Zur Strukturchemie von 2-Methylenimidazolinen [1]

The Structural Chemistry of 2-Methylenimidazolines [1]

Norbert Kuhn, Ahmed Abu-Rayyan, Ahmed Al-Sheikh, Klaus Eichele,
Cäcilia Maichle-Mößmer, Manfred Steimann und Kamal Sweidan

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **60b,** 294 – 299 (2005); eingegangen am 4. November 2004

Professor Hermann-Josef Frohn zum 60. Geburtstag gewidmet

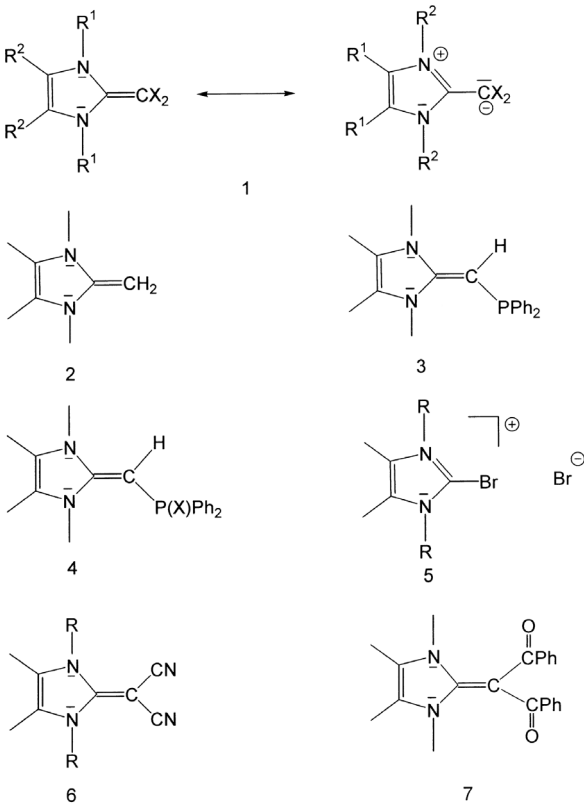
The 2-methylenimidazolines $ImC(CN)_2$ (**6a – c**, Im = 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene) are prepared by the reaction of the imidazolium salts [ImBr]Br (**5**) and malodinitrile while $ImC\{C(O)Ph\}_2$ (**7**) is obtained from $ImCH_2$ (**2**) and benzoic fluoride. Both the structural data of **6b**, **6c**, and **7** and the ^{13}C NMR data demonstrate the influence of steric and electronic effects on the charge separation and the nonplanar arrangement of the substituents attached at the carbon atoms of the central olefinic bond.

Key words: Heterocycles, Imidazoles, Zwitterionic States, Crystal Structure

Einleitung

2-Methylenimidazoline (**1**) weisen wegen der ausgeprägten Bereitschaft des heterozyklischen Rings zur Übernahme einer positiven Formalladung stark basische und nukleophile Eigenschaften auf [2]. Entgegen der Erwartung fanden wir jedoch in der Struktur der Stammverbindung **2** mit einer Bindungslänge für die exozyklische C-C-Doppelbindung von 1.357(3) Å und einer angenähert koplanaren Orientierung des CH_2-Fragments gegenüber der Ebene des Fünfrings (Interplanarwinkel 3.8°) Hinweise auf eine Dominanz der Ylen-Struktur, während die auffällige Hochfeldverschiebung der Signallage für CH_2 im ^{13}C NMR-Spektrum ($\delta = 40.2$) auf eine hohe negative Ladungsdichte am Methylen-Kohlenstoffatom verweist [3]. Tatsächlich wird die signifikante Beteiligung der ylidartigen Resonanzstruktur bei der Beschreibung der Bindungssituation von **2** auch durch MO-Berechnungen belegt [2].

Analog zur Strukturchemie der Wittig-Ylide ist ein markanter Einfluss der Substituenten X auf die Lage des Resonanzgleichgewichts in **1** zu erwarten. In Ergänzung unserer Arbeiten über Phosphanyl- und Phosphorylmethylenimidazoline (**3** und **4**, X = O, S) [4, 5] berichten wir nachfolgend über unsere Ergebnisse zur Strukturchemie von Dicyanomethylen- und Dibenzoylmethylenimidazolinen.



Schema 1. R = Me (a), Et (b), ^{i}Pr (c).

