18d (C₆D₆)



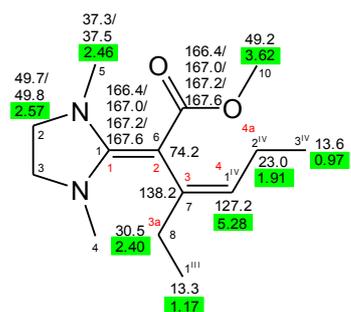
E-18d (C₇D₈)



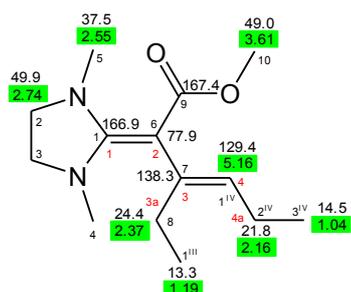
Z-18d (C₇D₈)



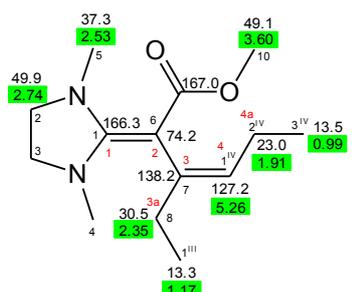
E-19b (C₆D₆)



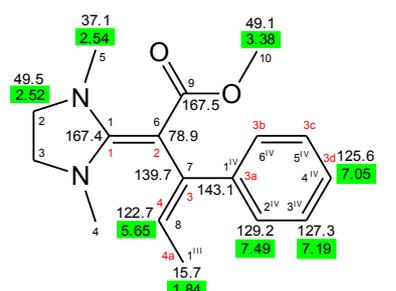
Z-19b (C₆D₆)



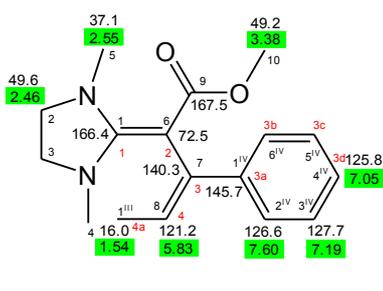
E-19b (C₇D₈)



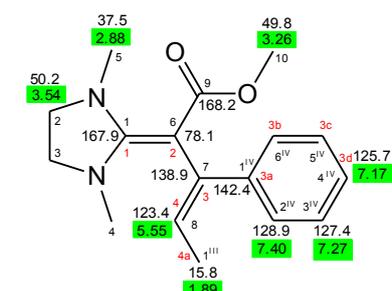
Z-19b (C₇D₈)



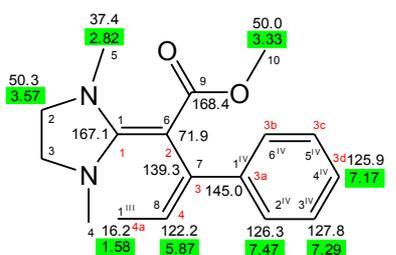
E-18e (C₆D₆)



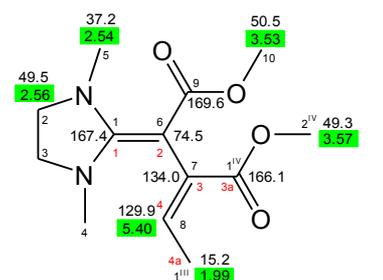
Z-18e (C₆D₆)



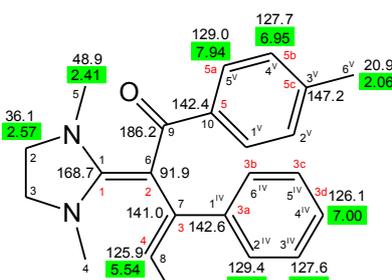
E-18e (CDCl₃)



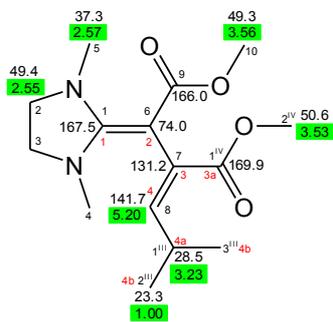
Z-18e (CDCl₃)



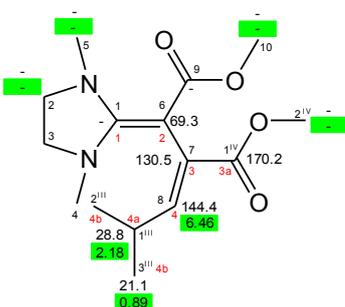
Z-18f



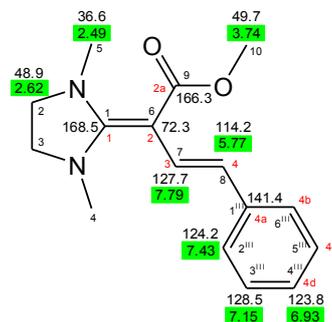
E-21b



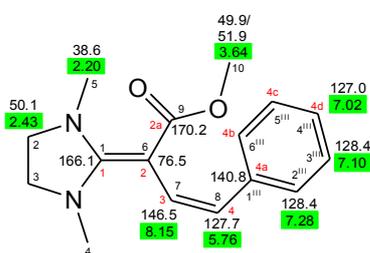
Z-23f



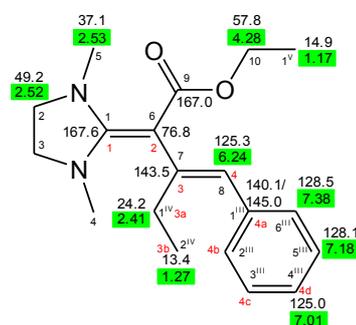
E-23f



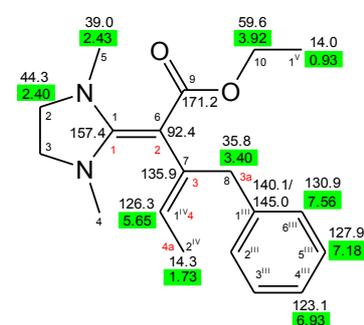
E-24a



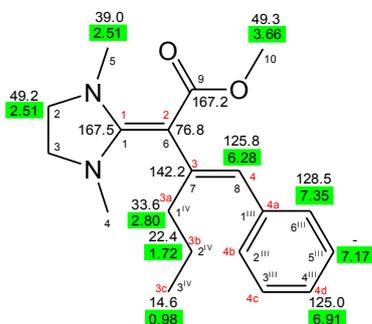
Z-24a



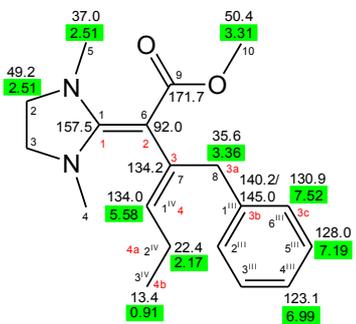
E-24b'



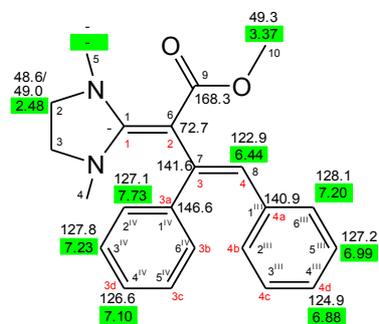
E-18h'



