# Neue 3-Imidazolin-1-oxyl-Radikale mit pyridyl und chinolylhaltigen 4-(2-Aminovinyl)-Substituenten und Palladium, Platin und Ruthenium-Komplexe mit diesen 4-Amino-1-azadien-Liganden

New 3-Imidazoline-1-oxyl Radicals with Pyridyl and Quinolyl Containing 4-(2-Aminovinyl) Substituents and Palladium, Platinum and Ruthenium Complexes of these 4-Amino-1-aza-diene Ligands

Christian Sommer, Heinrich Nöth, Werner Ponikwar und Wolfgang Beck

Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstr. 5-13, D-81377 München Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck. Fax: +49-89-2180-77866; E-mail: wbe@cup.uni-muenchen.de

Z. Naturforsch. 59b, 639 – 654 (2004); eingegangen am 4. März 2004

Herrn Professor Helmut Werner zum 70. Geburtstag gewidmet

The addition of pyridyl and quinolyl nitriles to the 4-lithium salt of 1-hydroxy-2.2.4.5.5-pentamethyl-3-imidazoline with a silyl protected OH group affords 4-aminovinyl substituted imidazoline derivatives  $\bf 3$ ,  $\bf 6$ ,  $\bf 9$ ,  $\bf 12$ , and  $\bf 15$  which can be converted into the corresponding nitroxide radicals  $\bf 5$ ,  $\bf 8$ ,  $\bf 11$ ,  $\bf 14$  and  $\bf 17$ . The 4-amino-1-azadiene residues of these imidazoline nitroxides form a series of chelates of palladium ( $\bf 22-26$ ,  $\bf 29-32$ ) and with ruthenium half sandwich complexes ( $\bf 33-36$ ). Coordination of the pyridine or quinoline N atom has been observed in mononuclear ( $\bf 19-21$ ) and trinuclear ( $\bf 27$ ,  $\bf 28$ ) palladium complexes and the structure of  $\bf 19$  was determined by X-ray diffraction.

Key words: Nitroxide Radicals, Imidazoline, Transition Metal Complexes

#### **Einleitung**

Durch Addition von Elektrophilen an die deprotonierte 4-Methylgruppe von 2.2.4.5.5-Pentamethyl-3-imidazolin-1-oxyl oder von der entsprechenden 1-Hydroxy-Verbindung sind nach Reznikov und Volodarsky [3] zahlreiche Imidazolin-1-oxyl-Radikale mit verschiedenartigen Substituten in 4-Position zugänglich. Diese eignen sich als Liganden in Metall-komplexen [3, 4].

### Neue Imidazolin-Nitroxide als Liganden

In Fortführung unserer Arbeiten über Metallkomplexe von Nitroxid-Radikalen [5] setzten wir das *in situ* erzeugte Anion 1 (mit silyl geschützter 1-OH Gruppe), das wir bereits früher für neue Nitroxide verwendet haben [4], mit 4-Cyanpyridin um, wobei das schwachgelbe Lithiumsalz 2 isoliert werden konnte. Die Hydrolyse von 2 liefert das weiße 4-(2-Aminovinyl)-imidazolin-Derivat 3, ein 4-Amino-1-azadien [6]. 4-Amino-1-azadiene wurde von Barluenga [7] durch Addition von Zinkenolaten von Schiff-Basen an Nitrile synthetisiert.

Die Silyl-Schutzgruppe in 3 läßt sich mit [NBu<sub>4</sub>]F abspalten, wobei ein Gemisch aus dem Radikal 5 und der Hydroxyverbindung 4 erhalten wird, da 4 bereits an der Luft allmählich zu 5 oxidiert wird. Durch Oxidation des Gemisches mit PbO<sub>2</sub> gelangt man zu dem orangefarbenen Radikal 5. Nach der Oxidation ist eine säulenchromatographische Aufarbeitung notwendig, da verschiedene Nebenprodukte bei dieser Synthese entstehen. Das Nitroxid 5 ist an Luft und gegen Feuchtigkeit stabil und läßt sich mit einer wäßrigen Hydrazin-Lösung zur Hydroxy-Verbindung 4 reduzieren. Wie 3–5 wurden auch die Verbindungen 6–11 synthetisiert, die alle ein Amino-1-azadien-Strukturelement [6, 7] enthalten.

In den <sup>1</sup>**H-NMR-Spektren** sind die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen von **1–11** nahezu identisch. Die Signale der NH<sub>2</sub>-Protonen der Enamin-Gruppe von **3** werden erst bei –40 °C bei 9.3 und 4.9 ppm sichtbar, wobei bei tiefen Temperaturen auch eine Aufspaltung des Singuletts für die Methylgruppen an C2 und C5 beobachtet wird. Der große Unterschied von fast 5 ppm in den chemischen Verschiebungen der NH-Protonen kann darauf zurückgeführt werden,

0932–0776 / 04 / 0600–0639 \$ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Formel 1.

Schema 1.

daß das Gleichgewicht der Enamin-Imin-Tautomeren (Schema 1) ganz auf der Seite des Enamins liegt.

Durch die H-Brückenbindung ergibt sich für das Proton in der H-Brücke ein starker Tieffeldshift. Die Aufspaltung des Signals der  $CH_3$ -Protonen an C2 und

Formel 2.

C5 kann durch eine eingeschränkte Inversion des Silylsubstituenten an der Nitroxid-Gruppe erklärt werden.

Zur Synthese der Chinolin-Verbindungen 12−17 wurden die Chinolin-2-(bzw. 3-)carbon-säurenitrile mit 1 bei −75 °C umgesetzt. Im Gegensatz zu den Pyridin-Derivaten fällt aus der Reaktionslösung erst beim langsamen Auftauen das lithierte Produkt aus, das isoliert und in MeOH/HCl zu 12 hydrolysiert wurde. Durch Abspaltung der Silylgruppe von 12 mit [NBu₄]F erhält man ein Gemisch aus 13 und 14. Oxidation von 13 mit PbO₂ liefert das Radikal 14, welches im Gegenzug mit Hydrazin zu der Hydroxyverbindung 13 reduziert werden kann. Gleiches gilt für die Herstellung von 15−17.

In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren finden sich die vier charakteristischen Signalgruppen des Imidazol-

Formel 3.

rings, der Silylgruppe, der Enamingruppierung und des Chinolinrings.

In den IR-Spektren von 1-16 werden zwei bzw. drei charakteristische Banden beobachtet: die C=N-Absorption des Imidazolrings bei  $1625-1640~{\rm cm}^{-1}$ , die NH<sub>2</sub>-Bande des Enamins bei  $3200-3500~{\rm cm}^{-1}$  und bei den Hydroxyverbindungen die OH-Schwingung bei  $3100-3300~{\rm cm}^{-1}$ , deren breite Bande die NH<sub>2</sub>-Absorption überlagert.

In den ESR-Spektren der Nitroxid-Radikale 5, 8 und 11 sowie 14 und 17 tritt jeweils ein Triplett mit einer Hyperfeinkopplung  $a_N$  von 14.5-14.7 G auf.

Bei der Umsetzung von 1 mit Pyren-1,6-dicarbonsäuredinitril färbt sich die Lösung im Verlauf der Reaktion von Violett nach Ziegelrot und es fällt langsam ein ziegelroter Niederschlag des lithiierten Produkts aus. Durch die sehr geringe Löslichkeit des Dinitrils in Diethylether gestaltet sich die Reinigung des Produkts nach der Hydrolyse zu 18 relativ einfach. Verbindung 18 konnte mit [NBu<sub>4</sub>]F an den NO-Gruppen entschützt und mit PbO<sub>2</sub> zum Diradikal oxidiert werden, das jedoch nicht völlig analysenrein isoliert werden konnte. Das Diradikal könnte zum Aufbau von Koordinationspolymeren für mögliche molekulare Magnete genutzt werden [5b, 8].

#### Metallkomplexe von Imidazolin-Nitroxiden

Die Pyridin- und Chinolin-haltigen Imidazolin-Nitroxide wurden als Liganden in Phosphan-haltigen und metallorganischen Komplexen eingesetzt. Sie können über das Pyridin-N-Atom oder als N,N'-Chelatligand über die Aminogruppe und das Imidazolin-N-Atom an ein Metall-Ion koordinieren.

#### Palladium(II)-Komplexe

Durch Umsetzung von **5**, **8** sowie **11** mit dem chloroverbrückten Pd(II)-Komplex  $[(Et_3P)(Cl)Pd(\mu-Cl)]_2$  in Dichlormethan bilden sich die Verbindungen **19–21**.

In den IR-Spektren der Komplexe 19-21 erscheint die C=N-Absorption ( $\sim 1610~{\rm cm}^{-1}$ ) gegenüber den freien Nitroxid-Radikalen bei kleineren Wellenzahlen. Die ESR-Spektren zeigen jeweils das erwartete Triplett (vgl. Exp. Teil).

Von Komplex 19 wurden durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung mit Pentan für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Das zentrale Pd-Ion ist quadratisch planar von den vier Ligandenatomen umgeben (Abb. 1, Tab. 1).

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungs- und Torsionswinkel  $[^{\circ}]$  von 19.

Pd1-N4	2.137(3)	Pd1-P1	2.235(9)
Pd1-Cl1	2.292(1)	Pd1-Cl2	2.301(1)
N3-H3B	0.78(1)	N1-O1	1.269(4)
N3-H3A	0.83(1)		
N4-Pd1-P1	174.34(8)	N4-Pd1-Cl1	90.70(8)
N4-Pd1-Cl2	88.75(8)	P1-Pd1-Cl1	87.15(3)
P1-Pd1-C12	93.87(3)	Cl1-Pd1-Cl2	174.75(4)
C11-Pd1-N4-C13	-41.6		

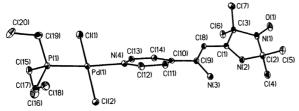


Abb. 1. Molekülstruktur von 19 im Kristall.

Die beiden Chloratome Cl(1) und Cl(2) sind um 6° aus der Ebene geknickt. Die Ebene des koordinierten Pyridinringes ist um 41° gegenüber der Koordinationsebene verdreht. Die gefundene Geometrie um das Palladiumatom ist analog zu ähnlichen Verbindungen, welche substituierte Heterocyclen als Ligand enthalten [9, 10]. Durch die Wasserstoffbrückenbindung H3A zwischen N(3) und N(2) ist die freie Drehbarkeit um die Bindung C(1)-C(8) stark eingeschränkt. Es ergibt sich somit ein nahezu planarer Sechsring aus dem Enaminfragment und der C=N-Bindung des Imidazolinringes. Durch diese Wasserstoffbrückenbindung ist auch die Koordinationsmöglichkeit an den Imidazolinstickstoff etwas blockiert, was sicher auch ein Grund dafür ist, daß die Koordination an das Metall über das Stickstoffatom des Pyridins erfolgt und nicht über die zweizähnige Chelatgruppe, wie man auf den ersten Blick erwarten würde. [10] Der Imidazolinring ist planar und die Bindungslängen und -winkel liegen in dem Bereich, wie sie auch bei anderen substituierten Imidazolinderivaten gefunden werden [3, 5]. Die N1-O1 Bindung ist mit 1.27 Å typisch für ein Nitroxid-Radikal [3, 5].

Die Synthese des Palladiumkomplexes **22** erfolgt durch Zugabe einer Lösung von  $[(Bu_3P)Pd(Cl)-(\mu-Cl)]_2$  in Dichlormethan zu dem deprotonierten Liganden **17**.

Durch die Deprotonierung des Enaminstickstoffes erfolgt die Koordination an das Metall nun über den deprotonierten Stickstoff des Enaminsystems und den Iminstickstoff des Imidazolinringes. Charakteristisch sind die C=N-IR-Absorption bei 1619 cm<sup>-1</sup> (gegen

1601 cm<sup>-1</sup> von **17**) und das Triplett im ESR-Spektrum von **22**.

Die Chelat-Komplexe **23 – 26** des Typs *cis*-(L)PdCl<sub>2</sub> entstehen durch Reaktion von **5**, **8**, **11** mit Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> bzw. (H<sub>3</sub>CCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>, wobei mit letzterem Komplex deutlich weniger Nebenprodukte auftreten.