0932–0776 / 05 / 0300–0294 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

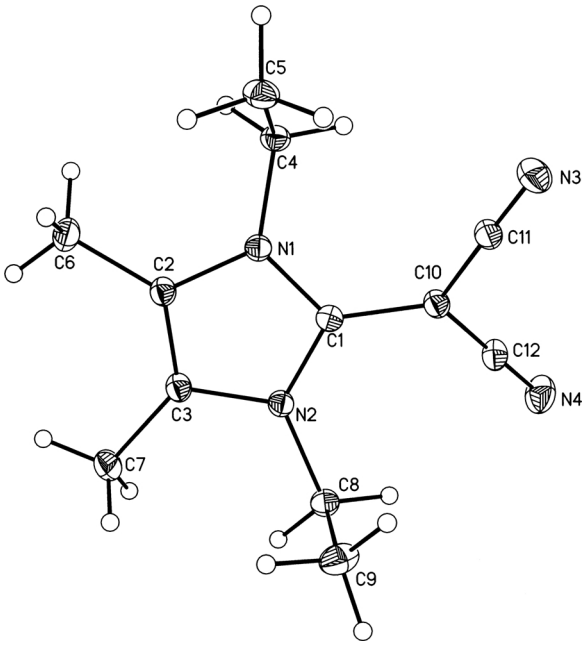


Abb. 1. Ansicht des Moleküls von $C_{12}H_{16}N_4$ (**6b**) im Kristall.

Synthese und Struktur der 1,3,4,5-Tetraalkyl-2-dicyanomethylenimidazoline (6)

Der Austausch der Substituenten X gegen Y in **1** ist grundsätzlich durch Umsetzung mit Elektrophilen X-Z und nachfolgende Abspaltung von HZ möglich [4, 5]. Zur Darstellung der Dicyanomethylenverbindung **6a** musste jedoch nach einem alternativen Syntheseweg gesucht werden, da das gewünschte Produkt bei der Umsetzung von **2** mit Bromcyan und Iodcyan nicht zugänglich war. Die Reaktion der 2-Bromoimidazoliumbromide **5** (R = Me, Et, ^{i}Pr) [6] mit Malonsäuredinitril führte hingegen zur Bildung der Verbindungen **6a**–**c**. **6b** und **6c** ließen sich in guter Ausbeute in Form farbloser Kristalle isolieren, während **6a** nicht analysenrein erhalten wurde.

Die Kristallstrukturanalysen der Olefine **6b** und **6c** (Abb. 1 und 2, Tabellen 1–5) belegen den Einfluss des Platzbedarfs der Substituenten in 1,3-Position auf die Beschaffenheit der exozyklischen Doppelbindung. Für beide Verbindungen ist die Tendenz zur koplanaren Orientierung der Fünfring- und Dicyanomethylen-Fragmente erkennbar; tatsächlich erzwingt der Raumanspruch der in 1,3-Position befindlichen Alkylsubstituenten eine Verdrillung der Moleküle entlang der exozyklischen olefinischen Doppelbindung [**6b**: Interplanarwinkel N(1)C(2)N(2)/C(11)C(10)C(12) 34.7(2)°; **6c**: Interplanarwinkel N(1)C(1)N(2)/C(13)C(12)C(14) 48.6(2)°], welche die zugehörigen Nitril- und Al-

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $C_{12}H_{16}N_4$ (**6b**), $C_{14}H_{20}N_4$ (**6c**) und $C_{24}H_{24}Cl_6N_2O_2$ (**7** · $2CHCl_3$).

	6b	**6c**	**7** · $2CHCl_3$
Summenformel	$C_{12}H_{16}N_4$	$C_{14}H_{20}N_4$	$C_{24}H_{24}Cl_6N_2O_2$
Formelgewicht [g/mol]	216.29	244.34	585.15
Messtemperatur [K]	210(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2(1)/c$	$C2/c$
a [Å]	14.770(3)	9.341(2)	15.589(2)
b [Å]	9.349(2)	11.693(4)	16.086(2)
c [Å]	17.576(4)	13.203(6)	12.936(2)
β [°]	105.27(3)	109.13(2)	122.39(1)
V [Å^3]	2341.3(8)	1362.4(8)	2739.2(6)
Z	8	4	4
μ(Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	0.077	0.074	0.652
Transmissionsbereich	3.02 – 25.99	2.31 – 27.50	2.09 – 27.50
Verfeinerung	— Shelxtl V5.1 (NT) —		
Restelektronendichte (max, min)	+0.230, −0.146	+0.338, −0.216	+0.648, −0.634
Gesamtzahl der Reflexe	2529	14751	10987
Symmetrie-unabhängige Reflexe	2299	3806	3134
Beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	1835	3514	2513
Zahl der Variablen	210	244	158
$R1$ [$I > 2(I)$]	0.0406	0.0399	0.0445
$wR2$ [alle Daten]	0.1076	0.1102	0.1118

