

Stabile Tetraazafulvalene – Synthesen und Folgechemie ¹⁾**Christian Käpplinger und Rainer Beckert**

Jena, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Friedrich-Schiller-Universität

Wolfgang Imhof

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität

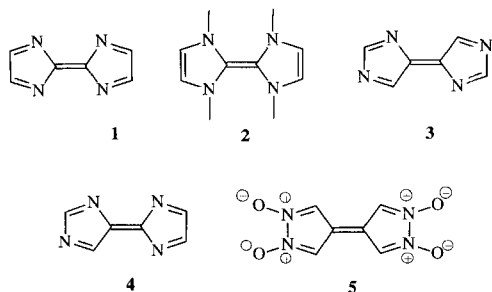
Eingegangen am 07. Januar 1998

Stable Tetraazafulvalenes – Syntheses and Chemistry

Abstract. The syntheses, properties and reactions are described for 1,3,6,7-tetrakis[arylamino]-1,4,5,8-tetraazafulvalenes and their vinylogous derivatives. First, the acylation of form- as well as acetamide with bis-imidoylchlorides derived from oxalic acid **6** formed reactive cyclic intermediates which dimerized to tetraazafulvalenes **12** or bisvinylogous tetraazafulvalenes **14**. Based on, a further synthesis was found using a cycloacylation reaction of amidines with imidoylchlorides **6** followed by prototropic migration of α -hydrogen. Thus, the vinylogous compound **15** and the phenylogous derivatives **16**, **17** could be isolated in moderate up to good yields. Besides amidines, other derivatives of carboxylic acids as

amides or thioamides could be transformed into corresponding tetraazafulvalenes **18–20**. Due to their vicinal amino groups, alkylation and acylation reactions were studied. For example, the reaction with orthoformates yielded the ring fused products **24a,b** which may be starting material for carbenes just as the cyclization product with thiophosgene **27**. Treatment of tetraazafulvalenes with anhydrous iron-II salts or molybdenum hexacarbonyl yielded the deeply colored metal diazadiene complexes **33** and **34**. Finally, reduction using metallic lithium and subsequent alkylation constitutes a convenient synthetic entry to heterocyclic analogues of stilbene **37**.

Stabile Tetraazafulvalene wurden erstmalig von Lehmsiedt und Rolker [1] 1943 durch Aminolyse von akzeptorsubstituierten 2,2'-Bis-imidazolen synthetisiert, jedoch als solche nicht erkannt. In der Folgezeit wurden durch mehrere Arbeitsgruppen Synthesen für Tetraazafulvalene ausgearbeitet und deren Eigenschaften studiert. Im Gegensatz zu den in den Materialwissenschaften intensiv untersuchten Tetrathiafulvalenen stellen die entsprechenden Azaderivate aber eine eher weniger beachtete Verbindungsklasse dar. Für Tetraazafulvalene sind bislang die Grundtypen **1–5** beschrieben:



Die Grundstrukturen **1** [2–7] und **3** [8], ebenso auf einer Verknüpfung zweier Imidazoleinheiten basierend wie **2** [9, 10] und **4** [11], finden sich in den meisten bis dato beschriebenen Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten sowie als benzokondensierte Vertreter wieder. Bei **2** ist sofort die enge Beziehung zu den elektronenreichen Olefinen vom Typ der Tetraaminoethene ersichtlich. Die polare Struktur **5** [12, 13] hingegen, von der bisher nur ein Derivat beschrieben wurde, leitet sich vom Pyrazol ab.

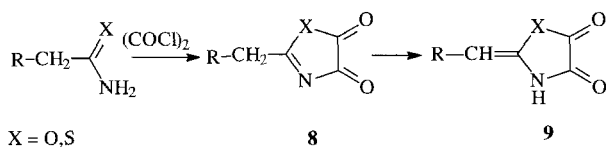
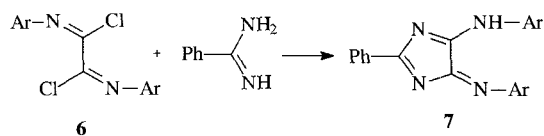
Die Synthese von **1–5** ist in den meisten beschriebenen Fällen unproblematisch, erlaubt aber nur den Zugang zu einzelnen Vertretern. Im folgenden Artikel soll eine in unserem Arbeitskreis entwickelte, neue und leistungsfähige Synthese von 1,4,5,8-Tetraazafulvalenen (Typ **1**) und deren Vinylogen beschrieben werden.

Synthesen von 1,4,5,8-Tetraazafulvalenen und deren Vinylogen

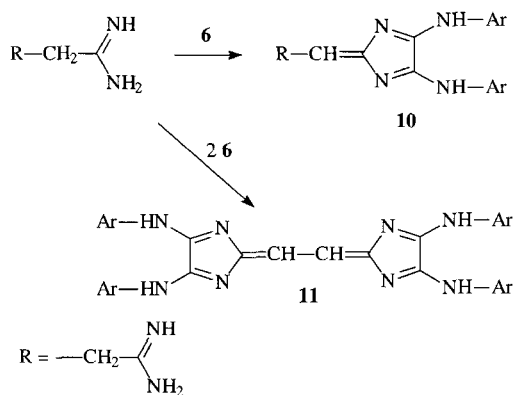
Ausgangspunkt war die Beobachtung, daß bei Cyclisierungen von Benzamidinen mit Bis-imidoylchloriden

¹⁾ Teil eines Vortrages zur 3. Fachtagung über Iminiumsalze, Stimpfach-Rechenberg, 17. – 19. September 1997

der Oxalsäure vom Typ **6** Derivate des[4*H*]-Imidazols **7** [14] zugänglich wurden, bei denen das XH-Wasserstoffatom ausschließlich am exocyclischen Arylrest lokalisiert ist. Bei der Cyclisierung von Oxalylchlorid mit aliphatischen Carbonsäureamiden und -thioamiden berichteten schon Goerdeler [15, 16] und andere Autoren [17] von der Isolierung des stabilen Lactams **9** anstelle des Prototropen **8**. Diese beiden Befunde waren nun Anlass, Carbonsäureamidine mit α -ständigen Wasserstoffatomen sowie Formamidin mit den bifunktionellen Imidoylchloriden **6** zu cyclisieren. Im Fall einer Prototropie wären somit zunächst Fulvene **10** bzw. ausgehend von Succindiamidin bisvinyloge Tetraazafulvalene **11** in einer Einstufenreaktion zugänglich.



Hypothese:



Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden alle nach unserer Methode synthetisierten Tetraazafulvalene in einer Formelübersicht nach steigender Anzahl der Methingruppen zusammengestellt.

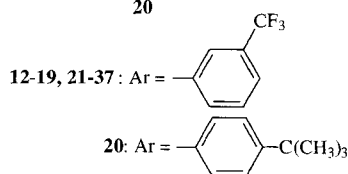
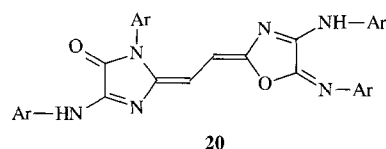
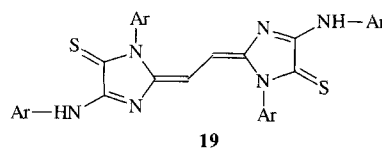
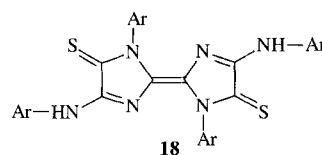
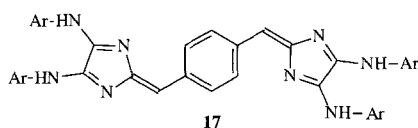
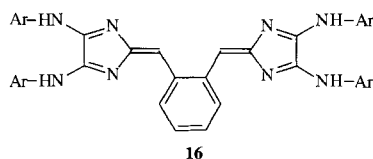
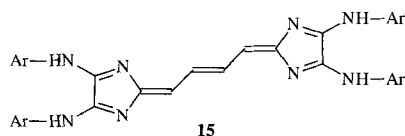
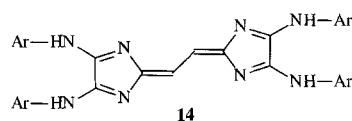
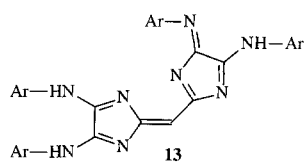
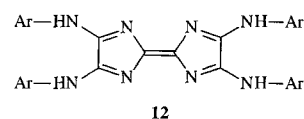
Formamidin cyclisiert in Acetonitril in Gegenwart von Triethylamin mit den Bisimidoylchloriden **6** zu nicht isolierbaren [4*H*]-Imidazolen, die in Analogie zur Wanzlick'schen Synthese an C2 deprotoniert werden

und über carbenoide Zwischenstufen zu 1,4,5,8-Tetraazafulvalenen **12** [18] dimerisieren. Durch ^{15}N -NMR-Spektroskopie konnte die symmetrische Struktur von **12** mit ausschließlich exocyclisch gebundenem NH-Wasserstoff gesichert werden.

Acetamidin reagiert wie erwartet zunächst unter Cyclisierung, jedoch erfolgt eine Dimerisierung zu tief-farbigem, bisvinylogem Tetraazafulvalenen **14** [19]. Ein durch Prototropie intermediär entstehendes Fulven vom Typ **10** konnte nicht abgefangen werden, dürfte aber eine Schlüsselfunktion für diese bemerkenswerte Reaktion besitzen. Wie postuliert, ergibt sich eine weitere Synthesemöglichkeit zu diesen Tetraazafulvalenen aus der Cyclisierung von Succindiamidin mit **6**. Der leichtere Zugang zu Acetamidin bei vergleichbaren Ausbeuten an Cyclisierungsprodukten favorisiert aber die erstgenannte Synthese. Die vinylogenen Derivate **14** zeigen in allen verwendeten Lösungsmitteln starke Aggregationsphänomene, NOESY-Experimente signalisieren einen intermolekularen Protonenaustausch. Malonsäurebis-amidin reagiert mit **6** zu der intensiv roten Verbindung **13**, formal als Vinyloges von **12** aufzufassen. Ausgehend vom *E*-Hexensäuredinitril wurde nach der Variante von Pinner das entsprechende Bis-Amidin hergestellt, welches ohne weitere Reinigung mit **6** die neuen vinylogenen Tetraazafulvalene **15** lieferte. Die Anwendungsbreite des von uns gefundenen Zugangs zu Tetraazafulvalenen sei schließlich noch durch die Synthese der beiden phenylogenen Derivate **16** und **17**, ausgehend von *o*- bzw. *p*-Xylylendinitril demonstriert.