#### Dreikernige Platin(II)-Komplexe

Die dreikernigen Komplexe **27** und **28** lassen sich durch Umsetzung der deprotonierten Liganden **14** und **17** mit dem zweikernigen Dikation  $[(Ph_3P)_2Pt(\mu-Cl)_2Pt(PPh_3)_2]^{2+}(BF_4^-)_2$  herstellen. Dabei ist die Ausbeute von **29**, vermutlich wegen der günstigen sterischen Konstellation deutlich höher.

Komplexe mit N,O-Chelat- und Chinolin-N-Koordination konnten auch mit Chinin erhalten werden [10]. Das Triplett in den ESR-Spektren von 27 und 28 läßt keine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den Spins erkennen.

#### Metallorganische Verbindungen

Eine günstige Synthese von Phenylpalladium(II)-Komplexen ist die oxidative Addition von Arylhalogeniden an Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> in Gegenwart von zweizähnigen Liganden [11–14]. Diese Reaktion gelingt auch mit den Nitroxid-Liganden. Durch Umsetzung von Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> mit **5**, **8**, **14** sowie **17** und Iodbenzol erhält man die Komplexe **29–32**. In den IR-Spektren erscheint die kaum verschobene C=N-Absorption und in den ESR-Spektren jeweils das typische Triplett eines Nitroxid-Radikals (vgl. Exp. Teil).

Schließlich gelang mit den Nitroxid-Liganden auch die Herstellung von Halbsandwich-Komplexen durch Umsetzung der deprotonierten Liganden **14** und **17** mit den chloroverbrückten Ru-Verbindungen  $[(\mu\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  und  $[(C_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ , die sich als Ausgangsverbindungen für viele Chelat-Komplexe bewährt haben [15]. Dabei konnten die Komplexe **33–36** isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die durch Addition von Nitrilen an der deprotonierten 4-Methylgruppe von 1-Hydroxy-2.2.4.5.5-pentamethyl-3-imidazolin-erhaltenen 4-Amino-1-azadiene zu Nitroxiden oxidieren werden können, die als Chelat-Liganden in verschiedenartigen Komplexen geeignet sind.

## **Experimenteller Teil**

Die Ausgangskomplexe  $[(R_3P)(Cl)Pd(\mu\text{-}Cl)]_2$  (R = Et, n-Bu) [16],  $[(Ph_3P)_2Pt(\mu\text{-}Cl)]_2$  [17],  $[(Ph_3P)_2Pd-\mu\text{-}Cl]_2(BF_4)_2$  [19],  $Pd_2(dba)_3$  [18],  $[(p\text{-}cymol)RuCl_2]_2$  und  $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$  [19] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

2-Methyl-3-keto-2-butylhydroxylaminhydrochlorid [22]

60 g (0.341 mol) 2-Methyl-3-oximino-2-butylhydroxyl-aminhydroacetat werden mit 130 ml konz. HCl versetzt und 3 h bei R. T. gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Wasserstrahlvakuum unter Erwärmung auf  $40-50~^{\circ}\text{C}$  entfernt. Es verbleibt ein gelblicher Rückstand, welcher in *ca*. 70 ml CH<sub>3</sub>CN aufgenommen und 15 min unter Rückfluß er-

Formel 4.

hitzt wird. Die entstandene tiefgelbe Lösung mit einem weißen Rückstand wird heiß filtriert und im Kühlschrank bei +4 °C 12 h gekühlt. Der Filterrückstand wird noch zweimal mit ca. 20 ml CH<sub>3</sub>CN heiß extrahiert. Diese Fraktionen werden ebenfalls im Kühlschrank aufbewahrt. Als Rückstand verbleibt ein Teil des entstandenen NH<sub>2</sub>OH·HCl. Der entstandene weiße feinkristalline Niederschlag wird über eine Nutsche abgetrennt. Die Mutterlauge wird etwas eingeengt und bei -20 °C nochmals 12 h gekühlt.

Fraktion 1 enthält das reinste Produkt, alle weiteren Fraktionen sind mehr oder weniger stark mit NH<sub>2</sub>OH·HCl und mit nicht vollständig hydrolysiertem C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H/HCl verunreinigt. Sowohl längere Hydrolysezeiten, als auch mehrmaliges Umkristallisieren führen nicht zu saubereren Produkten. Ausb. 32 g (62 %). – <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  = 1.45 (s, 6H, 2x CH<sub>3</sub>-C2), 2.89 (s, 3H, *CH*<sub>3</sub>-C3), 3.61 (br, 3H, -N*H*O*H*·HCl).

#### 1-Hydroxy-2.2.4.5.5-pentamethyl-imidazolin

25 g (0.116 mol) 2-Methyl-3-keto-2-butylhydroxylaminhydrochlorid werden in einer Mischung aus 150 ml Aceton und 150 ml konz. Ammoniaklösung gelöst und 2 h bei R. T. gerührt. Der Reaktionsverlauf läßt sich mittels DC (SiO<sub>2</sub>-Platten, CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:1) verfolgen. Die Lösungsmittel werden anschließend am Rotationsverdampfer bei 50 °C entfernt. Der zurückbleibende, weiß-gelbe Rückstand wird im Eisbad abgekühlt und mit sehr kleinen Mengen eisgekühlten Wassers mehrmals gewaschen.

Anschließend wird das Produkt nochmals mit Diethylether gewaschen und 5 h im HV unter leichtem Erwärmen getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

An der Luft wird das Produkt innerhalb weniger Tage zum orangefarbenen Radikal oxidiert.

1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2.2.4.5.5-pentamethylimidazolin

10.8 g (0.069 mol) 1-Hydroxy-2.2.4.5.5-pentamethylimidazolin und 11.74 g (0.1725 mol) Imidazol werden in 120 ml entgastem DMF<sub>abs</sub> gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 11.41 g (0.0759 mol) tert-Butyldimethylsilylchlorid und rührt 20 h bei R. T. Die Lösung färbt sich dabei leicht gelblich, da doch eine geringe Menge zum Radikal oxidiert wird. Nach Ablauf der Reaktion wird das DMF bei 50 °C im HV vorsichtig auf ca. die Hälfte eingeengt und die restliche Lösung mit 70 ml n-Hexan und 30 ml einer 5-proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gerührt, wobei 2 Phasen entstehen, welche mittels Scheidetrichter getrennt werden. Die wäßrige Phase wird 5-6 mal mit n-Hexan ausgeschüttelt, wobei der Restgehalt an Produkt in der wäßrigen Phase mittels DC (SiO2-Platten, CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:1) ständig kontrolliert wird. Die n-Hexanphasen werden vereinigt und vor dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> nochmals mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die n-Hexan-Lösung wird nach Abfiltrieren und Auswaschen des Trockenmittels zuerst im HV vorsichtig eingeengt, dabei verbleibt ein blaßgelbes Öl, welches durch Destillation im vollen Ölpumpenvakuum über eine Vigreuxkolonne gereinigt wird. Man erhält ein farbloses Öl, welches sich in nahezu jedem Lösungsmittel hervorragend löst und sich, über Molekularsieb 4 Å getrocknet, unzersetzt aufbewahren läßt. – Sdp. der Hauptfraktion  $76-78\,^{\circ}\mathrm{C}$ .

3: Zu einer Lösung von 1.115 g (4.13 mmol) 1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2.2.4.5.5-pentamethylimidazolin in absolutem Diethylether werden bei -75 °C 2.6 ml einer 1.6 molaren n-Butyllithiumlösung in n-Hexan zugegeben. Man rührt noch 1 h bei −75 °C, läßt kurz auftauen (10 min aus Kühlbad herausnehmen und bei R.T. rühren, beim Abkühlen fällt nun ein Teil des lithiierten 1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2.2.4.5.5-penta-methylimidazolin als weißer Niederschlag aus) und überführt die Suspension dann mittels einer Teflonkanüle in einen ausgeheizten und auf −75 °C gekühlten Tropftrichter. Unter Rühren tropft man nun diese Suspension während ca. 20 min zu einer etherischen Lösung von 0.447 g (4.13 mmol) 4-Cyanopyridin. Schon nach wenigen Tropfen erkennt man eine Gelbfärbung der Lösung, die sich im Verlauf der Zugabe weiter vertieft. Im weiteren Verlauf der Reaktion fällt allmählich ein gelber Niederschlag aus und die Lösung färbt sich immer dunkler. Man läßt über Nacht rühren und destilliert dann das Lösungsmittel im HV ab und wäscht das entstandene gelbe Lithiumsalz dreimal mit n-Hexan, um Reste des Eduktes und silylierte Nebenprodukte zu entfernen. Nach dem Waschen und Trocknen im HV verbleiben 1.2 g (Ausb. 81 %) eines zitronengelben Pulvers, welches sehr hydrolyseempfindlich ist und sich bei Luftzutritt sofort weiß färbt. – IR (Hostaflon):  $v = 3297 \text{m}, 3128 \text{m}, 1629 \text{s}, 1604 \text{m}, 872 \text{s}, 835 \text{s}, 778 \text{s} \text{ cm}^{-1}$ . - <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 0.00$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Si), 0.73 (s, 9H, tBu-Si), 1.27 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C5), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C2), 4.70 (s, 1H, =C-H), 7.88 (d, 2H,  ${}^{3}J$  = 5.34 Hz: C3,Pyr-H), 8.74 (d, 2H,  $^{3}J = 5.33$  Hz: C2,Pyr-H). - C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>LiN<sub>4</sub>OSi (380.5): ber: C 63.13, H 8.74, N 14.72; gef. C 62.19, H 8.64, N 13.93.

Der zitronengelbe Niederschlag wird anschließend in Methanol aufgenommen und 1 h gerührt. Mit 2N-Salzsäure neutralisiert man die Lösung vorsichtig und stellt den pH-Wert der Lösung auf pH = 6-7 ein. Zu dieser neutralisierten Lösung gibt man dann langsam unter starkem Rühren wenige Tropfen Wasser zu, und sofort beginnt das weiße Produkt auszufallen. Man gibt dann solange tropfenweise Wasser zu, bis kein weiteres Produkt mehr ausfällt. Der Niederschlag wird anschließend über einen Glasfiltertiegel abgesaugt und mit viel Wasser und wenig kaltem n-Hexan nachgewaschen. Nach dem Trocknen im HV bei  $50\,^{\circ}$ C verbleiben  $1.15\,$ g (Ausb.  $75\,$ %) eines weißen mikrokristallinen Pulvers. Die Löslichkeit dieser Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln außer Wasser hervorragend, so

daß ein Umkristallisieren schwierig ist. – IR (KBr, Hostaflon). v = 3678w, 3292m, 3126m, 1629s, 1604m, 872s, 834s, 778s cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H NMR (270 mHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.15$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Si), 0.91 (s, 9H, tBu-Si), 1.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C5), 1.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>), 4.97 (s, 1H, =C-H), 7.05 (1H, – NHH', extrem breit), 8.97 (1H, -NHH', extrem breit), 7.41 (d, 2H,  $^3J = 6$  Hz: C3,Pyr-H), 8.62 (d, 2H,  $^3J = 5.73$  Hz: C2,Pyr-H). – <sup>13</sup>C NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -3.78$  (CH<sub>3</sub>-Si), 18.14 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Si), 26.18 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Si), 21.77, 24.38, 28.25, 31.06 (4 CH<sub>3</sub>-C2/5 stark verbreitert, sehr klein), 73.51 ((CH<sub>3</sub>)-C5), 87.6 (HC=CNH<sub>2</sub>), 91.8 ((CH<sub>3</sub>)-C2), 120.4 (C3, 3'Pyr), 146.0 (C4Pyr), 150.4 (C2,2'Pyr), 152.2 (NH<sub>2</sub>C=CH), 173.1 (C=N). – <sup>29</sup>Si NMR (53.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 23.74$ . – C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>OSi·1/2 H<sub>2</sub>O (383.6): ber. C 62.62, H 9.20, N 14.61; gef. C 62.78, H 8.81, N 14.64.