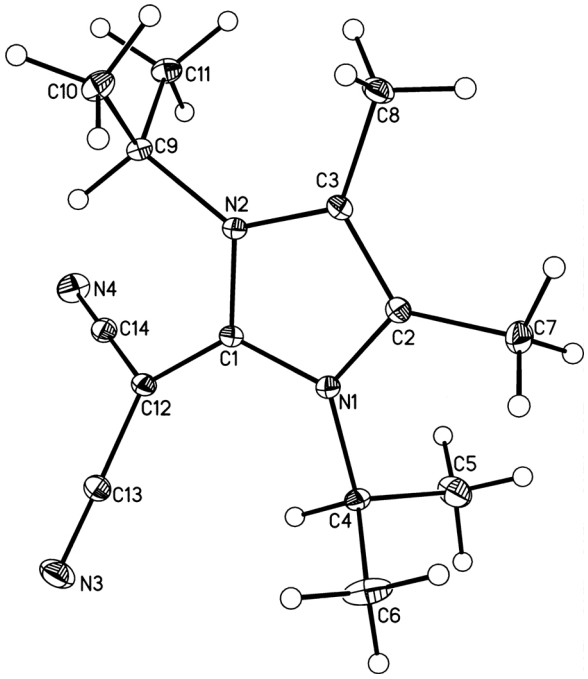


Abb. 2. Ansicht des Moleküls von $C_{14}H_{20}N_4$ (**6c**) im Kristall.

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2 \cdot 10^3$) von $C_{12}H_{16}N_4$ (**6b**). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{(eq)}$
N(1)	159(1)	9367(1)	3545(1)	31(1)
N(2)	1622(1)	9684(1)	3579(1)	32(1)
N(3)	−412(1)	13046(2)	4309(1)	52(1)
N(4)	1577(1)	13579(2)	2878(1)	59(1)
C(1)	819(1)	10379(2)	3572(1)	30(1)
C(2)	558(1)	8008(2)	3546(1)	34(1)
C(3)	1462(1)	8210(2)	3557(1)	34(1)
C(4)	−847(1)	9615(2)	3457(1)	35(1)
C(5)	−1126(1)	9432(2)	4220(1)	43(1)
C(6)	25(1)	6657(2)	3542(1)	45(1)
C(7)	2211(1)	7158(2)	3541(1)	48(1)
C(8)	2570(1)	10320(2)	3750(1)	37(1)
C(9)	2992(1)	10482(2)	4623(1)	52(1)
C(10)	690(1)	11900(2)	3580(1)	33(1)
C(11)	74(1)	12528(2)	3974(1)	36(1)
C(12)	1176(1)	12821(2)	3193(1)	39(1)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{12}H_{16}N_4$ (**6b**).

N(1)-C(1)	1.3503(17)	C(1)-N(1)-C(2)	109.67(11)
N(1)-C(2)	1.4005(18)	C(1)-N(2)-C(3)	109.44(11)
N(2)-C(1)	1.3498(17)	N(2)-C(1)-N(1)	106.70(12)
N(2)-C(3)	1.3975(18)	N(2)-C(1)-C(10)	126.53(12)
N(3)-C(11)	1.1486(19)	N(1)-C(1)-C(10)	126.76(12)
N(4)-C(12)	1.154(2)	C(3)-C(2)-N(1)	106.76(12)
C(1)-C(10)	1.435(2)	C(2)-C(3)-N(2)	107.41(12)
C(2)-C(3)	1.344(2)	C(12)-C(10)-C(11)	117.46(13)
C(10)-C(12)	1.405(2)	C(12)-C(10)-C(1)	121.12(13)
C(10)-C(11)	1.409(2)	C(11)-C(10)-C(1)	121.43(13)
		N(3)-C(11)-C(10)	178.55(17)
		N(4)-C(12)-C(10)	179.8(2)

kylsubstituenten im Kontaktabstand belässt [**6b**: C(4)···C(11) 3.072; **6c**: C(9)···C(14) 3.108 Å]. Hiermit verbunden ist eine deutliche, mit steigendem Interplanarwinkel allerdings nur geringfügig wachsende Aufweitung der zugehörigen Doppelbindung [**6b**: C(1)-C(10) 1.435(2) Å, **6c**: C(1)-C(12) 1.4445(10) Å].

