

# **Mehrfache Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Aziridin und Azetidin**

vom Fachbereich Chemie der  
Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"  
genehmigte

**Dissertation**

**D386**

vorgelegt von  
**Dipl.-Chem. Jan Lumtscher**

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 09.03.2006

**Technische Universität Kaiserslautern 2006**

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 09.03.2006

**Promotionskommission:**

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Hartung
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. S. Kubik

*Meinen Eltern  
und  
Daniela*



*Das Wesentliche an jeder Erfindung  
tut der Zufall, aber den meisten  
Menschen begegnet dieser Zufall nicht.*

*Friedrich Wilhelm Nietzsche*

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von August 2002 bis Juni 2005 an der Technischen Universität Kaiserslautern mit einem Aufenthalt von April 2004 bis März 2005 an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	<b>Frühe Palladium-katalysierte Arylaminierungen .....</b>	<b>1</b>
1.2	<b>Weiterentwicklung der Palladium-katalysierten Aminierung .....</b>	<b>4</b>
1.2.1	Liganden in der Palladium-katalysierten Arylaminierung.....	4
1.2.2	Palladium-Quellen bei der Arylaminierung .....	10
1.2.3	In der Arylaminierung verwendete Basen .....	13
1.3	<b>Substrate zur Synthese von Arylaminen.....</b>	<b>14</b>
1.3.1	Arylbromide.....	14
1.3.2	Aryliodide .....	14
1.3.3	Arylchloride .....	15
1.3.4	Sulfonsäureester .....	15
1.3.5	Heteroaromatische Halogenide.....	16
1.4	<b>Anwendungen der Arylaminierungsreaktion.....</b>	<b>17</b>
1.4.1	Arylaminierungen in der Naturstoffsynthese .....	18
1.4.2	Synthese von Anilinderivaten.....	19
1.4.3	Synthese von Indolen und Carbazolen .....	20
1.4.4	Synthese von Polymeren und Dendrimeren.....	21
1.5	<b>Mechanistische Untersuchungen zur Palladium-katalysierten Arylaminierung.....</b>	<b>23</b>
1.5.1	Oxidative Addition des Halogenarens .....	24
1.5.2	Bildung des Palladium-Amidokomplexes .....	26
1.5.3	Reduktive Eliminierung zum Amin.....	28
<b>2</b>	<b>Problemstellung.....</b>	<b>30</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>34</b>

---

<b>3.1</b>	<b>Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Aziridin 104</b> .....	<b>34</b>
3.1.1	Umsetzung von 4-Brombenzophenon <b>113</b> .....	37
3.1.2	Einfluss verschiedener Liganden bei der Umsetzung von 4-Brombenzophenon <b>113</b> .....	41
3.1.3	Einfluss unterschiedlicher Basen auf die Arylaminierung von <b>113</b> .....	43
3.1.4	Umsetzung von Brombenzol <b>118</b> .....	44
3.1.5	Umsetzung von 2-Bromnitrobenzol <b>120</b> .....	45
3.1.6	Umsetzung von 5-Brombenzo[1,3]dioxol <b>122</b> .....	46
3.1.7	Umsetzungen weiterer Monobromaryle .....	47
<b>3.2</b>	<b>Arylaminierung von Dibromarylen mit Aziridin 104</b> .....	<b>50</b>
3.2.1	Elektronenarme Dibromaryle als Substrate.....	50
3.2.2	Dibromaryle ohne elektronenziehende Gruppen.....	51
<b>3.3</b>	<b>Umsetzungen mehrfach bromierter Benzole mit Aziridin 104</b> .....	<b>56</b>
3.3.1	Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol <b>102</b> .....	57
3.3.2	Umsetzung von 3,4,5-Tribromnitrobenzol <b>165</b> .....	60
<b>3.4</b>	<b>Umsetzung von Hexabrombenzol 94 mit Aziridin 104</b> .....	<b>61</b>
3.4.1	Kristallstruktur von Hexaaziridinobenzol <b>169</b> .....	64
3.4.2	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren von Hexaaziridinobenzol <b>169</b> in verschiedenen Lösungsmittel .....	67
3.4.3	Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von Hexaaziridinobenzol <b>169</b> in Toluol-d <sub>8</sub> .....	69
3.4.4	Rechnungen zum Hexaaziridinobenzol <b>169</b> .....	77
3.4.5	Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von Hexaaziridinobenzol <b>169</b> .....	80
<b>3.5</b>	<b>Eigenschaften von Hexaaziridinobenzol 169</b> .....	<b>84</b>
3.5.1	UV/Vis-Spektrum von Hexaaziridinobenzol <b>169</b> .....	87
3.5.2	Untersuchungen zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen mit Hexaaziridinobenzol <b>169</b> .....	89
3.5.3	Cyclovoltammetrie am Hexaaziridinobenzol <b>169</b> .....	91

---

3.5.4	Untersuchungen zur Synthese kationischer Komplexe von <b>169</b> .....	95
3.5.5	Untersuchung zur Synthese von Aren-Übergangsmetall-Komplexen mit Hexaaziridinobenzol <b>169</b> .....	97
3.5.6	Untersuchungen zur H-Brückenassoziation von <b>169</b> mit geeigneten H-Brückenbindungspartnern .....	99
<b>3.6</b>	<b>Arylaminiierungen von Iodarylen mit Aziridin 104</b> .....	<b>105</b>
3.6.1	Umsetzung von Iodbenzol <b>184</b> .....	105
3.6.2	Umsetzung von 1,4-Diodbenzol <b>185</b> .....	107
3.6.3	Umsetzung von Polyiodarylen.....	107
<b>3.7</b>	<b>Palladium-katalysierte Arylaminiierung mit Azetidin 105</b> .....	<b>110</b>
3.7.1	Umsetzung von 4-Brombenzophenon <b>113</b> .....	112
3.7.2	Umsetzung von 1-Bromnaphthalin <b>190</b> .....	113
3.7.3	Umsetzung von Bromindol <b>124</b> und Bromparacyclophan <b>138</b> .....	115
3.7.4	Umsetzung weiterer Monobromaryle .....	116
3.7.5	Zweifache Arylaminiierung von Dibromarylen .....	119
3.7.6	Umsetzung von Polybromarylen .....	121
3.7.7	Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol <b>102</b> .....	122
3.7.8	Umsetzung von Hexabrombenzol <b>94</b> .....	123
<b>3.8</b>	<b>Arylaminiierung von Iodarylen mit Azetidin 105</b> .....	<b>126</b>
3.8.1	Umsetzung von Iodbenzol <b>184</b> .....	126
3.8.2	Umsetzung von mehrfach iodierten Arylen .....	127
3.8.3	Umsetzung von Hexaiodbenzol <b>187</b> .....	129
<b>3.9</b>	<b>Differenzierung zwischen Iod- und Bromposition bei der Arylaminierung mit Aziridin 104 und Azetidin 105</b> .....	<b>130</b>
3.9.1	Umsetzung von 1-Brom-4-iodbenzol <b>213</b> .....	130
3.9.2	Umsetzung von 1,3,5-Tribrom-2,4,6-triodbenzol <b>217</b> .....	132
<b>3.10</b>	<b>Arylaminiierung mit Cyclohexenimin 224</b> .....	<b>135</b>
3.10.1	Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol <b>102</b> .....	136

---

3.10.2	Umsetzung von Hexabrombenzol <b>94</b> und Hexaiodbenzol <b>187</b> .....	138
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>140</b>
<b>4.1</b>	<b>Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Aziridin 104.....</b>	<b>140</b>
4.1.1	Umsetzung von Bromarylen.....	140
4.1.2	Umsetzung von Iodarylen .....	142
4.1.3	Erstmalige, sechsfache Palladium-katalysierte Arylaminierung .....	142
<b>4.2</b>	<b>Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Azetidin 105 .....</b>	<b>144</b>
4.2.1	Umsetzung von Bromarylen.....	144
4.2.2	Umsetzung von Iodarylen .....	145
4.2.3	Mehrfache Arylaminierung .....	145
<b>4.3</b>	<b>Differenzierung zwischen Brom- und Iodposition bei der Arylaminierung mit Aziridin 104 und Azetidin 105 .....</b>	<b>146</b>
<b>4.4</b>	<b>Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Cyclohexenimin 224 .....</b>	<b>147</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>148</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeines, Arbeitsmittel und Geräte .....</b>	<b>148</b>
<b>5.2</b>	<b>Theoretische Untersuchungen.....</b>	<b>151</b>
<b>5.3</b>	<b>Ausgangsverbindungen .....</b>	<b>152</b>
5.3.1	5-Brom-1-(toluol-4-sulfonyl)-1 <i>H</i> -indol <b>124</b> .....	152
<b>5.4</b>	<b>Umsetzungen mit Aziridin 104 .....</b>	<b>154</b>
5.4.1	4-Aziridinobenzophenon <b>114</b> .....	154
5.4.2	1-Phenylaziridin <b>119</b> .....	155
5.4.3	2-Aziridinonitrobenzol <b>121</b> .....	156
5.4.4	5-Aziridinobenzo[1,3]dioxol <b>123</b> .....	158

---

5.4.5	5-Aziridino-1-(toluol-4-sulfonyl)-1 <i>H</i> -indol <b>125</b> .....	159
5.4.6	2-Aziridinonaphthalin <b>127</b> .....	160
5.4.7	9-Aziridinophenanthren <b>129</b> .....	161
5.4.8	9-Aziridinoanthracen <b>131</b> .....	162
5.4.9	9-Aziridino-10-cyanoanthracen <b>133</b> .....	164
5.4.10	2-Aziridinomesitylen <b>135</b> .....	165
5.4.11	4-Aziridinobenzonitril <b>137</b> .....	166
5.4.12	Aziridinoparacyclophan <b>139</b> .....	167
5.4.13	4,4'-Diaziridinobenzophenon <b>141</b> .....	168
5.4.14	2,6-Diaziridinopyridin <b>143</b> .....	169
5.4.15	3,5-Diaziridinobenzoessäuremethylester <b>145</b> .....	170
5.4.16	2,6-Diaziridinonaphthalin <b>147</b> .....	171
5.4.17	1,2-Diaziridinobenzol <b>150</b> .....	172
5.4.18	1,3-Diaziridinobenzol <b>152</b> .....	173
5.4.19	1,4-Diaziridinobenzol <b>154</b> .....	174
5.4.20	1,2-Aziridino-4,5-dimethoxybenzol <b>156</b> .....	175
5.4.21	1,3,5-Triaziridinobenzol <b>161</b> .....	177
5.4.22	1,2,4,5-Tetraaziridinobenzol <b>163</b> .....	178
5.4.23	1,2,3-Triaziridinobenzol <b>164</b> .....	180
5.4.24	3,4,5-Triaziridinonitrobenzol <b>166</b> .....	181
5.4.25	Hexaaziridinobenzol <b>169</b> .....	182
5.4.26	1-Aziridino-4-brombenzol <b>214</b> .....	183
5.4.27	1-Aziridino-4-aztedinobenzol <b>216</b> .....	184
<b>5.5</b>	<b>Umsetzungen mit Azetidin 105</b> .....	<b>186</b>
5.5.1	4-Azetidinobenzophenon <b>189</b> .....	186
5.5.2	1-Azetidinonaphthalin <b>191</b> .....	187
5.5.3	1-Phenylazetidin <b>194</b> .....	188
5.5.4	2-Azetidinonaphthalin <b>195</b> .....	189
5.5.5	9-Azetidinoanthracen <b>196</b> .....	190
5.5.6	9-Azetidino-10-cyanoanthracen <b>197</b> .....	192
5.5.7	2-Azetidinomesitylen <b>198</b> .....	193
5.5.8	1-Azetidino-4-cyanobenzol <b>199</b> .....	194

---

5.5.9	4,4'-Diazetidino <b>benzophenon</b> <b>200</b> .....	195
5.5.10	2,6-Diazetidino <b>pyridin</b> <b>201</b> .....	197
5.5.11	3,5-Diazetidino <b>pyridin</b> <b>203</b> .....	198
5.5.12	1,4-Diazetidino <b>benzol</b> <b>204</b> .....	199
5.5.13	2,6-Diazetidino <b>naphthalin</b> <b>205</b> .....	200
5.5.14	1,2-Diazetidino <b>benzol</b> <b>206</b> .....	201
5.5.15	1,3-Diazetidino <b>benzol</b> <b>207</b> .....	203
5.5.16	1,2-Diazetidino-4,5-dimethoxy <b>benzol</b> <b>208</b> .....	204
5.5.17	1,3,5-Triazetidino <b>benzol</b> <b>209</b> .....	205
5.5.18	1,2,4,5-Tetraazetidino <b>benzol</b> <b>210</b> .....	206
5.5.19	1,2,3-Triazetidino <b>benzol</b> <b>211</b> .....	207
5.5.20	1-Aziridino-4-aztedino <b>benzol</b> <b>216</b> .....	208
5.5.21	1-Azetidino-4-brom <b>benzol</b> <b>215</b> .....	209
<b>5.6</b>	<b>Umsetzung mit Cyclohexenimin</b> <b>224</b> .....	<b>210</b>
5.6.1	1,2,3- <i>N,N,N</i> -Tricyclohexenimin <b>benzol</b> <b>225</b> .....	210
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>212</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>222</b>
<b>A</b>	<b>Kristallstrukturdaten von Hexaaziridinbenzol</b> <b>169</b> .....	<b>222</b>
<b>B</b>	<b>Geometrie der stationären Punkte aus den Rechnungen</b> .....	<b>224</b>