Die bislang vorgestellten Tetraazafulvalene verfügen jeweils über eine exocyclische, vicinale Diaminosubstruktur, auf deren synthetischen Wert im folgenden Teil näher eingegangen wird. Durch die Einbeziehung anderer Carbonsäurederivate ergibt sich eine zusätzliche Variation. So lassen sich auch Thioamide mit **6** zu Heterofulvalenen abwandeln. Thioformamid liefert ein nur relativ aufwendig trennbares Produktgemisch, aus dem **18** isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Ein analoges Verhalten weist Thioacetamid auf, auch hier erfolgt über eine primär wahrscheinlich über den Schwefel ablaufende Cyclisierung eine Stabilisierung durch eine 1,3-Umlagerung. Die dabei erhältlichen pigmentartigen Farbstoffe vom Typ **19** konnten erst durch löslichkeitsvermittelnde Reste im Arylteil strukturell aufgeklärt werden [20, 21]. Als letzter Vertreter wurde unlängst **20** synthetisiert, hier macht sich allerdings eine Aktivierung des Substrates notwendig. So konnten, wenn auch nur in mäßigen Ausbeuten diese Heterofulvalene aus *N,O*-Bis[trimethylsilyl]acetamid und **6** in Gegenwart von Fluorid und katalytischen Mengen Kronenether erhalten werden.

Alle neusynthetisierten Tetraazafulvalene sind kristalline und z. T. hochschmelzende und schwerlösliche Verbindungen. Sie erweisen sich gegenüber vielen Reagen-



tien als sehr stabil, z.B. sind sie ohne Zersetzung in warmer konzentrierter Schwefelsäure löslich. Erst durch Einführung von *m*-Trifluormethylgruppen bzw. längeren Alkylketten in die aromatischen Reste wurde ein besseres Löseverhalten erzielt, und es gelang eine Strukturcharakterisierung mittels NMR-Spektroskopie. Besonders hervorzuheben ist die stets zu beobachtende langwellige und intensive Absorption dieser Derivate in ihren UV/Vis-Spektren. Nach unseren Befunden sind sie weder den indigoiden Farbstoffen noch den Meropolymethinen zuzuordnen. Im Gegensatz zu vinylogenen indigoiden Farbstoffen absorbieren die entsprechenden Tetraazafulvalene mit steigender Anzahl von Vinylgruppen zunehmend bathochrom. Ein Vergleich der entsprechenden Tetrakis[3-trifluormethylphenyl]-derivate soll dies demonstrieren, Nr./ λ_{max} (nm): **12**/528; **13**/536; **14**/549; **15**/562.

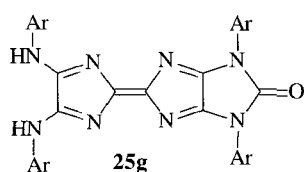
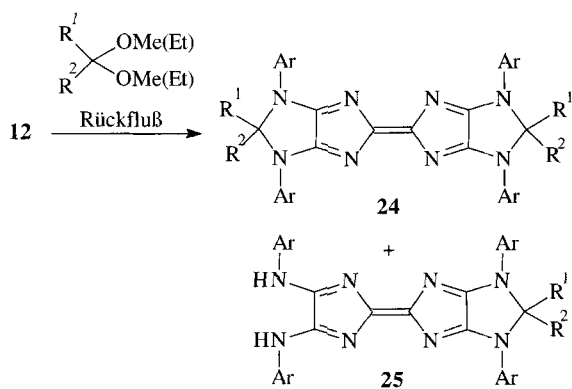
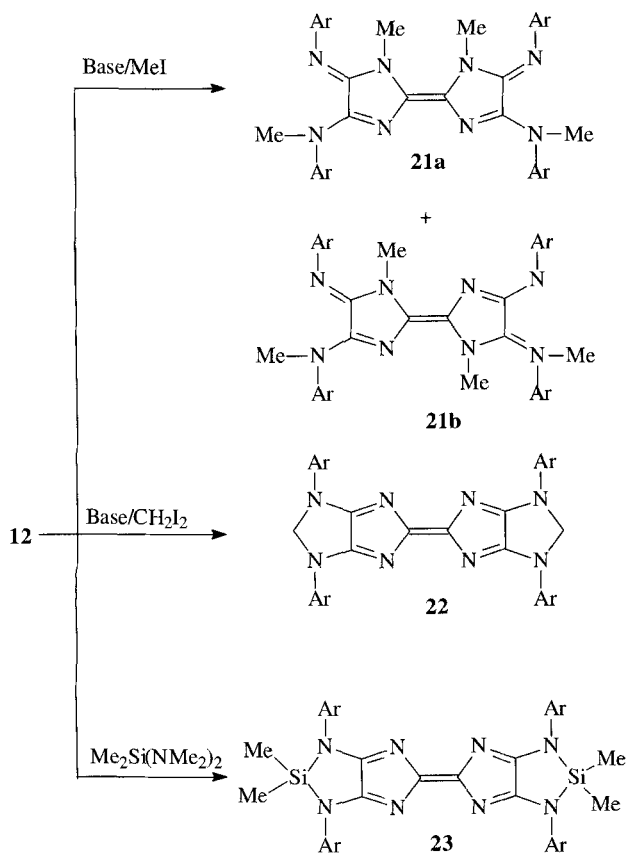
Andererseits lassen sich sämtliche im obigen Formelschema enthaltenen Strukturen leicht zu entsprechenden Leukoformen reduzieren, die unter Einwirkung von Luftsauerstoff reoxidierbar sind. Diese Tatsachen unterstreichen die Eigenständigkeit dieser aminosubstituierten Tetraazafulvalene als Farbstoffklasse.

Folgereaktionen der Tetraazafulvalene

Entsprechend ihrer Multifunktionalität lassen sich die Folgereaktionen der Tetraazafulvalene in drei Grundtypen einteilen, die hier der Reihenfolge nach vorgestellt werden: a) Umsetzungen der vicinalen Aminogruppen, b) Bildung von Metallkomplexen, c) Redoxreaktionen.

Die in allen Tetraazafulvalenen vom Typ **12**–**17** exocyclisch angeordneten Arylaminogruppen bieten eine ideale Basis für Reaktionen wie Alkylierungen, Acylierungen u.v.a.m. In Gegenwart einer Base wie beispielsweise Kalium-*tert*-butanolat entstehen aus **12** tiefgrüne Lösungen des Monoanions, welches sich successive mit Methyljodid zu den diastereomeren Tetramethyl-derivaten **21a,b** umsetzt [18]. Analog lassen sich andere Alkylreste einführen, exemplarisch sei noch die interessante cyclisierende Alkylierung mit Methylenejodid zu **22** aufgeführt. Eine cyclisierende Silylierung unter Bildung von **23** gelingt ebenfalls, wobei gleichzeitig eine Aktivierung für nachfolgende Umsetzungen mit Metall/Metalloiddihalogeniden erwartet wird. Ausichtsreiche Vorstufen für reaktive Spezies entstehen bei der Kondensation von **12** mit Orthoameisensäureestern. So lassen sich nach mehrstündigen Erhitzen ohne Lösungsmittel *syn-anti*-Gemische der Verbindung **24a,b** in Form intensiv fluoreszierender, oranger Feststoffe isolieren [18].

Eine Kristallstrukturanalyse der *anti*-Verbindung widerspiegelt die nahezu ideale Planarität der zentralen Struktur des Tetraazafulvalens [18]. Eine Möglichkeit des Einsatzes von **24a,b** als Vorstufen für nucleophile



24,25	R ¹	R ²
a	H	OMe
b	H	OEt
c	H	Me
d	H	Ph
e	Ph	Ph
f	-(CH ₂) ₅ -	

Carbene signalisiert das in 95%iger Ausbeute entstehende Produkt **25g** aus der Umsetzung von **12** mit DMF-dimethylacetal. Das Entstehen der Imidazolone-Keto-Gruppe läßt sich nur durch eine oxidative Spaltung eines über carbenoide Stufen entstehendes Dimers oder eines Carbens selbst erklären. Darüber hinaus stellt **25g** einen roten Farbstoff dar ($\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$, $\lg \epsilon 4,80$), dessen Absorptionsmaximum bei Protonierung reversibel zu $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$ verschoben wird. Weitere unter Fünfringbildung ablaufende Umsetzungen mit Acetalen/Ketalen sind in Formelschema 4 aufgeführt. Bemerkenswert ist, daß die Tetraazafulvalene durch die Cyclisierung eine weitere Planarisierung erfahren und relativ starke Fluoreszenzen aufweisen. Aus der Kristallstrukturanalyse von Verbindung **25e** ist dies deutlich ersichtlich. Die Verbindungen **24c–g** absorbieren nur unwesentlich (ca. 10 nm) kurzwelliger als **12**, gleiches gilt auch für die halbseitig cyclisierten Produkte **25c–g**, die nach kürzeren Reaktionszeiten als Zwischenprodukte isolierbar sind. Über weitere Cyclisierungen mit Acetalen zu tiefenfarbigen, Pyrazino-substituierten Tetraazafulvalenen wird demnächst berichtet.