Synthese und Struktur von 1,3,4,5-Tetramethyl-2-dibenzoylmethylenimidazolin (7)

Zur Dokumentation des -M-Effekts der Acylsubstituenten und ihrer Einflussnahme auf die Verteilung der π-Elektronen in **1** haben wir ein zu **6a** analoges Acylolefin untersucht. Mit Benzoylfluorid reagiert **2** zum Dibenzoylmethylenimidazolin **7**, das sich nach Abtrennen des zugleich gebildeten Pentamethylimidazoliumfluorids in Form farbloser Kristalle in guten Ausbeuten isolieren lässt.

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2 \cdot 10^3$) von $C_{14}H_{20}N_4$ (**6c**). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{(eq)}$
N(1)	8626(1)	4189(1)	2057(1)	21(1)
N(2)	6528(1)	3359(1)	1090(1)	20(1)
N(3)	11147(1)	2716(1)	533(1)	41(1)
N(4)	6915(1)	4148(1)	−1688(1)	38(1)
C(1)	7914(1)	3708(1)	1094(1)	20(1)
C(2)	7672(1)	4136(1)	2681(1)	23(1)
C(3)	6355(1)	3638(1)	2071(1)	22(1)
C(4)	10113(1)	4781(1)	2315(1)	23(1)
C(5)	9977(1)	6038(1)	2540(1)	44(1)
C(6)	11346(1)	4166(1)	3180(1)	47(1)
C(7)	8084(1)	4529(1)	3815(1)	33(1)
C(8)	4973(1)	3390(1)	2362(1)	29(1)
C(9)	5454(1)	2721(1)	189(1)	22(1)
C(10)	4921(1)	1612(1)	561(1)	31(1)
C(11)	4147(1)	3477(1)	−457(1)	29(1)
C(12)	8516(1)	3584(1)	221(1)	23(1)
C(13)	9967(1)	3117(1)	391(1)	27(1)
C(14)	7642(1)	3897(1)	−827(1)	26(1)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{14}H_{20}N_4$ (**6c**).

N(1)-C(1)	1.3499(11)	C(1)-N(1)-C(2)	108.94(7)
N(1)-C(2)	1.3981(11)	C(1)-N(2)-C(3)	109.11(7)
N(2)-C(1)	1.3559(10)	N(1)-C(1)-N(2)	107.66(7)
N(2)-C(3)	1.3957(12)	N(1)-C(1)-C(12)	126.37(7)
N(3)-C(13)	1.1554(13)	N(2)-C(1)-C(12)	125.96(7)
N(4)-C(14)	1.1543(14)	C(3)-C(2)-N(1)	107.33(7)
C(1)-C(12)	1.4450(12)	C(2)-C(3)-N(2)	106.93(7)
C(2)-C(3)	1.3611(12)	C(14)-C(12)-C(13)	118.38(8)
C(12)-C(14)	1.4055(13)	C(14)-C(12)-C(1)	120.47(8)
C(12)-C(13)	1.4095(12)	C(13)-C(12)-C(1)	121.12(8)
		N(3)-C(13)-C(12)	178.80(11)
		N(4)-C(14)-C(12)	179.47(10)

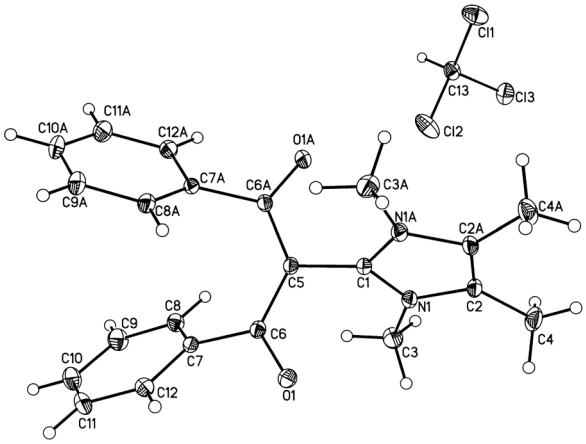


Abb. 3. Ansicht des Moleküls von $C_{24}H_{24}Cl_6N_2O_2$ (**7** · $2CHCl_3$) im Kristall.