---

## Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
acac	Acetylaceton
AM1	Austin Model 1
Äquiv.	Äquivalente
B3	Becke 3 Parameter Funktional
<sup>t</sup> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin
CT	Charge-Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DCPB	2-(Dicyclohexylphosphino)biphenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EA	Elektronenaffinität
EI	Electron Impact
GC	Gaschromatographie
<i>h</i>	Planck'sches Wirkungsquantum
$\Delta H^\ddagger$	intrinsische Aktivierungsenthalpie
HOC	Hexaazaoctadecahydrocoronen
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
IP	Ionisierungspotential
IR	Infrarot
$k_B$	Boltzmann-Konstante
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
L	Ligand

LHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
LYP	Funktional nach <i>Lee, Yang</i> und <i>Parr</i>
MP2	Møller-Plesset Störungsrechnung 2. Ordnung
MS	Massenspektrometrie
NIR	Nahes Infrarot
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
PIFA	Bis-(trifluoracetoxy)iodbenzol
quant.	quantitativ
<i>R</i>	Gaskonstante
R	organischer Rest
RSA	Röntgenstrukturanalyse
$\Delta S^\ddagger$	intrinsische Aktivierungsentropie
SCE	Standardkalomelektrode
Tab.	Tabelle
TAP	Triaminophosfin
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
THF	Tetrahydrofuran
TICT	Twisted Intramolekular Charge-Transfer
TMS	Tetramethylsilan
<i>o</i> -Tol	2-Methylphenyl
Ts	Tosyl, ( <i>p</i> -Toluolsulfonyl)
UV	Ultraviolett
XantPhos	9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)xanthen

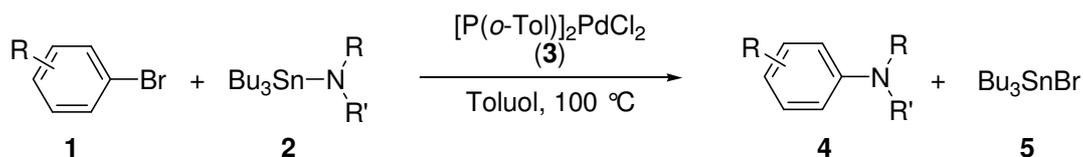
# 1 Einleitung

Aufgrund der großen Bandbreite an Anwendungsmöglichkeiten für Palladium, ist es mit das am häufigsten als Katalysator verwendete Metall in der modernen organischen Chemie.<sup>[1]</sup> Hierbei lassen sich vor allem Kreuzkupplungsreaktionen wie z. B. die Heck-Reaktion<sup>[2]</sup>, die Suzuki-Kupplung<sup>[3]</sup>, die Stille-Kupplung<sup>[4]</sup> oder die Sonogashira-Reaktion<sup>[5]</sup> nennen. Sie eignen sich exzellent zur C–C Verknüpfung in der organischen Synthesechemie, sowohl zur Darstellung einfach strukturierter Moleküle, als auch bei hochfunktionalisierten Schlüsselschritten in der Naturstoffsynthese.<sup>[6]</sup> Ein weiteres, attraktives Einsatzgebiet für Palladium-katalysatoren in der organischen Chemie bietet die vergleichsweise noch junge Palladium-katalysierte Kupplung von Halogenarenen mit Aminen zur gezielten C–N Verknüpfung.<sup>[7,8]</sup>

Die Arylaminierung ist vor allem dadurch so interessant, da sie auf einfache und effektive Weise die gezielte Synthese von Arylaminen erlaubt. Arylamine sind vielfach Bestandteil von Molekülen mit medizinisch relevanten Faktoren, aber auch von Molekülen mit strukturell interessanten Charakteristika. Ebenso finden sich Arylamine in Materialien mit wichtigen elektronischen Eigenschaften und nicht zu letzt auch in Übergangsmetallkomplexen mit katalytischer Aktivität wieder.<sup>[9-19]</sup>

## 1.1 Frühe Palladium-katalysierte Arylaminierungen

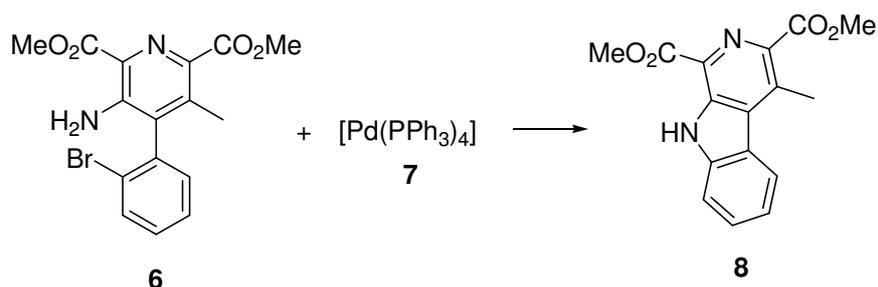
Die Entwicklung der Palladium-katalysierten Kupplung von Arylhalogeniden mit Aminen zur Synthese von Arylaminen geht im Wesentlichen auf die von *Migita* 1983 durchgeführten Arbeiten zur Umsetzung von Arylbromiden **1** mit Aminostannanen **2** zurück (Schema 1.1).<sup>[20]</sup> Der Anwendungsbereich dieser Reaktion schien zunächst auf Dialkylamide und elektronenneutrale Arylhalogenide limitiert zu sein, wobei von den eingesetzten Arylhalogeniden lediglich die Arylbromide charakterisierbare Reaktionsprodukte lieferten.



**Schema 1.1:** Palladium-katalysierte Umsetzung von Arylbromiden **1** mit Tributylzinnamiden **2**.

Obwohl diese Arbeiten dennoch sehr viel versprechend waren und ein großes Potential für die Synthese von Arylaminen zeigten, wurde dieses Gebiet zunächst nicht weiter untersucht.

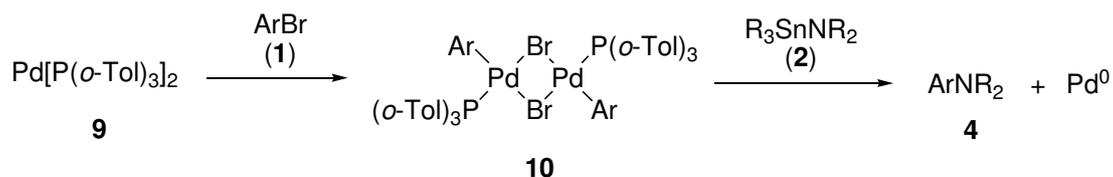
Der Vollständigkeit halber seien aus dieser Zeit auch Arbeiten von *Boger* zur Palladium-vermittelten intramolekularen Arylaminierungen zum Aufbau des CDE-Ringsystems in Lavendamycin **8** genannt (Schema 1.2).<sup>[21]</sup>



**Schema 1.2:** Synthese des CDE-Ringsystems von Lavendamycin.

Allerdings waren bei dieser Umsetzung stöchiometrische Mengen an Palladium erforderlich. Die Verwendung von lediglich 1 mol% Palladiumtetrakis(triphenylphosphin) **7** lieferte nicht das gewünschte Cyclisierungsprodukt.

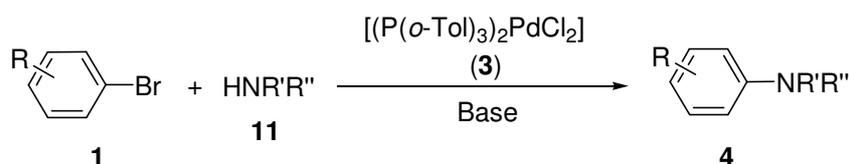
Erst 1994 fanden die Arbeiten von *Migita* erneutes Interesse. *Hartwig* konnte zeigen, dass der in *Migitas* Arbeiten eingesetzte Katalysator **3** nicht die eigentlich katalytisch aktive Verbindung ist, sondern vielmehr der Pd(0)-Komplex **9** bei der Umsetzung reagiert. Weitere Untersuchungen ergaben, dass dieser Komplex **9** mit Arylbromiden **1** zu entsprechenden Dimeren **10** reagiert, die ihrerseits mit Zinnamiden **2** unter Bildung von Arylaminen **4** reagieren können (Schema 1.3).<sup>[22]</sup>



**Schema 1.3:** Bildung von Palladium-Dimeren **10** und Umsetzung zu Arylaminen **4**.

Im selben Jahr erkannte *Buchwald* zudem, dass sich durch die *in situ* Erzeugung der Zinnamide die Bandbreite der von *Migita* entwickelten Reaktion über elektronenneutrale Arylhalogenide hinaus erweitern lässt. Dennoch waren auch hier Reaktionen mit Ausbeuten von 80% und mehr auf Zinnamide **2**, die aus sekundären Alkylaminen erhalten wurden, beschränkt.<sup>[23]</sup>

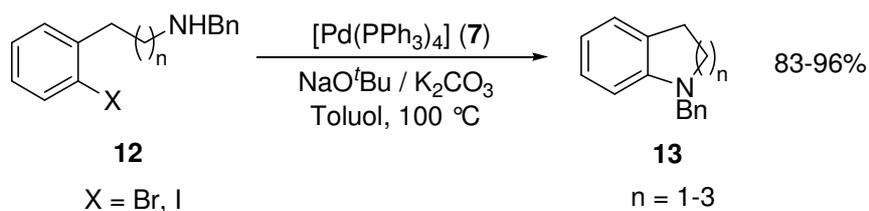
1995 veröffentlichten *Buchwald* und *Hartwig* schließlich zeitgleich ihre Ergebnisse zur ersten Zinn-freien Aminierung von Arylhalogeniden.<sup>[7,8]</sup> Anstelle einer Isolierung oder *in situ* Generierung eines Zinnamids war es möglich, Amine **11** durch Verwendung eines Alkoxides wie NaO<sup>t</sup>Bu (*Buchwald*) bzw. des Silylamides LHMDS (*Hartwig*) als Base in einer direkten Kupplung mit Arylhalogeniden **1** umzusetzen und so auf einfachste Weise Arylamine zu synthetisieren (Schema 1.4).



**Schema 1.4:** Zinn-freie Aminierung von Arylhalogeniden.

Die Kupplungen wurden wie zuvor in Toluol als Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur zwischen 80 und 100 °C durchgeführt.

Wie bereits von *Migita* beobachtet, reagierten entsprechende Iodverbindungen deutlich schlechter oder gingen keine Umsetzung ein. Hervorzuheben ist aber die Tatsache, dass bei ersten Versuchen zur intramolekularen Palladium-katalysierten Arylaminierung von **12** unter den angewendeten Bedingungen überraschenderweise auch die Iodspezies ohne Probleme reagierten und auch hier gute Ausbeuten erzielt werden konnten (Schema 1.5).<sup>[8]</sup>



**Schema 1.5:** Intramolekulare Aminierungen von Halogenarylverbindungen **12**.

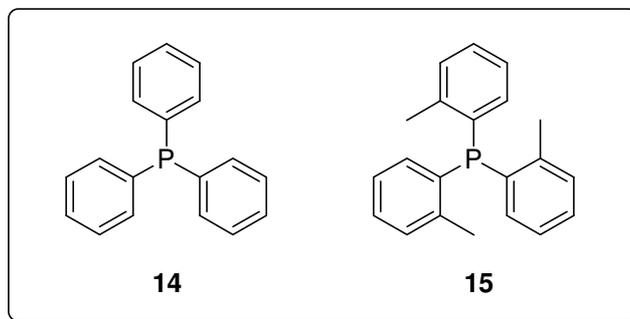
## 1.2 Weiterentwicklung der Palladium-katalysierten Aminierung

Das katalytische System der von *Buchwald* und *Hartwig* entwickelten Arylaminierung besteht im Wesentlichen aus vier Komponenten. Diese sind zum einen der eigentliche Katalysator, bestehend aus Palladium und einem geeigneten Liganden, und zum anderen die für die Deprotonierung des Amins notwendige Base sowie das Lösungsmittel. Jede dieser Komponenten hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktion und wurde zur Optimierung der Arylaminierung und Erweiterung des Synthespektrums mehrfach modifiziert. Im Folgenden soll daher ein Überblick zu der Entwicklung bzw. zu den Einsatzmöglichkeiten der Komponenten in der Palladium-katalysierten Arylaminierung gegeben werden.

### 1.2.1 Liganden in der Palladium-katalysierten Arylaminierung

Obwohl in den letzten Jahren auch katalytische Systeme ohne Liganden für einige organometallischen Transformationen bekannt wurden,<sup>[24-27]</sup> werden C–N Kupplungen üblicherweise mit einem zugesetzten Liganden durchgeführt. Das Verhältnis des eingesetzten Liganden zum Palladium hängt hierbei hauptsächlich von der Art des Liganden ab und kann einen deutlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben.