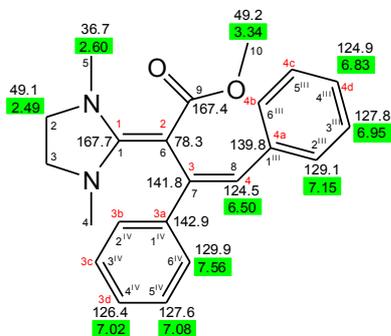
E-24c



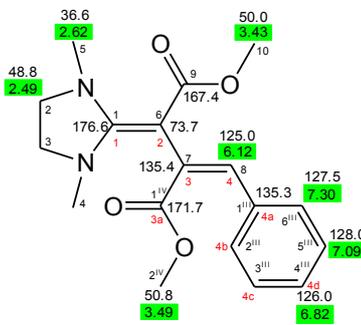
E-19d



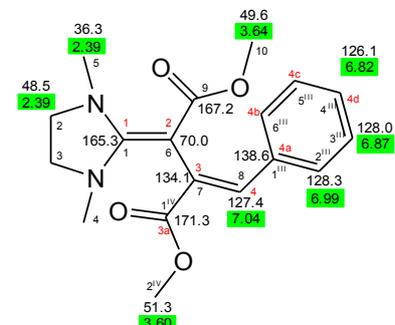
E-24d



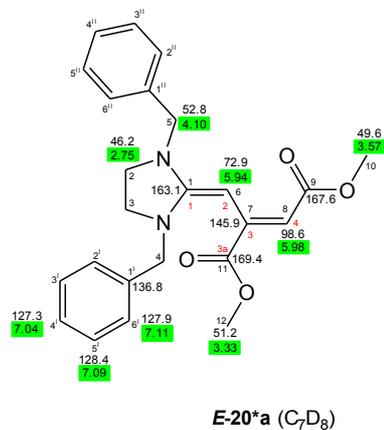
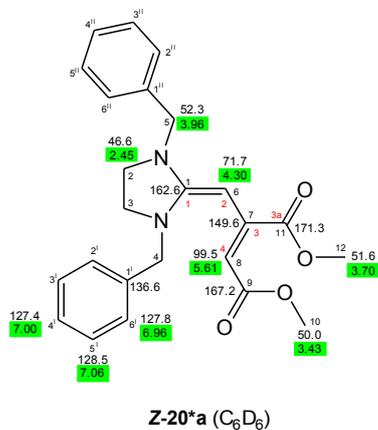
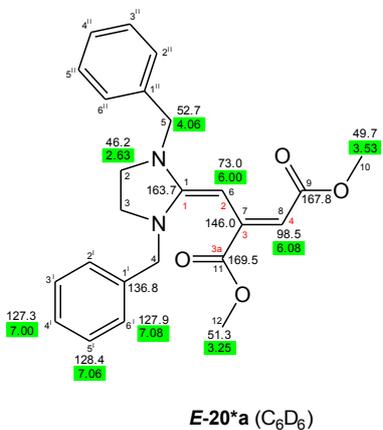
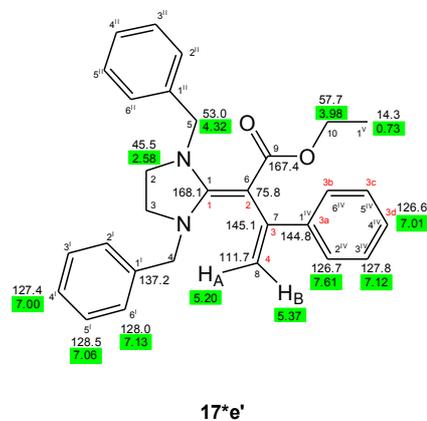
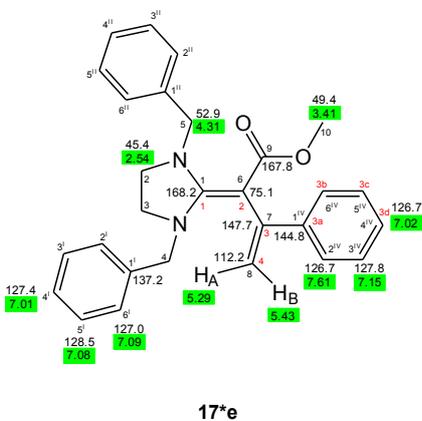
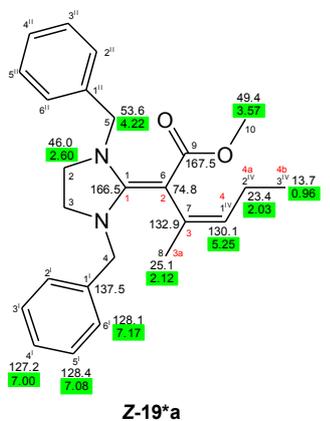
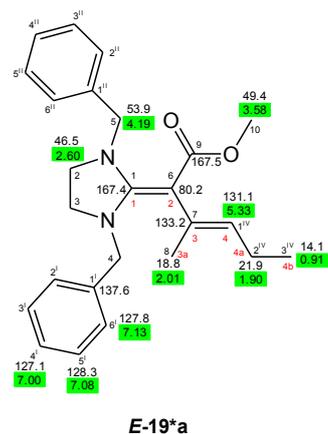
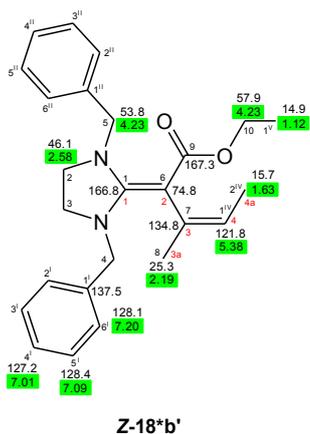
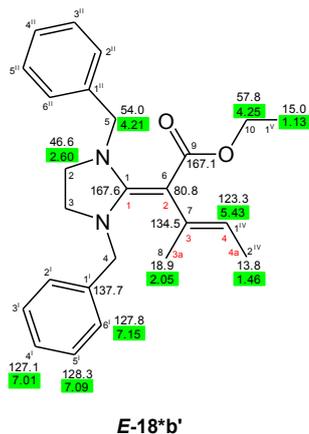
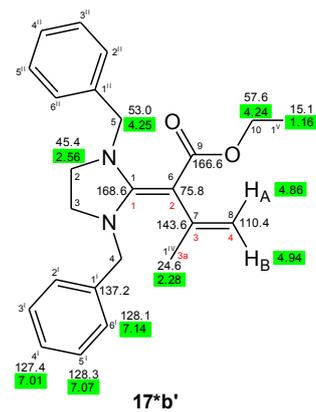
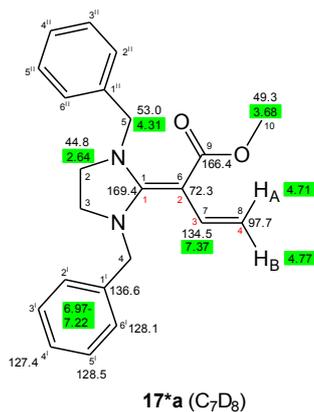
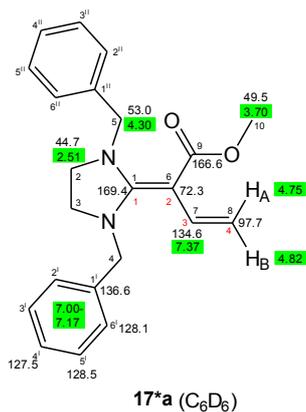
Z-24d

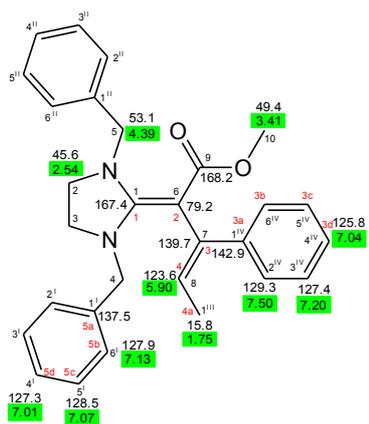
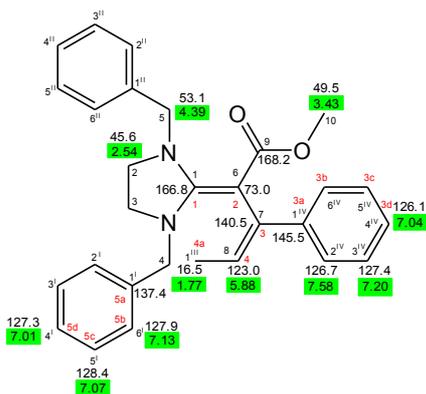
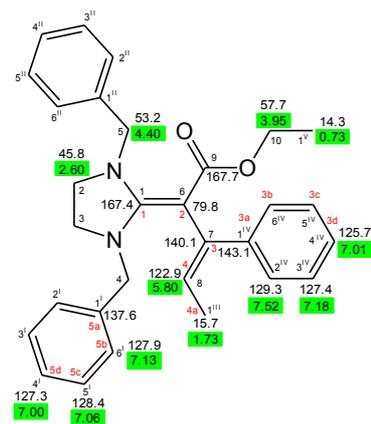
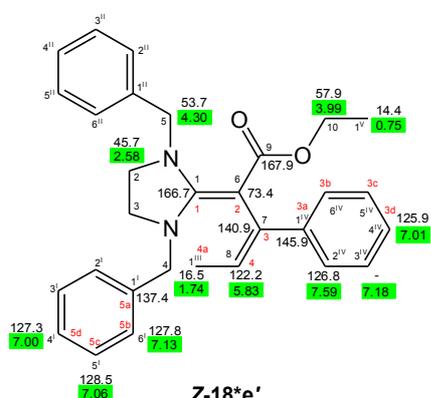
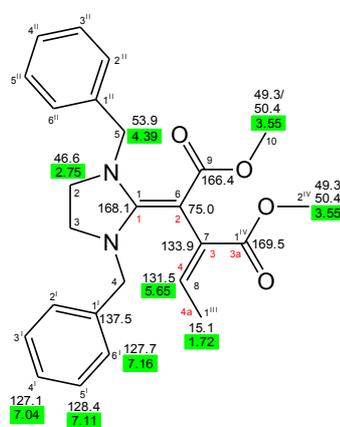