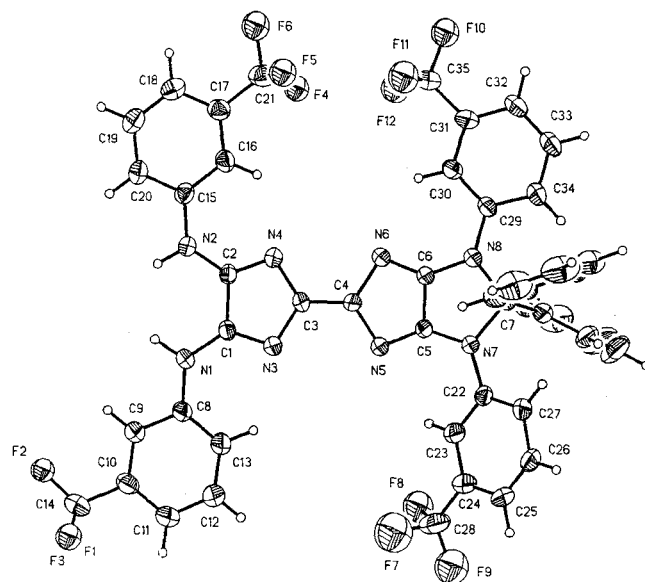
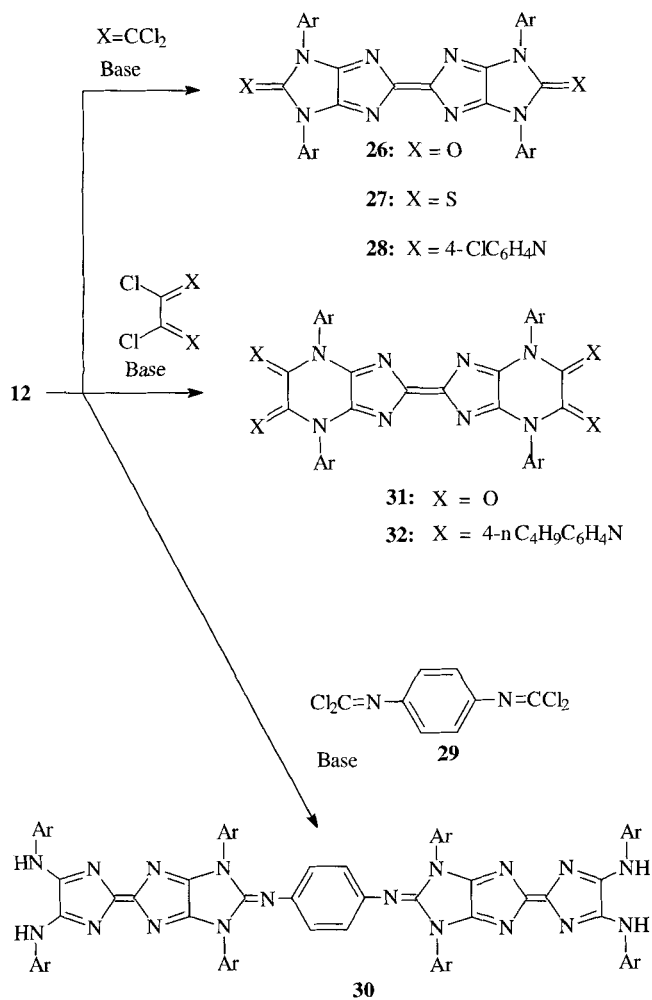


Abb. 1 Kristallstruktur des halbseitig cyclisierten Tetraazafulvalens **25e**, Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N(1)–C(1) 1.356(5), N(3)–C(1) 1.305(5), N(3)–C(3) 1.391(5), C(4)–C(3) 1.375 (5), N(5)–C(4) 1.410(5), N(5)–C(5) 1.305(5), N(7)–C(5) 1.350 (5), C(8)–N(1)–C(1) 127.6(8), N(1)–C(1)–N(3) 127.2(4), C(4)–C(3)–N(4) 122.8(4)

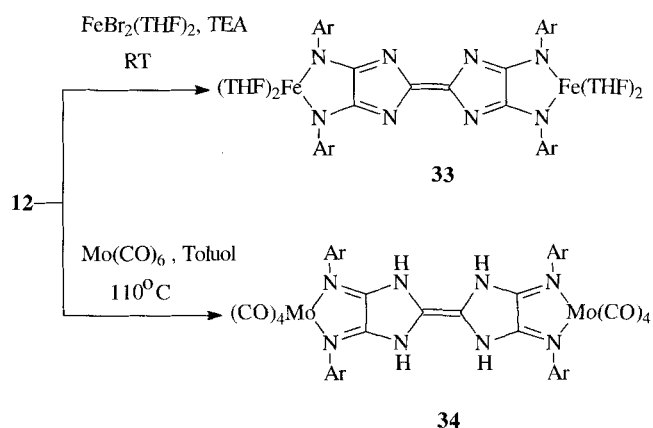
Cyclisierende Acylierungen liefern in größtenteils guten Ausbeuten weitere Derivate der Tetraazafulvalene. Problemlos gelingen Cyclisierungen mit Phosgen oder 1,1'-Carbonyl-diimidazol zu **26**, mit Thiophosgen zu **27**

und mit 4-Chlorphenylisocyaniddichlorid zu **28**. Erste Versuche, durch Einsatz von bifunktionellen Acylierungskomponenten zu oligomeren/polymeren Kondensationsprodukten zu gelangen, scheiterten an der Schwerlöslichkeit der Primär-Kondensationsprodukte. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch aus **12** und **29** konnte vorerst nur Verbindung **30** isoliert werden. Anders gestaltet sich die Reaktion beim Einsatz von Oxalylchlorid oder den Bis-imidoylchloriden **6**: unter Ausbildung des Sechsrings entstehen die Derivate **31** und **32**, die auch als Hetero-Radialene des Piperazins aufzufassen sind.

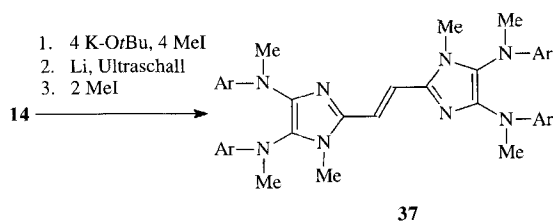
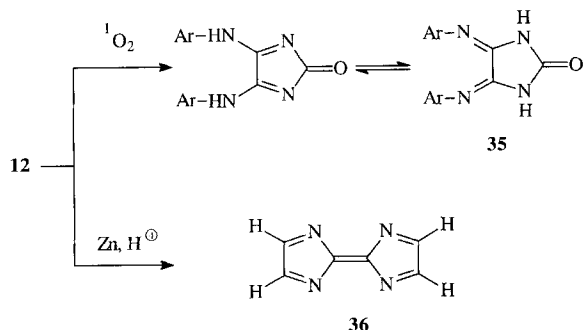


Da sämtliche Tetraazafulvalene der Typen **12**–**17** multifunktionelle Moleküle repräsentieren (z.B. Substrukturen eines Heterofulvalens, elektronenreichen Olefins, cyclischen Oxalamidins, 1,3-Diazadiens) liegt eine Nutzung als Chelatligand für Komplexbildungsreaktionen nahe. Während mit Kupfer-II-acetat aus Lösungen von **12** sofort schwarze, unlösliche Koordinati-

onspolymere ausfallen, läßt sich mit $FeBr_2$ -THF-Komplex in Gegenwart von Triethylamin schon bei Raumtemperatur eine tiefblaue Verbindung isolieren, der wir Struktur **33** zuordnen. Mit Molybdänhexacarbonyl entsteht nach kurzem Erhitzen in Toluol der violette Komplex **34**, d.h. es erfolgte eine komplexchemisch induzierte Umlagerung der NH-Wasserstoffe zu den endocyclischen Stickstoffatomen unter Ausbildung eines nunmehr exocyclischen 1,4-Diaza-1,3-diens. Längeres Erhitzen führt in zunehmendem Maß zur Zersetzung von **34** zugunsten von Koordinationspolymeren.



Der elektronischen Struktur zufolge eignen sich Tetraazafulvalene auch für zahlreiche Redoxreaktionen. Ein oxidativer Angriff der zentralen Doppelbindung in **12** durch Singulett-Sauerstoff liefert unter Bindungsspaltung das entsprechende Imidazolidin **35**, welches auch schon bei der Synthese dieser Tetraazafulvalene als ein Nebenprodukt isolierbar ist [18]. Wahrscheinlich wirken die Farbstoffe vom Typ **12** selbst oder aber deren Vorprodukte als Sensibilisatoren für Luftsauerstoff und leiten somit ihre eigene Spaltung ein. Eine Reduktion von **12** unter Einwirkung von Zinkstaub im sauren Milieu bildet den Grundkörper dieser Tetraazafulvalene, Verbindung **36**. Gleichzeitig mit der Abspaltung aller Arylaminoreste geht der Charakter eines Chromophors verloren, **36** absorbiert bei 334 nm und wandelt sich beim längeren Stehen in polymere, schwarze Verbindungen um. Eine präparativ verwertbare Variante einer Reduktion ergibt sich bei der Behandlung der Tetraazafulvalene mit metallischem Lithium im Ultraschallbad und nachfolgender Alkylierung mit Methyljodid. So kann beispielsweise **13**, nach vorheriger Methylierung, in guten Ausbeuten zu dem intensiv gelb fluoreszierenden, heteroanalogen Stilben **37** transformiert werden.



Durch den leichten Zugang, die Variationsbreite bezüglich der Substituenten und Heteroatome sowie ihrer Multifunktionalität sind die beschriebenen Tetraazafulvalene reizvolle Ausgangsprodukte für vielfältige synthetische Abwandlungen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Otto-Röhm-Gedächtnis-Stiftung danken wir für die finanzielle Unterstützung, der BASF und der Bayer AG für die großzügige Hilfe mit Spezialchemikalien.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch Galen III nach Boëtius der Firma Cambridge Instruments bestimmt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem IR-Spektrometer FTS-25 der Firma BIO-RAD, die der UV/Vis-Spektren an einem Lambda-19-Spektrometer der Firma Perkin Elmer. Sämtliche Elementaranalysen wurden mittels eines CHN-Automaten CHNS-932 der Firma Leco angefertigt und bewegen sich für alle dargestellten Verbindungen im Toleranzbereich. Die Massenspektren wurden an einem Gerät Finning MAT SSQ 710 aufgenommen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bzw. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden an einem AC-250 bzw. AMX-400-Spektrometer der Firma Bruker angefertigt.