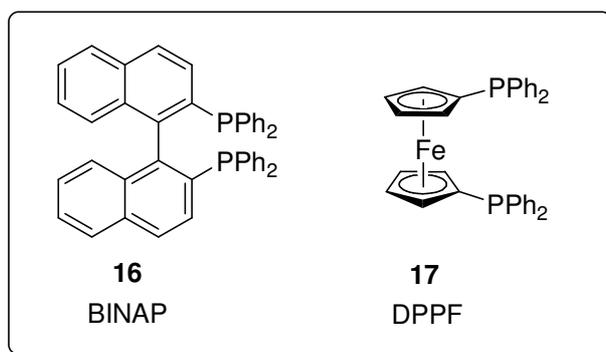
Die ersten in der Arylaminierung verwendeten Liganden waren die schwach gebundenen Phosphin-Liganden  $\text{PPh}_3$  **14** und  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  **15**.



**Abb. 1.1:** Liganden der ersten Generation für die Arylaminierung.

Stöchiometrische Untersuchungen zur reduktiven Eliminierung an Triphenylphosphin koordinierten Palladiumamiden<sup>[28,29]</sup> sowie Untersuchungen bei artverwandten quadratisch-planaren  $d^8$  Iridiumamiden<sup>[30]</sup> legten den Einsatz von chelatisierenden Liganden für die Arylaminierung nahe.

1996 veröffentlichten die Gruppen um *Buchwald* und *Hartwig* ihre Arbeiten zur Arylaminierung mit den chelatisierenden Liganden BINAP **16** und DPPF **17**.<sup>[31,32]</sup> Diese Palladium-Komplexe der zweiten Generation zeigten eine deutlich gesteigerte Reaktivität im Vergleich zu den bisher verwendeten Katalysatoren. Mit ihnen ließen sich sowohl elektronenreiche, als auch elektronenarme Arylbromide und -iodide mit primären Alkylaminen, mit cyclischen, sekundären Aminen und mit Anilinen umsetzen. Die Reaktivität der Iodide bei diesen Arylaminierungen war allerdings deutlich weniger ausgeprägt.

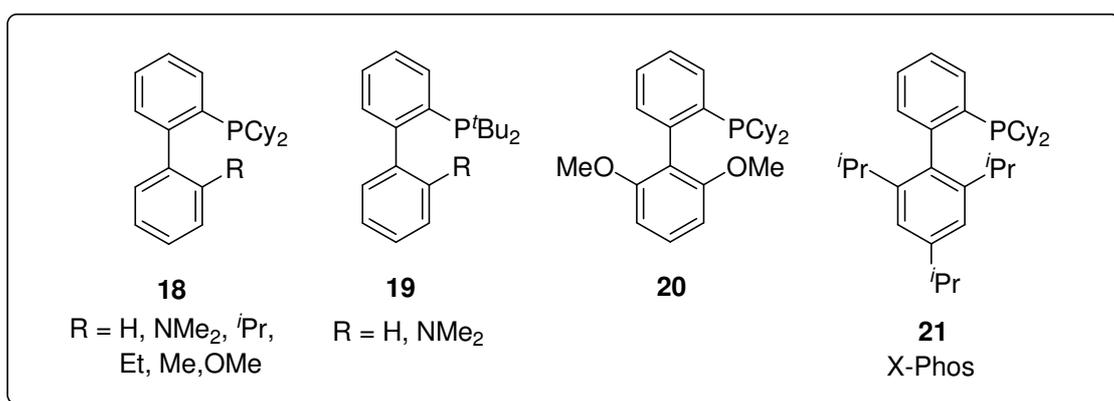


**Abb. 1.2:** Liganden der zweiten Generation für die Arylaminierung.

BINAP **16** erwies sich bei der Kupplung von elektronisch neutralen Arylhalogeniden mit Alkylaminen als Ligand dem DPPF **17** überlegen. Mit **16** wurde nicht nur höhere Ausbeuten erzielt, sondern auch bedeutend weniger an entsprechenden Arenen durch eine konkurrierende  $\beta$ -Hydrideliminierung gebildet. Auch was die Katalysatormenge betrifft, ist BINAP **16** dem DPPF **17** überlegen. Bei einigen Beispielen reichten bereits 0,05 mol% **16** für die durchgeführten Kupplungen aus. Bei der Umsetzung von optisch aktiven Aminen zeigte sich darüber hinaus, dass eine gelegentliche Racemisierung, die beim zuvor verwendeten  $P(o\text{-Tol})_3$  **15** beobachtet werden konnte, bei der Verwendung von **16** ausblieb.<sup>[33]</sup>

Arbeiten von *Nishiyama* und Mitarbeitern zur Arylaminierung mit  $P^t\text{Bu}_3$  zeigten darüber hinaus das Potential von sterisch anspruchsvollen Monophosphin-Liganden für Kreuzkupplungsreaktionen.<sup>[34-36]</sup>

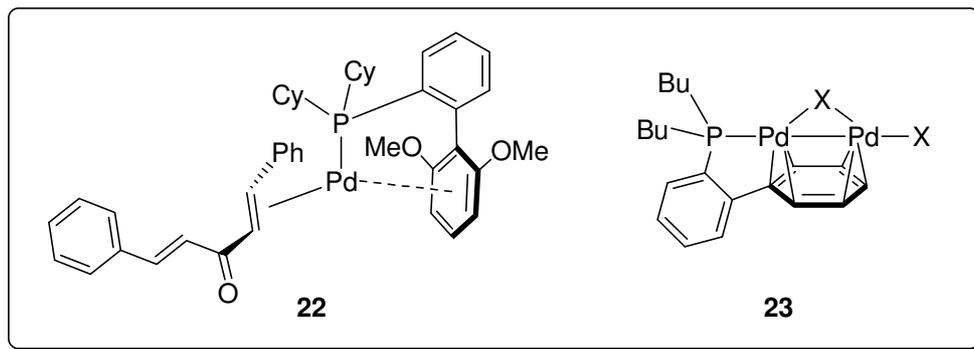
1998 publizierte *Buchwald* die Synthese von sterisch anspruchsvollen, auf Biphenyl basierenden Monophosphin-Liganden **18** und **19** für die Palladium-katalysierte Arylaminierung.<sup>[37]</sup> Mit diesen Liganden konnte die Anwendungsbreite der Aminierung auch auf Arylchloride und unaktivierte Arylhalogenide sogar unter sehr milden Bedingungen erweitert werden.<sup>[38,39]</sup>



**Abb. 1.3:** Einzählige, auf Biphenyl basierende Monophosphin-Liganden.

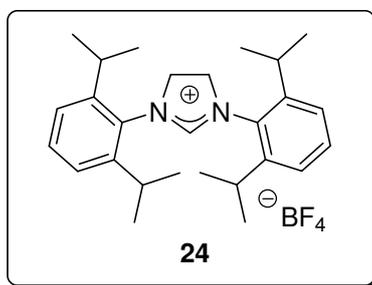
Die Entwicklung der neuen, sterisch aufwendigeren, mehrfach substituierten Liganden **20** und X-Phos **21** führte zu dem bislang aktivsten und stabilsten auf Biphenyl basierenden Liganden für ein großes Spektrum an Kreuzkupplungen. Die Verwendung von X-Phos **21** ermöglichte sogar den Einsatz von Arylsulfonaten zur Kupplung sowie Aminierungsreaktionen in wässrigen Medien.<sup>[40,41]</sup>

Ein Aspekt, der wahrscheinlich mit für die außerordentliche Reaktivität der Biphenyl-Liganden verantwortlich ist, liegt in der Stabilisierung von Monophosphin-Komplexen des Palladiums durch  $\pi$ -Wechselwirkung des Biphenyls mit dem Palladiumzentrum. Dies wird vor allem durch die Isolierung von entsprechenden Palladium-Komplexen, wie beispielsweise **22** und **23**, gestützt.<sup>[42-44]</sup>



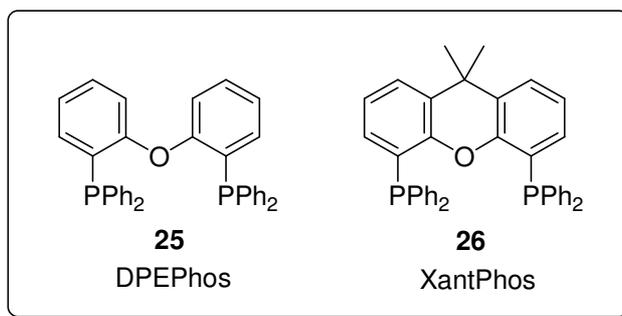
**Abb. 1.4:** Palladium-Komplexe von Biphenyl **20** mit  $\pi$ -Wechselwirkung.

Mit dem Aufkommen von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) als Liganden, welche bereits hervorragende Leistungen in vielen anderen organometallischen Transformationen zeigten, wurde eine völlig neue Klasse von Liganden für die Arylaminiierung zugänglich. Neben ihrer Sterik zeichnen sich diese Carbene vor allem durch ihre ausgezeichneten Elektronendonator-Eigenschaften aus. Mit dem von *Nolan* eingesetzten Carben-Liganden **24** konnten unter anderem Chloraryle mit sehr guten Ausbeuten und hohen Umsatz gekuppelt werden.<sup>[45-49]</sup>



**Abb. 1.5:** Heterocyclischer Carbenligand **24** zur Arylaminiierung nach *Nolan*.

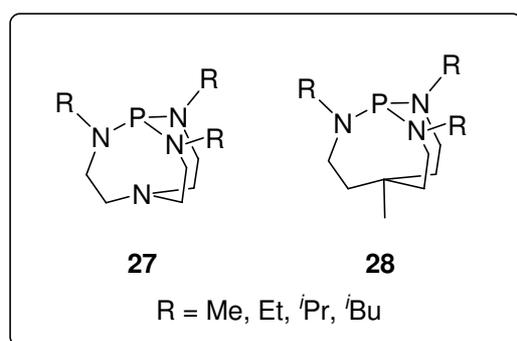
Gleichzeitig entwickelte *van Leeuwen* die zweizähligen Phosphin-Liganden DPEPhos **25** und XantPhos **26**.<sup>[50]</sup> Beide zeigen neben der Aktivierung von Halogenarylen vor allem bei der Kupplung von Arylhalogeniden mit Amiden<sup>[51-53]</sup>, Hydrazinen<sup>[54]</sup>, Oxazolidinonen<sup>[55]</sup> und Harnstoffen<sup>[56]</sup> eine hohe Aktivität.



**Abb. 1.6:** Von *van Leeuwen* entwickelte zweizählige Phosphin-Liganden.

Ein interessanter Aspekt beim XantPhos **26** ist die Fähigkeit, neben den üblichen *cis*-Chelat-Komplexen auch *trans*-Chelat-Komplexe mit Palladium auszubilden,<sup>[51]</sup> ein Effekt, der unter anderem auf den sehr großen Chelatisierungswinkel des XantPhos-Liganden **26** zurückzuführen ist, da sich ein derartiges Verhalten gewöhnlich nur bei TransPhos und langkettigen Bisphosphinen mit weiten Abstand der Phosphor-Atome beobachten lässt.<sup>[57-61]</sup>

*Verkade* berichtete über die Verwendung von Triaminophosphinen (TAP) mit einem rigiden Gerüst als elektronenreiche Liganden, welche problemlos an Luft gehandhabt werden können (Abb. 1.7).<sup>[62-64]</sup> Das Anwendungsgebiet für die TAP-Liganden **27** und **28** ist sehr breit und schließt neben den Arylbromiden auch Aryliodide und Arylchloride ein.



**Abb. 1.7:** Luftstabile Triaminophosphin-Liganden **27** und **28**.

Heterocyclische Untertypen der Biphenyl-Liganden von *Buchwald* haben ebenso das Interesse gefunden. 2003 publizierte *Singer* neue, auf Pyrrol **29** und Pyrazol **30** basierenden Systeme.<sup>[65]</sup> Diese außerordentlich leicht zugänglichen Liganden benötigen allerdings stets die Verwendung einer sehr starken Base, was letztendlich das nutzbare Substratspektrum und damit ihr Potential für die Arylaminierung deutlich einschränkt. *Beller* konnte diese Systeme auf Basis von *N*-Arylindolen **31** weiter ausbauen.<sup>[66]</sup>

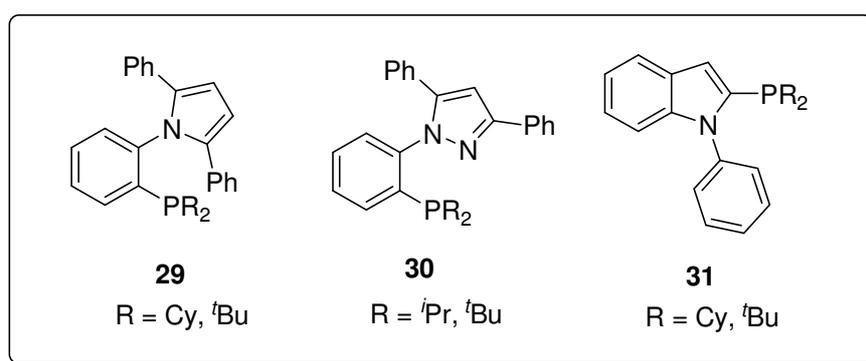


Abb. 1.8: Heterocyclische Biphenyl-Analoga.