Z-24e



E-24e



**E-18*e****Z-18*e****E-18*e'****Z-18*e'****Z-18*f (C₇D₈)**

V.2 Kristallographische Daten

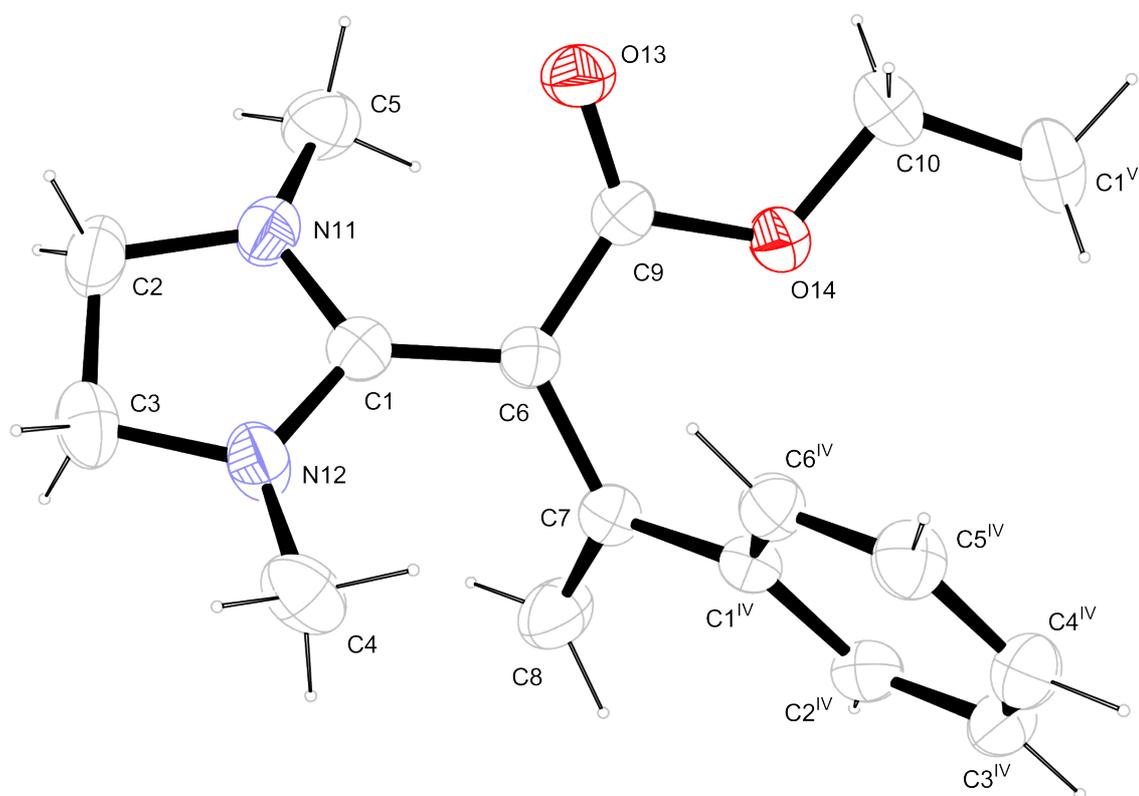


Abb. 64: Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-enoat (**17e'**). ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide

net formula	$C_{17}H_{22}N_2O_2$
$M_r/g\ mol^{-1}$	286.369
crystal size/mm	$0.18 \times 0.17 \times 0.15$
T/K	173(2)
radiation	MoK α
diffractometer	'KappaCCD'
crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pbca</i>
$a/\text{\AA}$	8.1553(2)
$b/\text{\AA}$	13.5808(3)
$c/\text{\AA}$	28.1602(6)
$\alpha/^\circ$	90

$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3118.90(12)
Z	8
calc. density/ g cm^{-3}	1.21975(5)
μ/mm^{-1}	0.080
absorption correction	none
refls. measured	15959
R_{int}	0.0387
mean $\sigma(I)/I$	0.0272
θ range	3.25–25.35
observed refls.	2187
x, y (weighting scheme)	0.0530, 0.7898
hydrogen refinement	constr
refls in refinement	2828
parameters	193
restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0404
$R_w(F^2)$	0.1088
S	1.061
shift/error _{max}	0.001
max electron density/ e \AA^{-3}	0.154
min electron density/ e \AA^{-3}	-0.194

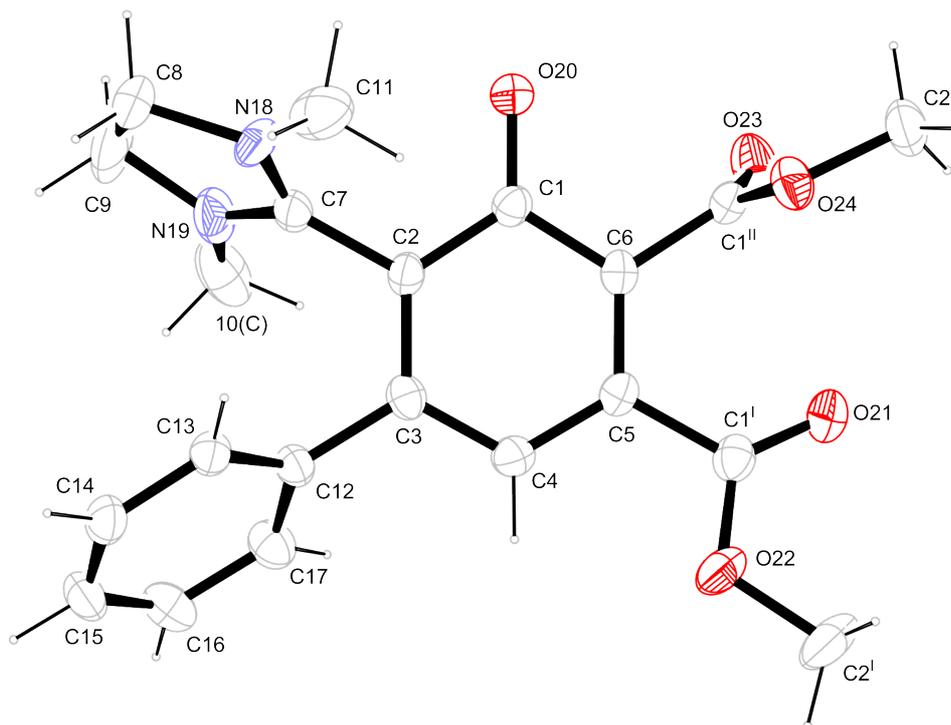


Abb. 65: 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)biphenyl-3-olat (**64**). ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide

net formula	$C_{21}H_{22}N_2O_5$
$M_r/g\ mol^{-1}$	382.410
crystal size/mm	$0.24 \times 0.21 \times 0.17$
T/K	173(2)
radiation	MoK α
diffractometer	'Oxford XCalibur'
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	10.0477(5)
$b/\text{\AA}$	17.1962(7)
$c/\text{\AA}$	11.6380(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	110.920(6)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1878.28(15)

Z	4
calc. density/g cm ⁻³	1.35233(11)
μ/mm^{-1}	0.097
absorption correction	'multi-scan'
transmission factor range	0.96066–1.00000
refls. measured	7869
R_{int}	0.0202
mean $\sigma(I)/I$	0.0480
θ range	4.24–26.32
observed refls.	2439
x, y (weighting scheme)	0.0583, 0
hydrogen refinement	constr
refls in refinement	3803
parameters	257
restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0402
$R_w(F^2)$	0.1031
S	0.907
shift/error _{max}	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.226
min electron density/e Å ⁻³	-0.234