4: 0.4 g (1.54 mmol) 5 werden in 45 ml entgastem Ethanol gelöst. Zu dieser gelben Lösung gibt man 10 ml einer wäßrigen Hydrazinlösung und rührt 24 h bei R. T., wobei sich im Laufe der Reaktion die Lösung allmählich entfärbt. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Komponenten verbleibt ein weißer Rückstand, welcher 5 h im HV bei 50 °C getrocknet wird. – IR: v = 3273b (-OH), 3124m (-NH), 1627s, (C=N), 1603s (C=N). – <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.18 (s, 6H,  $CH_3$ - $C^5$ ), 1.28 (s, 6H,  $CH_3$ - $C^2$ ), 5.11 (s, 1H, =C-H), 7.61 (d, 2 H,  ${}^{3}J = 6$  Hz: C3,Pyr-H), 8.62 (d, 2H,  ${}^{3}J = 5.73$  Hz: C2,Pyr-H), -N-OH 3.34, beide NH Signale nicht sichtbar. - <sup>13</sup>C NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 27.23$ , 24.33 (4  $CH_3-C^{2/5}$ , 70.0 ((CH<sub>3</sub>)- $C^5$ ), 85.4 (HC=CNH<sub>2</sub>), 88.1 ((CH<sub>3</sub>)- $C^2$ ), 120.6 ( $C^{3,3'Pyr}$ ), 144.6 ( $C^{4Pyr}$ ), 150.2 ( $C^{2,2'Pyr}$ ), 152.2  $(NH_2C^1=C^2)$ , 173.9 (C=N). –  $C_{14}H_{20}N_4O\cdot H_2O$  (278.3): ber. C 60.41, H 7.97, N 20.13; gef. C 60.03, H 8.15, N 20.91.

5: a) Entsilylierung: 1.216 g (3.25 mmol) 3 werden in absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit 2.05 g (6.5 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat versetzt, wobei sich die Lösung umgehend orange verfärbt. Man läßt über Nacht rühren und überprüft den Fortschritt der Entsilylierung mittels DC (Kieselgel CHCL3/MeOH 10:1) und destilliert nach Abschluß der Reaktion das Lösungsmittel im HV ab. Der ölige, zähe, tiefrote Rückstand wird mit Dichlormethan/Wasser aufgenommen und anschließend mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird nach Abfiltrieren des Trockenmittels am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt bleibt hierbei in Form eines ockerfarbenen Pulvers zurück und besteht aus einem Gemisch des Radikals und der Hydroxyverbindung. -Rohausbeute: 749 mg (89 %).

b) Oxidation: 749 mg (2.88 mmol) des unter a) beschriebenen Produkts werden in Tetrahydrofuran gelöst und mit 3.44 (14.4 mmol) PbO<sub>2</sub> versetzt und 3 h bei R. T. gerührt. Die dunkelrote Lösung wird danach filtriert und das Tetrahydrofuran im HV abdestilliert. Der ölige Rückstand wird wieder in Dichlormethan aufgenommen und über Cellite filtriert, um

die letzten Reste des PbO<sub>2</sub> zu entfernen. Nach Abdestillieren von Dichlormethans verbleibt ein öliger, zäher Rückstand, der solange in *n*-Pentan gerührt wird, bis er sich zu einem feinen ockerfarbenen Pulver verfestigt. Durch mehrmaliges Waschen des Niederschlags mit Pentan oder *n*-Hexan lassen sich die letzten Reste silylhaltiger Nebenprodukte entfernen.

Dieser Ansatz wurde mehrmals durchgeführt und meist war es notwendig, das Produkt nochmals durch eine Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: CHCl $_3$ /MeOH 10:1) zu reinigen, so daß die Ausbeuten selten optimal waren. – Ausb. 680 mg (91 %). – IR: 3339m, 3267m, 1631s, 1602s cm $^{-1}$ . – ESR (in CH $_3$ CN): Triplett. – g-Wert: 2.007493. Hyperfeinkopplung a $_N$  [G]: 14.5. – C $_1$ 4H $_1$ 9N $_4$ O (259.1): ber. C 64.84, H 7.38, N 21.60; gef. C 64.64, H 6.70, N 21.42.

6: Zu einer Lösung von 1.115 g (4.13 mmol) 1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2.2.4.5.5-pentamethylimidazolin in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gibt man bei −75 °C 2.8 ml (4.54 mmol) einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in n-Hexan zu. Diese Lösung wird zuerst 45 min gerührt und dann kurz (10-15 min) aus dem Kühlbad genommen und bei R.T. gerührt. Nach dem erneuten Abkühlen auf −75 °C überführt man diese Lösung in einen auf -75 °C abgekühlten Tropftrichter. Nun tropft man diese Lösung langsam (ca. 30 min) zu einer etherischen Lösung von 0.447 g (413 mmol) 3-Cyanopyridin. Schon beim ersten Tropfen beginnt sich die Lösung gelbrot zu verfärben und wird dann im Laufe der Reaktion immer dunkler. Man läßt über Nacht rühren und langsam auf R. T. auftauen, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Das Tetrahydrofuran wird abdestilliert und der rotbraune Rückstand wird dreimal mit absolutem n-Hexan gewaschen. Ein erstes NMR-Spektrum zeigt noch starke Verunreinigungen, so daß das Produkt noch mehrmals mit n-Pentan bei −75 °C gewaschen wird. Der gelbe Niederschlag wird in Methanol aufgenommen und mit 2N Salzsäure neutralisiert, auf einen pH-Wert 6-7 eingestellt und dann fällt man durch Zutropfen von Wasser das hydrolysierte gelbweiße Produkt aus. Der Niederschlag wird danach mit gekühltem Pentan dreimal nachgewaschen, was jedoch nicht alle Nebenprodukte entfernt. Eine weitere Aufreinigung erfolgt nun durch Säulenchromatographie mittels einer Kieselgelsäule und einem Laufmittel aus einer CHCl3/MeOH 10:1 Mischung. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird das weißgelbe Produkt 5 h bei 50 °C im HV getrocknet. - Ausb. 1.2 g (78 %). – IR (Nujol): 3303m (NH), 3128m (NH), 1631s (C=N), 1551m (C=N) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.15$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Si), 0.91 (s, 9H, tBu-Si), 1.27 (s, 6H,  $CH_3$ -C5), 1.40 (s, 6H,  $CH_3$ -C2), 4.88 (s, 1H, =C-H), 7.32 (ddd, 1H, C5,Pyr,  ${}^{3}J_{4.5}$  7.8 Hz,  ${}^{3}J_{5.6}$  4.8 Hz,  ${}^{5}J_{2.5}$  0.7 Hz), 7.82 (ddd, 1H, C4,Pyr,  ${}^{3}J_{4,5}$  7.8 Hz,  ${}^{4}J_{2,4}$  2.2 Hz,  ${}^{4}J_{4,6}$ 1.7 Hz), 8.62 (dd, 1H, C6,Pyr,  ${}^{3}J_{5,6}$  4.8 Hz,  ${}^{4}J_{4,6}$  1.7 Hz), 8.8 (dd, 1H, C2,Pyr,  ${}^4J_{2,4}$  2.2 Hz,  ${}^5J_{2,5}$  0.7 Hz). –  ${}^{13}$ C NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -3.77$  (CH<sub>3</sub>-Si), 18.16 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-

Si), 26.19 ((*C*H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Si), 21.84, 24.54, 28.24, 31.16 (4 *C*H<sub>3</sub>-C2/5 stark verbreitert, geringe Intensität), 73.51 ((*C*H<sub>3</sub>)-*C*5), 78.34 (H*C*=CNH<sub>2</sub>), 91.77 ((*C*H<sub>3</sub>)-*C*2), 123.5 (*C*5,Pyr), 133.6 (C4,Pyr), 134.5 (C3,Pyr), 1437.5 (C6,Pyr), 150.4 (C2,Pyr), 152.2 (NH<sub>2</sub>C=CH), 173.2 (*C*=N). – C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>OSi (374.6): ber. C 64.13, H 9.15, N 14.96; gef. C 63.92, H 9.09, N 14.68.

7: 0.10 g (0.385 mmol) 8 werden in 10 ml entgastem Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 3 ml einer wäßrigen Hydrazinlösung wird der Ansatz 1 d bei R. T. gerührt. Im Laufe der Reaktion verändert sich die Farbe der Lösung von organgefarben nach hellgelb. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibt ein weißgelber Rückstand, welcher durch Fällen aus Methanol mit Diethylether gereinigt wird. Das Produkt wird 5 h bei 50 °C im HV getrocknet. – Ausb. 85 mg (85 %) eines hellgelben Pulvers. - IR (Nujol), KBr): 3400br (OH), 3090w (NH), 1629s (C=N), 1550s (C=N) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.17$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C5), 1.24 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C5), 1.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C2), 4.85 (s, 1H, =C-H), 3.9 (s, 1H, N-O*H*, breit), 7.31 (ddd, 1H, C5,Pyr,  ${}^{3}J_{4,5}$  7.8 Hz,  ${}^{3}J_{5,6}$ 4.8 Hz  ${}^{5}J_{2,507}$  Hz), 7.80 (ddd, 1H, C4,Pyr,  ${}^{3}J_{4,5}$  7.8 Hz,  ${}^{4}J_{2,4}$ 2.2 Hz,  ${}^{4}J_{4.6}$  1.7 Hz), 8.59 (dd, 1H, C6,Pyr,  ${}^{3}J_{5.6}$  4.8 Hz,  ${}^{4}J_{4.6}$ 1.7 Hz), 8.78 (dd, 1H, C2,Pyr,  ${}^{4}J_{2,4}$  2.2 Hz,  ${}^{5}J_{2,5}$  0.7 Hz). – <sup>13</sup>C NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.20, 27.61$  (4 CH<sub>3</sub>-C2/5), 73.45 ((CH<sub>3</sub>)-C5), 78.31 (CH=CNH<sub>2</sub>), 91.76 ((CH<sub>3</sub>)-C2), 123.5 (C5,Pyr), 133.5 (C4,Pyr), 134.5 (C3,Pyr), 147.5 (C6,Pyr), 150.1 (C2,Pyr), 152.1 (NH<sub>2</sub>C=CH), 173.2 (C=N).  $-C_{14}H_{20}N_4O_2\cdot H_2O$  (296.4): ber. C 56.74, H 8.16, N 18.9, gef. C 56.13, H 8.25, N 19.50.

8: 550 mg (1.47 mmol) 6 werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 927 mg (2.94 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt und 18 h bei R.T. gerührt. Nach Ablauf der Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der rote, ölige Rückstand in ein Dichlormethan/Wasser-Gemisch aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser ausgeschüttelt und anschließend über MgSO4 getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Abrotieren des Lösungsmittels bleiben 325 mg (85 %) eines öligen roten Produktes, welches noch mehrmals mit n-Hexan gewaschen wird. Der nun feste, rotorange Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 1.5 g (6.25 mmol) PbO<sub>2</sub> 3 h bei R.T. gerührt. Das PbO<sub>2</sub> wird danach von der orangefarbenen Lösung abzentrifugiert und zweimal mit wenig Dichlormethan nachgewaschen. Die Dichlormethan-Lösung wird etwas eingeengt und zur Entfernung des restlichen PbO2 über Cellite filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 299 mg (1.15 mmol, 78 %) des orangefarbenen Radikals. IR (Nujol, KBr): 3290w (NH), 3152w (NH), 1630s (C=N), 1561m (C=N) cm<sup>-1</sup>. ESR (in CH<sub>3</sub>CN): Triplett. – g-Wert: 2.00578. – Hyperfeinkopplung a<sub>N</sub> [G]: 14.7. - C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>O (259.3): ber. C 64.84, H 7.38, N 21.60; gef. C 64.31, H 7.69, N 21.40.