Kristalldaten: Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, ω -2 θ -scan, keine Absorptionskorrektur, Strukturauflösung: Direkte Methoden (SHELX-86), Verfeinerung mit SHELXL-93 (G. M. Sheld-

rick, Universität Göttingen) gegen Fo^2 , Verbindung **25e**: $\text{C}_{47}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_8$, rote Quader, $0.6 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}$, $M = 1107.05 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, $a = 26.533 (4) \text{ \AA}$, $b = 13.4645 (14) \text{ \AA}$, $c = 29.983 (4) \text{ \AA}$, $\beta = 99.329 (12)^\circ$, $V = 10570(2) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe C2/c , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.391 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.201 \text{ mm}^{-1}$, $T = 183 \text{ K}$, 16250 gemessene Reflexe, 15968 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 7466 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), Wasserstoffatome aus Differenzfouriersynthese lokalisiert und mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung mit einbezogen, 763 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0938$, $wR2 = 0.2384$, Restelektronendichte 0.856 e \AA^{-3} .

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD - 408266, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese der Tetraazafulvalene vom Typ 12–19 (Allgemeine Vorschrift)

(2,2 mmol) Diamidin-hydrochlorid, 3,4 g (4,4 mmol) Oxalsäure-bis(3-trifluormethylphenyl)-imidoylchlorid (**6**) und 1,3 g (13,2 mmol) Triethylamin wurden in 100 ml Acetonitril 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der intensiv gefärbten Reaktionslösung wurde vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid abgesaugt und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Al_2O_3 , Toluol/Aceton: 4/1) aufgearbeitet. Nach dem Umkristallisieren aus DMSO erhielt man die Tetraazafulvalene als grün-glänzende Kristalle. Das Derivat **18** wurde analog, ausgehend von 134 mg (2,2 mmol) Thioformamid, 440 mg (4,4 mmol) Triethylamin und 1,7 g (2,2 mmol) Oxalsäure-bis(3-trifluoromethyl)imidoylchlorid (**6**) erhalten. Zur Synthese von **19** siehe [20, 21].

4-(4-(*Tert*-butyl)anilino)-2-(2-(4-(4-(*tert*-butyl)anilino)-5-(4-(*tert*-butyl)phenyl)imino)-2,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yliden)ethyliden)-1-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2,5-dihydro-1H-5-imidazolone (**20**)

(0,2 mmol) Oxalsäure-bis(4-*tert*-butylphenyl)imidoylchlorid (**6**) wurden unter einem Argonstrom zur Schmelze gebracht. Nachfolgend wurde langsam (0,2 mmol) *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid zugetropft und die entstandene Lösung weitere 5–6 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei ändert sich die Lösungs-farbe von gelb nach orange-rot. Nach dem Abkühlen wurde unter Vakuum eingengt und der verbliebene Rest in Toluol aufgenommen. Säulenchromatographische Reinigung (Al_2O_3 , Toluol) und Umkristallisation aus Methylenchlorid ergab ein orangefarbenes Produkt, das in Lösung orange fluoresziert. Ausb. 0,45 g (30%), orange Krist., $F. > 350^\circ \text{C}$. – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 271 (4,4), 351 (4,1), 506 (4,4). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-D_8): δ/ppm = 8,01 (d, $J = 8,7 \text{ Hz}$, 2H), 7,98 (d, $J = 8,5 \text{ Hz}$, 2H), 7,86 (d, $J = 8,6 \text{ Hz}$, 2H), 7,79 (d, $J = 8,6 \text{ Hz}$, 2H), 7,63 (d, $J = 8,1 \text{ Hz}$, 2H), 7,61 (d, $J = 8,3 \text{ Hz}$, 2H), 7,45 (d, $J = 8,8 \text{ Hz}$, 2H), 7,43–7,39 (m, 12H), 7,38 (d, $J = 8,5 \text{ Hz}$, 2H), 7,32 (d, $J = 8,0 \text{ Hz}$, 2H), 7,30 (d, $J = 8,0 \text{ Hz}$, 2H), 6,55 (d, $J = 12,1 \text{ Hz}$, 1H), 6,50 (d, $J = 11,8 \text{ Hz}$, 1H), 6,29 (d, $J = 12,2 \text{ Hz}$, 1H), 6,06 (d, $J = 12,0 \text{ Hz}$, 1H), 1,47 (s, 3H), 1,44 (s, 3H), 1,36 (s, 3H), 1,36 (s, 3H), 1,34 (s, 6H), 1,33 (s, 3H), 1,32 (s, 3H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF-D_8): δ/ppm =

Tab. 1 Tetraazafulvalene vom Typ **12** – **19**. eingesetzte Amidine; Ausbeuten; Schmelzpunkte; UV/Vis-Werte; NMR-Daten; MS-Daten, Molmassen und Elementaranalysen

12	<i>Formamidin</i> [18]
13	<i>Malonsäurediamidin</i> , 73%, <i>F.</i> 322–324 °C, UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg \epsilon) = 477 (4,7), 538 (4,6)$. – ¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-D ₆ , 75 °C): $\delta/\text{ppm} = 8,54 (s, \text{br}, 2\text{H}), 8,36 (s, \text{br}, 2\text{H}), 7,65 (m, 4\text{H}), 7,52 (m, 4\text{H}), 7,34 (m, \text{br}, 2\text{H}), 7,22 (t, {}^3J = 7,7 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7,11 (t, {}^3J = 7,7 \text{ Hz}, 1\text{H}), 5,91 (s, 1\text{H})$. – MS (70 eV): $m/z (\%) = 781 (100) [\text{M}^+], 761 (76), 377 (100), 357 (41), 257 (33)$. C ₃₅ H ₂₀ F ₁₂ N ₈ (780,58): ber.: C 53,86 H 2,58; N14,36 gef.: C 54,01 H 2,62 N 14,30.
14	<i>Bernsteinsäurediamidin</i> , 66%, <i>F.</i> 206–208 °C. – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg \epsilon) = 282 (4,3), 515 (4,8), 549 (4,9)$. – ¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-D ₆): $\delta/\text{ppm} = 8,61 (s, 2\text{H}), 8,51 (s, 2\text{H}), 8,27 (d, {}^3J = 7,7 \text{ Hz}, 2\text{H}), 8,10 (d, {}^3J = 7,7 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7,68 (m, 4\text{H}), 7,50 (d, {}^3J = 7,7 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7,47 (d, {}^3J = 7,7 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7,09 (s, 2\text{H})$. – ¹³ C-NMR (100 MHz, DMSO-D ₆): $\delta/\text{ppm} = 155,40, 152,26, 151,85, 140,23, 139,89, 130,31, 130,12 [q, {}^2J (\text{C}, \text{F}) = 31,5 \text{ Hz}], 129,84 [q, {}^2J (\text{C}, \text{F}) = 31,6 \text{ Hz}], 124,06 [q, {}^1J (\text{C}, \text{F}) = 274,1 \text{ Hz}], 123,46, 122,75, 120,33, 119,73, 116,07, 115,43, 114,43$. – MS (70 eV): $m/z (\%) = 795 (13) [\text{M}^+], 397 (10), 266 (22), 187 (96), 172 (100), 145 (24)$. C ₃₆ H ₂₂ F ₁₂ N ₈ (794,60): ber.: C 54,42 H 2,79 N14,10; gef.: C 54,51 H 2,81 N 14,12.
15	<i>Hexensäurediamidin</i> , 65%, <i>F.</i> >350 °C. – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg \epsilon) = 278 \text{ nm} (4,4), 526 (4,9), 561 (5,0)$. – ¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-D ₆ , 75 °C): $\delta/\text{ppm} = 9,71 (s, \text{br.}, 4\text{H}, \text{NH}), 8,33 (m, \text{br.}, 4\text{H}), 8,11 (m, \text{br.}, 4\text{H}), 7,64 (m, 4\text{H}), 7,40 (m, 6\text{H}), 6,51 (s, 2\text{H})$. – ¹³ C-NMR (100 MHz, DMSO-D ₆): $\delta/\text{ppm} = 160,34, 151,84, 140,13, 131,71, 129,67 [q, {}^2J (\text{C}, \text{F}) = 31,6 \text{ Hz}], 123,73 [q, {}^1J (\text{C}, \text{F}) = 274,1 \text{ Hz}], 121,59, 120,67, 118,34, 115,42, 114,37$. – MS (70 eV): $m/z (\%) = 821 (67) [\text{M}^+], 801 (33), 548 (54), 401 (16), 162 (100), 142 (78)$. C ₃₈ H ₂₄ F ₁₂ N ₈ (820,64): ber.: C 55,62 H 2,95 N13,65; gef.: C 55,81 H 3,01 N 13,80.
16	<i>o</i> -Xylensäurediamidin, 33%, <i>F.</i> 271–273 °C. – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg \epsilon) = 271 (4,5), 382 (4,4), 481 (4,6), 512 (4,9), 549 (4,8)$. – ¹ H-NMR (400 MHz, THF-D ₈): $\delta/\text{ppm} = 9,81 (s, 2\text{H}, \text{NH}), 9,72 (s, 2\text{H}, \text{NH}), 8,69 (s, 2\text{H}), 8,37 (s, 2\text{H}), 8,03 (m, 2\text{H}), 7,98 (m, 2\text{H}), 7,87 (d, {}^3J = 8,0 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7,48–7,32 (m, 6\text{H}), 6,98 (s, 2\text{H})$. – ¹³ C-NMR (100 MHz, THF-D ₈): $\delta/\text{ppm} = 159,36, 154,32, 152,73, 141,32, 140,99, 135,79, 131,22 [q, {}^2J (\text{C}, \text{F}) = 32,1 \text{ Hz}], 130,64, 130,39, 128,13, 124,31 [q, {}^1J (\text{C}, \text{F}) = 271,7 \text{ Hz}], 122,30, 121,96, 118,17, 117,74, 116,43$. – MS (CI mit H ₂ O): $m/z (\%) = 871 (47) [\text{M}^+], 859 (24), 409 (14), 162 (100), 142 (79)$. C ₄₂ H ₂₆ F ₁₂ N ₈ (870,70): ber.: C 57,94 H 3,01 N 12,87; gef.: C 58,07 H 3,11 N 12,77.
17	<i>p</i> -Xylensäurediamidin, 80%, <i>F.</i> >350 °C. – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg \epsilon) = 359 (4,3), 373 (4,5), 499 (4,9), 537 (4,8)$. – ¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-D ₆ , 70 °C): $\delta/\text{ppm} = 9,95 (s, 2\text{H}, \text{NH}), 9,81 (s, 2\text{H}, \text{NH}), 8,81 (s, 2\text{H}), 8,40 (s, 2\text{H}), 8,13 (m, 6\text{H}), 7,94 (d, {}^3J = 7,7 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7,65 (m, 4\text{H}), 7,42 (m, 4\text{H}), 6,6 (s, 2\text{H})$. – ¹³ C-NMR (100 MHz, DMSO-D ₆ , 70 °C): $\delta/\text{ppm} = 159,13, 154,23, 152,27, 140,36, 140,03, 135,57, 129,82, 129,65 [q, {}^2J (\text{C}, \text{F}) = 32,1 \text{ Hz}], 123,85 [q, {}^1J (\text{C}, \text{F}) = 271,7 \text{ Hz}], 121,67, 118,77, 118,38, 118,04, 114,50, 114,23, 109,08$. – MS (70 eV): $m/z (\%) = 871 (60) [\text{M}^+], 851 (38), 532 (12), 391 (21), 162 (100), 142 (80)$. C ₄₂ H ₂₆ F ₁₂ N ₈ (870,70): ber.: C 57,94 H 3,01 N 12,87; gef.: C 58,10 H 3,09 N 12,75.
18	<i>Thioformamid</i> , 12%, <i>F.</i> >350 °C. – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg \epsilon) = 271 (4,3), 458 (4,0), 562 (4,7), 597 (4,9)$. – ¹ H-NMR (400 MHz, CD ₂ Cl ₂): $\delta/\text{ppm} = 8,11 (s, 2\text{H}), 7,98 (d, {}^3J = 8,0 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7,84 (m, 2\text{H}), 7,76 (s, 2\text{H}), 7,71 (d, {}^3J = 8,1 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7,34 (d, {}^3J = 8,1 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7,32 (s, 2\text{H}), 7,21 (m, 2\text{H}), 7,19 (d, {}^3J = 8,1 \text{ Hz}, 2\text{H})$. – ¹³ C-NMR (100 MHz, CD ₂ Cl ₂): $\delta/\text{ppm} = 178,61, 151,14, 138,96, 137,93, 135,13, 132,04, 131,71 [q, {}^2J (\text{C}, \text{F}) = 32,1 \text{ Hz}], 131,27 [q, {}^2J (\text{C}, \text{F}) = 32,1 \text{ Hz}], 130,29 [q, {}^3J (\text{C}, \text{F}) = 3,6 \text{ Hz}], 129,72, 125,77 [q, {}^3J (\text{C}, \text{F}) = 3,6 \text{ Hz}], 125,41 [q, {}^3J (\text{C}, \text{F}) = 3,6 \text{ Hz}], 123,69 [q, {}^1J (\text{C}, \text{F}) = 272,1 \text{ Hz}], 123,58 [q, {}^1J (\text{C}, \text{F}) = 272,0 \text{ Hz}], 120,51, 120,18, 115,68 [q, {}^3J (\text{C}, \text{F}) = 3,6 \text{ Hz}]$. – MS (70 eV): $m/z (\%) = 803 (100) [\text{M}^+], 783 (45), 409 (69), 389 (39), 373 (18), 204 (18), 145 (11), 102 (18)$. – C ₃₄ H ₁₈ F ₁₂ N ₆ S ₂ (802,66): ber.: C 50,88 H 2,26 N 10,47; gef.: C 51,02 H 2,35 N 10,29.
19	<i>Thioacetamid</i> , 66%, <i>F.</i> 320 °C. – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg \epsilon) = 359 (4,4), 559 (4,8), 598 (5,0)$. – ¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-D ₆): $\delta/\text{ppm} = 9,56 (s, 2\text{H}, \text{NH}), 8,53 (s, 2\text{H}), 8,48 (d, J = 7,8 \text{ Hz}, 2\text{H}), 8,33 (s, 2\text{H}), 8,09 (d, J = 7,8 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7,81 (m, 2\text{H}), 7,66 (m, 2\text{H}), 7,63 (d, J = 7,7 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7,44 (d, J = 7,7 \text{ Hz}, 2\text{H}), 6,73 (s, 2\text{H})$. – ¹³ C-NMR (100 MHz, DMSO-D ₆): $\delta/\text{ppm} = 178,14, 154,88, 153,54, 141,63, 138,94, 131,57, 131,22 [q, {}^2J (\text{C}, \text{F}) = 31,3 \text{ Hz}], 130,72, 128,96 [q, {}^2J (\text{C}, \text{F}) = 31,2 \text{ Hz}], 124,18 [q, {}^1J (\text{C}, \text{F}) = 274,1 \text{ Hz}], 123,89 [q, {}^1J (\text{C}, \text{F}) = 274,1 \text{ Hz}], 123,82, 123,42, 122,87, 119,22, 117,07, 115,43, 108,23$. – MS (CI mit H ₂ O): $m/z (\%) = 829 (100) [\text{M}^+], 809 (28), 414 (10), 172 (15)$. – C ₃₆ H ₂₀ F ₁₂ N ₆ S ₂ (828,69): ber.: C 52,18 H 2,43 N 10,14; gef.: C 52,24 H 2,47 N 10,09.