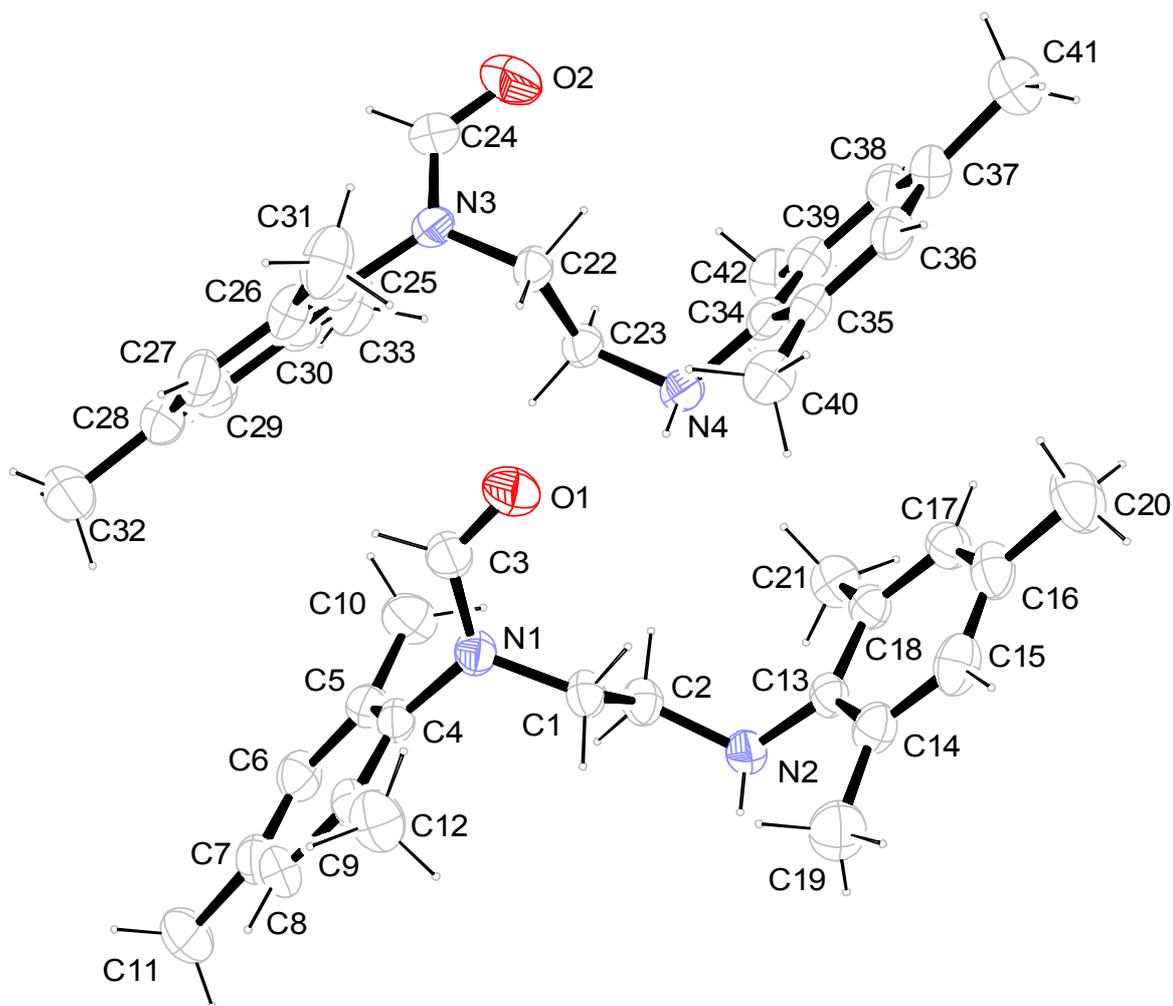


Abb. 66: *N'*-Mesityl-*N*-(2-(mesitylamino)ethyl)formamid (91). ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide

net formula	$C_{21}H_{28}N_2O$
$M_r/g\ mol^{-1}$	324.460
crystal size/mm	$0.221 \times 0.103 \times 0.099$
T/K	173(2)
radiation	'Mo K α
diffractometer	'Bruker D8Venture'
crystal system	monoclinic
space group	<i>Cc</i>
$a/\text{\AA}$	11.2291(9)
$b/\text{\AA}$	21.8278(16)

$c/\text{\AA}$	16.3681(11)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	108.0454(19)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3814.6(5)
Z	8
calc. density/ g cm^{-3}	1.12995(15)
μ/mm^{-1}	0.069
absorption correction	multi-scan
transmission factor range	0.9268–0.9580
refls. measured	28984
R_{int}	0.0406
mean $\sigma(I)/I$	0.0381
θ range	3.22–25.37
observed refls.	5200
x, y (weighting scheme)	0.0595, 0.2078
hydrogen refinement	mixed
Flack parameter	0.2(11)
refls in refinement	6437
parameters	453
restraints	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0376
$R_w(F^2)$	0.0970
S	1.037
shift/error _{max}	0.001
max electron density/ e \AA^{-3}	0.139
min electron density/ e \AA^{-3}	-0.129

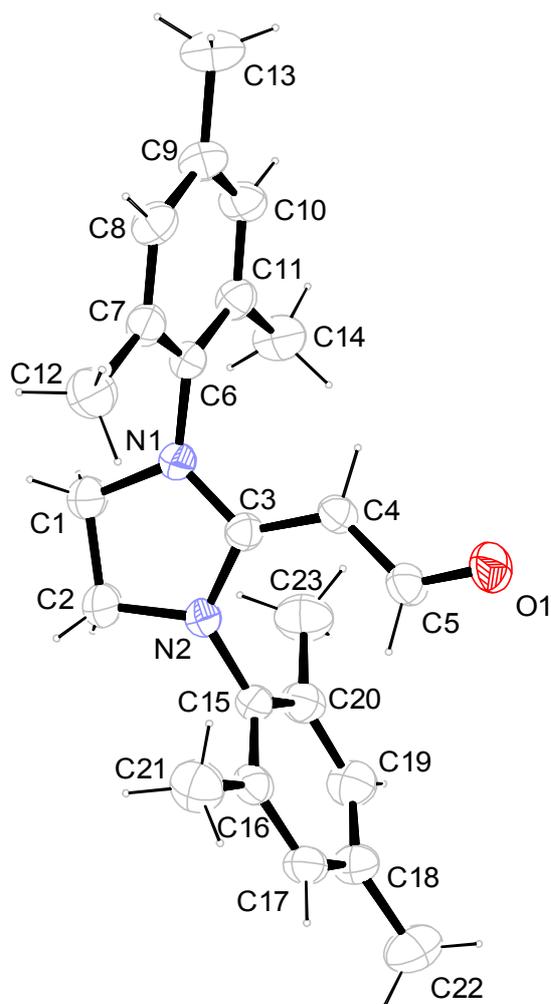


Abb. 67: 2-(1,3-Dimesitylimidazolidin-2-ylidene)acetaldehyd (**92**). ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide

net formula	$C_{23}H_{28}N_2O$
$M_r/g\ mol^{-1}$	348.481
crystal size/mm	$0.230 \times 0.152 \times 0.087$
T/K	173(2)
radiation	'Mo K α
diffractometer	'Bruker D8Venture'
crystal system	monoclinic
space group	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	32.4512(14)
$b/\text{\AA}$	8.3678(3)

$c/\text{\AA}$	16.4970(7)
$\alpha/\text{\AA}^\circ$	90
$\beta/\text{\AA}^\circ$	114.3210(10)
$\gamma/\text{\AA}^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	4082.1(3)
Z	8
calc. density/g cm ⁻³	1.13407(8)
μ/mm^{-1}	0.069
absorption correction	multi-scan
transmission factor range	0.9159–0.9580
refls. measured	15245
R_{int}	0.0359
mean $\sigma(I)/I$	0.0312
θ range	3.12–25.34
observed refls.	2925
x, y (weighting scheme)	0.0516, 2.9613
hydrogen refinement	constr
Flack parameter	?
refls in refinement	3683
parameters	241
restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0432
$R_w(F^2)$	0.1175
S	1.026
shift/error _{max}	0.001
max electron density/e \AA^{-3}	0.192
min electron density/e \AA^{-3}	-0.209

V.3 Abkürzungsverzeichnis

BDI	2-Benzyliden-1,3-dimethylimidazolidin
bzw.	beziehungsweise
c (x)	Konzentration des Stoffes x
°C	Grad Celsius
COSY	correlation spectroscopy
CPI	2-Cyclopropyliden-1,3-dimethylimidazolidin
d	Dublett
d (z.B. 2d)	Tag (z.B. 2 Tage)
DBEI	1,3-Dibenzyl-2-ethylidenimidazolidin
DBMI	1,3-Dibenzyl-2-methylenimidazolidin
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts
ddsept	Dublett von Dubletts von Septetts
DEAD	Diethylacetylendicarboxylat
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DMAD	Dimethylacetylendicarboxylat
DMI	1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin
DMPI	1,3-Dimethyl-2-(2-methylpropyliden)-imidazolidin
dq	Dublett von Quartetts
dsept	Dublett von Septetts
dt	Dublett von Tripletts
δ	chemische Verschiebung
EDG	electron-donating group (elektronengebende Gruppe)
EDI	2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	äquivalente
ESI	electron spray ionisation
<i>et al.</i>	et alia, "und andere"
etc.	et cetera
EWG	electron-withdrawing group (elektronenziehende Gruppe)
FAB	fast atom bombardement
FMO	frontier molecular orbital
g	Gramm
GG	Gleichgewicht
h	Stunde
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
L	Liter
μ L	Mikroliter
μ Welle	Mikrowelle
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multipllett

m _c	Multiplett zentriert
MAOS	Microwave Assisted Organic Synthesis
mbar	Millibar
Me	Methyl
Mes	Mesityl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimid
NHC	N-Heterocyclische Carbene
NMR	nuclear magnetic resonanz
NOESY	nuclear overhauser enhancement spectroscopy
n	Nonett
nm	Nanometer (10 ⁻⁹ m)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
PTAD	4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion
q	Quartett
qd	Quartett von Dubletts
qq	Quartett von Quartetts
qt	Quartett von Tripletts
RT	Raumtemperatur
RTIL	Room Temperature Ionic Liquid
s	Singulett
sept	Septetts
sx	Sextett
t	Triplett
TCNE	Tetracyanoethylen
TFA	Trifluoressigsäure
Tol	Tolyl
tq	Triplett von Quartetts
tt	Triplett von Tripletts
TTF	Tetrathiafulvalen
T _{Öl}	Ölbadtemperatur
T _{Sdp}	Siedetemperatur
<i>t,tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
vgl.	vergleiche
W	Watt