Auf der Suche nach neuen elektronenreichen und sterisch aufwendigen Liganden für die Palladium-katalysierte Arylaminierung berichtete *Beller* über den Einsatz von Adamantyl-substituierten Alkylphosphinen **32**, die unter anderem auch eine gute Aktivität in der Aminierung von Arylchloriden zeigten (Abb. 1.9).<sup>[68]</sup>

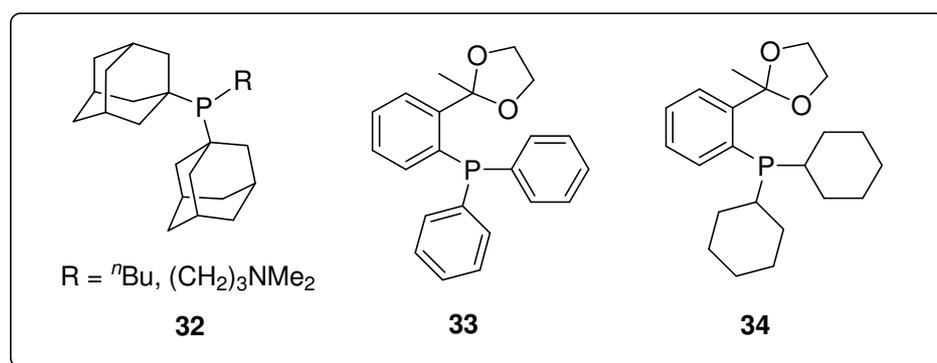


Abb. 1.9: Monophosphin-Liganden von *Beller* und *Guram*.

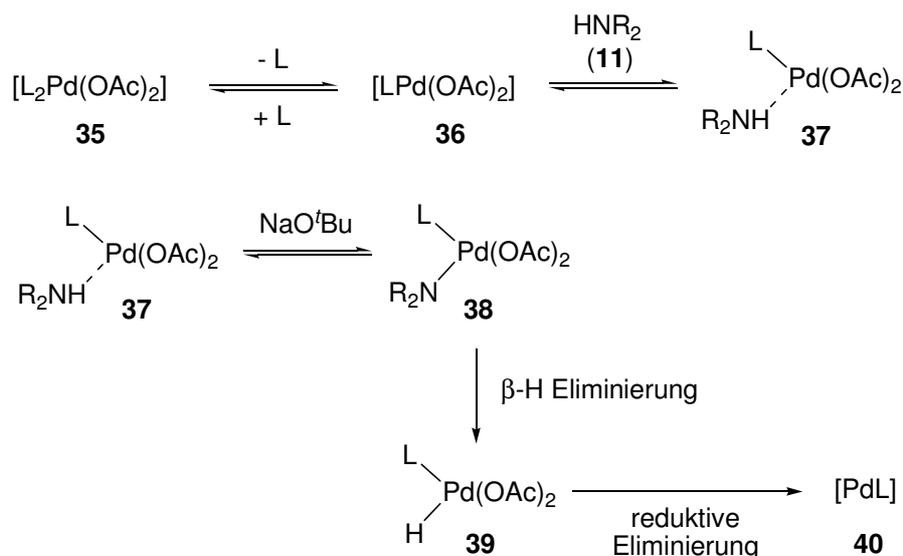
Erwähnenswert ist noch die Verwendung von Monophosphin-Liganden mit einem Phenylrückrad **33** und **34**, die vor allem durch ihre synthetische Einfachheit gegenüber den Binaphthyl- und Ferrocenyl-Liganden attraktiv sind. Sie zeigten sich gleichermaßen sehr effektiv in der Arylaminierung von Arylchloriden sowie Arylbromiden und Aryliodiden.<sup>[69]</sup>

### 1.2.2 Palladium-Quellen bei der Arylaminierung

Die Auswahl an geeigneten Ausgangsverbindungen zur Einführung des Palladiums in Aminierungsreaktionen ist gegenüber der Wahl des Liganden vergleichsweise limitiert. Normalerweise dienen in der Arylaminierung Pd(0)- oder Pd(II)-Verbindungen als Vorläufer zur Bildung des eigentlich aktiven Katalysators.

Die bekanntesten Pd(0)-Vorläufer sind Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und Pd(dba)<sub>2</sub>. Allerdings muss hier in Betracht gezogen werden, dass bei Verwendung dieser Verbindungen eine Freisetzung von Dibenzylacetone (dba) während der Katalyse mitunter Auswirkungen auf die Leistung der Reaktion haben kann. Der vielseitigste Pd(II)-Vorläufer ist Pd(OAc)<sub>2</sub>, obwohl auch Pd(acac)<sub>2</sub> in einigen Fällen eine bemerkenswerte Aktivität zeigt. PdCl<sub>2</sub> ist zwar eines der zugänglichsten Pd(II)-Salze, dennoch wird es nur selten als Ausgangsverbindung verwendet. Bislang wurde es in der Arylaminierung nur 2001 von *Buchwald* als Vorläufer zur Bildung des Katalysators bei der Aminierung von Arylbromiden eingesetzt.<sup>[70]</sup>

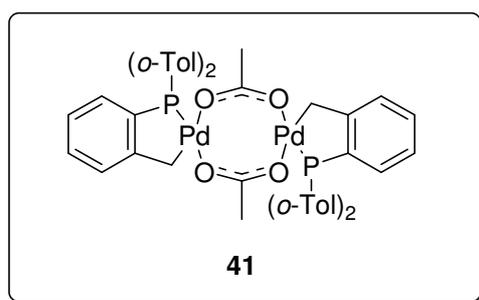
Die Pd(II)-Spezies werden falls nötig *in situ* zur Oxidationsstufe Null reduziert. Dies geschieht zumeist durch das Amin in Gegenwart von Phosphin und Base. In Schema 1.6 ist dies bezüglich ein durch kalorimetrische Untersuchungen gestützter Mechanismus für die Bildung des katalytisch aktiven Katalysators von *Buchwald* wiedergegeben.<sup>[71]</sup>



**Schema 1.6:** Bildung des aktiven Katalysators **40** aus **35** (L = Biphenyl-Ligand).<sup>[71]</sup>

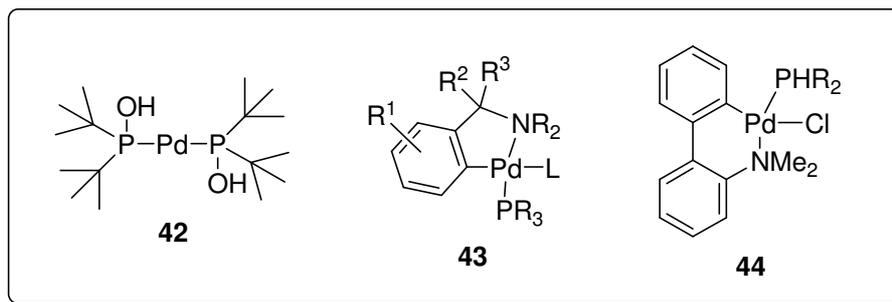
In Fällen, bei denen Amine ohne Wasserstoff in der  $\beta$ -Position als Kupplungspartner verwendet werden, kann daher die Zusetzung eines Reduktionsmittels zur Reaktionsmischung nützlich sein. Entsprechende Additive, die bei der Arylaminierung Verwendung finden, sind beispielsweise Benzolboronsäure,<sup>[40,41]</sup> Alkylamine oder Natriumformat.<sup>[44]</sup>

Eine Alternative zu den häufiger verwendeten *in situ* Systemen sind isolierte Palladium-Komplexe, die sich in der Arylaminierung einsetzen lassen. Ein in diesem Zusammenhang erstmals für die Arylaminierung publizierter Komplex ist der von *Beller* und *Herrmann* entwickelte Palladacyclus **41**, welcher eine hohe Luft- und Thermostabilität zeigt und erstmals auch die Kupplung von Chlorarylen ermöglichte.<sup>[72]</sup>



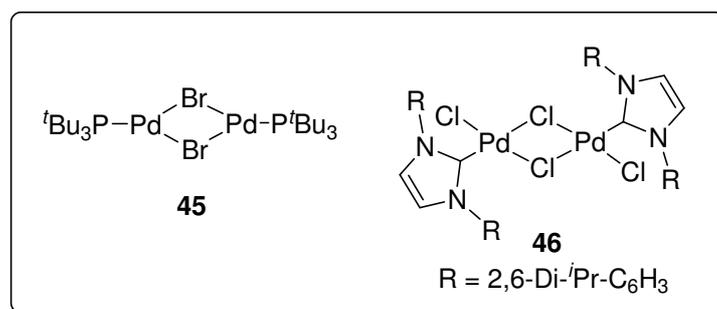
**Abb. 1.10:** Von *Beller* und *Herrmann* synthetisierter Komplex **41**.

Eine neue, interessante Richtung wurde von *Li* verfolgt. Er verwendete einfach zugängliche, luftstabile Palladium-Komplexe **42**, mit denen auch Chlorarene mit guten Ausbeuten umgesetzt werden konnten.<sup>[73]</sup> Katalysatoren vom Milstein-Typ **43** wurden von *Bedford* untersucht,<sup>[74]</sup> während *Blaser* Palladacyclen **44** mit HPR<sub>2</sub>-Liganden als Katalysatoren verwendete.<sup>[75,76]</sup> Beide Systeme zeigten eine gute Aktivität bei der Arylaminierung von Chlorarylverbindungen.



**Abb. 1.11:** Isolierte Katalysatoren für die Arylaminierung.

*Hartwig* und *Kuwano* entwickelten ein luftstabilen Palladium(I)-Dimer **45**, mit dem Kupplungen von Arylchloriden und Arylbromiden bei Raumtemperatur innerhalb einer Reaktionszeit von Minuten möglich waren.<sup>[77]</sup>



**Abb. 1.12:** Isolierte Palladium-Dimere für die Arylaminierung.

*Nolan* berichtete schließlich über die Verwendung von isolierten Palladium-Komplexen mit *N*-heterocyclischen Carben-Liganden **46**, die ebenfalls luftstabil waren und eine gute Aktivität bei verschiedenen C–N Kupplungen mit Arylchloriden sogar unter aeroben Bedingungen zeigten.<sup>[49]</sup>

### 1.2.3 In der Arylaminierung verwendete Basen

Die dritte ausschlaggebende Komponente bei der Palladium-katalysierten Arylaminierung ist die zur Deprotonierung des Amins notwendige Base. Durch die Deprotonierung sind mindestens stöchiometrische Mengen der Base notwendig. Ein wichtiger Punkt hierbei ist, dass mit Abstand die meisten an beobachteten Nebenreaktionen bei der Arylaminierung durch die verwendete Base verursacht werden und somit auch die Wahl einer geeigneten Base ein nicht zu unterschätzendes Kriterium ist.

Die Basen, die im Allgemeinen Einsatz bei der Arylaminierung finden sind: NaO<sup>t</sup>Bu, KO<sup>t</sup>Bu, LHMDS, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und NaOMe. Obwohl NaO<sup>t</sup>Bu als Base breite Anwendung findet, ist das Substratspektrum aufgrund der Basenstärke deutlich geringer, da durch die Stärke der Base unter anderem auch die Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen determiniert wird. Je stärker die eingesetzte Base ist, desto geringer ist die nutzbare Substratbreite, die zur Kupplung verwendet werden kann. Dies kann eventuell durch die Wahl von schwächeren Basen wie Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mit einer größeren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen kompensiert werden. Vor allem bei der Verwendung von chelatisierenden Bisphosphin-Liganden erwies sich Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als besonders effektiv.<sup>[9-19]</sup>

Neben dem Einsatz der oben genannten Basen berichteten *Hartwig* und *Buchwald*, in Kombination mit *Buchwalds* Biphenylsystemen bzw. *Hartwigs* Palladium-Dimer **41**, auch über den Einsatz von NaOH und KOH in wässrigen Lösungen als geeignete Basen für die Palladium-katalysierte Arylaminierung.<sup>[40,41,78,79]</sup>

## 1.3 Substrate zur Synthese von Arylaminen

### 1.3.1 Arylbromide

Die Kupplung von Arylbromiden ist seit der Entdeckung der Palladium-katalysierten Arylaminierung bekannt. Sie stellt gewissermaßen die standardmäßige Vorgehensweise für eine gezielte C–N Kupplung dar und ist daher auch der meist genutzte Weg für die Palladium-katalysierte Arylaminierung. Der Vielfalt bezüglich des Substratspektrums sind hierbei offenbar keine Grenzen gesetzt. Nahezu alle erdenklichen Bromaryle lassen sich erfolgreich mit Aminen und insbesondere auch anderen *N*-Nukleophilen wie Amiden, Sulfonamiden und Carbamaten umsetzen.<sup>[9-19]</sup> Selbst Carbonsäuren oder Alkohole lassen sich unter der Verwendung von LHMDs als Base zur Deprotonierung des intermediären Amids und als temporäre Schutzgruppe für die Carboxylat-Gruppe einsetzen.<sup>[80]</sup>

### 1.3.2 Aryliodide

Während in anderen Kreuzkupplungs-Reaktionen Aryliodide ausgezeichnete Ausgangsverbindungen sind, spielen sie in der Palladium-katalysierten Arylaminierung nur eine untergeordnete Rolle. Anfangs konnten nur bei intramolekularen Arylaminierung brauchbare Resultate erzielt werden.<sup>[8]</sup> Durch die Verwendung von starken Basen in Kombination mit polaren Lösungsmitteln ließen sich zwar die Ausbeuten entscheidend steigern, allerdings blieben die erzielten Ausbeuten hinter denen der Bromaryle zurück.<sup>[60]</sup>

Erst die von *Verkade* entwickelten TAP-Liganden erwiesen sich als sehr effektiv für die Kupplung von Aryliodiden, wenn auch unter Einsatz von großen Katalysatormengen.<sup>[63,64,80]</sup>

### 1.3.3 Arylchloride

Aufgrund der deutlich geringeren Kosten gegenüber anderen Abgangsgruppen ist die Kupplung von Chlorarylen industriell von großer Bedeutung. Der Nachteil von Chlorverbindungen ist allerdings deren Reaktionsträgheit, die in der Regel durch hohe Reaktionstemperaturen kompensiert werden muss. Es ist daher bemerkenswert, dass mittlerweile durch die intensive Forschung im Bereich der Umsetzung von Chlorarylen das Potential der Arylchloride für die Kupplung mit dem der Bromide vergleichbar geworden ist.