160,39, 160,23, 158,64, 157,95, 152,31, 151,95, 151,92, 151,02, 150,92, 149,85, 149,48, 147,02, 146,89, 146,79, 146,59, 146,53, 142,94, 142,37, 138,02, 137,93, 137,62, 137,57, 132,59, 132,48, 127,85, 127,67, 126,85, 126,82, 126,47, 126,41, 126,38, 126,34, 126,25, 125,66, 124,87, 119,94, 119,87, 119,80, 102,13, 100,73, 96,70, 95,92, 35,50, 35,23, 35,19, 35,03, 35,00, 31,92, 31,86, 31,81, 31,77, 31,74.

– MS (CI mit H₂O): $m/z (\%) = 749 (21) [\text{M}^+], 510 (33), 176 (100), 150 (60)$.
C₄₈H₅₆N₆O₂ ber.: C 76,97 H 7,54 N 11,22 (749,01) gef.: C 77,29 H 7,69 N 11,11.

I, I', N⁴, N^{4'}-Tetramethyl-N⁴, N^{4'}-bis(3-trifluoromethylphenyl)-5, 5'-bis(trifluoromethylphenylimino)-1, 5, I', 5'-tetrahydro[2, 2']biimidazolyliden-4, 4'-diamin (21a, b)

siehe Lit. [18].

5-(1,3-Di(3-trifluoromethylphenyl)-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-5-yliden)-1,3-di(3-trifluoromethylphenyl)-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol (22)

Eine Mischung aus 0,3 g (0,39 mmol) des Tetraazafulvalens (**12**), 0,21 g (0,78 mmol) Methyleniodid und 0,15 g (1,56 mmol) Triethylamin in 20 ml Xylol wurden 20 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Entfernung des Lösungsmittels wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Ausb. 0,14 g (45%), orange Kristalle, *F.* 288–290 °C. – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg \epsilon) = 282 (4,4), 488 (4,9), 523 (5,0)$. – ¹H-NMR (400 MHz, THF-D₈): $\delta/\text{ppm} = 8,61 (s, 4\text{H}), 8,31 (m, 8\text{H}), 7,65 (m, 4\text{H}), 7,34 (d, {}^3J = 7,8 \text{ Hz}, 4\text{H})$. – ¹³C-NMR (100 MHz, THF-D₈): $\delta/\text{ppm} = 141,66, 141,56, 140,24, 134,45, 130,62 [q, {}^2J (\text{C}, \text{F}) = 32,1 \text{ Hz}], 129,19, 124,48 [q, {}^1J (\text{C}, \text{F}) = 272,1 \text{ Hz}], 122,32,$

118,04 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 115,63 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz].
 – MS (70 eV): m/z (%) = 793 (68) [M^+], 773 (32), 723 (20).
 $C_{36}H_{20}F_{12}N_8$ ber.: C 54,55 H 2,54 N 14,14
 (792,59) gef.: C 54,82 H 2,68 N 14,09.

5-(2-(2,2-Dimethyl-1,3-di(3-(trifluoromethyl)phenyl)-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[4,5-d][1,2,3]diazasilol-5-yliden)ethyliden)-2,2-dimethyl-1,3-di(3-(trifluoromethyl)phenyl)-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[4,5-d][1,3,2]diazasilol (**23**)

0,5 g (0,65 mmol) Tetraazafulvalen **12** und ein Überschuß von 0,3 g (2 mmol) an Bis(dimethyl-amino)dimethylsilan wurden unter Argon in 30 ml Toluol suspendiert und unter Rühren, bis kein Dimethylamin mehr entweicht, zum Rückfluß erhitzt. Die Lösungsfarbe ändert sich dabei von rot nach orange. Nach Abkühlen wurde das überschüssige Silan abdestilliert und der Rückstand in Ether/Heptan aufgenommen. Abkühlen auf ca. -5 °C ergibt orange Kristalle. Die Lösungen fluoreszieren intensiv gelb-orange. Ausb. 0,37 g (64%), F . 281–283 °C. – UV/Vis (DMSO): λ_{max}/nm ($lg \epsilon$) = 359 (4,4), 518 (4,6). – MS (CI mit H_2O): m/z (%) = 881 (60) [M^+], 861 (38), 532 (12), 162 (100), 142 (62).

$C_{38}H_{28}F_{12}N_8Si_2$ ber.: C 51,82 H 3,20 N 12,72
 (880,84) gef.: C 51,93 H 3,29 N 12,75.

Cyclisierungen des Tetraazafulvalens **12** mit Diethylacetalen bzw. Trialkylorthoformiat zu den kondensierten 2-(2H-2-Imidazolyliden)-2H-imidazolen vom Typ **24a–f** und **25a–g** (Allgemeine Vorschrift)

Ein Gemisch aus (2,6 mmol) Tetraazafulvalen **12** und (5,2 mmol) des jeweiligen Diethylacetals in 50 ml trockenem Xylol wurde ca. 24 h unter einem leichten Argonstrom unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Al_2O_3 , Toluol/Aceton: 10/1) gereinigt. Umkristallisation aus Aceton oder DMSO ergab rote Kristalle.