Tab. 6. Fraktionelle Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2 \cdot 10^3$) von $C_{24}H_{24}Cl_6N_2O_2$ (**7** · 2$CHCl_3$). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{(eq)}$
O(1)	963(1)	1719(1)	9637(1)	38(1)
N(1)	785(1)	3074(1)	7774(2)	30(1)
C(1)	0	2574(2)	7500	27(1)
C(2)	493(2)	3902(1)	7674(2)	34(1)
C(3)	1789(2)	2785(2)	8109(2)	45(1)
C(4)	1211(2)	4601(1)	7950(2)	51(1)
C(5)	0	1662(2)	7500	27(1)
C(6)	627(1)	1295(1)	8686(2)	27(1)
C(7)	977(1)	407(1)	8858(2)	28(1)
C(8)	1263(2)	27(1)	8124(2)	33(1)
C(9)	1623(2)	−783(1)	8357(2)	46(1)
C(10)	1694(2)	−1221(1)	9321(2)	53(1)
C(11)	1420(2)	−849(1)	10063(2)	48(1)
C(12)	1075(2)	−33(1)	9846(2)	36(1)
C(13)	610(2)	3240(1)	765(2)	43(1)
Cl(1)	−628(1)	3637(1)	127(1)	70(1)
Cl(2)	1089(1)	2917(1)	2276(1)	73(1)
Cl(3)	1420(1)	3993(1)	758(1)	57(1)

Tab. 7. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{24}H_{24}Cl_6N_2O_2$ (**7** · 2$CHCl_3$).

O(1)-C(6)	1.251(2)	C(1)-N(1)-C(2)	109.96(17)
N(1)-C(1)	1.344(2)	N(1)-C(1)-N(1)$^{\#1}$	106.5(2)
N(1)-C(2)	1.391(2)	N(1)-C(1)-C(5)	126.76(11)
C(1)-C(5)	1.467(3)	C(2)#1-C(2)-N(1)	106.80(11)
C(2)-C(2)$^{\#1}$	1.350(4)	C(6)#1-C(5)-C(6)	131.2(2)
C(5)-C(6)	1.432(2)	C(6)#1-C(5)-C(1)	114.38(11)
C(6)-C(7)	1.502(2)	O(1)-C(6)-C(5)	120.93(17)
		O(1)-C(6)-C(7)	116.46(16)
		C(5)-C(6)-C(7)	122.48(17)

Symmetrieoperatoren für symmetrieerzeugte Atome: $^{\#1}$ $-x, y, -z+1.5$.

Die Kristallstrukturanalyse von **7** (Abb. 3, Tabellen 1, 6 und 7) zeigt die Verbindung als gleichfalls nichtplanares Molekül [Interplanarwinkel N(1)C(1)N(1A)/C(5)C(6)C(7) 58.2(2)°]. Die exozyklische C-C-Doppelbindung sowie die CO-Doppelbindungen sind gegenüber dem Erwartungswert deutlich aufgeweitet, während die zugehörige C-C-Einfachbindung verkürzt erscheint [C(1)-C(5) 1.467(3), C(6)-O(1) 1.251(2), C(5)-C(6) 1.432(2) Å]. Dies belegt den hohen Anteil einer zwitterionischen Grenzstruktur infolge der hier möglichen Delokalisierung sowohl der positiven wie der negativen Formalladung.

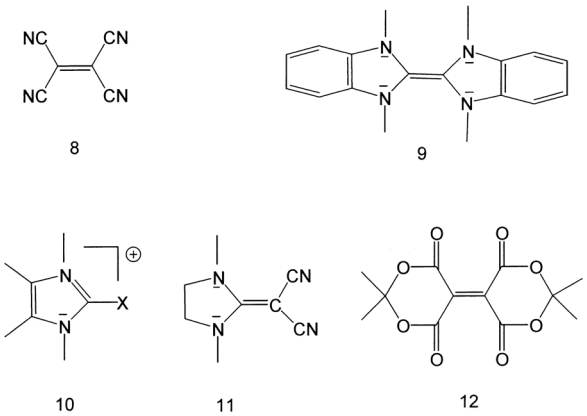
Diskussion

Ein Strukturvergleich der Verbindungen **6b** und **6c** zeigt den erwarteten Zusammenhang zwischen

Tab. 8. ^{13}C-NMR-Daten der Verbindungen **6**^{a} und **7**^{b} (δ).