V.4 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Allgemeine Form der acyclischen (96) und cyclischen (97) Keten-acetale sowie spezielle Keten- <i>N,N</i> -acetale DMI 2 , EDI 4 , BDI 12 und CPI 47	1
Abb. 2: Klassifizierung der Diels-Alder-Reaktionen.....	4
Abb. 3: Inverse Diels-Alder-Reaktionen von 3-Aryltetrazinen 98 mit Ketenacetalen 96	5
Abb. 4: Inverse Diels-Alder Reaktion von Pyridazin 101 mit den 2-Alkylidenimidazolidinen DMI 2 und EDI 4	6
Abb. 5: Reaktionen von CPI 47 mit Pyridazin 100 und Phthalazin 102	6
Abb. 6: Nachweis der zweistufigen inversen Diels-Alder-Reaktion durch Umsetzungen von Tetrazinen 106 mit CPI 47	7
Abb. 7: Formale [4+2]-Cycloadditionen von Ketenen.....	8
Abb. 8: Formale [2+2]-Cycloaddition durch primäre [4+2]-Cycloaddition mit anschließender [3,3]-sigmatroper Umlagerung.....	9
Abb. 9: Reaktionen der 2-Alkylidenimidazolidine 119 mit den Hexadienoaten 120	10
Abb. 10: Umsetzungen von DMI 2 und CPI 47 mit α,β -ungesättigten Alkenoaten zu Michaeladdukten 127 , Diels-Alderaddukten 128 und 2:1-Addukten 129 sowie Hinweise auf Säure-Base-Addukte 130 (nur mit Crotonsäureestern 48)	12
Abb. 11: Resonanzstrukturen von Vinylketen 131 , Brassard-Dien 132 und Danishefsky-Dien 133	14
Abb. 12: Butadiendiamine 29 als Vinylketenäquivalente.....	14
Abb. 13: Imidazolidindiene 95 , Resonanzstrukturen von 95a ($R_1 = R_2 = H$).....	15
Abb. 14: Möglicher Zugang zu Cyclohexenonen 135 aus den Imidazolidindienen 95	15
Abb. 15: Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin (DMI 2) und 2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin (EDI 4).....	17
Abb. 16: Synthese von 1,3-Dimethyl-2-(2-methylpropyliden)-imidazolidin (DMPI 8) und 2-Benzyliden-1,3-dimethylimidazolidin (BDI 12).....	18
Abb. 17: 1,2,3-Trisubstituierte Imidazoliniumsalz-Synthese mittels MAOS nach Aidouni et al. ^[78]	19
Abb. 18: Darstellung von 1,3-Dibenzyl-2-methylimidazolidin (DMBI 14) und 2-Ethyliden-1,3-dibenzylimidazolidin (DBEI 16) mittels MAOS.....	20
Abb. 19: Syntheserversuch des 2-Alkylidenimidazolidins 37 mittels MAOS.....	21
Abb. 20: Mögliche Imidazolidindiene I durch Michael-Addition von Alkylidenimidazolidinen mit Alkinoaten.....	21
Abb. 21: Die bei den Umsetzungen von 2-Alkylidenimidazolidinen verwendeten Alkinoate, Propinone und Alkine.....	22
Abb. 22: Mechanismus der Produktbildung von <i>E</i> - und <i>Z</i> - 18b'	37
Abb. 23: Vinylketenacetale 138 durch [2+2]-Cycloadditionen von Ketenacetalen 136 mit aktivierten Acetylenen 38 und 43	39
Abb. 24: Bildung des Cyclooctatetraens 141 aus dem Benzocyclobutadiendimer 139	40
Abb. 25: Ringvergrößerung durch Reaktion von cyclischen Enaminen mit DMAD 43a	40
Abb. 26: Umsetzungen von aktivierten Cyan(ethinyl)ethylenen 145 mit TTF 146	41

Abb. 27: Ausgewählte chemische Verschiebungen (δ in ppm). Alle Messungen in $[D_6]$ -Benzol, mit Ausnahme von 1 ($CDCl_3$, Nummerierung aller Kerne analog zu 17a).....	72
Abb. 28: Mesomere Grenzformeln der Imidazolidindiene am Beispiel von 17a und E-20a	73
Abb. 29: Erniedrigte Rotationsbarriere in den Push-Pull-Ethylenen 149	74
Abb. 30: Präparative Darstellung ausgewählter Imidazolidindiene.....	77
Abb. 31: Kristallstruktur von Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-phenylbut-3-enoat (17e'). Die Nummerierung der C-Atome entspricht der NMR-Nummerierung, die Heteroatome wurden durchgehend nummeriert. ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide.....	79
Abb. 32: Ausgewählte Bindungslängen in Å von 2 ^[5] , 17e' , 30 ^[98] , 31 ^[98] , 32a ^[105] und 32b ^[106] sowie Verdrillung der C-1, C-6-Achse in [°].....	80
Abb. 33: Reaktionsmöglichkeiten der Imidazolidindiene mit elektronenarmen Dienophilen.....	84
Abb. 34: Auflistung der eingesetzten Dienophile und sonstige Reaktanden.....	86
Abb. 35: Protonierte Form 17e'* des DMI-Diens 17e'	87
Abb. 36: Umsetzung von DMI-Dien 17e' mit TFA.....	88
Abb. 37: Mögliche Umwandlung des <i>E</i> -Isomers E-18e in das <i>Z</i> -Isomer Z-18e	90
Abb. 38: Mechanismus des H+/D+-Austausches am DMI-Dien 17b'	92
Abb. 39: 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)biphenyl-3-olat (64)....	94
Abb. 40: Möglicher Reaktionsmechanismus der Reaktion von DMI-Dien 17e' und DMAD 43a	94
Abb. 41: Umsetzungen von Vinylketenen 152 mit elektronenreichen Alkinen zu Phenolen 155	95
Abb. 42: Kristallstruktur von 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)biphenyl-3-olat (64). Die Nummerierung der C-Atome entspricht der NMR-Nummerierung, die Heteroatome wurden durchgehend weiter nummeriert. ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide.....	96
Abb. 43: Resonanzformeln von 64	96
Abb. 44: 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4-methoxycarbonyl)biphenyl-3-olat (65).....	97
Abb. 45: Neuartige Imidazolidindiene.....	98
Abb. 46: Weitere Strategie zur Darstellung der Imidazolidindiene durch Variation der Orthoester.....	99
Abb. 47: Synthese von (<i>E</i>)-Trimethylorthopent-3-enoat (67).....	100
Abb. 48: Versuch der mikrowellenunterstützten Synthese der Salze 68 und 69	101
Abb. 49: Synthese α,β -ungesättigter Orthoester.....	102
Abb. 50: Syntheseversuche der 2-Alkenylidenimidazoliumtetrafluoroborate 75a und 75b	102
Abb. 51: Testweise Syntheseversuche mit den Orthoestern 76 , 72c und 73c ohne vorhandene Doppelbindungen.....	103
Abb. 52: Syntheseversuche von 1-Methyl-2-(prop-1-en-1-yl)imidazolin (80), 2-(Prop-1-en-1-yl)imidazolin (81) und 1,3-Dimethyl-2-(prop-1-en-1-yl)imidazolidin (82).....	105
Abb. 53: 1) Synthese von 86 mittels NHC 85 . 2) Mögliche Synthese der Imidazolidindiene 87a-d durch die Reaktion von Carben 85 mit Allylbromid (63) und Derivate 88-90b	107
Abb. 54: Kristallstruktur des Formamids 91 , das Hydrolyseprodukt des Carbens 85 . ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide.....	108

Abb. 55: Kristallstruktur des Acetaldehyds 92 , ein Hydrolyseprodukt des Imidazolidindiens 87c . ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide.....	108
Abb. 56: Syntheserversuch des Imidazolidindiens 95a	109
Abb. 57: Synthese der 2-Alkylidenimidazolidine DMI 2 , EDI 4 , DMPI 8 , BDI 12 , DBMI 14 und DBEI 16 .	111
Abb. 58: Vereinzelt beobachtete Michaeladdition.....	111
Abb. 59: Synthese von Imidazolidindienen über Bildung von Cyclobuten mit anschließender elektrocyclischer Ringöffnung.....	112
Abb. 60: <i>E/Z</i> -Gleichgewichte der Imidazolidindiene.....	112
Abb. 61: Kristallstruktur von 17e'	114
Abb. 62: Folgereaktionen von 17e' : Synthese der Biphenylole 64 und 65	114
Abb. 63 Synthese der Imidazolidindiene 87a-c	115
Abb. 64: Ethyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-enoat (17e'). ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide.....	235
Abb. 65: 2-(1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-2-yl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)biphenyl-3-olat (64). ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide.....	237
Abb. 66: <i>N'</i> -Mesityl- <i>N</i> -(2-(mesitylamino)ethyl)formamid (91). ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide.....	239
Abb. 67: 2-(1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden)acetaldehyd (92). ORTEP-Darstellung, 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rotationsellipsoide.....	241