5-(2-Oxo-1,3-di(3-trifluoromethylphenyl)-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-5-yliden)-1,3-di(3-trifluoromethylphenyl)-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-2-on (**26**)

Eine Mischung aus 0,3 g (0,39 mmol) Tetraazafulvalen **12** und 0,16 g (0,78 mmol) 1,1'-Carbonyldiimidazol in 20 ml Toluol wurde 20 h unter Rühren und unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Entfernung des Lösungsmittels wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Ausb. 0,14 g (45%), orange Krist. F . 341–343 °C. – UV/Vis (DMSO): λ_{max}/nm ($lg \epsilon$) = 452 (4,7), 471 (4,8). – 1H -NMR

Tab. 2 Cyclisierungsprodukte vom Typ **24** und **25**. Ausbeuten; Schmelzpunkte; UV/Vis-Werte; NMR-Daten; MS-Daten; Molmassen und Elementaranalysen

24a	58%, F . 256–258 °C. – UV/Vis (Toluol): λ_{max}/nm ($lg \epsilon$) = 398 (4,2), 422 (4,6), 449 (4,9), 480 (5,2). – MS (70 eV); m/z (%) = 853 (100) [M^+], 821 (56), 426 (15), 257 (42), 204 (88), 184 (78), 93 (38). $C_{38}H_{24}F_{12}N_8O$ (852,64): ber.: C 53,53 H 2,84 N 13,14; gef.: C 53,60 H 2,90 N 13,03.
25a	37%, F . 284–286 °C. – UV/Vis (Toluol): λ_{max}/nm ($lg \epsilon$) = 365,6 (4,26), 502,4 (4,8). – 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 9,03 (s, br, NH), 8,28–8,11 (br, 8H), 7,49–7,25 (br, 9H), 3,38 [q, 3J = 7,0 Hz, 6 H]. – MS (70 eV); m/z (%) = 811 (100) [M^+], 791 (31), 780 (20), 405 (38), 391 (10), 204 (43), 162 (39), 142 (23). $C_{36}H_{22}F_{12}N_8O$ (811,6): ber.: C 53,26 H 2,71 N 13,80; gef.: C 53,41 H 2,82 N 13,78
24c	31%, F . 257–259 °C. – UV/Vis (Toluol): λ_{max}/nm ($lg \epsilon$) = 283 (4,4), 389 (4,4), 499 (4,9), 524 (5,0). – 1H -NMR (400 MHz, DMSO- D_6 , 60 °C): δ/ppm = 8,24 (dd, 4H), 7,89 (d, J = 7,9 Hz, 4H), 7,66 (s, 4H), 7,45 (d, J = 8,2 Hz), 7,35 (q, J = 6,5 Hz, 2H), 1,88 (d, J = 9,5 Hz, 6H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- D_6 , 60 °C): δ/ppm = 157,67, 138,77, 133,12, 132,36 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 131,32, 126,03, 124,86 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 120,23 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 114,51 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 82,29, 18, 79. – MS (CI mit H_2O); m/z (%) = 821 (100) [M^+], 801 (46), 650 (8), 400 (28), 378 (8). $C_{38}H_{24}F_{12}N_8$ (820,64): ber.: C 55,62 H 2,95 N 13,65; gef.: C 55,72 H 2,99, N 13,65.
25c	43%, F . 239–241 °C. – UV/Vis (Toluol): λ_{max}/nm ($lg \epsilon$) = 293,6 (4,3), 365,6 (4,3), 512,0 (4,8), 544,8 (4,5). – 1H -NMR (400 MHz, Aceton- D_6): δ/ppm = 9,42 (s, 1H, NH), 9,20 (s, 1H, NH), 8,85 (s, 1H), 8,45 (d, J = 7,8 Hz; 1H), 8,36 (s, 1H), 8,13 (m, 2H), 7,93 (s, 1H), 7,69 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 7,64 (q, J = 5,8 Hz, 1H), 7,59–7,35 (m, 9H), 1,95 (d, J = 5,2 Hz, 3H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, Aceton- D_6): δ/ppm = 159,30, 157,37, 156,46, 155,94, 150,71, 149,58, 146,64, 141,33, 138,86, 138,72, 132,72 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 132,36 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 132,18 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 131,92 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 131,32, 131,25, 131,20, 131,17, 126,23, 125,06 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 124,97 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 124,93 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 124,90 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 123,41, 122,84, 121,74, 121,06, 120,83, 120,19, 120,01, 119,64, 116,57, 114,53, 113,98, 82,46, 18,84. – MS (CI mit H_2O); m/z (%) = 795 (100) [M^+], 775 (36), 725 (10), 438 (18), 400 (9), 330 (17), 213 (7), 153 (8). $C_{36}H_{22}F_{12}N_8$ (794,60): ber.: C 54,42 H 2,79 N 14,10; gef.: C 54,51 H 2,84 N 13,98.
24d	13%, F . 289–291 °C. – UV/Vis (Toluol): λ_{max}/nm ($lg \epsilon$) = 287 (4,4), 444 (4,6), 472 (5,0), 506 (5,2). – 1H -NMR (400 MHz, THF- D_8): δ/ppm = 8,33 (d, 3J = 8,1 Hz, 4 H), 8,10 (s, 4 H), 7,59 (t, 3J = 8,0 Hz, 4 H), 7,53 (d, 3J = 5,8 Hz, 4 H), 7,50–7,40 (m, 12 H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, THF- D_8): δ/ppm = 156,55, 149,32, 138,67, 133,67, 132,45 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 131,11, 130,77, 127,28, 126,11, 125,35 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 119,88 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 116,69 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 86,64. – MS (neg. CI mit H_2O); m/z (%) = 944 (100) [M^-], 856 (6), 493 (5), 408 (4), 269 (5). $C_{48}H_{28}F_{12}N_8$ (944,78): ber.: C 61,02 H 2,99 N 11,86; gef.: C 61,12 H 3,08 N 11,85.
25d	51%, F . 254 °C. – UV/Vis (Toluol): λ_{max}/nm ($lg \epsilon$) = 282 (4,4), 464 (4,6), 493 (4,8), 525 (5,0). – 1H -NMR (400 MHz, THF- D_8): δ/ppm = 10,52 (s, 1H, NH), 9,46 (s, 1H, NH), 8,64 (s, 1H), 8,56 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 8,22 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 8,19 (s, 1H), 8,14 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,97 (s, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,67 56 (d, J = 7,2 Hz, 2H), 7,57 (m, 3H), 7,47 (m, 3H), 7,39 (m, 3H), 7,32 (m, 4H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, THF- D_8): δ/ppm = 157,75, 156,96, 156,40, 151,07, 149,67, 147,20, 141,69, 141,25, 138,84, 138,75, 135,43, 132,33 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 132,10 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 131,98 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 131,93 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 131,29, 130,93, 130,84, 130,77, 130,51, 130,12, 128,43, 126,20, 125,41 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 125,39 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 125,08 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 125,00 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 122,03, 121,48, 120,76 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 120,43 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 120,12 [m], 119,69

Fortsetzung Tab. 2

- [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 116,97 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 114,74 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 114,52 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 86,73. – MS (CI mit H₂O); m/z (%) = 857 (100) [M⁺], 837 (20).
24e C₄₁H₂₄F₁₂N₈ (856,67): ber.: C 57,48 H 2,82 N 13,08; gef.: C 57,60 H 2,89 N 13,05.
 23%, *F.* 301–303 °C. – UV/Vis (Toluol): λ_{\max}/nm (lg ϵ) = 436 (4,4), 465 (4,9), 495 (5,0). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 7,56 (d, J = 6,9 Hz, 4H), 7,56 (d, J = 7,0 Hz, 8H), 7,47 (dd, 4H), 7,44 (d, J = 7,8 Hz, 4H), 7,42 (dd, 4H), 7,40 (dd, 8H), 7,33 (s, 4H). – ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 159,62, 158,61, 136,62, 133,49, 130,79 [q, 2J (C, F) = 32,9 Hz], 130,21, 129,79, 128,85, 128,80, 127,10, 123,51 [q, 1J (C, F) = 272,3 Hz], 122,46 [q, 3J (C, F) = 3,7 Hz], 120,13 [q, 3J (C, F) = 3,7 Hz], 102,12. – MS (neg. CI mit H₂O); m/z (%) = 1096 (44) [M–1][–], 564 (28), 400 (100), 376 (57), 325 (60), 257 (20), 238 (23).
 C₆₀H₃₆F₁₂N₈ (1096,98): ber.: C 65,69 H 3,31 N 10,21; gef.: C 65,80 H 3,39 N 10,15.
25e 43%, *F.* 311–313 °C. – UV/Vis (Toluol): λ_{\max}/nm (lg ϵ) = 453,6 (4,6), 484,0 (4,9), 515,2 (5,0). – ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ/ppm = 10,11 (s, 2H, NH), 8,77 (s, 2H), 7,96 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,94 (s, 2H), 7,65 (d, J = 7,1 Hz, 4H), 7,61 (dd, 2H), 7,48–7,41 (m, 12H), 7,30 (d, J = 7,5 Hz, 2H). – ¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-D₆): δ/ppm = 158,65, 158,49, 152,62, 150,54, 140,43, 136,20, 132,81, 130,58, 130,14, 129,98 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 129,83 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 129,12, 128,48, 125,52, 124,09 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 123,48 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 122,00, 121,95 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 118,99 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 118,72 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 114,57 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 101,13. – MS (neg. CI mit H₂O); m/z (%) = 932 (100) [M–1][–], 474 (11), 376 (21).
 C₄₇H₂₈F₁₂N₈ (932,77): ber.: C 60,52 H 3,03 N 12,01; gef.: C 60,68 H 3,01 N 11,85.
24f 10%, *F.* 262–264 °C. – UV/Vis (Toluol): λ_{\max}/nm (lg ϵ) = 275,2 (4,4), 346,6 (4,4), 462,8 (4,9), 494,3 (4,9). – ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ/ppm = 8,12 (dd, 4H), 7,89 (d, J = 8,1 Hz, 4H), 7,43 (s, 4H), 7,27 (d, J = 8,1 Hz), 1,98 (m, 8H), 1,81 (m, 12H). – ¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-D₆): δ/ppm = 154,11, 149,64, 145,33, 132,12 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 130,87, 126,39, 124,65 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 121,76 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 117,46 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 75,46, 32,54, 27,86, 23,07. – MS (CI mit H₂O); m/z (%) = 929 (40) [M⁺], 909 (19), 859 (12), 689 (10), 530 (11), 466 (12), 172 (100), 161 (30).
 C₄₆H₃₆F₁₂N₈ (928,82): ber.: C 59,48 H 3,91 N 12,06; gef.: C 59,70 H 4,03 N 11,95.
25f 11%, *F.* 291–293 °C. – UV/Vis (Toluol): λ_{\max}/nm (lg ϵ) = 376,9 (4,6), 486,7 (4,9), 515,8 (5,0). – ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ/ppm = 8,12 (dd, 4H), 7,89 (d, J = 8,1 Hz, 4H), 7,27 (d, J = 8,1 Hz), 1,98 (m, 8H), 1,81 (m, 12H). – ¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-D₆): δ/ppm = 154,54, 152,65, 149,43, 149,21, 146,77, 145,61, 132,61 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 132,03 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 130,92, 130,56, 126,48, 125,93, 124,35 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 124,11 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 121,66 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 120,88 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 117,46 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 116,70 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 76,55, 31,24, 26,61, 23,19. – MS (CI mit H₂O); m/z (%) = 849 (62) [M⁺], 829 (29), 466 (31), 172 (100), 161 (57).
 C₄₀H₂₈F₁₂N₈ (848,70): ber.: C 56,61 H 3,33 N 13,20; gef.: C 56,79 H 3,46 N 13,15.
25g 45%, *F.* 309–311 °C. – UV/Vis (DMSO): λ_{\max}/nm (lg ϵ) = 517 nm (4,8). – ¹H-NMR (400 MHz, THF-D₈): δ/ppm = 11,16 (s, br., 1H, NH), 10,02 (s, br., 1H, NH), 8,80 (s, 1H), 8,72 (d, 3J = 7,8 Hz, 1H), 8,66 (d, 3J = 7,8 Hz, 1H), 8,54 (s, 1H), 8,49 (s, 1H), 8,36 (d, 3J = 7,8 Hz, 1H), 7,77 (m, 1H), 7,67 (m, 4H), 7,58 (m, 1H), 7,50 (d, 3J = 7,7 Hz, 1H), 7,46 (m, 3H). – ¹³C-NMR (100 MHz, THF-D₈): δ/ppm = 158,54, 154,12, 150,77, 148,96, 148,57, 147,95, 146,64, 143,56, 139,30, 136,16, 135,53, 131,23 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 131,02 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 130,97 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 130,90 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 129,99, 129,91, 129,82, 129,74, 125,15, 124,85, 124,44 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 124,38 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 124,32 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 124,24 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 123,84, 123,48, 122,88 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 122,28 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 120,75 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 120,46 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 118,50 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 118,42 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 117,08 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 116,91 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz]. – MS (neg. CI mit H₂O); m/z (%) = 794 (100) [M–1][–], 400 (39).
 C₃₅H₁₈F₁₂N₈O (794,56): ber.: C 52,91 H 2,28 N 14,10; gef.: C 52,98 H 2,37 N 13,99.