**9**: 1.561 g (5.782 mmol) 1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2.2.4.5.5-pentamethylimidazolin werden in 20 ml absolutem

Diethylether gelöst und auf −75 °C abgekühlt. Zu dieser klaren Lösung gibt man 3.64 ml n-BuLi in n-Hexan und rührt 45 min im Kühlbad. Danach läßt man die Lösung 10 min bei R. T. Rühren und kühlt wieder ab, wobei beim Abkühlen ein weißer Niederschlag ausfällt. Diese Suspension läßt man nun soweit auftauen, daß sich der Niederschlag gerade eben wieder auflöst und überführt dann diese Lösung mit einer Teflonkanüle in einen vorgekühlten Tropftrichter. Im Verlauf von ca. 30 min tropft man diese Lösung nun zu einer Lösung von 0.626 g (5.782 mmol) 2-Cyanopyridin in 15 ml Diethylether. Die Reaktionslösung färbt sich allmählich rot und es fallen geringe Mengen eines gelbroten Niederschlags aus. Die Reaktion wird über Nacht gerührt und dabei langsam auf R.T. aufgetaut, man erhält eine dunkelrote Lösung mit wenig Niederschlag. Die Diethylether-Lösung wird im HV eingeengt, wobei während des Einengens deutlich mehr Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mehrmals mit absolutem n-Pentan gewaschen, die überstehende Lösung wird verworfen, da sie noch große Anteile von Edukt und Nebenprodukten enthält. Der gelbbraune Rückstand wird in einem Glasfiltertiegel mit viel Wasser hydrolysiert und anschließend nochmals mit kaltem n-Hexan gewaschen. Zurück bleibt ein hellgelber, öliger Rückstand, welcher säulenchromatographisch (Kieselgel, MeOH/CHCl<sub>3</sub>, 10:1) gereinigt wird. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und nach Trocknen im HV erhält man 0.974 g (45 %) des hellgelben Produktes. - IR (Nujol, KBr): 3443s (NH), 3253w (NH), 1615s (C=N), 1536 (C=N) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Si), 0.92 (s, 9H, tBu-Si), 1.28 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C5), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-C2), 5.29 (s, 1H, =C-H), 7.24 (ddd, 1H, C5,Pyr,  ${}^{3}J_{4,5}$  7.11 Hz,  ${}^{3}J_{5,6}$  4.75 Hz,  ${}^{4}J_{3,5}$  1.41 Hz), 7.68 (ddd, 1H, C4,Pyr,  ${}^{3}J_{3,4}$  8.10 Hz,  ${}^{3}J_{4,5}$  7.11 Hz,  ${}^{4}J_{4,6}$  1.68 Hz), 7.75 (ddd, 1H, C3,Pyr,  ${}^{3}J_{3,4}$  8.10 Hz,  ${}^{4}J_{3,5}$  1.41 Hz,  ${}^{5}J_{3,6}$ 1.1 Hz), 8.59 (ddd, 1H, C6,Pyr,  ${}^{3}J_{5,6}$  4.75 Hz,  ${}^{4}J_{4,6}$  1.68 Hz,  $^{5}J_{3.6}$  1.1 Hz).  $^{-13}$ C NMR (67.81 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -3.81$ (CH<sub>3</sub>-Si), 18.13 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Si), 26.17 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Si), 21.91, 24.40, 28.38, 31.17 (4 CH<sub>3</sub>-C2/5 stark verbreitert, geringe Intensität), 73.31 ((CH<sub>3</sub>)-C5), 84.25 (HC=CNH<sub>2</sub>), 91.78 ((CH<sub>3</sub>)-C2), 119.7 (C5,Pyr), 123.6 (C4, Pyr), 136.4 (C3,Pyr), 148.8 (C6,Pyr), 151.0 (C2,Pyr), 152.9 (NH<sub>2</sub>C1=C2), 173.2 (C4=N). -  $C_{20}H_{34}N_4OSi$  (374.6): ber. C 64.13, H 9.15, N 14.96; gef. C 63.78, H 9.38, N 14.55.

**10**: 0.10 g (0.385 mmol) **11** werden in 15 ml entgastem Ethanol gelöst, mit 5 ml einer wäßrigen Hydrazinlösung versetzt und 1 d bei R. T. gerührt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibt ein weißgelber Rückstand, welchen man in wenig Ethanol aufnimmt und mit Diethylether wieder ausfällt. Das hellgelbe Produkt wird 5 h bei 50 °C im HV getrocknet. – Ausb. 85 mg (85 %) eines hellgelben Pulvers. – IR (Nujol, KBr, cm<sup>-1</sup>): v = 3350br (OH), 3180w (NH), 1612 (C=N), 1532 (C=N). – <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.34$  (s, 6H, C $H_3$ -C<sub>5</sub>), 1.45 (s, 6H, C $H_3$ -C<sub>2</sub>), 5.31 (s, 1H, =C-

*H*), 7.21 (ddd, 1H, C5,Pyr,  ${}^{3}J_{4,5}$  7.12 Hz,  ${}^{3}J_{5,6}$  4.75 Hz,  ${}^{4}J_{3,5}$  1.40 Hz), 7.68 (ddd, 1H, C4,Pyr,  ${}^{3}J_{3,4}$  8.10 Hz,  ${}^{3}J_{4,5}$  7.12 Hz,  ${}^{4}J_{4,6}$  1.68 Hz), 7.73 (ddd, 1H, C3,Pyr,  ${}^{3}J_{3,4}$  8.10 Hz,  ${}^{4}J_{3,5}$  1.40 Hz,  ${}^{5}J_{3,6}$  1.1 Hz), 8.62 (ddd, 1H, C6,Pyr,  ${}^{3}J_{5,6}$  4.75 Hz,  ${}^{4}J_{4,6}$  1.68 Hz,  ${}^{5}J_{3,6}$  1.1 Hz). –  ${}^{13}$ C NMR (67.81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.1, 27.9 (4 *C*H<sub>3</sub>-C2/5), 73.36 ((CH<sub>3</sub>)-C5), 84.34 (*C*2=C1), 91.81 ((CH<sub>3</sub>)-*C*2), 119.6 (C5,Pyr), 123.6 (C4, Pyr), 136.4 (C3,Pyr), 148.8 (C6,Pyr), 151.1 (C2,Pyr), 153.0 (NH<sub>2</sub>*C*1=C2), 173.3 (*C*4=N). –  $C_{14}H_{20}N_{4}O$  (260.3): ber. C 64.59, H 7.74, N 21.52; gef. C 63.71, H 7.85, N 20.98.

11: 974 mg (2.6 mmol) 9 löst man in 50 ml Tetrahydrofuran und versetzt diese gelborange Lösung mit 1.85 g (5.2 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid, dabei verfärbt sich die Lösung sofort dunkelrot. Man läßt 18 h bei R. T. rühren und destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Den dunkelroten öligen Rückstand nimmt man mit Dichlormethan auf und schüttelt dreimal mit Wasser aus. Die Wasserphase wird zum Schluß nochmals mit Dichlormethan ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein rotes Öl zurück, welches sich durch Rühren mit n-Hexan allmählich verfestigt. Der Rückstand wird in Diethylether suspendiert und solange mit Dichlormethan versetzt, bis sich alles gerade gelöst hat. Zu dieser Lösung gibt man 2.65 g PbO<sub>2</sub> und rührt solange, bis sich im DC nur noch das Radikal beobachten läßt. Die rotorange Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingeengt und zentrifugiert, um den Großteil der PbO<sub>x</sub>-Partikel zu entfernen. Danach wird die Lösung noch weiter eingeengt und über Cellite filtriert, um die restlichen PbOx-Partikel vollständig zu entfernen. Es verbleiben nach Abdestillieren des Lösungsmittels 786 mg (2.1 mmol) des orangeroten Radikals. - IR (Nujol, KBr): 3391m (NH), 3275m (NH), 1613s (C=N), 1534s (C=N). - ESR (in CH<sub>3</sub>CN): Triplett. - g-Wert: 2.006343. -Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 14.6. –  $C_{14}H_{19}N_4O$  (259.3): ber. C 64.84, H 7.38, N 21.60; gef. C 64.61, H 6.82, N 21.38.

12: Es werden 0.426 g (1.60 mmol) 1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2.2.4.5.5-penta-methylimidazolin in 15 ml absolutem Diethylether mit einem 10-proz. Überschuß (1.1 ml) einer 1.6 molaren Lösung von n-BuLi in n-Hexan unter kräftigem Rühren und Kühlung mit einem Isopropanol/Trockeneisbad bei −78 °C lithiiert. Dazu rührt man 45 min bei −75 °C, läßt die Lösung dann weitere 10 min bei R. T. rühren und kühlt wieder ab, wobei je nach Konzentration der Lösung, das lithiierte Imidazolin ausfällt. Die klare gelbe Lösung, bzw. Suspension wird dann per Argondruck über eine dünne Teflonkanüle in einen vorgekühlten Tropftrichter überführt und von dort zu einer Lösung von 0.24 g (1.60 mmol) Chinolin-3-carbonsäurenitril in 10 ml absolutem Diethylether getropft. Beim Zutropfen des Nukleophils verfärbt sich das Reaktionsgemisch schlagartig blutrot. Läßt man die zunächst klare tiefrote Lösung langsam über Nacht auftauen, so bildet sich ein feiner hellroter Nieder-

schlag. Der größte Teil des Lösungsmittels wird im HV abdestilliert; dabei fällt noch mehr von dem roten Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung abpipettiert und verworfen. Anschließend wird der Niederschlag noch achtmal mit wenig Diethylether gewaschen, wobei immer wieder die Waschlösungen in DC (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 10:1) untersucht werden. Nach ca. 7 Waschungen ist nur mehr eine, fast mit der Front laufende Komponente zu erkennen. Der Niederschlag hellt sich zudem bei jedem Waschen ein wenig auf, bis er schließlich orangefarben bleibt. Abschließend wäscht man nach demselben Verfahren noch fünfmal mit Pentan (die Waschlösungen sind anfangs tiefrot, nach dem dritten Mal aber bereits fast farblos). Man erhält nach dem Trocknen im HV 0.42 g (59 %) eines gelborangefarbenen, feinen Pulvers, das im DC nur eine Komponente zeigt und NMR-spektroskopisch untersucht wird. – <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.17$  (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.92 (s, 9H, Si-tBu), 1.29 (s, 6H, C5-CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, C2-CH<sub>3</sub>), 5.04 (s, 1H, C1=C2-H), 7.58 (t, 1H, C7-H-Chinolinyl), 7.73 (t, 1H, C6-H-Chinolinyl), 7.86 (d, 1H, C5-H-Chinolinyl), 8.11 (d, 1H, C8-H-Chinolinyl), 8.26 (d, 1H, C4-*H*-Chinolinyl), 9.1 (d, 1H, C2-*H*).

#### Hydrolyse

Der Rückstand wird in wenig Methanol aufgenommen und mit 2 Tropfen 2N HCl versetzt. Man erhält eine alkalisch reagierende, klare, gelbe Lösung, aus der durch weitere tropfenweise Neutralisation mit 2N HCl sofort ein gelblich-weißes Pulver ausfällt. Kommt man durch einen Überschuß an Säure in den Bereich unter pH 5, so löst sich der Niederschlag sofort wieder auf (Protonierung der aromatischen N-Atome). Durch tropfenweise Zugabe von 2N NaOH fällt der Niederschlag erneut auf. Am Neutralpunkt gibt man noch eine kleine Menge Wasser zu, um die Polarität des Lösungsmittels zu erhöhen und somit eine quantitative Fällung zu erzielen. Man saugt den Niederschlag mit einem Glasfiltertiegel ab und wäscht mit viel kaltem Wasser und wenig kaltem n-Hexan. Nach 5 h Trocknen im HV erhält man 0.379 g (55 %) des hellgelben Produkts. - IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3328m (NH), 3159w (NH), 1629ss (C=N), 1558ss (C=N). – <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, d<sup>6</sup>-Aceton):  $\delta = 9.18$ (d, 1H, C2-H-Chinolinyl, <sup>4</sup>J<sub>2.4</sub> 2.3 Hz), 8.55 (d, 1H, C4-H-Chinolinyl, <sup>4</sup>*J*<sub>2,4</sub> 2.3 Hz), 8.07 (ddd, 1H, C9-H-Chinolinyl,  $^3J_{8.9}$  8.53 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.86 (ddd, 1H, C6-H-Chinolinyl, <sup>3</sup>J<sub>6.7</sub> 8.11 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.79 (ddd, 1H, C8-H-Chinolinyl,  $^3J_{8,9}$  8.43 Hz,  $^3J_{7,8}$  6.86 Hz,  $^4J_{6,8}$  1.3 Hz), 7.64 (ddd, 1H, C7-*H*-Chinolinyl,  $^3J_{6,7}$  8.1 Hz,  $^3J_{7,8}$  6.86 Hz,  $^4J_{7,9}$  1.2 Hz), 5.24 (s, 1H, C1=C2-H), 1.43 (s, 6H, C2-CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 6H, C5-CH<sub>3</sub>), 0.97 (s, 9H, Si-tBu), 0.23 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C NMR (67.81 MHz, d<sup>6</sup>-Aceton):  $\delta = 174.9$  (C4=N-Imidazolin), 150.5 (NH<sub>2</sub>C1=C2), 150.3 (C2-Chinolinyl),

134.5 (*C*4-Chinolinyl), 132.9, 132.1, 131.8, 131.7, 131.0, 130.8, 129.3, 128.9 (aromatische C-Atome des Chinolinrestes), 93.30 (*C*2-Imidazolin), 87.91 (C1=*C*2), 75.24 (*C*5-Imidazolin), 27.45 (*Me*<sub>3</sub>C-Si), 19.61 (Me<sub>3</sub>*C*-Si), -2.61 (*Me*-Si). –  $^{29}$ Si NMR (54 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.454 (s, 1Si, Si-Schutzgruppe). – C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>OSi (424.7): ber. C 67.88, H 8.54, N 13.19; gef. C 67.02, H 8.57, N 13.18.