V.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Produkte 17a-e' , 18b' , 19a , 20a , 22 aus den Umsetzungen von DMI 2 mit den Alkinoaten 38-43a und Keton 44	23
Tabelle 2: Charakteristische NMR-Daten der Produkte 17a-22 aus den Umsetzungen von DMI 2 mit den Alkinoaten 38-43a und Keton 44 . δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol.....	24
Tabelle 3: Produktverteilung von 17d und <i>E/Z</i> - 19a in $[D_6]$ -Benzol.....	28
Tabelle 4: Produktverteilung von 21a , <i>E</i> - 22 und 25a	33
Tabelle 5: Produkte 18a-f , 19b , 21b aus den Umsetzungen von DMI 2 mit den Alkinoaten 38-42a , 43a und Keton 44	34
Tabelle 6: Charakteristische NMR-Daten der Produkte 18d-18g' aus den Umsetzungen von EDI 4 mit den Alkinoaten 38-43a und Keton 44 . δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol.....	35
Tabelle 7: Produktverteilung von <i>E</i> - 18b' und <i>Z</i> - 18b' in $[D_6]$ -Benzol.....	38
Tabelle 8: Produktverteilung von <i>E/Z</i> - 18d und <i>E/Z</i> - 19b in $[D_8]$ -Toluol.....	43
Tabelle 9: Produktverteilung von <i>E</i> - 18e und <i>Z</i> - 18e in $[D_6]$ -Benzol.....	44
Tabelle 10: Produktverteilung von <i>E/Z</i> - 21b , <i>E</i> - 25b und 25c in $[D_6]$ -Benzol.....	46
Tabelle 11: Produkte 18g' , 19c , 23a-f aus den Umsetzungen von DMPI 8 mit den Alkinoaten 38-42a und 43a	48
Tabelle 12: Charakteristische NMR-Daten der Produkte 23a-23f aus den Umsetzungen von DMPI 8 mit den Alkinoaten 38-42a und 43a . δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol.....	49
Tabelle 13: Produkte 18h' , 19d , 24a-e aus den Umsetzungen von BDI 12 mit den Alkinoaten 38-42a und 43a	55
Tabelle 14: Charakteristische NMR-Daten der Produkte 24a-24e aus den Umsetzungen von BDI 12 mit den Alkinoaten 38-42a und 43a . δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol.....	56
Tabelle 15: Produkte 17*a , 17*b' , 17*e , 17*e' , 18*b' , 19*a , 20*a aus den Umsetzungen von DBMI 14 mit den Alkinoaten 38-43a	61
Tabelle 16: Charakteristische NMR-Daten der Produkte 17*a-20*a aus den Umsetzungen von DBMI 14 mit den Alkinoaten 38-43a . δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol.....	62
Tabelle 17: Produkte 18*a-f , 19*b aus den Umsetzungen von DBEI 16 mit den Alkinoaten 38-43a	66
Tabelle 18: Charakteristische NMR-Daten der Produkte 18*a-18*f aus den Umsetzungen von DBEI 16 mit den Alkinoaten 38-43a . δ in ppm, gemessen in $[D_6]$ -Benzol.....	67
Tabelle 19: Produktverteilung von <i>E/Z</i> - 18*a in $[D_8]$ -Toluol.....	68
Tabelle 20: Produktverteilung von <i>E/Z</i> - 18*e' in $[D_6]$ -Benzol.....	71
Tabelle 21: Diastereomerengleichgewicht der Imidazolidindiene.....	76
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen.....	80
Tabelle 23: Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung vom DMI-Dien 17e'	87
Tabelle 24: Verwendete Dienophile bei der Umsetzung von 17e' mit $AlCl_3$	89
Tabelle 25: Weitere Umsetzungen von 17e' unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.....	89
Tabelle 26: Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung vom EDI-Dien 18e	90
Tabelle 27: Umwandlung des <i>E</i> -Isomers 18e in das <i>Z</i> -Isomer 18e in $CDCl_3$	91

Tabelle 28: Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung Vom DMI-Dien 17b'	91
Tabelle 29: Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung des DMI-Diens 17e' mit den Alkinoaten 38, 39, 42b und 43a	93
Tabelle 30: Umsetzungen der Imidazolidindiene 87a und 87c mit verschiedenen Dienophilen.....	110
Tabelle 31: Umlagerungen der Imidazolidindiene.....	113
Tabelle 32: Produktverteilung von 17d und E/Z-19a in [D ₆]-Benzol.....	141
Tabelle 33: Produktverteilung von 21a, E-22 und 25a	147
Tabelle 34: Produktverteilung von E-18b' und Z-18b' in [D ₆]-Benzol.....	151
Tabelle 35: Produktverteilung von E-18c' und Z-18c' in [D ₆]-Benzol.....	152
Tabelle 36: Produktverteilung von E/Z-18d und E/Z-19b in [D ₈]-Toluol.....	154
Tabelle 37: Produktverteilung von E-18e und Z-18e in [D ₆]-Benzol.....	159
Tabelle 38: Produktverteilung von E/Z-21b, E-25b und 25c in [D ₆]-Benzol.....	162
Tabelle 39: Produktverteilung von E/Z-18*a in [D ₈]-Toluol.....	195
Tabelle 40: Produktverteilung von E/Z-18*e' in [D ₆]-Benzol.....	205

V.6 Literaturverzeichnis

- [¹] a) G. Stork, R. Terrell, J. Szmuszkovicz; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2029-2030; b) G. Stork, H. Landesman; *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5128-5129; c) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz, R. Terrell; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 207-222..... 1
- [²] A. G. Cook; *Enamine: Synthesis, Structure and Reactions*, 2nd ed., Marcel Dekker: New York, 1988..... 1
- [³] D. Borrmann; *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg), 4. Aufl., Bd. 7/4, S. 340-447, Thieme, Stuttgart 1968..... 1
- [⁴] W. Doelling; *Science of Synthesis* **2006**, *24*, 323-330..... 1
- [⁵] A. E. Catoire, D. J. Beard, S. Saebo; *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 371-376..... 1
- [⁶] H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer, D. Seebach; *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1869-1881..... 2
- [⁷] K. Müller, J. Sauer; *Tet. Lett.* **1984**, *25*, 2541-2544..... 2
- [⁸] U. Gruseck, M. Heuschmann; *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2053-2064..... 2
- [⁹] a) R. C. Haddon, L. T. Scott; *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 137-142; b) R. C. Haddon; *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 243-249..... 2
- [¹⁰] P. P. Ponti, J. C. Baldwin, W. C. Kaska; *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 873-875..... 2
- [¹¹] H. Böhme, F. Soldan; *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3109-3119..... 2
- [¹²] G. Isaksson, J. Sandström, I. Wennerbeck; *Tet. Lett.* **1967**, *8*, 2233-2236..... 2
- [¹³] G. Ye, C. Chen, S. Chatterjee, W. E. Collier, A. Zhou, Y. Song, D. J. Beard, C. U. Pittman Jr.; *Synthesis* **2010**, 141-152..... 2
- [¹⁴] O. Diels, K. Alder; *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98-122..... 3
- [¹⁵] K. Alder, G. Stein; *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 510-519..... 3
- [¹⁶] K. Alder; *Experientia Supplementum II*, 86ff, Birkenhäuser Verlag Basel 1955..... 3
- [¹⁷] W. E. Bachmann, N.C. Deno; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3062-3072..... 3
- [¹⁸] R. A. Carboni, R. V. Lindsey; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4342-4346..... 3
- [¹⁹] J. Sauer, H. Wiest; *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 269..... 3
- [²⁰] J. Sauer, D. Lang; *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 603..... 3
- [²¹] J. Sauer; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 233-252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 211- 230..... 3
- [²²] M. Petrzilka, J. I. Grayson; *Synthesis* **1981**, 753-786;..... 3
- [²³] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagón, G. Vassilikogiannakis; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668-1698..... 3
- [²⁴] X. Jiang, R. Wang; *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5515-5546..... 3
- [²⁵] J. Sauer; *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 76-94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 16- 33..... 3
- [²⁶] R. Huisgen; *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 329-337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 321-328..... 3
- [²⁷] R. B. Woodward, R. Hoffmann; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781-853..... 3
- [²⁸] R. B. Woodward, R. Hoffmann; *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17-22..... 3
- [²⁹] a) K. Fukui; *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, *15*, 1-85; b) K. Fukui; *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57-64..... 4
- [³⁰] a) K. N. Houk; *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361-369; b) K. N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4092- 4094..... 4
- [³¹] R. Sustmann; *Pure & Appl. Chem.* **1974**, *40*, 569-593..... 4
- [³²] a) R. Sustmann; *Tet. Lett.* **1971**, *12*, 2721-2724; b) J. Sauer, R. Sustmann; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773-801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 779-807..... 4