Bereits mit dem von *Beller* und *Herrmann* synthetisierten Katalysator **41** gelang die Aminierung mit Chlorarylen, wenn auch bei hohen Temperaturen.<sup>[72]</sup> Mit der Entwicklung der Biphenyl-Liganden von *Buchwald* ließen sich später auch Kupplungen von Chlorarylen bei Raumtemperatur mit hohen Ausbeuten durchführen.<sup>[38-41]</sup> Auch die hiervon abgeleiteten heterocyclischen Biphenyl-Liganden von *Singer*<sup>[65]</sup> sowie die von *Beller*<sup>[66]</sup> weiterentwickelten Systeme zeigten sich ähnlich geeignet für die Kupplung von Arylchloriden. Gleiches gilt auch für die *N*-heterocyclischen Carbene, die ebenso ihre Stärke in der Kupplung von Arylchloriden zeigten.<sup>[45,47-49]</sup>

Als besonders vielseitig erwiesen sich vor allem die von *Verkade* entwickelten TAP-Liganden, die neben Arylbromiden und -iodiden auch Arylchloride als Substrate für die Umsetzung zu Arylaminen erlauben.<sup>[63,64]</sup>

### 1.3.4 Sulfonsäureester

Als Ausgangsverbindungen für die Palladium-katalysierte Arylaminierung sind neben den bislang eingesetzten Arylhalogeniden vor allem auch Sulfonsäureester äußerst interessant, da sie leicht aus den entsprechend abgeleiteten Phenolderivaten zugänglich sind. Auf diesem Weg lässt sich das Spektrum an einsetzbaren Substraten für die Arylaminierung entscheidend erweitern.

Die Kupplung von Trifluormethansulfonsäureestern (Triflate) und Nonafluorbutansulfonsäureestern (Nonafate) verläuft außerordentlich leicht.<sup>[38,39,81-84]</sup> Das Syntheseprotokoll gleicht im Wesentlichen dem der Kupplung von Halogenarylen mit dem Unterschied, dass elektronenarme Triflate unter den verwendeten basischen Bedingungen leicht zu Phenolaten gespalten und somit der Reaktion entzogen werden. Verhindern lässt sich dies durch eine langsame Zugabe des Triflats zur Reaktionslösung bzw. durch die Verwendung des wenig basischen Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anstelle von NaO<sup>t</sup>Bu.

Wenn auch im Labor eine wichtige Substrat-Alternative, birgt die Verwendung und Entsorgung von vergleichsweise teuren, fluorierten Sulfonsäureestern einige Probleme. Eine attraktive Alternative sind daher *para*-Toluolsulfonsäureester (Tosylate). Aryltosylate sind in ihrer Herstellung und Stabilität den Aryltriflaten überlegen. Sie lassen sich ebenso wie Triflate leicht aus den entsprechenden Phenolen herstellen, wobei ein wesentlich kostengünstigeres Sulfonierungsreagenz verwendet werden kann. Dennoch sind nur wenige Beispiele zur Kupplung von Tosylaten bekannt, was sicherlich auch an der deutlich eingeschränkten Reaktivität der Tosylate in Kreuzkupplungsreaktionen liegt. Aryltosylate wurden von *Hartwig* unter Verwendung eines sterisch aufwendigen Bis(phosphin)-Ligand erfolgreich umgesetzt.<sup>[85]</sup> *Buchwald* konnte das Protokoll später entscheidend weiterentwickeln und verallgemeinern.<sup>[40,41]</sup>

### 1.3.5 Heteroaromatische Halogenide

Eine interessante Möglichkeit liegt in der Verwendung von *N*-heterocyclischen Derivaten als Substrate für die Arylaminierung, allerdings binden viele Stickstoffheterocyclen bisweilen stark an späte Übergangsmetalle. Aufgrund dessen können schwach gebundene, nicht-chelatisierende Liganden von stickstoffhaltigen Aromaten verdrängt werden. Faktisch ist Pyridin in der Lage, aus isolierten Palladium-Komplexen unter Bildung neuer, durch Pyridin koordinierter Komplexe den Liganden P(*o*-Tol)<sub>3</sub> **15** zu verdrängen.<sup>[86]</sup>

Durch Verwendung von stärker gebundenen Liganden, wie beispielsweise den chelatisierenden Liganden BINAP **16**, lassen sich auch Pyridylhalogenide in der Arylaminierung einsetzen.<sup>[87]</sup> Ebenso können auch die Biphenyl-Liganden **18** - **21** von *Buchwald*<sup>[38,39]</sup> und die TAP-Liganden **27** und **28** von *Verkade*<sup>[63,64]</sup> für die Kupplung dieser Substrate verwendet werden. Für die Kupplung von Pyridylhalogeniden mit heteroaromatischen Stickstoffnukleophilen zeigte sich zudem der Ligand XantPhos **26** besonders geeignet.<sup>[63,88]</sup>

Neben den Stickstoffheterocyclen lassen sich auch Halothiophene in der Arylaminierung einsetzen. Hierbei erwies sich vor allem  $P^tBu_3$  als äußerst aktiv.<sup>[89,90]</sup> Bei der Kupplung von elektronenarmen Halothiophenen zeigte sich BINAP **16** als bestgeeigneter Ligand.<sup>[65]</sup> Die Verwendung von BINAP **16** ermöglichte darüber hinaus auch die Kupplung von Benzothiophenen.<sup>[91]</sup>

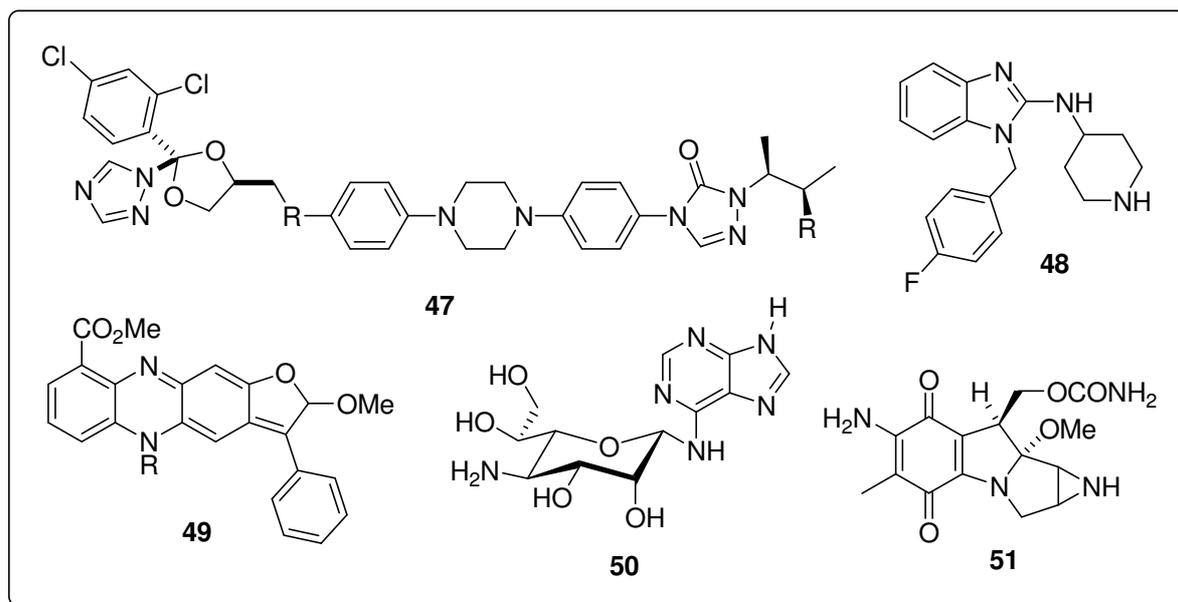
*Hartwig* konnte in einer ausgiebigen Studie zeigen, dass  $P^tBu_3$  als Ligand eine beträchtliche Aktivität bei der Kupplung von Halogeniden des Furans, Indols, Benzothiophens, Thiazols, Benzimidazols und Oxazols besitzt.<sup>[89]</sup> Eine weitere Substratklasse in diesem Zusammenhang sind Pyridazinone, welche wiederum mit BINAP **16** als Ligand in der Arylaminierung verwendet werden können.<sup>[92,93]</sup>

## 1.4 Anwendungen der Arylaminierungsreaktion

Die Palladium-katalysierte Arylaminierung von Halogenarenen ist, wie beschrieben, eine noch relativ neue Reaktion. Es ist daher erstaunlich, wie viele Anwendungen für diese Reaktion in der relativ kurzen Zeit seit ihrer Entdeckung veröffentlicht wurden. Einige interessante Beispiele finden sich unter anderem in der Synthese von biologisch aktiven Molekülen sowie in der Darstellung neuer Strukturen, die außergewöhnliche elektronische Eigenschaften besitzen, bis hin zur Synthese neuer Liganden, die in anderen katalytischen Systemen ihre Anwendung finden.

### 1.4.1 Arylaminierungen in der Naturstoffsynthese

Stickstoffverbrückte Aromaten findet man in der Natur recht häufig. Es ist daher nahe liegend, solche biologisch aktive Systeme über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zu synthetisieren. Beispiele, bei denen komplexe Strukturen durch Arylaminierungen aufgebaut wurden, sind die Synthese von Hydroxyitraconazol **47** durch Kupplung eines *N*-Aryltriaazolons mit einem Piperazin, die Darstellung von Vorläufern für die Synthese von Benthocyanin A **49**,<sup>[94,95]</sup> sowie die Synthese von Norastemizol **48**, ein Derivat des Astemizols, welches als Histamin H<sub>1</sub>-Rezeptor-Antagonist bei der Behandlung von Allergien Anwendung findet.<sup>[96]</sup>

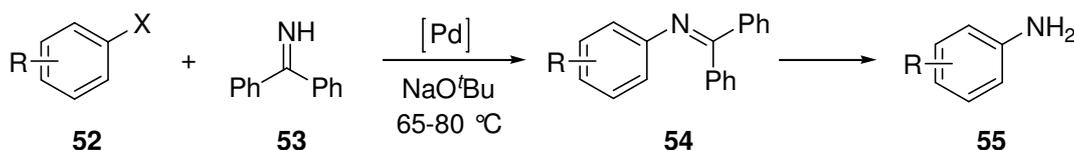


**Abb. 1.13:** Biologisch aktive Moleküle, die mittels Arylaminierung aufgebaut wurden.

Weitere eindrucksvolle Beispiele aus der Vielzahl an pharmazeutisch relevanten Strukturen sind Mitomycin C **51**, welches von *Coleman* synthetisiert wurde und die von *Chida* publizierte Kupplung von 6-Chlorpurinen mit Glycosylaminen zur Darstellung von Spicamycin **50**, einem *Streptomyces* Metaboliten mit Antitumoraktivität.<sup>[97,98]</sup>

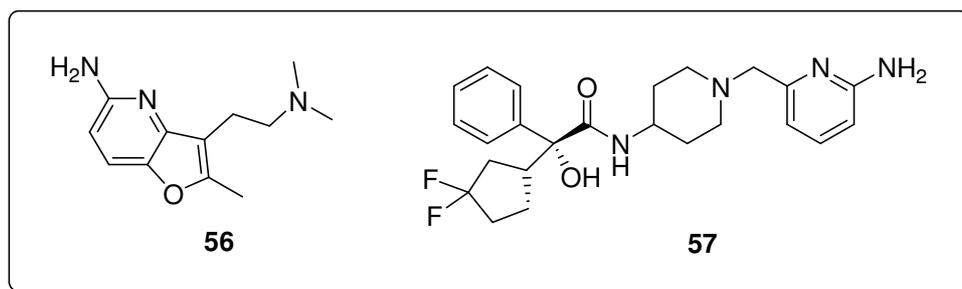
## 1.4.2 Synthese von Anilinderivaten

Ein synthetisches Problem, welches immer noch mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist, liegt in der gezielten Einführung einer  $\text{NH}_2$ -Funktion in ein aromatisches System. Meistens wird dies über eine Nitrierung mit anschließender Reduktion erzielt. Die hierbei oftmals harten Reaktionsbedingungen lassen sich nur selten mit den im System vorhandenen funktionellen Gruppen in Einklang bringen. Die Palladium-katalysierte Arylaminierung liefert eine schonende Alternative zur Überführung von Halogen- oder Phenolderivaten in Aniline **55**. Eine Möglichkeit hierfür ist die von *Buchwald* vorgestellte Methode, die durch die Kupplung von Halogenarylen bzw. Triflaten **52** mit Benzophenonimin **53** dargestellte Imine **54** in Aniline zu überführen.<sup>[99]</sup> Dies lässt sich leicht durch Umsetzung der Imine **54** mit Hydroxylamin bzw. Säure oder Reduktion mit Pd/C in Aniline **55** realisieren.<sup>[100-102]</sup>