(400 MHz, THF-D₈): δ/ppm = 8,69 (s, 4H), 8,56 (d, J = 7,8 Hz, 4H), 7,98 (m, 4H), 7,77 (d, J = 7,7 Hz, 4H). – ¹³C-NMR (100 MHz, THF-D₈): δ/ppm = 163,71, 155,88, 152,12, 149,90, 131,23 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 130,43, 125,65, 124,84 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 122,44 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 118,50 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz]. – MS (CI mit H₂O): m/z (%) = 821 (100) [M⁺], 801 (43), 850 (21), 512 (11), 146 (21).

C₃₆H₁₆F₁₂N₈O₂ ber.: C 52,70 H 1,97 N 13,66 (820,55) gef.: C 52,89 H 1,98 N 13,59.

Darstellung der Acylierungsprodukte vom Typ 27–28, 30–31 (Allgemeine Vorschrift)

Eine Lösung von 0,5 g (0,65 mmol) des Tetraazafulvalens **12** in THF wurde auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren 0,3 g (2,60 mmol) Kalium *tert*-butanolat zugegeben. Es wurde noch ca. 10 min weitergerührt und danach eine Lösung aus dem jeweiligen Acylierungsreagenz (1,3 mmol) in THF langsam zugegeben. Die zunächst intensiv grüne Lösung verfärbte sich sofort nach rot. Nach DC-Kontrolle wurde die Reaktion beendet (ca. 12 h Rührzeit), das ausgefallene Salz abfiltriert und

das THF abdestilliert. Der verbliebene Rest wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Al₂O₃, Toluol/Aceton: 10/1).

4,6,4',6'-Tetrakis(3-trifluoromethyl-phenyl)-4*H*,6*H*,4'*H*,6'*H*-[2,2']biimidazo[4,5-*d*]imidazolyliden]-5,5'-dithion (**27**)

siehe [18]

*2-(1-(4-Chlorphenylimino)-5-(2-(1-(4-chlorphenylimino)-1,3-di(3-trifluoromethylphenyl)-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazol-5-yliden)-1,3-di(3-trifluoromethylphenyl)-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazol (**28**)*

Ausb. 33%, grüne Kristalle, *F.* 333–335 °C. – UV/Vis (DMSO): λ_{\max}/nm (lg ϵ) = 468 (4,7), 485 (4,8). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 7,96 (s, 4H), 7,88 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 7,62 (m, 4H), 7,55 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 6,94 (m, 4H), 6,63 (m, 4H). – ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 160,23, 157,61, 141,99, 141,50, 134,19, 131,32 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 130,16, 128,74, 128,51, 125,75 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 124,94 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 122,47 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 122,25. – MS (70 eV): m/z (%) = 1039 (29) [M⁺],

1019 (10), 1007 (11), 458 (11), 331 (20), 296 (100), 262 (11).
 $C_{48}H_{24}F_{12}Cl_2N_{10}$ ber.: C 55,45 H 2,33 N 13,47
 (1039,67) gef.: C 55,49 H 2,39 N 13,41.

2-(1-(4-(2,2-Dichloro-1-isocyanido)phenylimino)-1-3-di(3-trifluoromethylphenyl)-5-(4-(1-(3-trifluoromethylphenylimino)-5-(3-trifluoromethylanilino)-4H-2-imidazolyl)-1,2,3,4-tetrahydroimidazo-[4,5-d]imidazol (30)

Ausb. 33%, grüne Kristalle, $F. >350\text{ }^\circ\text{C}$. – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 278 (4,4), 505,6 (4,8). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, Aceton- D_6): δ/ppm = 9,61 (s, br., 4H, NH), 8,59 (s, 4H), 8,34 (s, 4H), 8,27 (m, br., 4H), 7,88 (m, br., 8H), 7,49 (m, 4H), 7,35 (s, 4H), 6,72 (d, $J = 8,7\text{ Hz}$, 4H), 6,64 (d, $J = 8,7\text{ Hz}$, 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, Aceton- D_6): δ/ppm = 158,32, 153,19, 152,51, 149,69, 149,12, 140,64, 140,19, 136,37, 131,45 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 131,30 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 130,99, 130,81, 125,90, 125,12 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 124,98 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 124,73, 124,18 [q, 3J (C, F) = 3,4 Hz], 121,75, 121,50 [q, 3J (C, F) = 3,4 Hz], 119,67 [q, 3J (C, F) = 3,4 Hz], 117,38 [q, 3J (C, F) = 3,4 Hz]. – MS (70 eV): m/z (%) = 1661 (21) [M^+], 1641 (18), 482 (19), 391 (100), 331 (62), 279 (43), 215 (83), 168 (84), 149 (37).
 $C_{76}H_{40}F_{24}N_{18}$ ber.: C 54,91 H 2,40 N 15,21
 (1661,23) gef.: C 54,98 H 2,43 N 14,11.

2-(2,3-Dioxo-1,4-di(3-trifluoromethylphenyl)-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopenta[b]pyrazin-6-yliden)-4,7-di(3-trifluoromethylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-imidazo[4,5-b]pyrazin-5,6-dion (31)

Ausb. (32%), rote Kristalle, $F. 344\text{--}346\text{ }^\circ\text{C}$. – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 418 (4,3), 441 (4,6), 469 (4,7). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- D_6 , $75\text{ }^\circ\text{C}$): δ/ppm = 8,55 (s, 4H), 8,11 (d, $^3J = 7,8\text{ Hz}$, 4H), 7,61 (m, 4H), 7,46 (d, $^3J = 7,8\text{ Hz}$, 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- D_6): δ/ppm = 165,89, 156,01, 145,76, 140,35, 132,04, 131,09 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 128,85, 126,21 [q, 2J (C, F) = 3,6 Hz], 124,72 [q, 2J (C, F) = 272,1 Hz], 118,10 [q, 2J (C, F) = 3,6 Hz]. – MS (70 eV): m/z (%) = 877 (68) [M^+], 649 (11), 498 (9), 306 (41), 188 (39), 168 (100). – IR (KBr)/ cm^{-1} = 1728,5 (CO), 1560,9, 1330,0, 1281,0, 1170,6, 1136,8, 879,3, 695,4.
 $C_{38}H_{16}F_{12}N_8O_4$ ber.: C 52,07 H 1,84 N 12,78
 (876,57) gef.: C 52,20 H 1,91 N 12,69.