13: 35 mg (0.113 mmol) 14 werden in 15 ml Ethanol gelöst und mit 5 ml einer wäßrigen Hydrazinlösung versetzt und 16 h bei R.T. gerührt. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich im Verlauf der Reaktion nahezu vollständig. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Komponenten wird der weißgelbe Rückstand wieder in Ethanol aufgenommen und mit Diethylether wieder ausgefällt. Man erhält 29 mg (0.093 mmol, 83 %) des weißgelben Produkts. – IR (Nujol, KBr, cm<sup>-1</sup>): v = 3436br (OH), 1622s (C=N), 1591m (C=N). – <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, d<sup>6</sup> DMSO):  $\delta = 9.16$  (d, 1H, C2-*H*-Chinolinyl,  ${}^{4}J_{2,4}$  2.3 Hz), 8.51 (d, 1H, C4-H-Chinolinyl, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> 2.3 Hz), 8.05 (ddd, 1H, C9-H-Chinolinyl, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> 8.54 Hz, breites Signal, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.83 (ddd, 1H, C6-H-Chinolinyl,  $^{3}J_{6.7}$  8.10 Hz, breites Signal, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.77 (ddd, 1H, C8-*H*-Chinolinyl, <sup>3</sup>*J*<sub>8.9</sub> 8.44 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>7.8</sub> 6.85 Hz, <sup>4</sup>J<sub>6,8</sub> 1.3 Hz), 7.64 (ddd, 1H, C7-*H*-Chinolinyl,  ${}^{3}J_{6,7}$  8.1 Hz,  ${}^{3}J_{7,8}$  6.85 Hz,  ${}^{4}J_{7,9}$  1.2 Hz), 5.23 (s, 1H, C1=C2-H), 3.62 (1H, N-OH), 1.49 (s, 6H, C2-CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, C5-C $H_3$ ). – <sup>13</sup>C NMR (67.81 MHz, d<sup>6</sup>-Aceton):  $\delta = 175.0$  (C4=N-Imidazolin), 150.5 (NH<sub>2</sub>C1=C2), 150.4 (C2-Chinolinyl), 134.6 (C4-Chinolinyl), 132.9, 132.1, 131.7, 131.6, 130.9, 130.7, 129.3, 128.95 (aromatische C-Atome des Chinolinrestes), 93.30 (C2-Imidazolin), 87.91 (C1=C2), 75.24 (C5-Imidazolin), 32.54, 29.71, 25.91, 23.21 (2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C2/C5 Imidazolin). -  $C_{18}H_{22}N_4O$  (310.4): ber. C 69.65, H 7.14, N 18.05; gef. C 68.81, H 7.29, N 17.74.

14: 0.08 g (0.188 mmol) 12 werden mit einem zweifachen Überschuß von  $tBu_4NF \cdot 3 H_2O (0.12 g, 0.380 mmol)$  in 20 ml THF umgesetzt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, welche 14 h bei R.T. gerührt wird. Da die Abspaltung der Schutzgruppe nach dieser Zeit noch nicht vollständig ist, versetzt man die Lösung mit einer weiteren Spatelspitze tBu<sub>4</sub>NF·3 H<sub>2</sub>O und rührt nochmals 16 h bei R. T. Man destilliert jetzt das Lösungsmittel ab und nimmt den gelblichen, öligen Rückstand in Dichlormethan auf. Man schüttelt die organische Phase viermal mit Wasser aus und extrahiert die schwach gelbe, wäßrige Phase anschließend noch dreimal mit Dichlormethan, trocknet über MgSO4 und filtriert das Trockenmittel ab. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein orangefarbener, öliger Rückstand, der beim Rühren mit n-Pentan einen schmutziggelben Niederschlag bildet. Dieser Rückstand wird wieder in THF aufgenommen und zur vollständigen Oxidation mit einem zweifachen Überschuß (90 mg/0.37 mmol) von PbO<sub>2</sub> versetzt. Nach 3 h Rühren bei R. T. wird das PbO<sub>x</sub> abzentrifugiert

und die gelbe überstehende Lösung abpipettiert, stark eingeengt und über Cellite filtriert. Das Produkt ist noch stark verunreinigt, so daß es säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/MeOH, Gradient 1:0-10:1) gereinigt werden muß. Es verbleiben nach Trocknen im HV 24.5 mg (40 %) eines gelben Pulvers. – IR (Nujol, KBr, cm $^{-1}$ ):  $\nu=3393$ m (NH), 3164m (NH), 1631s (C=N), 1536s (C=N). – ESR (in CH<sub>3</sub>CN): Triplett. G-Wert: 2.0074707. – Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 14.5. –  $C_{18}H_{21}N_4O$  (309.4): ber. C 69.88, H 6.84, N 18.11; gef. C 68.45, H 6.70, N 17.75.

15: 0.426 g (1.6 mmol) 1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2.2.4.5.5-pentamethylimidazolin werden mit 1.1 ml BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) in absolutem Diethylether bei -75 °C lithiiert. Man überführt dass lithiierte Edukt in einen vorgekühlten Tropftrichter und tropft diese Lösung im Verlauf von ca. 25 min zu einer Lösung von 0.24 g (0.0016 mol) Chinolin-3-carbonsäurenitril in 25 ml absolutem Diethylether bei ca. -55 °C. Man erhält nach wenigen Tropfen eine tiefrote Lösung, aus der aber auch nach 12 h kein Niederschlag ausfällt. Erst bei starkem Einengen der Lösung unter starker Kühlung fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der abzentrifugiert wird. Die überstehende tiefrote etherische Lösung zeigt im DC zwei Komponenten. Der Test mit verschiedenen Lösungsmitteln auf Löslichkeit, um das Rohprodukt von silylhaltigen Nebenprodukten zu trennen, zeigt, daß dieses Lithiumsalz sowohl in Heptan, n-Hexan, Pentan wie auch in Diethylether sehr gut löslich ist. Daher muß auf diese Art der Reinigung verzichtet werden, und das Rohprodukt wird direkt der Hydrolyse mit MeOH/HCl/H<sub>2</sub>O unterworfen. Die orangerote Lösung hellt sich dabei merklich auf, und bei Zugabe weniger Tropfen 2N HCl fällt ein feiner gelblicher Niederschlag aus. Dieser wird über einen Glasfiltertiegel abgenutscht und mit reichlich kaltem Wasser und sehr wenig kaltem Pentan gewaschen. Man erhält nach Trocknen im HV 0.26 g (0.621 mmol; 38 %) des Rohprodukts, welches im DC nach wie vor zwei Komponenten zeigt. Es wird über eine kurze Kieselgel-Säule mit Chloroform/MeOH-Laufmittel chromatographisch aufgearbeitet. Dabei sind zwei orangefarbene, deutlich erkennbare, getrennt voneinander laufende Banden auszumachen und ein Teil, welcher auf der Kieselgel-Säule in diesem Laufmittelgemisch nicht wandert. Die erste der beiden Fraktionen wird aufgefangen, der Rest verworfen. Im DC zeigt sich dann, daß auf der Säule eine Zersetzungsreaktion stattgefunden haben muß, da eine völlig neue Komponente auftritt. Deshalb wird die erste Fraktion erneut über eine Kieselgel-Säule säulenchromatographisch gereinigt, wobei jetzt lediglich reines Chloroform als Laufmittel eingesetzt wird. Bei der zweiten Säule bleibt wieder eine Fraktion sitzen, während die andere mit der Lösemittelfront läuft. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 190 mg (0.448 mmol, 28 %) des hellgelben Produkts. - IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3424m (NH), 3237w (NH), 1619ss (C=N), 1595s (C=N). – <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, d<sup>6</sup>-Aceton):  $\delta = 8.96$  (d,

1H, C4-*H*-Chinolinyl,  ${}^3J_{3,4}$  9.08 Hz), 8.17 (d, 1H, C3-*H*-Chinolinyl, <sup>3</sup>*J*<sub>3,4</sub> 8.96 Hz), 8.09 (ddd, 1H, C9-*H*-Chinolinyl, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> 8.51 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.98 (ddd, 1H, C6-H-Chinolinyl, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> 8.18 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.80 (ddd, 1H, C8-H-Chinolinyl,  $^{3}J_{8,9}$  8.51 Hz,  $^{3}J_{7,8}$  6.97 Hz,  $^{4}J_{6,8}$  1.56 Hz), 7.63 (ddd, 1H, C7-*H*-Chinolinyl,  ${}^3J_{6,7}$  8.16 Hz,  ${}^3J_{7,8}$  6.97 Hz,  ${}^4J_{7,9}$ 1.24 Hz), 5.79 (s, 1H, C1=C2-H), 1.44 (s, 6H, C2-CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, C5-CH<sub>3</sub>), 0.97 (s, 9H, Si-tBu), 0.23 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>).  $- {}^{13}\text{C NMR}$  (67.81 MHz, d<sup>6</sup>-Aceton):  $\delta = 175.0$  (C4=N-Imidazolin), 154.09 (NH<sub>2</sub>C1=C2), 149.0 (C2-Chinolinyl), 138.5, 131.8, 131.2, 130.0, 129.5, 128.9, 119.5 (aromatische C-Atome des Chinolinrestes), 93.31 (C2-Imidazolin), 87.11 (NH<sub>2</sub>C1=C2), 75.25 (C5-Imidazolin), 27.45 (Me<sub>3</sub>C-Si), 19.61 (Me<sub>3</sub>C-Si), -2.59 (Me-Si). - C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>OSi (424.7): ber. C 67.89, H 8.54, N 13.19; gef. C 67.20, H 8.89, N 12.91.

16: 31.5 mg (0.102 mmol) 17 werden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 5 ml einer wäßrigen Hydrazinlösung versetzt und 16 h bei R.T. gerührt. Die anfangs gelborange Lösung entfärbt sich im Verlauf der Reaktion nahezu vollständig. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Komponenten wird der weißgelbe Rückstand wieder in wenig Ethanol aufgenommen und mit Diethylether wieder ausgefällt. Man erhält 24 mg (0.077 mmol, 75 %) des weißgelben Produkts. - IR (Nujol, KBr): 3451br (OH), 1621ss (C=N), 1585ss (C=N). – <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, d<sup>6</sup>-Aceton):  $\delta = 8.98$  (d, 1H, C4-*H*-Chinolinyl, <sup>3</sup> $J_{3,4}$  9.11 Hz), 8.19 (d, 1H, C3-*H*-Chinolinyl, <sup>3</sup>*J*<sub>3,4</sub> 9.11 Hz), 8.10 (ddd, 1H, C9-*H*-Chinolinyl,  ${}^{3}J_{8.9}$  8.50 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.99 (ddd, 1H, C6-*H*-Chinolinyl, <sup>3</sup>*J*<sub>6.7</sub> 8.17 Hz, restliche Kopplungen nicht aufgelöst), 7.85 (ddd, 1H, C8-H-Chinolinyl,  ${}^3J_{8,9}$  8.53 Hz,  ${}^3J_{7,8}$  6.96 Hz,  ${}^4J_{6,8}$  1.56 Hz), 7.67 (ddd, 1H, C7-*H*-Chinolinyl,  ${}^3J_{6,7}$  8.16 Hz,  ${}^3J_{7,8}$  6.96 Hz,  $^{4}J_{7.9}$  1.24 Hz), 5.81 (s, 1H, C1=C2-H), 4.32 (1H, N-OH), 1.49 (s, 6H, C2-C $H_3$ ), 1.42 (s, 6H, C5-C $H_3$ ). – <sup>13</sup>C NMR (67.81 MHz, d<sup>6</sup>-Aceton):  $\delta = 175.1$  (C4=N-Imidazolin), 154.1 (NH<sub>2</sub>C1=C2), 149.0 (C2-Chinolinyl), 138.5, 131.8, 131.2, 130.0, 129.5, 129.3, 129.0, 119.5 (aromatische C-Atome des Chinolinrestes), 93.37 (C2-Imidazolin), 87.17 (NH<sub>2</sub>C1=C2), 75.25 (C5-Imidazolin), 32.61, 29.79, 26.12, 23.26 ( $CH_3$ )<sub>2</sub>-C2/C5 Imidazolin). –  $C_{18}H_{22}N_4O$  (310.4): ber. C 69.65, H 7.14, N 18.05; gef. C 69.41, H 7.21, N 17.82.