[33] S. M. Weinreb, R. R. Staib; <i>Tetrahedron</i> 1982 , <i>38</i> , 3087-3128.....	4
[34] R. Gompper; <i>Angew. Chem.</i> 1969 , <i>81</i> , 348-363; <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 1969 , <i>8</i> , 312-327.....	5
[35] G. Jenner, J. Rimmelin; <i>Tet. Lett.</i> 1980 , <i>21</i> , 3039-3042.....	5
[36] M. J. S. Dewar, A. B. Pierini; <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1984 , <i>106</i> , 203-208.....	5
[37] a) D. L. Boger; <i>Chem. Rev.</i> 1986 , <i>86</i> , 781-793; b) D. L. Boger; <i>Tetrahedron</i> 1983 , <i>39</i> , 2869-2939.....	5
[38] J. Balcar, G. Chrisam, F. X. Huber, J. Sauer; <i>Tet. Lett.</i> 1983 , <i>24</i> , 1481-1484.....	5
[39] U. Gruseck, M. Heuschmann; <i>Tet. Lett.</i> 1987 , <i>28</i> , 6027-6030.....	5
[40] W. Rubin; Diplomarbeit, Universität München, 1990, AK Heuschmann.....	6
[41] K.-P. Hartmann, M. Heuschmann; <i>Angew. Chem.</i> 1989 , <i>101</i> , 1288-1290; <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 1989 , <i>28</i> , 1267f.....	6
[42] K.-P. Hartmann, M. Heuschmann; <i>Tetrahedron</i> 2000 , <i>56</i> , 4213-4218.....	7
[43] M. Ernd, M. Heuschmann, H. Zipse; <i>Helv. Chim. Acta</i> 2005 , <i>88</i> , 1491-1518.....	7
[44] a) J. A. Hyatt, P. W. Reynolds; <i>Organic Reactions</i> 1994 , <i>45</i> , 159-639; b) S. G. Nelson, R. D. Dura; <i>Organic Reactions</i> 2013 , <i>82</i> , 471-646; c) W. T. Brady; <i>Tetrahedron</i> 1981 , <i>37</i> , 2949-2966; d) R. W. Holder; <i>J. Chem. Ed.</i> 1976 , <i>53</i> , 81-85.....	8
[45] F. G. Youn; <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1949 , <i>71</i> , 1346-1348.....	8
[46] D. C. England, C. G. Krespan; <i>J. Org. Chem.</i> 1970 , <i>35</i> , 3300-3307.....	8
[47] S. Yamabe, T. Dai; <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1996 , <i>118</i> , 6518-6519.....	8
[48] a) V. K. Aggarwal, A. Li, M. P. Coogan; <i>Tetrahedron</i> 1999 , <i>55</i> , 293-312; b) R. V. Williams, X. Lin; <i>J. Chem. Soc., Chem. Commun.</i> 1989 , 1872-1873; c) L. Stella, J.-L. Boucher; <i>Tet. Lett.</i> 1982 , <i>23</i> , 953-956; d) R. Ranganathan, D. Ranganathan, A. K. Mehrota; <i>Synthesis</i> 1977 , 289-296.....	9
[49] a) H. Neunhoeffer, G. Werner; <i>Liebigs Ann. Chem.</i> 1974 , 1190-1194; b) H. Neunhoeffer, M. Bachmann; <i>Chem. Ber.</i> 1975 , <i>108</i> , 3877-3882; c) V. N. Charushin, H. C. van der Plas; <i>Tet. Lett.</i> 1982 , <i>23</i> , 3965-3968.....	9
[50] H. Behringer, P. Heckmaier; <i>Chem. Ber.</i> 1969 , <i>102</i> , 2835-2850.....	9
[51] W. Steglich, E. Buschmann, O. Hollitzer; <i>Angew. Chem.</i> 1974 , <i>86</i> , 596f; <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 1974 , <i>13</i> , 533f.....	9
[52] U. Gruseck, M. Heuschmann; <i>Chem. Ber.</i> 1987 , <i>120</i> , 2065-2074.....	9
[53] M. Heuschmann; <i>Chem. Ber.</i> 1988 , <i>121</i> , 39-49.....	9
[54] K. Akimoto, J. Nakayama; <i>Heteroatom Chem.</i> 1997 , <i>8</i> , 505-508.....	10
[55] a) J. Nakayama, K. Akimoto, Y. Sugihara; <i>Tet. Lett.</i> 1997 , <i>38</i> , 5587-5590; b) J. Nakayama, T. Kitahara, Y. Sugihara, T. Otani, A. Ishii; <i>Chem. Lett.</i> 1998 , <i>27</i> , 887f; c) J. Nakayama, T. Kitara, Y. Sugihara, A. Satamoto, A. Ishii; <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2000 , <i>122</i> , 9120-9126.....	10
[56] J. Nakayama, J. Takayama, Y. Sugihara, A. Ishii; <i>Chem. Lett.</i> 2001 , <i>30</i> , 758f.....	11
[57] A. Kramer; Diplomarbeit, Universität München, 2006, AK Heuschmann.....	11
[58] A. Peruf; Diplomarbeit, Universität München, 2006, AK Heuschmann.....	11
[59] R. L. Danheiser, G. B. Dudley, W. F. Austin; <i>Science of Synthesis</i> 2006 , <i>23</i> , 493-568.....	12
[60] a) P. Martin, H. Greuter, D. Bellus; <i>Helv. Chim. Acta</i> 1981 , <i>64</i> , 64-77; b) A. Hassner, S. Naidorf; <i>Tet. Lett.</i> 1986 , <i>27</i> , 6389-6392.....	12
[61] a) H. Mayr, R. Huisgen; <i>Angew. Chem.</i> 1975 , <i>87</i> , 491; <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 1975 , <i>14</i> , 500f; b) R. L. Danheiser, C. Martinez-Davila, H. Sard; <i>Tetrahedron</i> 1981 , <i>37</i> , 3943-3950; c) R. Huston, M. Rey, A. S. Dreiding; <i>Helv. Chim. Acta</i> 1982 , <i>65</i> , 451-461; d) M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher, A. S. Dreiding; <i>Helv. Chim. Acta</i> 1970 , <i>53</i> , 417-432; e) R. W. Holder, H. S. Freiman, M. F. Stefanichik; <i>J. Org. Chem.</i> 1976 , <i>41</i> , 3303-3307.....	13
[62] a) G. Barbaro, A. Battaglia, P. Giorgianni; <i>J. Org. Chem.</i> 1987 , <i>52</i> , 3289-3296;	13