	6a	**6b**	**6c**	**7**	
C^2	136.0	142.5	144.4	148.6	
$C^{4,5}$	123.7	123.5	125.4	124.3	
C^2-CX_2	26.5	18.8	14.0	95.2	
X	114.0	121.7	122.9	126.8, 130.3, (Ph), (CO)	128.2, 134.8, 190.1
4,5-Me	8.9	8.7	10.5	7.6	
R	32.5	14.5, 40.7	21.2, 51.5	31.2	

^{a} CD_2Cl_2; ^{b} $CDCl_3$.



Schema 2.

dem Interplanarwinkel der entlang der exozyklischen C-C-Doppelbindung verdrillten Molekülfragmente und deren Bindungslänge [**6b**/**6c**: 35.(0)2/48.6(2)°; 1.435(2)/1.445(10) Å]. Zugleich bestätigen die ermittelten ^{13}C NMR-Daten (Tab. 8) für C^2 und $C(CN)_2$ den an anderer Stelle [7] diskutierten Bezug der Ladungstrennung auf das Abweichen der chemischen Verschiebung von der für die "symmetrischen" Olefine **8** ($\delta = 107.8$ [7]) und **9** ($\delta = 124.0$ [8]) beobachteten Werte. Erwähnenswert sind hier auch die für **6** gegenüber **2** ($\delta = 153.7$ [3]) deutlich hochfeldig in den Bereich der Imidazoliumsalze **10** [9] verschobene Signallage von C^2 sowie die im Falle von **6b** und **6c** festgestellte Verschiebung für *C*N gegenüber **6a** um *ca.* 10 ppm zu tiefem Feld. Ein Vergleich der gemessenen Verschiebungswerte von $C(CN)_2$ mit für **6a**–**c** in nichtverdrillter Gestalt als lagekonstant errechneten Werten ($\delta = 32.2$ [10]) weist gleichfalls auf eine mit steigender Raumerfüllung von R wachsende negative Ladungsdichte am exozyklischen Olefinkohlenstoffatom als Folge der nichtplanaren Geometrie hin. Der Einbezug des Methylenimidazolidins **11** ($\delta = 28.6$, 165.9 [7]) in die Betrachtung zeigt mit **6a** vergleichbare Werte und bestätigt die gegenüber

"elektronischen" Effekten bestehende Dominanz der sterischen Einflussnahme und somit der Verdrillung.

Angesichts der in **7** möglichen Delokalisierung auch der negativen Formalladung überrascht die dort beobachtete relative Aufweitung der olefinischen Doppelbindung [C(1)-C(5) 1.467(3) Å] sowie des durch Verdrillung entlang dieser Bindung bewirkten Interplanarwinkels [58.2(2)°] nicht. Die im ^{13}C NMR-Spektrum (Tab. 8) gegenüber **6** drastische Verschiebung der Signallage von CX_2 (X = C(O)Ph) zu tiefem Feld ist gleichfalls deutlicher Ausdruck des Abbaus der negativen Formalladung am exozyklischen Olefinkohlenstoffatom. Dies wird durch einen Vergleich der Verschiebungslage des Olefinkohlenstoffatoms im „symmetrischen" Olefin **12** ($\delta = 133.4$ [12]), der den Einfluss des induktiven Effekts des C(O)Ph-Substituenten relativiert, bestätigt.

Ein Vergleich der Struktur- und NMR-Daten von **6** und **7** dokumentiert bei vergleichbarer Gruppenelektronegativität von CN und C(O)R den Einfluss der Ladungsdelokalisierung im CX_2-Fragment auf die Stabilisierung der zwitterionischen Struktur. Insgesamt bestätigen unsere Ergebnisse die Bedeutung des M-Effekts der Substituenten zur Stabilisierung nichtklassischer Olefine und ergänzen Erkenntnisse zur Strukturchemie von Imidazolidin-2-methylenen [12].

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin (**2**) [3] und 2-Bromo-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumbromid (**5c**) [6] wurden nach Literaturangaben erhalten. **5a** und **5b** sind hierzu analog zugänglich.

Weitere Angaben zu den Kristallstrukturanalysen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (http://www.ccdc.cam.Ac.uk./12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-258608 (**6b**), CCDC-258606 (**6c**) und CCDC-258607 (**7**) angefordert werden.