17: Zu einer Lösung von 0.28 g (0.658 mmol) 15 in 20 ml THF gibt man einen zweifachen Überschuß von 0.42 g (1.33 mmol) tBu4NF·3 H<sub>2</sub>O; dabei erhält man eine klare gelbe Lösung, welche 14 h bei R.T. gerührt wird. Da jedoch die Abspaltung der Schutzgruppe nach dieser Zeit noch nicht vollständig ist, versetzt man die Lösung mit einer weiteren Spatelspitze tBu4NF·3 H<sub>2</sub>O und rührt nochmals 16 h bei R.T. Nach Ende der Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der gelbliche, ölige Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Man schüttelt die organische Pha-

se viermal mit Wasser aus und extrahiert die schwach gelbe, wäßrige Phase anschließend noch dreimal mit Dichlormethan, trocknet über MgSO4 und filtriert das Trockenmittel ab. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein gelborangefarbenes Öl, welches sich durch Rühren in n-Hexan zu einem feinen Pulver verfestigen läßt. Das nur teiloxidierte Produkt wird wieder in THF aufgenommen und zur vollständigen Oxidation mit einem zweifachen Überschuß von PbO<sub>2</sub> (314 mg, 1.316 mmol) versetzt. Nach 5 h Rühren bei R.T. wird das PbOx abzentrifugiert und die gelbe, überstehende Lösung abpipettiert, stark eingeengt und über Cellite filtriert. Das Radikal wird nochmals säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 10:1) gereinigt, so daß nach Trocknen im HV 24.5 mg (40 %) eines gelben Pulvers verbleiben. - IR (Nujol, KBr): 3436s (NH), 3246w (NH), 1619ss (C=N), 1595ss (C=N). - ESR (in CH<sub>3</sub>CN): Triplett. - g-Wert: 2.0074494. - Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 14.4. –  $C_{18}H_{21}N_4O\cdot 1/2$   $H_2O$  (309.4): ber. C 69.88, H 6.84, N 17.60; gef. C 68.37, H 6.69, N 17.23.

18: 739 mg (2.73 mmol) 1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2.2.4.5.5-pentamethylimidazolin werden in 15 ml Et<sub>2</sub>O gelöst, auf  $-75~^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit 1.88 ml (3.00 mmol) 1.6 M n-BuLi Lösung versetzt. Nach 45 min Rühren unter Kühlung wird die Lösung für 15 min bei R.T. gerührt und anschließend wieder auf −75 °C abgekühlt, wobei ein Teil des Lithiumsalzes als weißer Niederschlag ausfällt. Zu dieser Suspension gibt man nun portionsweise 344 mg (1.37 mmol) Pyren-1,6-dicarbonsäurenitril; während der Zugabe färbt sich die Lösung sofort etwas dunkler und wird im Laufe der Reaktion violett. Nachdem die Reaktionslösung langsam über Nacht aufgetaut ist, hat die Farbe von Violett nach Ziegelrot gewechselt und zudem ist ein ziegelroter Niederschlag ausgefallen, welcher im Gemisch mit dem unlöslichen gelbgrünen Pyren-1,6-dicarbonsäurenitril vorliegt. Der Diethylether wird im HV auf ca. 1/4 des Volumens eingeengt und danach der Niederschlag abzentrifugiert. Die überstehende rote Lösung wird verworfen und der Niederschlag solange mit je 10 ml Diethylether gewaschen, bis die Waschlösung eine konstant gelbe Färbung aufweist. Danach wird der Niederschlag in MeOH suspendiert, wobei sich nur das Produkt löst und das unlösliche Edukt zurückbleibt. Der Rückstand wird mehrmals mit viel MeOH ausgewaschen und anschließend für eine erneute Umsetzung im HV getrocknet. Nach Abdestillieren des Methanols aus der Lösung bleibt ein grünes Pulver zurück, welches zuerst mit viel Wasser und anschließend mit wenig Diethylether nochmals gewaschen wird. Nach dem Trocknen im HV bei 50 °C verbleiben 324 mg (0.408 mmol, 30 %) des grünen Produkts. – IR (Nujol, KBr): v = 3484w (NH), 3455w (NH), 1616m (C=N). – <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.18$  (s, 12H, CH<sub>3</sub>-Si), 0.94 (s, 18H, tBu-Si), 1.29 (s, 12H, CH<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>), 1.47 (s, 12H, CH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>), 4.89 (s, 1H, =C-H), 8.07 (d, 2H, H-C3/8-Pyren,  ${}^{3}J_{2,3/7,8}$ 9.19 Hz), 8.09 (d, 2H, H-C4/9-Pyren,  ${}^{3}J_{4,5/9,10}$  7.98 Hz),

8.17 (d, 2H, H-C5/10,  ${}^3J_{4,5/9,10}$  7.98 Hz), 8.60 (d, 2H, H-C2/7,  ${}^3J_{2,3/7,8}$  9.19 Hz). –  ${}^{13}$ C NMR (67.81 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -3.52$  (CH<sub>3</sub>-Si), 18.41 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Si), 26.46 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Si), 22.13, 24.91, 28.57, 31.62 (4 CH<sub>3</sub>-C2/5 stark verbreitert, geringe Intensität), 73.75 ((CH<sub>3</sub>)-C5), 90.42 (C2=C1), 92.12 ((CH<sub>3</sub>)-C2), 125.1, 125.9, 125.2, 126.6, 128.0, 128.9, 131.5, 135.2 (8C-Pyren), 155.1 (NH<sub>2</sub>C1=C2), 173.7 (C4=N). – C<sub>46</sub>H<sub>68</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (793.2): ber. C 69.65, H 8.64, N 10.59; gef. C 68.37, H 8.49, N 10.36.

#### Oxidation von 18

1.07 g (1.34 mmol) 18 werden in 30 ml THF gelöst und mit 1.64 g (5.2 mmol) tBu<sub>4</sub>NF·3 H<sub>2</sub>O versetzt und 16 h bei R. T. gerührt. Der Verlauf der Abspaltung verläuft sehr langsam und unvollständig, so daß noch einmal weitere 1.64 g (5.2 mmol) tBu<sub>4</sub>NF·3 H<sub>2</sub>O der Reaktionsmischung hinzugefügt werden und 16 h gerührt wird. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert und der rotbraune, zähe, ölige Rückstand in CH2Cl2/H2O aufgenommen. Die organische Phase wird fünfmal mit Wasser ausgeschüttelt und die Wasserphase anschließend noch zweimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel im HV abdestilliert. Zurück bleibt ein zähes, braunes Öl, welches wieder in THF aufgenommen wird und nach Zugabe von 2.5 g (10.7 mmol)  $PbO_x$  5 h bei R. T. gerührt wird. Nach Ende der Oxidation wird das PbO<sub>x</sub> abzentrifugiert, die überstehende Lösung abpipettiert und im HV das Lösungsmittel abdestilliert. Der braune Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und über Cellite filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im HV erhält man 55 mg (0.098 mmol) eines braunen Pulvers. - ESR (in CHCl<sub>3</sub>): Triplett. - g-Wert: 2.007589. -Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 14.5.  $-C_{34}H_{38}N_6O_2$  (562.7): ber. C 72.57, H 6.81, N 14.93; gef. C 67.69, H 6.47, N 12.73.

19: Zu einer roten Lösung von 91.0 mg (0.15 mmol)  $[PEt_3PdCl(\mu-Cl)]_2$  in 3-5 ml Dichlormethan tropft man eine orangefarbene Lösung von 80 mg (0.31 mmol) 5 in 3 ml Dichlormethan. Die Lösung wird 1 d bei R.T. gerührt, wobei außer einer leichten Farbaufhellung keine Veränderung zu beobachten ist; der Fortgang der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nachdem nur noch eine Phase auf dem Chromatogramm zu sehen ist, wird das Lösungsmittel im Vakuum eingeengt und das zurückbleibende gelbe Pulver mehrmals mit sehr wenig kaltem Methanol gewaschen. Ein Teil des Produktes löst sich dabei jedoch in Methanol, wie an der gelbgefärbten Waschlösung zu erkennen ist. Der Rückstand wird anschließend getrocknet, in wenig Diethylether aufgenommen und filtriert. Nach dem Trocknen im HV verbleiben 45 mg (27 %) eines gelben feinen Pulvers. Durch Überschichten

einer Dichlormethanlösung mit n-Pentan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. – IR (KBr, cm $^{-1}$ ):  $\nu=3414$  (NH), 1612 (C=N, Imid), 1578 (C=N, Pyr.). – ESR (in CH $_3$ CN): Triplett. – g-Wert: 2.007839. – Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 14.5. –  $C_{20}H_{34}Cl_2N_4OPPd\cdot ^1/2$   $H_2O$  (563.8): ber. C 42.61, H 6.26, N 9.94; gef. C 42.36, H 6.09, N 9.72.

20: 63.2 mg (0.24 mmol) 8 werden in 3 ml Methanol gelöst und zu einer Lösung von 71.9 (0.12 mmol)  $[PEt_3PdCl(\mu-Cl)]_2$  in 2-3 ml Dichlormethan getropft. Die entstehende klare, gelborange Lösung wird 1 d bei R.T. gerührt und anschließend vorsichtig mit n-Pentan versetzt, wobei ein gelborangefarbener Niederschlag ausfällt. Dieser Niederschlag enthält noch einige Verunreinigungen, so daß er säulenchromatographisch gereinigt werden muß (Kieselgel, Petrolether/Essigester 3:2). Nach der Reinigung wird das Lösungsmittel abgedampft und das feine gelborange Pulver 5 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. - Ausb. 31 mg (23 %). – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): v = 3395 (NH), 1613 (C=N, Imid.), 1581 (C=N, Pyr.). - ESR (in CH<sub>3</sub>CN): Triplett. g-Wert: 2.0072607. - Hyperfeinkopplung a<sub>N</sub> [G]: 14.6. -C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>OPPd·1/2 H<sub>2</sub>O (563.8): ber. C 42.61, H 6.26, N 9.94; gef. C 42.45, H 6.23, N 9.86.

21: 68 mg (0.26 mmol) 11 werden in 3 ml Methanol gelöst und mit 3 ml einer Lösung von 77.9 mg (0.13 mmol)  $[PEt_3PdCl(\mu-Cl)]_2$  in Dichlormethan versetzt. Die klare orangefarbene Lösung wird zuerst bei R.T. 4 h gerührt und dann kurz unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Während des anschließenden Abkühlens im Eisbad wird langsam n-Pentan zugetropft, bis der Komplex auszufallen beginnt. Der Niederschlag wird von der Lösung abzentrifugiert, mehrmals mit wenig kaltem Methanol gewaschen und durch zweimaliges Umfällen aus Dichlormethan mittels Pentan weiter gereinigt. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleiben 38 mg (26 %) eines feinen gelben Pulvers. - IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): v = 3397 (NH), 1610 (C=N, Imid.), 1582 (C=N, Pyr.). – ESR (in CH<sub>3</sub>CN): Triplett. – g-Wert: 2.0075041. – Hyperfeinkopplung a<sub>N</sub> [G]: 14.5. – C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>OPPd·1/2 H<sub>2</sub>O (563.8): ber. C 42.61, H 6.26, N 9.94; gef. C 42.58, H 6.47, N 9.87.