- [63] a) P. S. Tiseni, R. Peters; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5325-5328; b) P. S. Tiseni, R. Peters; *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2019-2022..... **13**
- [64] a) G. Cardillo, A. De Simone, C. Mingardi, C. Tomasini; *Synlett* **1995**, 1131f; b) J. E. Baldwin, M. C. McDaniel; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6118-6124; c) R. Huisgen, H. Mayr; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 55f; d) A. Hassner, J. L. Dillon; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3382-3386..... **13**
- [65] a) A. K. Sharma, M. P. Mahajan; *Heterocycles* **1995**, *40*, 787-800; b) S. N. Mazumdar, I. Ibnusaud, M. P. Mahajan; *Tet. Lett.* **1986**, *27*, 5875f.; c) S. N. Mazumdar, M. P. Mahajan; *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1473-1484; d) S. N. Mazumdar, S. Mukherjee, A. K. Sharma, D. Sengupta, M. P. Mahajan; *Tetrahedron* **1994**, *50*, 7579-7588..... **13**
- [66] E. J. Corey, P. Kozikowski; *Tet. Lett.* **1975**, *16*, 2389-2392..... **13**
- [67] a) S. M. McElvain, L. R. Morris; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2657-2661; b) J. Banville, J.-L. Grandmaison, G. Lang, P. Brassard; *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 80-87; c) J. Banville, P. Brassard; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1852-1856; d) G. Roberge, P. Brassard; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 1041-1046; e) R. Gompper, R. Sobotta; *Tet. Lett.* **1979**, *20*, 921-924..... **23**
- [68] a) F. A. Carey, A. S. Court; *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4474-4476; b) T. R. Kelly, R. N. Goerner Jr., J. W. Gillard, B. K. Prazak; *Tet. Lett.* **1976**, *17*, 3869-3872..... **13**
- [69] J. Savard, P. Brassard; *Tet. Lett.* **1979**, *20*, 4911-4914..... **13**
- [70] S. J. Danishefsky, T. Kitahara; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7807-7808..... **13**
- [71] a) S. Danishefsky, T. Harayama, R. K. Singh; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7008-7012; b) S. Danishefsky, M. Hiram, N. Fritsch, J. Clardy; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7013-7018; c) S. J. Danishefsky; *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 400-406; d) S. J. Danishefsky; *Aldrichimica Acta* **1986**, *19*, 59-69; e) S. J. Danishefsky, J. F. Kerwin, S. Kobayashi; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 358-360; f) D. C. Myles, S. J. Danishefsky, G. Schulte; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1636-1648..... **13**
- [72] a) J. Savard, P. Brassard; *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3455-3464; b) T. Ito, T. Aoyama, T. Shioiri; *Tet. Lett.* **1993**, *34*, 6583-6586; **14**
- [73] a) H. Waldmann, M. Braun, M. Dräger; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1445-1447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1468-1471; b) Q. Fan, L. Lin, J. Liu, Y. Huang, X. Feng, G. Zhang; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2185-2188; c) H. Du, D. Zhao, K. Ding; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5964-5970; *Korrigendum Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1975; d) J. Zheng, L. Lin, Y. Kuang, J. Zhao, X. Liu, X. Feng; *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 994-996..... **14**
- [74] a) R. Sustmann, M. Rogge, U. Nüchter, H. Bandmann; *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1657-1664; b) R. Sustmann, M. Rogge; *Tet. Lett.* **1990**, *31*, 2265-2268; c) **14**
- [75] M. Gillard, C. T' Kint, E. Sonveaux, L. Ghosez; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5837-5839..... **14**
- [76] D. H. R. Barton, G. Hewitt, P. G. Sammes; *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 16-22..... **14**
- [77] A. Aidouni, A. Demonceau, L. Delaude; *Synlett* **2006**, 493-495..... **19**
- [78] A. Aidouni, S. Bendahou, A. Demonceau, L. Delaude; *J. Comb. Chem.* **2008**, *10*, 886-892..... **19**
- [79] a) E. Rabe, HW. Wanzlick; *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 195-200; b) M. C. Caterina, M. A. Figueroa, I. A. Perillo, A. Salerno; *Heterocycles* **2006**, *68*, 701-712..... **20**
- [80] Z.-T. Huang, M.-X. Wang; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1085-1090..... **25**
- [81] D. M. Grant, B. V. Cheney; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5315-5318; B. V. Cheney; ebenda **1968**, *90*, 5386-5390..... **26**
- [82] a) W. Kirmse, N. G. Rondan, K.N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7989-7991; b) N. G. Rondan, K.N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2099-2111..... **37**
- [83] P. S. Lee, X. Zhang, K.N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5072-5079..... **38**
- [84] a) R. Criegee, K. Noll; *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, *627*, 1-14; b) R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen, H.-A. Brune; *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2339-2352..... **38**
- [85] H. M. Frey; *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 83-87..... **38**
- [86] a) M. J. Curry, D. R. Stevens; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 1391-1398; b) W. R. Dolbier, H. Koroniak, D. J. Burton, A. R. Bailey, G. S. Shaw, S. W. Hansen; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1871f; c) K. N. Houk, D. C. Spellmeyer, C. W. Jefford, C. G. Rimbault, Y. Wang, R. D. Miller; *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2125-2127; d) W. R. Dolbier, H. Koroniak, K. N. Houk, C. Sheu; *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 471-477..... **38**

- [87] a) D. N. Reinhoudt, J. Geevers, W. P. Trompenaars; *Tet. Lett.* **1978**, *19*, 1351-1354; b) W. Verboom, G. W. Visser, W. P. Trompenaars, D. N. Reinhoudt; *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3525-3533; c) M. D. Menachery, J. M. Saá, M. P. Cava; *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2584-2586.....39
- [88] K. C. Brannock, R. D. Burpitt, J. G. Thweatt; *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1697f.....39
- [89] M. F. Semmelhack, S. Tomoda, H. Nagoaka, S. D. Boettger, K. M. Hurst; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 747-759..... 39
- [90] a) M. Avram, J. G. Dinulescu, D. Dinu, G. Matescu, C. D. Nenitzescu; *Tetrahedron* **1963**, *19*, 309-317; b) M. Avram, D. Dinu, G. Matescu, C. D. Nenitzescu; *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1789-1794.....39
- [91] D. N. Reinhoudt, W. Verboom, G. W. Visser, W. P. Trompenaars, S. Harkema, G. J. Van Hummel; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1341-1350.....40
- [92] G. J. M. Vos, P. H. Benders, D. N. Reinhoudt, R. J. M. Egberink, S. Harkema, G. J. Van Hummel; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2004-2011..... 40
- [93] T.-L. Chan, *Methods Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed., additional and supplementary vol., 1997, vol. E17f, 641- 650..... 40
- [94] H. Hopf, M. Kreuzer, P. G. Jones; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1148f; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1127f..... 40
- [95] T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich; *Chem. Commun.* **2005**, 737-739.....41
- [96] M. Kivala, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6473-6477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6357-6360.....41
- [97] D. Adhikesavalu, N. U. Kamath, K. Venkatesan; *Proc. Indian. Acad. Sci.* **1983**, *92*, 449-456.....74
- [98] J. Sandström, I. Wennerbeck; *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1971**, 1088-1090.....74
- [99] a) N. C. Craig, P. Groner, D. C. McKean; *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7461-7469, b) M. D. Harmony; .In *Vibrational Spectra and Structure*; J. M. Durig, Ed; Elsevier: Amsterdam, 2000; Vol. 24, Chapter 1.....80
- [100] M. H. Wood; *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *24*, 239-242.....80
- [101] M. J. S. Dewar, E. Haselbach; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 590-598.....80
- [102] H.L. Ammon, P. H. Mazzocchi, M. C. Regan, E. Colicelli; *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1722-1724.....81
- [103] U. Shmueli, H. Shanan-Atidi, H. Horwitz, Y. Shvo; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 657-662.....81
- [104] A. ZQ Khan, FL. Liao, J. Sandström, SL. Wang; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1569-1573.....81
- [105] J. Sandström, K. Stenvall, N. Sen, K. Venkatesan; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1939-1942.....81
- [106] G. J. Reiß, S. Kosnietzny; *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2002**, 862-864.....82
- [107] P. Yates, P. Eaton; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4436f.....88
- [108] a) G. I. Fray, R. Robinson; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 249; b) C. F. H. Allen, R. W. Ryan Jr., J. A. van Allan; *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 778f; c) T. Inukai, M. Kasai; *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3567-3569.....88
- [109] a) W. Kreiser, W. Haumesser, A. F. Thomas; *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 164-167; b) T. A. Engler, R. Iyengar; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1929-1934.....88
- [110] a) R. L. Danheiser, S. K. Gee; *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1672-1674; b) R. L. Danheiser, A. Nishida, S. Savariar, M. P. Trova; *Tet. Lett.* **1988**, *29*, 4917-4920; c) C. J. Kowalski, G. S. Lal; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3693-3695..... 95
- [111] R. L. Danheiser, R. G. Brisbois, J. J. Kowalczyk, R. F. Miller; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3093-3100. .95
- [112] H. Stetter, W. Uerdingen; *Synthesis* **1973**, 207f..... 100
- [113] E. Stanoeva, W. He, M. T. Rocchetti, T. Nguyen Van, N. De Kimpe; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5077-5084..... 100
- [114] N. F. Albertson, J. L. Fillman; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2818-2820..... 101
- [115] M. Ishihara, H. Togo; *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1474-1480..... 104

-
- [¹¹⁶] a) G. Ferretti, M. Dukat, M. Giannella, A. Piergentili, M. Pignini, W. Quaglia, M. I. Damaj, B. R. Martin, R. A. Glennon; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2665-2668; b) G. Ferretti, M. Dukat, M. Giannella, A. Piergentili, M. Pignini, W. Quaglia, M. I. Damaj, B. R. Martin, R. A. Glennon; *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 4724-4731..... **105**
- [¹¹⁷] H. Fujioka, K. Murai, Y. Ohba, A. Hiramatsu, Y. Kita; *Tet. Lett.* **2005**, *46*, 2197-2199..... **106**
- [¹¹⁸] a) V. Jurčík, R. Wilhelm; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3205-3210; b) V. Jurčík, R. Wilhelm; *Green Chem.* **2005**, *7*, 844-848..... **106**
- [¹¹⁹] J. Savoie, B. Stenne, S. K. Collins; *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1826-1832..... **106**
- [¹²⁰] B. Maji, M. Horn, H. Mayr; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6335-6339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6231-6235; B. Maji, Dissertation, Universität München, 2012, AK Mayr..... **107**
- [¹²¹] S. Saba, AM. Brescia, M. K. Kaloustian; *Tet. Lett.* **1991**, *32*, 5031-5034..... **109**