$C_{10}H_{12}N_4$ (**6a**)

Eine Lösung von 0.8 g (2.8 mmol) 2-Brom-1,3,4,5-tetramethylimidazoliumbromid (**5a**) in 30 ml Acetonitril wird bei −30°C mit 0.18 ml (2.7 mmol) Malonsäuredinitril und 7 ml Triethylamin versetzt und nachfolgend 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbliebene Rückstand wird in 15 ml Dichlormethan gelöst und mit 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 (wfr.) getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingeengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 0.31 g (58 %), farbloses Öl. – ^{1}H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.06$ (s, 6 H, 4,5-Me), 3.48 (s, 6 H, 1,3-Me).

$C_{12}H_{16}N_4$ (**6b**)

0.8 g (2.7 mmol), 2-Bromo-1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazoliumbromid (**5b**), 0.17 ml (2.7 mmol) Malonsäuredinitril, 7 ml Triethylamin, Durchführung wie bei **6a**. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 0.41 g (74 %), farblose Kristalle. – ^{1}H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.30$ (br s, 6 H, CH_2*Me*), 2.08 (s, 6 H, 4,5-Me), 4.00 (br s, 4 H, C*H*$_2$Me). – Elementaranalyse für $C_{12}H_{16}N_4$ (216.29): ber. C 66.64, H 7.46, N 25.90; gef. C 66.19, H 7.28, N 26.47.

$C_{14}H_{20}N_4$ (**6c**)

1.3 g (3.8 mmol) 2-Bromo-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumbromid (**5c**), 0.24 ml (3.8 mmol) Malonsäuredinitril, 7 ml Triethylamin, Durchführung wie bei **6a**. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 0.59 g (64 %), farblose Kristalle. – ^{1}H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.46$ (d, 12 H, CH*Me*$_2$, $^3J = 6.9$ Hz), 2.18 (s, 6 H, 4,5-Me), 4.96 (sept, 2 H, C*H*$_2$Me$_2$). – Elementaranalyse für $C_{14}H_{20}N_4$ (244.34): ber. C 68.82, H 8.25, N 22.93; gef. C 68.11, H 7.89, N 22.72.

$C_{22}H_{22}N_2O_2$ (**7**)

Eine Lösung von 0.32 g (2.32 mmol) **2** in 30 ml Diethylether wird bei −40 °C mit 0.58 g (4.64 mmol) Benzoylfluorid versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt und mehrfach mit Diethylether gewaschen. Ausbeute nach Umkristallisation aus Chloroform/Diethylether: 0.51 g (64 %), farblose Kristalle. – ^{1}H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.18$ (s, 6 H, 4,5-Me), 3.55 (s, 6 H, 1,3-Me), 7.33 – 7.51 (m, 10 H, Ph). – Elementaranalyse für $C_{22}H_{22}N_2O_2$ (346.43): ber. C 76.30, H 6.36, N 8.09; gef. C 75.85, H 6.18, N 7.85.

[1] Derivate des Imidazols, 61. 60. Teil dieser Serie: N. Kuhn, M. Steimann, K. Sweidan, Z. Naturforsch. **60b**, 123 (2005).
[2] N. Kuhn, M. Göhner, G. Frenking, Yu Chen, in M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer (Hrsg.): Physical Organometallic Chemistry Vol. 3, Structures and Properties in Organometallic Chemistry, John Wiley & Sons, The Atrium West Sussex, U.K. (2002).
[3] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1136 (1993).

[4] N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 896 (2002).
[5] N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1108 (2002).
[6] N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwarz, M. Steimann, Inorg. Chim. Acta **357**, 1799 (2004).
[7] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C NMR-Spektroskopie, Georg Thieme, Stuttgart (1984).
[8] E. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, H. Kücükbay, M. F. Lappert, S. Al-Juaid, J. Organomet. Chem. **481**, 89 (1994).
[9] Vgl. z. B. N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, Z. Naturforsch. **46b**, 1706 (1991); N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, M. Steimann, M. Ströbele, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 1229 (2004).
[10] Advanced Chemistry Development Inc. (ACD), Version 3.50/30 (1998).
[11] P. V. Bernhardt, R. Koch, D. W. J. Moloney, M. Shtaiwi, C. Wentrup, J. Chem. Soc., Perkin 2 Trans. 515 (2002).
[12] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, H. Kolb, M. Richter, Z. Naturforsch. **59b**, 525 (2004).