22: 67 mg (0.22. mmol) 17 werden in 4 ml Dichlormethan gelöst und mit 127  $\mu$ l Natriummethanolatlösung deprotoniert. Zu dieser orangefarbenen Lösung gibt man eine rote Lösung von 83.2 mg [(Bu<sub>3</sub>P)PdCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 3 ml Dichlormethan, wobei sich die Lösung sofort nach weinrot verändert und leicht eintrübt. Die Lösung wird nach 3 h bei R. T. gerührt und anschließend zentrifugiert man das ausgefallene Natriumchlorid ab. Die überstehende rote Lösung wird eingedampft, wobei ein roter öliger Rückstand verbleibt, welcher wiederum in Dichlormethan aufgenommen wird. Der Versuch, den Komplex mit n-Pentan, Diethylether oder auch n-Hexan zu fällen, scheitert, da sich der Komplex selbst bei -75 °C in n-Pentan löst. Der Kom-

plex wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Dichlormethan/Methanol 10:1) gereinigt, nach dem Einrotieren anschließend in wenig n-Hexan aufgenommen und über Nacht gerührt, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet. Der Rückstand wird abzentrifugiert, einmal mit wenig kaltem n-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 41 mg (Ausb. 29 %) eines mikrokristallinen, gelben Pulvers. – IR (KBr, Nujol, cm $^{-1}$ ):  $\nu = 3355$  (NH), 1601 (C=N), 1584 (C=N). – ESR (in CH $_3$ CN): Triplett. – g-Wert: 2.000783. – Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 14.6. –  $C_{30}H_{47}$ ClN $_4$ OPPd· $_4$ O (670.6): ber. C 53.73, H 7.37, N 8.35; gef. C 53.26, H 7.15, N 7.94.

23: In 3 ml Methanol werden 56 mg (0.216 mmol) 5 langsam mit einer Lösung von 63 mg (0.216 mmol) Natriumtetrachloropalladat in 4 ml Methanol versetzt, wobei sich sofort ein dunkelgelber Niederschlag bildet. Die Reaktionslösung wird 3 h bei R. T. gerührt und anschließend auf die Hälfte des Volumens eingeengt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und je viermal zuerst mit einer geringen Menge kaltem Methanol und dann mit Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen verbleiben 66 mg (Ausb. 70 %) eines gelborangefarbenen Pulvers. – IR (Nujol auf CsI, cm $^{-1}$ ):  $\nu = 3400$  (N-H), 1632 (C=N, Imid), 1615 (C=N, Pyr). – ESR (in CH<sub>3</sub>CN): Triplett. g-Wert: 2.0007635. – Hyperfeinkopplung a<sub>N</sub> [G]: 14.5. – C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>OPd (436.6): ber. C 38.51, H 4.39, N 12.83; gef. C 38.33, H 5.05, N 12.26.

mg (0.24)Di(acetonitril)dichloropalladium(II) werden in 10 ml Acetonitril suspendiert. Nach Zugabe von 63 mg (0.24 mmol) 8 klärt sich die trübe gelbe Suspension sofort auf, und färbt sich deutlich dunkler. Nach ca. 15 min Rühren bei R.T. beginnt sich die Lösung wieder einzutrüben und es fällt ein gelborangefarbener Niederschlag auf. Die Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingeengt, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert, je zweimal mit wenig kaltem Acetonitril und Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 93 mg (87.8 %) eines gelborangefarbenen Pulvers. - IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): v = 3365 (N-H), 1614 (C=N, Imid.), 330, 324 (Pd-Cl). - ESR (in CH<sub>3</sub>CN): Triplett. - g-Wert: 2.0008164. - Hyperfeinkopplung a<sub>N</sub> [G]: 14.5. - C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>OPd (436.6): ber. C 38.51, H 4.39, N 12.83; gef. C 38.76, H 4.72, N 11.76.

25: Zu einer klaren gelben Lösung von 60 mg (0.23 mmol) Di(acetonitril)-dichloropalladium(II) in 10 ml Acetonitril gibt man 71 mg (0.23 mmol) des pulvrigen 17. Sofort nach Zugabe des Liganden färbt sich die Reaktionslösung tiefrot, und nach *ca.* 30 min beginnt ein orangefarbener Niederschlag auszufallen. Die Lösung wird etwas eingeengt und über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert und je zweimal mit wenig kaltem Acetonitril und Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 72 mg (64 %) eines orangefarbenen Pulvers. – IR

(KBr, cm $^{-1}$ ):  $\nu=3436$  (N-H), 1615 (C=N, Imid), 338, 328 (Pd-Cl). – ESR (in CH $_3$ CN): Triplett. – g-Wert: 2.0007943. – Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 14.4. –  $C_{18}H_{21}Cl_2N_4OPd\cdot H_2O$  (504.7): ber. C 42.83, H 4.59, N 11.10; gef. C 42.98, H 4.52, N 10.95.

**26**: In 3 ml Methanol werden 50 mg (0.16 mmol) **14** gelöst und mit einer Lösung von 47 mg (0.16 mmol)  $Na_2PdCl_4$  in 2 ml Methanol versetzt und bei R. T. gerührt. Nach ca. 30 s beginnt ein feiner orangefarbener Niederschlag auszufallen. Diese Suspension wird 2 h bei R. T. gerührt und danach zentrifugiert man den Niederschlag ab und verwirft die überstehende Lösung. Der orangefarbene Rückstand wird mehrmals mit geringen Mengen an Methanol und Wasser gewaschen und anschließend in Aceton aufgenommen. Die Lösung wird wieder eingeengt, der verbleibende Rückstand mit Diethylether gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum 5 h bei ca. 50 °C getrocknet. Ausb. 55 mg (71 %) orangefarbenes Pulver. – IR (KBr, cm $^{-1}$ ): v = 3365 (N-H), 1617 (C=N). – Elementaranalyse: Gemisch.

27: In 4 ml Methanol werden 40 mg (0.13 mmol) 17 mit 75 µl Natriummethanolatlösung deprotoniert und mit 109 mg (0.065 mmol) [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> versetzt. Die anfangs gelbe Lösung verändert sich im Verlauf der Reaktion nur geringfügig; es ist lediglich eine leichte Farbvertiefung festzustellen. Nach 3 h Rühren bei R.T. wird das Lösungsmittel abgedampft und der gelbe Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und danach getrocknet. Diesen Niederschlag nimmt man in wenig Dichlormethan auf, fällt das Produkt mit n-Pentan wieder aus, wäscht mehrmals mit Diethylether und Pentan und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Ausb. 55 mg (38 %). – IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): v = 3439 (N-H), 3378 (N-H), 1616 (C=N). – ESR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Triplett. – g-Wert: 2.0007182. – Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 13.4. -  $C_{144}H_{130}B_4F_{16}N_8O_2P_6Pt_3$  (3123.0): ber. C 55.38, H 4.20, N 3.59; gef. C 52.90, H 4.34, N 3.49.

**28**: 34 mg (0.11 mmol) **14** werden in 3 ml Methanol vorgelegt und mit 63 µl Natriummethanolatlösung deprotoniert. Diese Lösung wird 5 min bei R.T. gerührt und dann mit 92 mg (0.055 mmol) [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> versetzt, wobei kaum eine Farbveränderung zu beobachten ist. Nach 3 h Rühren bei R.T. wird das Lösungsmittel abgedampft und der gelbe Rückstand zweimal mit jeweils 10 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird der Rückstand unter leichtem Erwärmen getrocknet und mit n-Pentan aus einer Dichlormethan-Lösung ausgefällt. Man erhält einen intensiv gelbgefärbten Niederschlag, welcher noch mehrmals mit Diethylether gewaschen wird, bevor er im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Ausb. 97 mg (73 %). – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): v = 3442w (N-H), 3389w (N-H), 1618ss (C=N). – ESR (in CH<sub>3</sub>CN): Triplett. - g-Wert: 2.0007631. - Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 13.2. -  $C_{144}H_{130}B_4F_{16}N_8O_2P_6Pt_3$  (3123.0): ber. C 55.38, H 4.20, N 3.59; gef. C 53.12, H 3.72, N 3.44.

29: Zu einer Lösung von 50 mg (0.19 mmol) 5 und 110 mg (0.19 mmol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> in ca. 10 ml Benzol gibt man 30.8 μ1 (0.266 mmol, 1.4-facher Überschuß) Iodbenzol. Die anfangs violette Lösung färbt sich nach 5 min Rühren bei R. T. rötlich und nach 45 min bei 50 °C gelbgrünlich. Das Lösungsmittel wird danach abdestilliert und der ockerfarbene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit n-Pentan wieder ausgefällt. Nach Abzentrifugieren des Rückstandes wird dieser mehrmals mit wenig Diethylether gewaschen und 1 d im Ölpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet. Man erhält 78 mg (72 %) eines ockerfarbenen Pulvers. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): v = 3435w (N-H), 1629s (C=N). - ESR (in CH<sub>3</sub>CN): Triplett. - g-Wert: 2.0006438. - Hyperfeinkopplung a<sub>N</sub> [G]: 13.6. - C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>IN<sub>4</sub>OPd·3/4 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (628.3): ber. C 46.83, H 4.57, N 8.92; gef. C 46.75, H 4.84, N 9.03.

**30**: 50 mg (0.19 mmol) **8** und 110 mg (0.19 mmol)  $Pd_2(dba)_3$  werden in 10 ml Benzol gelöst und mit 30.8  $\mu$ l Iodbenzol versetzt. Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgt wie bei **25**. Man erhält 56 mg (54 %) eines ockerfarbenen Pulvers. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3441 (N-H), 1637 (C=N), 1613. – ESR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Triplett. – g-Wert: 2.0007112. – Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 13.8. –  $C_{20}H_{24}IN_4OPd*3/4\,C_6H_6$ : ber. C 46.83, H 4.57, N 8.92; gef. C 47.01, H 4.50, N 9.22.

31: Zu einer Lösung von 50 mg (0.16 mmol) 17 und 92 mg (0.16 mmol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> in 10 ml Benzol werden 25.4 µl (0.22 mmol, 1.4-facher Überschuß) Iodbenzol getropft. Die violette Lösung wird auf 50 °C erwärmt und 1 h gerührt, wobei sich die Lösung gelbgrün verfärbt und ein dunkler Niederschlag ausfällt (Pd<sup>0</sup>). Der Niederschlag wird abzentrifugiert und verworfen; die überstehende Lösung wird abgedampft und der gelborange Rückstand wieder in Dichlormethan aufgenommen und mit Pentan gefällt. Nach mehrmaligem Waschen mit einem Gemisch aus Diethylether und Pentan wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): v = 3442 (N-H), 3389 (N-H), 1618 (C=N). - ESR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Triplett. - g-Wert: 2.0008012. - Hyperfeinkopplung a<sub>N</sub> [G]: 14.0. – C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>IN<sub>4</sub>OPd (619.8): ber. C 46.51, H 4.23, N 9.04; gef. C 46.91, H 4.32, N 8.74.

32: In 12 ml Benzol werden 50 ml (0.16 mmol) 14 und 92 mg (0.16 mmol)  $Pd_2(dba)_3$  gelöst und mit 25.4  $\mu$ l (0.22 mmol, 1.4-facher Überschuß) Iodbenzol versetzt. Die violette Lösung wird auf 50 °C erwärmt und 2 h gerührt, wobei sich die Farbe nach gelbgrün verändert. Das Lösungsmittel wird anschließend abgedampft und der orangefarbene Rückstand wieder in Dichlormethan aufgenommen und mit Pentan gefällt. Nach mehrmaligem Waschen mit einem Gemisch aus Diethylether und n-Pentan wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 66 mg (67 %). – IR (KBr, cm $^{-1}$ ): v = 3435 (N-H), 3362 (N-H), 1622 (C=N). – ESR

(in  $CH_2Cl_2$ ): Triplett. – g-Wert: 2.0008625. – Hyperfeinkopplung  $a_N$  [G]: 14.1. –  $C_{24}H_{26}IN_4OPd$  (619.8): ber. C 46.51, H 4.23, N 9.04; gef. C 46.97, H 4.42, N 8.57.

33: In 3 ml Dichlormethan werden 74 mg (0.24 mmol) 17 gelöst und nach der Zugabe von 126 μl Natriummethanolatlösung 15 min gerührt. Man gibt eine Lösung von 73 mg (0.12 mmol) [(p-cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 4 ml Dichlormethan zu und rührt 4 h bei R. T. Sofort nach Zugabe des chlorverbrückten Komplexes verfärbt sich die Reaktionslösung von gelb nach violett. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgedampft und der violette Rückstand im Ölpumpenvakuum kurz getrocknet. Danach nimmt man den Niederschlag wieder in 5 ml Dichlormethan auf und zentrifugiert das entstandene Natriumchlorid ab. Aus der überstehenden Lösung fällt man das Produkt mit n-Pentan aus, zentrifugiert den violetten Niederschlag ab und wäscht anschließend mehrmals mit n-Pentan. Der violette Komplex wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 71 mg (54 %). - IR (CsI, cm<sup>-1</sup>): v = 1617 (C=N), 1601 (C=N), (Ru-Cl) 297. - ESR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Triplett. - g-Wert: 2.007842. -Hyperfeinkopplung a<sub>N</sub> [G]: 14.8. - C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>4</sub>ORu·1/3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (607.4): ber. C 56.02, H 5.75, N 9.22; gef. C 56.01, H 5.82, N 8.84.