**Schema 1.7:** Synthese von Anilinderivaten über Kupplung von Benzophenonimin **53**.

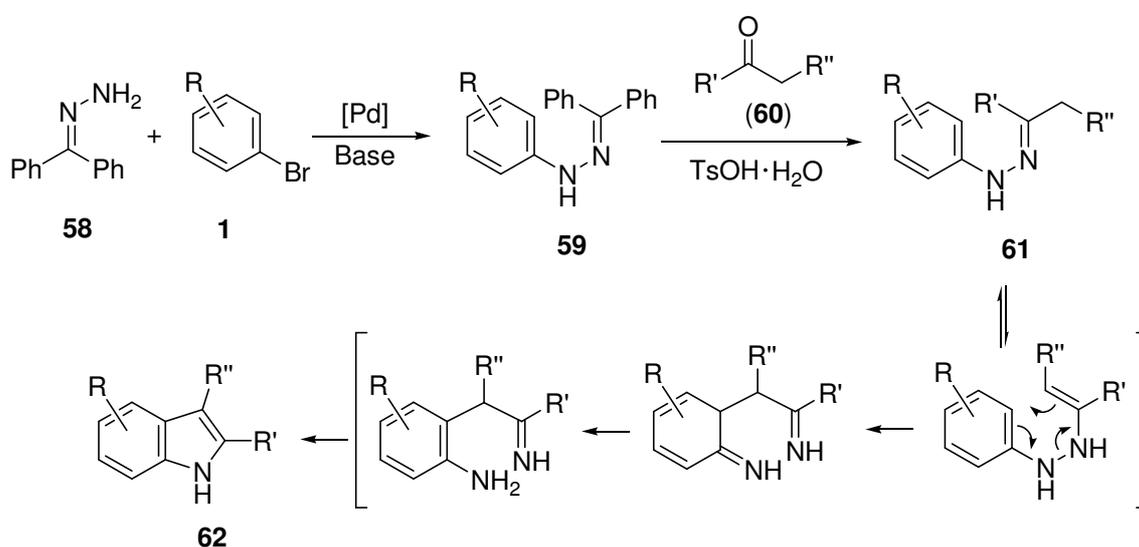
Die Methode findet sich durch ihre milden Reaktionsbedingungen insbesondere auch in der Naturstoffsynthese. Zwei Beispiele hierfür sind zum einen die Zwischenstufe **56** in der Synthese eines 5-HT<sub>1F</sub>-Rezeptor-Antagonisten und zum anderen die Darstellung des M<sub>3</sub>-Antagonisten **57**.<sup>[103,104]</sup> In beiden Fällen wurde die Aminogruppe über die Umsetzung mit Benzophenonimin **53** in die Systeme eingeführt.



**Abb. 1.14 :** Beispiele für Anilinderivaten, die über Arylaminierung synthetisiert wurden.

### 1.4.3 Synthese von Indolen und Carbazolen

Eine wichtige Klasse von Stickstoffverbindungen, die sowohl in der Natur als auch in der Industrie eine große Bedeutung hat, sind Indole **62**. Es ist möglich, sie auf einfache Weise mit Hilfe der Palladium-katalysierten Arylaminierung ausgehend von *N*-Arylbenzophenonhydrazon **58** und Arylbromiden **1** darzustellen.<sup>[105]</sup> Hierbei wird das entstandene Reaktionsprodukt **59** mit einem Keton **60** umgesetzt und das Produkt **61** einer Fischer-Indol-Synthese unterzogen.<sup>[106]</sup>



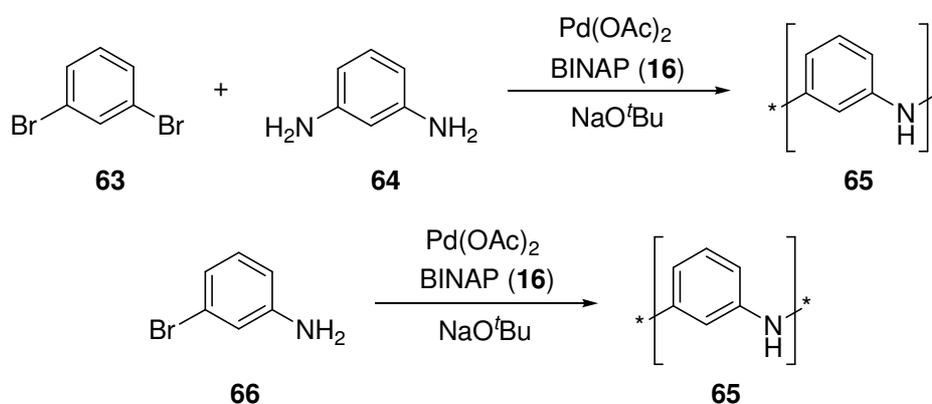
**Schema 1.8:** Synthese von Indolen ausgehend von *N*-Arylbenzophenonhydrazonen **52**.

Der Gruppe um *Buchwald* gelang mit dieser Synthesesequenz die Darstellung einer großen Zahl von substituierten Indolen **62**. Als effektives Katalysatorsystem erwies sich zwar auch hier die Kombination aus BINAP **16** und  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  als Base dennoch ergab sich eine erhöhte Aktivität des Katalysators bei der Verwendung von XantPhos **26**.<sup>[107-109]</sup>

Der Zugang zu Indolen mittels Arylaminierung ermöglicht, wie von *Block* gezeigt, auch die analoge Synthese von Carbazolen. Anstelle von **60** wird hierbei das Arylaminierungsprodukte mit Cyclohexanon umgesetzt und die resultierenden Indole **62** ( $\text{R}', \text{R}'' = \text{C}_4\text{H}_8$ ) in Carbazole überführt.<sup>[110]</sup>

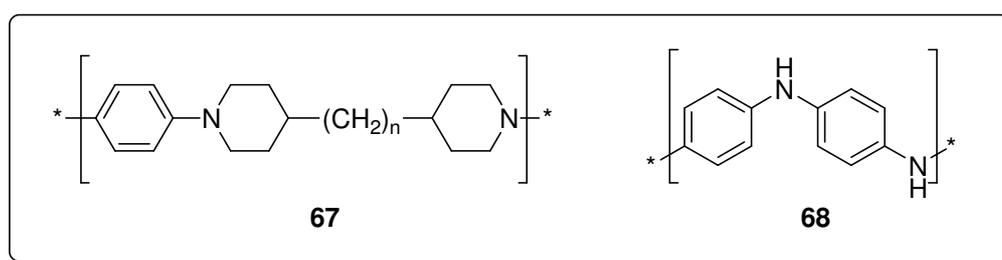
### 1.4.4 Synthese von Polymeren und Dendrimeren

Aufgrund der elektronischen Eigenschaften, die Arylamine zeigen, sind sie besonders für die Materialwissenschaften attraktive Verbindungen, so auch die durch ihre ferromagnetischen Eigenschaften interessanten Polymere des Anilins. Poly(*m*-aniline) **65** können zum einen durch Umsetzung von 1,3-Dibrombenzol **63** mit 3-Aminoanilin **64** oder durch Selbstkupplung von 3-Bromanilin **66** erhalten werden.<sup>[111,112]</sup>



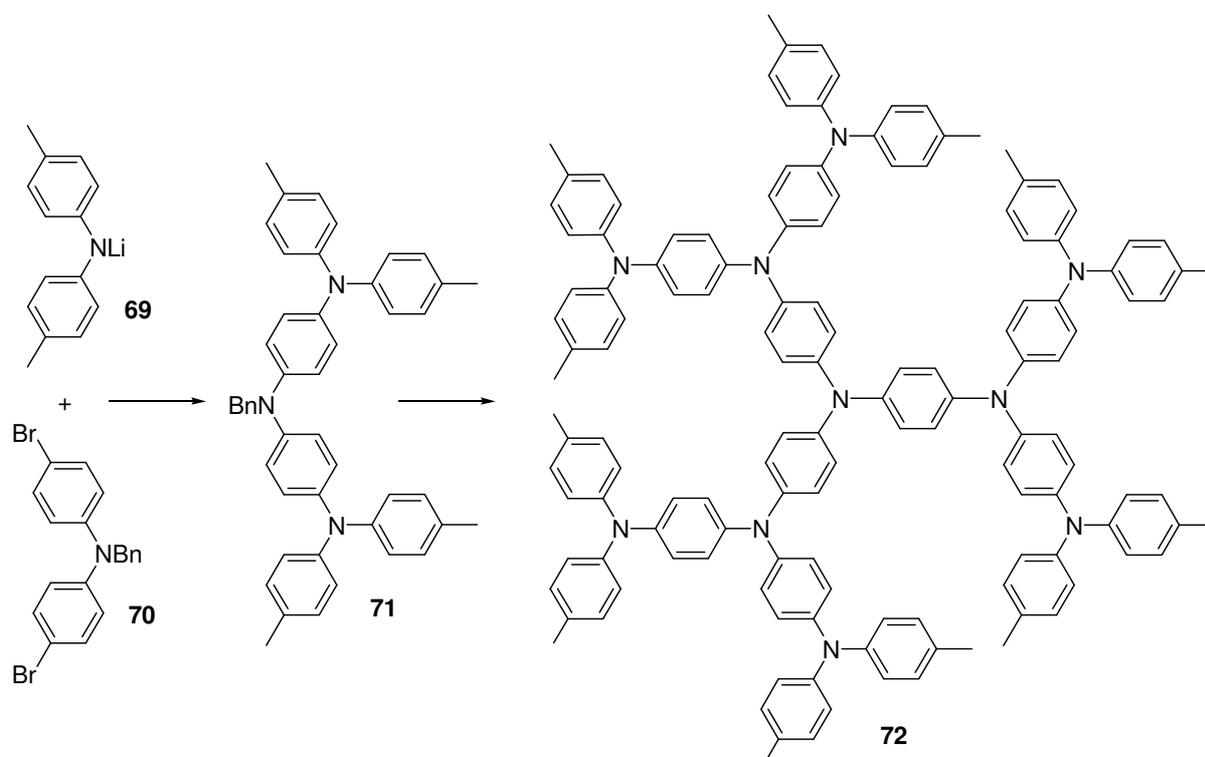
**Schema 1.9:** Synthese von Polyanilinen **65** mittels Arylaminierung.

In Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels resultieren für die Polymere stark unterschiedliche Molmassen. In NMP konnten Molmassen im Bereich von 24.000 bis 39.000 für die Polymere gefunden werden, in THF hingegen wurden lediglich Molmassen zwischen 6.300 und 8.200 beobachtet.<sup>[111,113]</sup> Weitere Beispiele für Polymere, die sich über eine Arylaminierung herstellen lassen, sind in Abb. 1.15 wiedergegeben.<sup>[114,115]</sup>



**Abb. 1.15:** Über Arylaminierung zugängliche Polymere.

Weit verzweigte Triarylamine lassen sich ebenso über die Arylaminiierung synthetisieren. Ein Beispiel hierfür ist das von der Arbeitsgruppe um *Hartwig* dargestellte Dendrimer **72**, welches in den verschiedensten Bereichen Anwendung findet.<sup>[116]</sup> Als Edukt der Reaktionskette wurde Benzyl-geschütztes Bis(4-bromphenyl)amin **70** mit Lithiumditolylamid **71** in Gegenwart von **15** und Palladium umgesetzt. Durch Abspaltung der Benzylschutzgruppe und anschließender Lithiierung ist wieder ein kupplungsfähiges Zwischenprodukt erhältlich, das sich in einer folgenden Verknüpfung zu **72** einsetzen lässt.