2-(4,5-Di(3-trifluoromethylanilino)-2H-2-imidazolyliden)-5,6-di(4-n-butylphenylimino)-4,7-di(3-trifluoromethylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-imidazo[4,5-b]pyrazin (32)

Eine Suspension aus 0,3 g (0,39 mmol) Tetraazafulvalen **12**, (0,78 mmol) Oxalsäure-bis(4-n-butylphenyl)imidoylchlorid und 0,16 g (1,56 mmol) Triethylamin in 50 ml Toluol wurde einige Stunden unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid abgetrennt und unter Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 , Toluol/Heptan: 10/1). Ausb. 93 mg (22%), orange Kristalle, $F. 276\text{--}278\text{ }^\circ\text{C}$ (DMSO). – UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 356 (4,4), 485 (4,7), 510 (4,8). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 8,19 (s, 4H), 8,09 (d, $^3J = 7,7\text{ Hz}$, 4H), 7,63 (m, 4H), 7,45 (d, $^3J = 7,7\text{ Hz}$, 4H), 7,31 (d, $^3J = 7,8\text{ Hz}$, 8H), 5,79 (d, 3J

= 7,8 Hz, 8H), 2,43 (t, $^3J = 7,8\text{ Hz}$, 8H), 1,56 (m, 8H), 1,37 (m, 8H), 1,00 (t, $^3J = 7,8\text{ Hz}$, 12H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 152,94, 149,26, 141,99, 137,10, 132,99, 131,89 [q, 2J (C, F) = 32,1 Hz], 130,44, 128,74, 124,44 [q, 1J (C, F) = 272,1 Hz], 123,06, 120,59 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 119,79 [q, 3J (C, F) = 3,2 Hz], 117,95, 115,75, 35,26, 34,28, 22,54, 14,13. – MS (70 eV): m/z (%) = 1085 (38) [M^+], 664 (66), 533 (100), 394 (92), 348 (80), 330 (61), 245 (67), 153 (61), 99 (58).

$C_{27}H_{16}F_9N_7O$ ber.: C 51,85 H 2,58 N 15,68
 (625,45) gef.: C 52,02 H 2,65 N 15,69.

Reaktion von 12 mit Eisen(II)bromid-THF-Addukt zum Komplex 33

0,5 g (0,65 mmol) Tetraazafulvalen **12** und 0,47 g (1,3 mmol) $\text{FeBr}_2(\text{THF})_2$ wurden unter Schutzgas in 30 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 0,26 mg (2,6 mmol) Triethylamin erfolgte eine rasche Verfärbung der Lösung nach tiefblau. Die Lösung wurde mit Heptan überschichtet und über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Das ausgefallene blau-schwarze Produkt wurde abgesaugt, mit kaltem THF gewaschen und aus Methylchlorid umkristallisiert. Ausb. 0,43 g (53%), $F. 277\text{--}279\text{ }^\circ\text{C}$. – MS (FAB): m/z (%) = 1267 (25) [M^+], 1247 (38), 162 (100), 142 (72).

$C_{58}H_{54}F_{12}Fe_2N_8O_4$ ber.: C 54,99 H 4,30 N 8,85
 (1266,77) gef.: C 55,13 H 4,39 N 8,77.

Reaktion von 12 mit Molybdänhexacarbonyl zum Komplex 34

0,5 g (0,65 mmol) Tetraazafulvalen **12** und 0,34 g (1,3 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wurden unter Argon in 30 ml Toluol suspendiert und unter Rühren und Rückfluß erhitzt. In der Siedehitze entsteht eine klare rote Lösung, die sich nach kurzer Zeit nach violett verfärbt. Nach weiteren 30 min. fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Nach 2 h wurde heiß filtriert (unter Argon), mit Toluol gewaschen und aus Ether/THF umkristallisiert. Ausb. 0,6 g (80%), $F. >350\text{ }^\circ\text{C}$. – MS (CI mit H_2O): m/z (%) = 1180 (30) [M^+], 1160 (18), 542 (15), 391 (21), 162 (100), 142 (80).

$C_{42}H_{16}F_{12}Mo_2N_8O_2$ ber.: C 42,73 H 1,37 N 9,49
 (1180,49) gef.: C 42,90 H 1,39 N 9,45.

4,5-Bis[(3-trifluoromethylphenyl)imino]imidazolidin-2-on (35)

siehe [18]

2-(2H-2-Imidazolyliden)-2H-imidazol (36)

0,77 g (10 mmol) des Tetraazafulvalens **12** wurden in 10 ml Eisessig aufgeschlämmt und mit einer Spatelspitze Zn-Pulver versetzt. Nach einer 2-tägigen Reaktionszeit entfärbte sich die intensiv rote Lösung. Die nun farblose, aber unter UV-Be-strahlung stark blau fluoreszierende Lösung wurde schnell (unter Argon) mit Ether ausgeschüttelt, die Etherphase intensiv getrocknet und zur Trockne eingedampft. Umkristallisation erfolgte aus Heptan. Ausb. 10 mg (9%), hellgelbe Kristalle; $F. 212\text{--}214\text{ }^\circ\text{C}$. – UV/Vis (Toluol): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 297 (3,22), 334 (4,06). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 5,84 (s, 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 151,42,

146,13. – MS (CI mit H₂O): *m/z* (%) = 132 (100) [M⁺]
 C₆H₄N₄ ber.: C 54,54 H 3,05 N 42,40
 (132,12) gef.: C 54,69 H 3,09 N 42,31.

N4, N5, 1-Trimethyl-N4, N5-di(3-(trifluoromethyl)phenyl)-2-(1-methyl-4,5-di(methyl-3-trifluoromethyl)anilino)-1H-2-imidazolyl)-1-ethenyl)-1H-4,5-imidazoldiamin (37)

100 mg (0,12 mmol) des Tetraazafulvalens **14** und (0,6 mmol) Kalium-*tert* butanolat in THF wurden mit einem Überschuß an Methyljodid (0,14 mg, 1,0 mmol) versetzt. Nach 10 h Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel abgedampft und das im Rückstand verbliebene tetramethylierte Tetraazafulvalen säulenchromatographisch gereinigt (*R*_f = 0,2 (Toluol/Heptan: 2/1)). Die erhaltenen, grün glänzenden Kristalle (80 mg) wurden unter Argon in THF gelöst und mit 0,2 g (0,03 mol) Lithium im Ultraschallgerät ca. 50 h behandelt. Nach vollständiger Reduktion, erkennbar durch DC-Kontrolle bzw. die starke gelbe Fluoreszenz der Lösung, wurde die Lösung filtriert und Methyljodid (36,4 mg, 0,25 mmol) in THF langsam zugegeben. Säulenchromatographische Reinigung (Al₂O₃, Toluol/Aceton: 10:1) und nachfolgende Umkristallisation aus Heptan/Ether ergab **37** als orange-rote Kristalle. Ausb. 66 mg (80%), *F*. 199–201  C. – UV/Vis (DMSO): λ_{max} /nm (lg ϵ) = 380 (4,1). – ¹H-NMR (400 MHz, Aceton-D₆): δ ppm = 7,39 (s, 2H), 7,38 (dd, 2H), 7,28 (dd, 2H), 7,06 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H), 7,01 (s, 2H), 6,98 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 6,96 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 6,91 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 6,89 (s, 2H), 3,61 (s, 6H), 3,26 (s, 6H), 3,17 (s, 6H). – ¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-D₆): δ ppm = 148,89, 148,27, 140,11, 137,93, 130,90 [*q*, ²*J* (C, F) = 32,1 Hz], 130,43 [*q*, ²*J* (C, F) = 32,1 Hz], 129,85, 129,27, 127,23, 124,62 [*q*, ¹*J* (C, F) = 271,7 Hz], 124,46 [*q*, ¹*J* (C, F) = 271,7 Hz], 117,50, 116,51, 114,74 [*q*, ³*J* (C, F) = 3,6 Hz], 113,86 [*q*, ³*J* (C, F) = 3,6 Hz], 110,11 [*q*, ³*J* (C, F) = 3,6 Hz], 108,99 [*q*, ³*J* (C, F) = 3,6 Hz], 38,00, 37,76. – MS (neg. CI mit H₂O): *m/z* (%) = 880 (100) [M⁻], 417 (22), 153 (13).

C₄₂H₃₆F₁₂N₈ ber.: C 57,27 H 4,12 N 12,72
 (880,29) gef.: C 57,35 H 4,19 N 12,67.

Literatur

- [1] K. Lehmstedt, H. Rolker, Chem. Ber. **1943**, 76, 879
 [2] J. H. M. Hill, J. Org. Chem. **1963**, 28, 1931

- [3] U. Mayer, H. Baumgärtel, H. Zimmerman, Tetrahedron Lett. **1966**, 5221
 [4] U. Mayer, H. Baumgärtel, H. Zimmerman, Angew. Chem. **1966**, 78, 303
 [5] S. G. Dedik, V. D. Orlov, A. S. Edzina, V. Yu. Khodorkovskii, O. Ya. Neiland, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1989**, 10, 1421
 [6] R. Gompper, M. Mehrer, K. Polborn, Tetrahedron Lett. **1993**, 34, 6379
 [7] K. Fujio (Alps Electric Co., Ltd., Japan) JP 63172274 u. JP 63172275; Chem. Abstr. **1989**, 110 104924, 104925
 [8] G. Glas, R. Gompper, M. Junius, R. Mertz, H.-U. Wagner, H. Nöth, R. Staudigl, J. Prakt. Chem. **1990**, 332, 949
 [9] T. A. Taton, P. Chen, Angew. Chem. **1996**, 108, 1098
 [10] Z. Shi, R. P. Thummel, Tetrahedron Lett. **1995**, 36, 2741
 [11] R. Gompper, Bull. Soc. Chim. Belg. **1983**, 92, 791
 [12] J. P. Freeman, J. F. Hansen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972**, 961
 [13] G. R. Stevenson, J. F. Hansen, G. Clark, J. P. Freeman, J. Org. Chem. **1979**, 44, 3211
 [14] J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, J. Fabian, H. G rls, J. Prakt. Chem. **1997**, 339, 729.
 [15] J. Goerdeler, H. Schenk, Chem. Ber. **1965**, 98, 2954
 [16] J. Goerdeler, R. Sappelt, Chem. Ber. **1967**, 100, 2064
 [17] A. J. Speziale, L. R. Smith, J. Org. Chem. **1963**, 28, 1805
 [18] C. Käpplinger, R. Beckert, W. Günther, H. G rls, Liebigs Ann/Recueil **1997**, 617
 [19] J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, Synthesis **1996**, 1302
 [20] R. Beckert, J. Fabian, J. Prakt. Chem. **1986**, 328, 805
 [21] R. Beckert, W. Bauer, J. Prakt. Chem. **1991**, 333, 555

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. R. Beckert
 Institut für Organische und Makromolekulare Chemie
 Friedrich-Schiller-Universität Jena
 Humboldtstr. 10
 D-07743 Jena