34: 62 mg (0.2 mmol) 14 werden in 4 ml Dichlormethan gelöst, mit 104.3 µl (0.2 mmol) Natriummethanolat deprotoniert und mit 61 mg (0.1 mmol) [(p-cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> versetzt. Der Ansatz wird 5 h bei R.T. gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach rotviolett verändert. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der violette Rückstand anschließend wieder in Dichlormethan gelöst. Nach dem Abtrennen des Natriumchlorids mittels Zentrifugierens fällt man den Komplex mit n-Pentan aus und zentrifugiert abermals den Rückstand ab. Das Produkt wird noch mehrmals mit wenig n-Pentan gewaschen und dann im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 78 mg (64 %). – IR (CsI, cm<sup>-1</sup>): v = 1619 (C=N), 1599 (C=N), (Ru-Cl) 294. - ESR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Triplett. - g-Wert: 2.007685. - Hyperfeinkopplung a<sub>N</sub> [G]: 14.5. – C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>4</sub>ORu·1/3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (607.4): ber. C 56.02, H 5.75, N 9.22; gef. C 55.79, H 5.73,

35: 71 mg (0.106 mmol)  $[C_6Me_6RuCl_2]_2$  werden in 4 ml Dichlormethan suspendiert und mit einer Lösung von 65.71 mg (0.21 mmol) 17, welches mit 120.9  $\mu$ l Natriummethanolat deprotoniert wurde, versetzt. Die Lösung des chlorverbrückten Komplexes färbt sich nach der Zugabe des Liganden sofort von rot nach violett und wird im Laufe der Reaktion immer dunkler. Nach 14 h Rühren bei R. T. wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der violette, fast schwarze Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Das entstandene Natriumchlorid wird abzentrifugiert und mit 2 ml Dichlormethan nachgewaschen. Diese blauviolette Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat 1 h gerührt

und dann vom Trockenmittel abzentrifugiert. Jetzt fällt man den Komplex mit n-Pentan aus, zentrifugiert den Niederschlag ab und wäscht zum Schluß dreimal mit je 3 ml Pentan nach. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 85 mg (Ausb. 67 %) eines blauschwarzen Pulvers. – IR (CsI, cm $^{-1}$ ): v=1620br (C=N), 1599 (C=N), (Ru-Cl) 306. – ESR (in CH $_2$ Cl $_2$ ): Triplett. – g-Wert: 2.007562. – Hyperfeinkopplung a $_N$  [G]: 14.4. – C $_3$ 0H $_3$ 8ClN $_4$ 0Ru·1/4 CH $_2$ Cl $_2$  (628.4): ber. C 57.82, H 6.18, N 8.92; gef. C 57.79, H 6.48, N 8.32.

**36**: In 4 ml Dichlormethan werden 50 mg (0.075 mmol) [C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuCl<sub>2</sub>]<sub>6</sub> suspendiert und mit einer 3 ml einer Lösung von 46 mg (0.15 mmol) 14 in Dichlormethan, welches mit 79 µl Natriummethanolat deprotoniert wird, versetzt. Die Reaktionslösung wird 16 h bei R.T. gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelblau verändert. Nach Ablauf der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der blauschwarze Rückstand wiederum in Dichlormethan gelöst und zentrifugiert. Nach Abtrennen des Natriumchlorids versetzt man die tiefblaue Lösung mit Natriumsulfat und zentrifugiert nach 1 h Rühren das Trockenmittel ab. Anschließend fällt man den Komplex mit n-Pentan aus und wäscht mehrmals mit wenig Pentan nach. Nach dem Trocknen im Ölpmpenvakuum erhält man 64 mg (Ausb. 70 %) eines dunkelblauen Pulvers. - IR (CsI, cm<sup>-1</sup>): v = 1631 (C=N), 1602 (C=N), 301 (Ru-Cl). - ESR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Triplett. - g-Wert. 2.007437. - Hyperfeinkopplung a<sub>N</sub> [G]: 14.2. -C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>ClN<sub>4</sub>ORu·1/4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (628.4): ber. C 57.82, H 6.18, N 8.92; gef. C 57.54, H 6.38, N 8.34.

Röntgenstrukturanalyse von 19

Die Kristallstrukturanalyse erfolgte mit einem Siemens-P4-Diffraktometer mit CCD Flächendetektor bei 193(3) K.  $C_{20}H_{34}Cl_2N_4OPPd$  (554.78), Kristallgröße  $0.3 \times 0.2 \times$ 0.15 mm, gelbe Nadeln, in Perfluorpolyether-Öl montiert, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe Pbca, Zelldimensionen a = 14.9301(2), b = 16.8344(3), c =20.0803(2) Å, V = 5046.97(12) Å<sup>3</sup>, Z = 8. d (beob.) =  $1.460 \text{ g/cm}^3$ , Absorptionskoeffizient  $1.028 \text{ mm}^{-1}$ , F(000) =2280, Mo- $K_{\alpha}$  mit  $\lambda = 0.71073$  Å, 2  $\theta$  Bereich 13.62 – 49.42°, Indexbereich  $-16 \le h \le 16$ ,  $-19 \le k \le 19$ ,  $-23 \le l \le 23$ , 23324 Reflexe, davon 4142 unabhängig  $(R_{\text{int}} = 0.0498)$ , 3506 beobachtete Reflexe  $[F > 4\sigma(F)]$ , semiempirische Absorptionskorrektur: max/min Transmission 0.580/0.528. Strukturlösung und Verfeinerung SHELXS-97 (Sheldrick 1990), direkte Methoden, H-Atome der Ethylgruppen wurden positioniert, alle übrigen H Atome wurden frei verfeinert, 4142 Daten/341 Parameter, R1[F > $4\sigma(F)$ ] = 0.0391, wR2 = 0.0646, R1 (alle Daten) = 0.0527, wR2 = 0.0690, GOF 1.217, Restelektronendichte 0.362/-0.349 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt (CCDC-229813).

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wacker-Chemie, München, danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Professor Rudolf Knorr, München, danken wir für wertvolle Literaturhinweise.

- [1] Aus der Dissertation von C. Sommer, Ludwig-Maximilians-Universität (2002).
- [2] Röntgenstrukturanalyse.
- [3] L. B. Volodarsky, V. A. Reznikov, V. I. Ovcharenko, Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides, CRC-Press, Boca Raton (1994); L. B. Volodarsky, Imidazoline Nitroxides, Vol. 1 und Vol. 2, CRC-Press, Boca Raton (1988); L. B. Volodarsky, Pure Appl. Chem. 62, 177 (1990); L. B. Volodarsky, I. A. Grigor'ev, S. A. Dikanov, V. A. Reznikov, G. I. Schtschukin, Imidazolinovije Nitroksilnije Radikali, Nauka, Novosibirsk (1988); V. A. Reznikov, T. I. Reznikova, L. B. Volodarsky, J. Org. Chem. USSR, Engl. Transl. 18, 1881 (1982); V. A. Reznikov, L. B. Volodarsky, J. Org. Chem. USSR, Engl. Transl. 23, 191 (1987).
- [4] F. Hintermaier, S. Mihan, H. Dialer, L. B. Volodarsky, W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 627, 1901 (2001).
- [5] a) W. Beck, K. Schmidtner, H. J. Keller, Chem. Ber. 100, 503 (1967); F. Hintermaier, S. Mihan, M. Gerdan, V. Schünemann, A. Trautwein, W. Beck, Chem. Ber. 129, 571 (1996); F. Hintermaier, K. Sünkel, L. B. Volo-

- darsky, W. Beck, Inorg. Chem. 35, 5500 (1996); F. Hintermaier, W. Beck, Polyhedron 17, 493 (1998); F. Hintermaier, S. Helding, L. B. Volodarsky, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. 53b, 101 (1998); F. Hintermaier, L. B. Volodarsky, K. Polborn, W. Beck, Liebigs Ann. 2189 (1995); b) C. Sommer, Walter Ponikwar, Werner Ponikwar, H. Nöth, W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 629, 2291 (2003).
- [6] L. B. Volodarsky, V. A. Reznikov und V. I. Ovcharenko formulierten in ihrem Buch "Synthetic Chemistry of Stabile Nitroxides" (CRC-Press, Boca Raton (1994), S. 129) die Reaktion des Li-salzes von 1-Hydroxy-2.2.4.5.5-pentamethyl-3-imidazolin mit Nitrilen zum Amino-1-azadiens bzw. dessen Tautomeren.
- [7] J. Barluenga, C. del Pozo Losada, B. Olano, Tetrahedron Lett. 34, 5497 (1993); J. Barluenga, F. Aznar, S. Fustero, M. Tomás, Pure & Appl. Chem. 62, 1957 (1990); J. Barluenga, A. L. Argimiro, E. Aguilar, S. Fustero, B. Olano, J. Org. Chem. 58, 5972 (1993).
- [8] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH, New York, Weinheim (1993); A. Caneschi, P. Chiesi, L. David,

- F. Ferraro, D. Gatteschi, R. Sessoli, Inorg. Chem. 32, 1445 (1993); T. Mitsumori, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc. 117, 2467 (1995); C. Stroh, P. Turek, R. Ziessel, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 2337 (1998); T. Sugano, M. Tamura, M. Kinoshita, Synth. Met. 55-57, 3305 (1993); S. Fang, M. Lee, H. Hrovet, W. T. Borden, J. Am. Chem. Soc. 117, 6727 (1995); F. Kanno, K. Inoue, H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc.115, 847 (1993); V. Barone, A. di Matteo, F. Mele, I. Moreira, F. Illas, Chem. Phys. Lett. **302**, 240 (1999); R. Chiarelli, S. Gambarelli, A. Rassat, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 305, 455 (1997); K. Yamaguchi, M. Okumura, J. Maki, T. Noro, H. Namimoto, M. Nakano, T. Fueno, K. Nakasuji, Chem. Phys. Lett. 190, 353 (1992); S. Gambarelli, D. Jaouen, A. Rassat, L. Brunel, C. Chachaty, J. Phys. Chem. 100, 9605 (1996); V. Barone, A. Bencini, A. die Matteo, J. Am. Chem. Soc. 119, 10831 (1997); O. Castell, R. Caballol, R. Subra, A. Grand, J. Phys. Chem. 99, 154 (1995).
- [9] Vgl. z.B. G. Bruno, M. Cusumano, A. Gianetto, A. Giuffrida, G. Guglielmo, Acta Crystallogr. Sect. C 46, 192 (1990).
- [10] R. Hubel, K. Polborn, W. Beck, Eur. J. Inorg. Chem. 471 (1999).
- [11] B. A. Markies, A. J. Canty, W. de Graaf, J. Boersma, M. D. Janssen, M. P. Hogerheide, W. J. J. Smeets, A. L.

- Spek, G. van Koten, J. Organomet. Chem. **482**, 192 (1994).
- [12] P. K. Byers, A. J. Canty, Organometallics 9, 210 (1990).
- [13] A. J. Canty, G. K. Anderson, in E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (eds): Comprehensive Organometallic Chem. II, Vol. 9, p. 225, Pergamon, Oxford (1995).
- [14] B. Kayser, C. Missling, J. Knizek, H. Nöth, W. Beck, Eur. J. Inorg. Chem. 375 (1998).
- [15] M. A. Bennett, in D. F. Shriver, M. I. Bruce (eds): Comprehensive Organometallic Chem. II, Vol. 7, p. 556, Pergamon, Oxford (1995). Vgl. z. B. K. Severin, R. Bergs, W. Beck, Angew. Chem. 110, 1722 (1998); Angew. Chem. Int. Ed. 37, 1634 (1998).
- [16] F. R. Hartley, Organomet. Chem. Rev. Sect. A. 6, 119 (1970).
- [17] W. P. Fehlhammer, W. Herrmann, K. Öfele, in W. Brauer (Herausg.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart (1981).
- [18] M. F. Rettig, P.M. Maitlis, Inorg. Synth. 28, 110 (1990).
- [19] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, Inorg. Synth. 21, 74 (1982).
- [20] L.B. Volodarsky, A. Ya. Tikhonov, Synthesis 704 (1986).