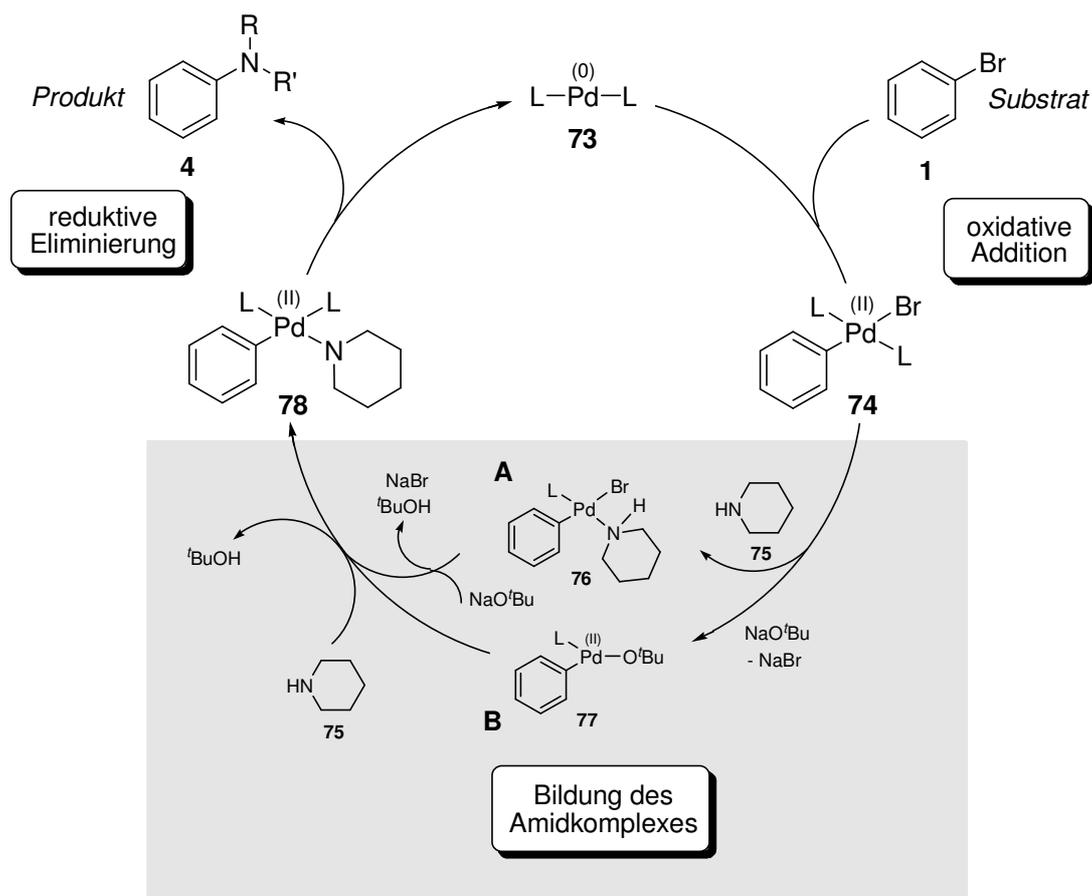


**Schema 1.10:** Synthese von Triarylammin-Dendrimeren

Das elektrochemische Verhalten des symmetrischen Dendrimers **72** erwies sich aufgrund einer Vielzahl von verschiedenen reversiblen Redox-Prozessen als sehr komplex. Das in Lösung generierte und stabile Radikalkation von **72** ließ sich zudem mittels ESR Spektroskopie beobachten.

## 1.5 Mechanistische Untersuchungen zur Palladium-katalysierten Arylaminierung

Der allgemeine Reaktionszyklus der Palladium-katalysierten Arylaminierung ähnelt typischerweise denen anderer Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen, an die Stelle der Transmetallierung tritt lediglich die Ausbildung des Palladium-Amidkomplexes.<sup>[2-5]</sup> Dennoch lässt sich streng genommen kein einheitlicher Mechanismus für die C–N Kreuzkupplung formulieren, da sich bei der Verwendung von unterschiedlichen Liganden, Substraten und Basen innerhalb des Katalysezyklus teilweise andere Mechanismen diskutieren lassen. Ein genereller Mechanismus mit zwei Alternativen zur Bildung des Palladium-Amid-Komplexes ist in Schema 1.11 wiedergegeben.<sup>[117]</sup>



Schema 1.11: Katalysezyklus der Palladium-katalysierten Aminierung.

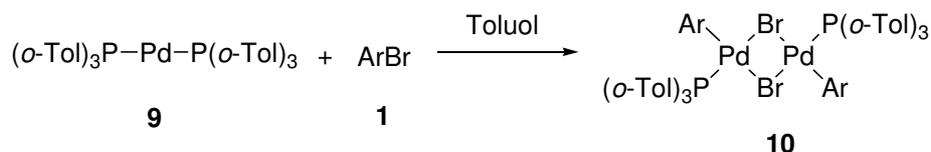
Ausgehend von der Palladium(0)spezies **73** erfolgt eine oxidative Addition in die C–X Bindung des Halogenaromaten **1**. Durch Koordination des Amins **75** an den Palladium(II)-Komplex **74** wird die Azidität des Amins **75** erhöht und durch die Base unter Ausbildung des Amidkomplexes **78** deprotoniert. Der Kreislauf schließt sich durch eine reduktive Eliminierung unter Freisetzung des Arylamins **4** und Rückbildung der katalytischen Palladium(0)spezies **73**. Dieser Weg (A) über **76** ist im Allgemeinen für schwache Basen wie z. B. Cäsiumcarbonat zu erwarten.

Alternativ wird die Möglichkeit diskutiert, dass zunächst ein Austausch des Halogens gegen das Basenanion mit Ausbildung von **77** vollzogen wird. Das Amin **75** kann nun gewissermaßen in einem internen Deprotonierungsschritt den Amidkomplex **78** bilden, aus dem das Arylamin **4** durch reduktive Eliminierung freigesetzt wird.

### 1.5.1 Oxidative Addition des Halogenarens

Sterisch anspruchsvolle Liganden besitzen die Eigenschaft, niedrig koordinierte Palladium-Komplexe zu stabilisieren, die aufgrund ihrer geringen Elektronenzahl sehr reaktiv sind. Andererseits generieren Elektronendonoren-Liganden elektronenreiche Metallkomplexe, die ihrerseits schneller oxidative Additionsreaktionen eingehen. Welcher Effekt letztendlich dominiert kann nicht grundlegend geklärt werden. Es wird allerdings davon ausgegangen, dass bei sterisch sehr anspruchsvollen Liganden die sterischen Eigenschaften über die elektronischen Eigenschaften dominieren.<sup>[19]</sup>

Die oxidative Addition wurde bereits bei einer Vielzahl von Komplexen beobachtet und erforscht. *Hartwig* untersuchte hierzu die oxidative Addition an dem anfänglich in der Arylaminierung verwendeten Palladiumkomplex **9**.<sup>[22]</sup>



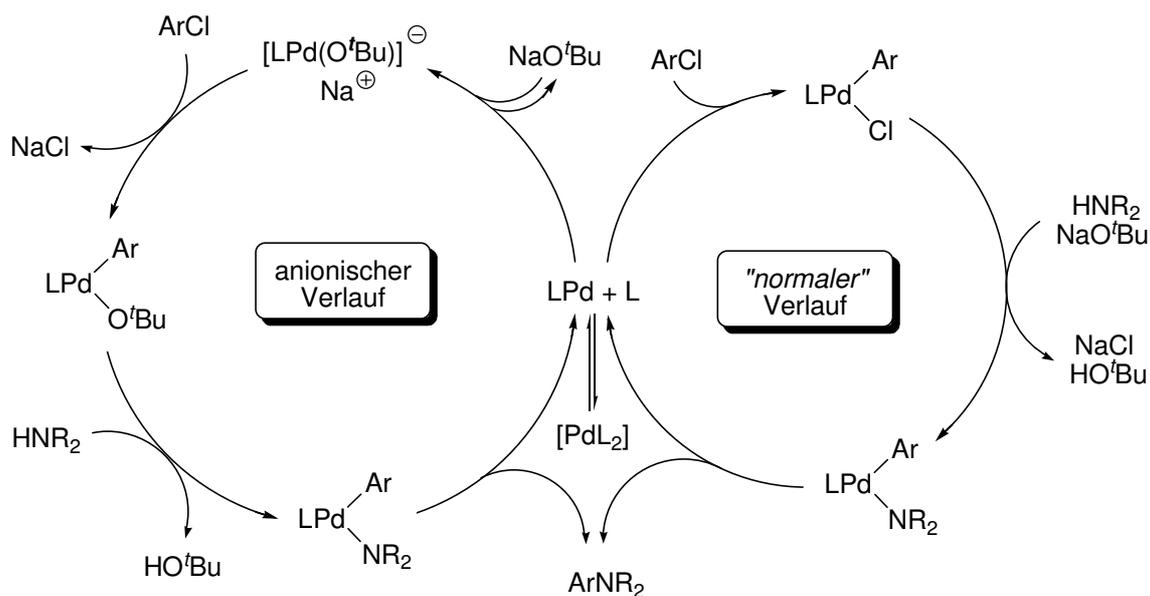
**Schema 1.12:** Oxidative Addition von Arylhalogeniden an Pd (0).

Der Komplex **9** geht eine oxidative Addition mit Arylbromiden **1** zu den ungewöhnlichen dimeren Arylbromidkomplexen **10** ein. Obwohl die Komplexe **10** auch in Lösung als Dimere vorliegen, zeigen sie das Reaktionsverhalten von Monomeren. Der Mechanismus der oxidativen Addition läuft hier nicht, wie zu erwarten wäre, über eine direkte Addition an den Komplex **9** mit nachfolgender Ligandendissoziation und Dimerisierung ab, sondern erfolgt erst nach der Abspaltung eines Phosphins aus dem Komplex **9**.<sup>[22,86]</sup>

Auch bei Untersuchungen an Komplexen mit den chelatisierenden Liganden BINAP **16** und DPPF **17** zeigte sich, dass zunächst eine Dissoziation des Liganden erfolgt und erst danach die oxidative Addition erfolgt.<sup>[118]</sup>

*Brown* konnte jedoch zeigen, dass der Mechanismus der oxidativen Addition abhängig von der Sterik des Liganden ist.<sup>[119]</sup> Bei der Untersuchung von Monophosphin-Liganden des Typs  $\text{PCy}_n\text{Bu}_{3-n}$  ( $n = 0,1,2,3$ ) stellte sich heraus, dass bei den sterisch anspruchsvolleren Liganden  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  und  $\text{PCy}^t\text{Bu}_2$  die oxidative Addition zwar auch nach einem dissoziativen Mechanismus abläuft, bei den sterisch weniger anspruchsvollen Varianten ( $\text{PCy}_2^t\text{Bu}$  und  $\text{PCy}_3$ ) allerdings ein assoziativer Mechanismus gefunden wird.

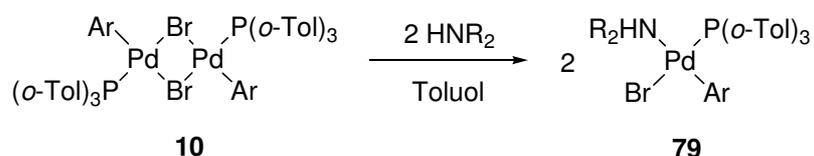
Dennoch ist nicht sichergestellt, ob bei der Palladium-katalysierten Arylaminierung eine oxidative Addition tatsächlich in der beschriebenen Weise über Palladium-Komplexe wie **9** abläuft. Arbeiten von *Amatore* und *Jutand* zur oxidativen Addition bei Kreuzkupplungsreaktionen weisen auf anionische Palladiumkomplexe als Intermediate hin.<sup>[120]</sup> Diese anionischen Palladiumkomplexe zeichnen sich vor allem durch eine beschleunigte oxidative Addition aus. Auch *Hartwig* diskutierte bei der Arylaminierung von Chlorarylen mit  $\text{P}(^t\text{Bu})_3$  als Liganden neben den allgemein anerkannten Mechanismus einen simultan ablaufenden anionischen Mechanismus (Schema 1.13).<sup>[121]</sup>



**Schema 1.13:** Konkurrenz von anionischem und normalem Katalysezyklus nach *Hartwig*.

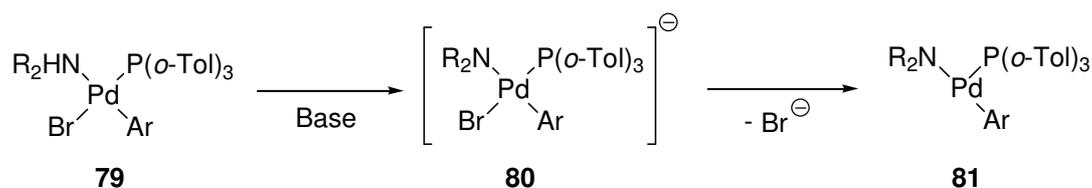
## 1.5.2 Bildung des Palladium-Amidokomplexes

Der in der oxidativen Addition gebildete dimere Palladiumkomplex reagiert unter Zugabe von Aminen zu den einkernigen Palladiumkomplexen **79**.<sup>[86]</sup> Primäre Amine sind hierbei in der Lage, den Phosphorliganden zu verdrängen.<sup>[122]</sup>



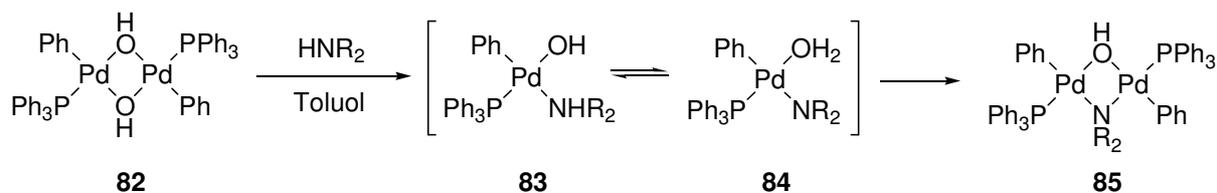
**Schema 1.14:** Bildung von Amin-koordinierten Komplexen aus **10**.

Die Bildung der Amin-koordinierten Komplexe **79** ist wichtig für den Katalysezyklus, da durch Koordination an das Metall die Azidität des Amin-Wasserstoffs erhöht wird. Bei Anwesenheit einer Base ist es nun möglich, das Amin zu deprotonieren, wobei ein formal einfach negativ geladener Komplex **80** entsteht, der unter raschem Bromidverlust in den Amidokomplex **81** übergeht (Schema 1.15).<sup>[123]</sup>



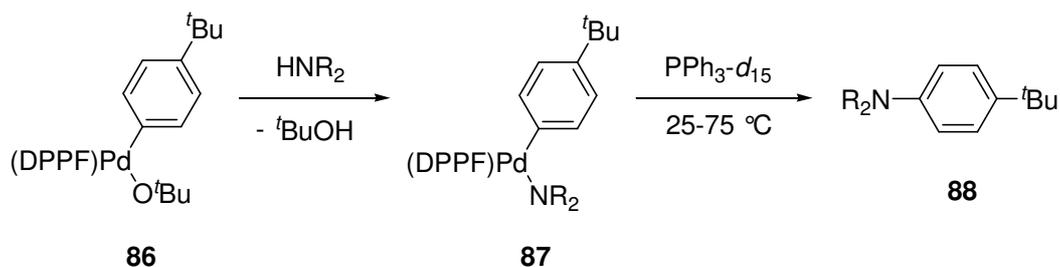
**Schema 1.15:** Bildung der Amidokomplexe **81** durch Baseneinwirkung.

Alternativ besteht die Möglichkeit, dass durch in der Reaktionslösung vorhandene Alkohole, die aus der eingesetzten Base (Alkoxid) entstehen, Alkoxykomplexe des Palladiums gebildet werden.<sup>[11]</sup> Untersuchungen an Hydroxykomplexen **82** zeigten, dass diese mit Aminen überraschenderweise zu den für die Katalyse notwendigen Amidokomplexen **85** reagieren.



**Schema 1.16:** Bildung von Amidokomplexen **85** aus Hydroxykomplexen **82**.

Bei diesem Mechanismus findet anstelle eines externen ein interner Protonentransfer vom komplexierten Amin zur Base statt. Ein derartiger Mechanismus wird vor allem bei Komplexen mit chelatisierenden Liganden vermutet. In der Tat konnte gezeigt werden, dass der DPPF-Komplex **86** mit Aminen unter Ausbildung von Amidokomplexen **87** reagiert, aus denen letztendlich auch Arylamine **88** gebildet werden.<sup>[124]</sup>

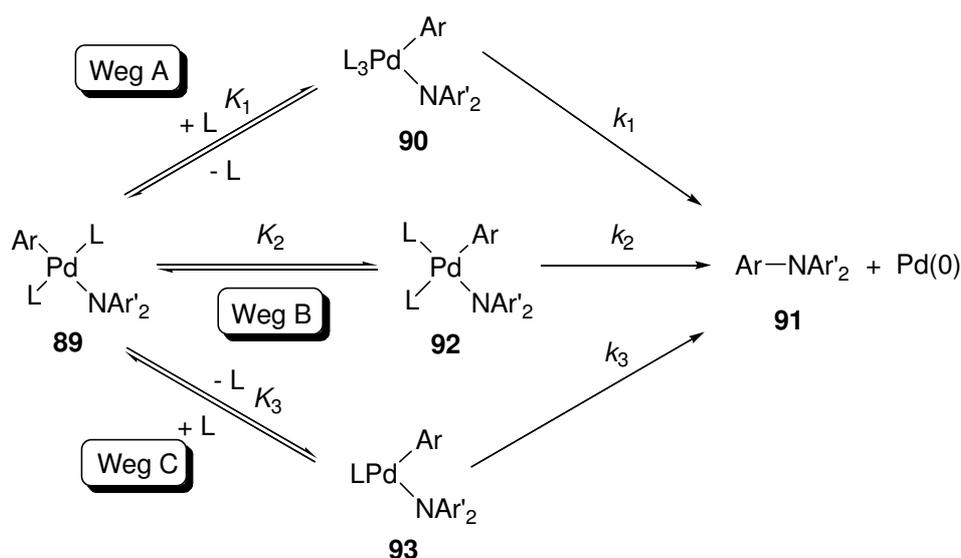


**Schema 1.17:** Umsetzung eines Alkoxo-Palladiumkomplexes **86** mit Aminen.

### 1.5.3 Reduktive Eliminierung zum Amin

Die reduktive Eliminierung in der katalytischen Aminierung ist der entscheidende Schritt zur Ausbildung der neuen C–N Bindung und der damit verbundenen Freisetzung des aminierten Produkts. Eine derartige Reaktion war lange unbekannt, da die konkurrierende  $\beta$ -Hydrideliminierung, wie sie auch bei anderen Palladium-katalysierten Reaktionen auftritt, als zu dominant angesehen wurde.<sup>[16]</sup> Es wird generell davon ausgegangen, dass die reduktive Eliminierung schneller abläuft, wenn elektronenziehende und sterisch aufwendige Liganden an das Palladium gebunden sind. Bei sterisch sehr aufwendigen Elektronendonator-Liganden konnte jedoch beobachtet werden, dass offenbar die sterischen über die elektronischen Eigenschaften dominieren und auch diese Liganden in der Lage sind, die reduktive Eliminierung in geeigneter Weise zu beschleunigen.<sup>[19]</sup>

Kinetische Studien zu entsprechenden Komplexen mit einzähnigen Liganden zeigten, dass eine Ausbildung der C–N Bindung simultan aus einem dreifach- und einem vierfach-koordinierten Intermediat hervorgeht. Mit chelatisierenden Liganden allerdings scheint die Reaktion direkt über die in Lösung beobachteten vierfach-koordinierten Komplexen abzulaufen. Die hierfür denkbaren Mechanismen sind in Schema 1.18 wiedergegeben.<sup>[16,29,125]</sup>



**Schema 1.18:** Mögliche Mechanismen für die reduktive Eliminierung von Arylaminen.

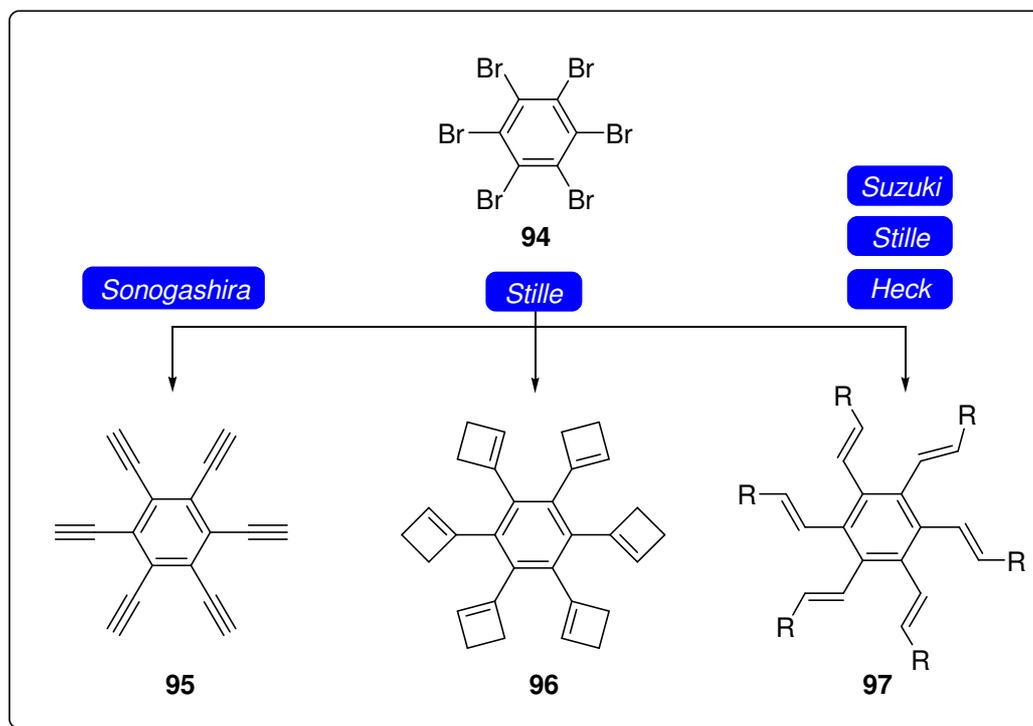
Ein wesentlicher experimenteller Befund bei der Untersuchung an Palladium-Amido-Komplexen war, dass die Reaktionen nach einer Kinetik erster Ordnung ablaufen und somit der Weg A über den Komplex **90** für die Bildung von **91** ausscheidet. In den hierbei resultierenden Geschwindigkeitskonstanten finden sich aber Beiträge aus den beiden Wegen B und C wieder, so dass davon auszugehen ist, dass offenbar beide Alternativen nebeneinander auftreten.

Bei Weg B erfolgt die Eliminierung nach einer *trans-cis* Isomerisierung aus einem vierfach-koordinierten 16-Elektronenkomplex **92**. Diese Beobachtung führte unter anderem mit zu der Entwicklung der chelatisierenden Liganden, die aufgrund ihrer Koordination am Metall die *cis*-Konfiguration vorbilden. Bei Weg C wird von **89** zuerst ein Phosphinligand abgespalten und die Eliminierung erfolgt aus dem nun dreifach koordinierten 14-Elektronen Intermediat **93**.

## 2 Problemstellung

Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen eröffnen eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Lösung von synthetischen Problemen und sind daher aus der präparativen Chemie nicht mehr wegzudenken. Sie erlauben durch gezielte Verknüpfungen den Aufbau von komplexen Strukturen, die in zahlreichen Gebieten Verwendung finden, sowie die elegante Synthese von kleinen, aber nicht weniger gefragten Bausteinen. Verbindungen mit einer hohen Dichte an funktionellen Gruppen finden hierbei durch ihre oftmals außergewöhnlichen Eigenschaften ein besonderes Interesse. Daher sind Synthesen, die die Darstellung von hochfunktionalisierten Systemen auf einfache Weise erlauben, äußerst attraktiv.

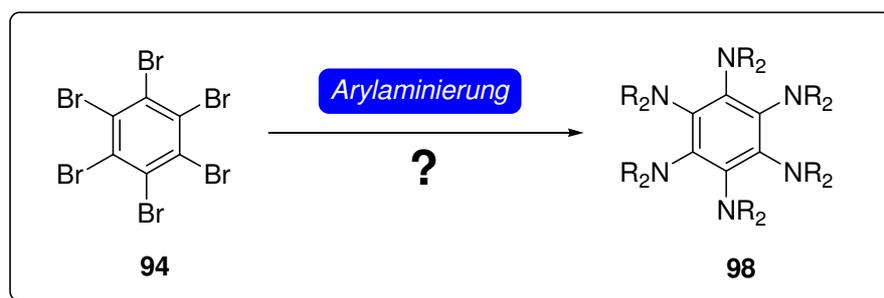
Eine große Bedeutung besitzt infolgedessen die gezielte mehrfache Kreuzkupplung entsprechender Substrate zur wiederholten Einführung der verlangten Funktionalität. Besonders reizvoll ist hierbei unter anderem die vollständige, sechsfache Kupplung von Hexabrombenzol **94** zur Darstellung neuartiger, hexasubstituierter Benzol-derivate **95** - **97**.



**Abb. 2.1:** Sechsfache Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen von Hexabrombenzol **94**.

So zum Beispiel die von *Vollhardt* publizierte sechsfache und damit vollständige Umsetzung von Hexabrombenzol **94** über eine mehrfache Sonogashira-Reaktion zum Hexaethinylbenzol **95**.<sup>[126]</sup> Da die Synthese dieser sehr kohlenstoffreichen Verbindung in vielen Bereichen der Forschung ein großes Interesse geweckt hat, ist es nicht verwunderlich, dass mittlerweile dieser Weg mehrfach für die Herstellung weiterer Hexalkinylbenzole genutzt wurde.<sup>[127-133]</sup> Ebenso interessant ist auch die Synthese des Hexa(1-cyclobutenyl)benzols **96**<sup>[134]</sup> über eine sechsfache Stille-Kupplung von **94** sowie die analoge Darstellung von Hexaalkenylbenzolen **97**. Die Darstellung von Hexaalkenylbenzolen **97** gelingt neben einer vollständigen Stille-Kupplung auch über eine sechsfache Suzuki-Kupplung und Heck-Reaktion.<sup>[135]</sup>

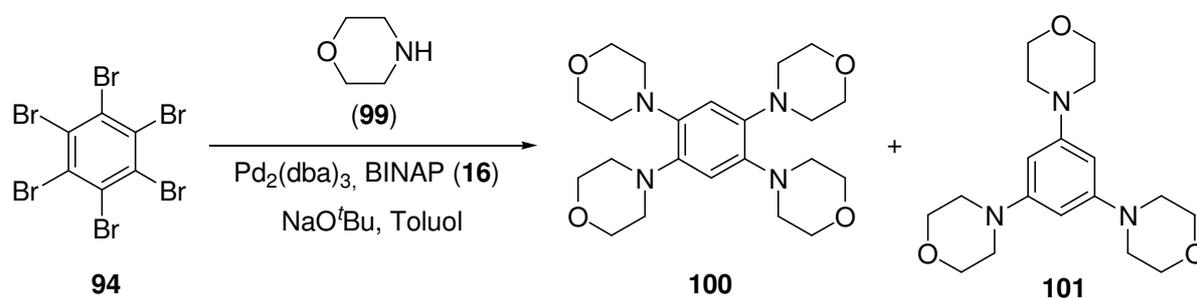
Für die von *Buchwald* und *Hartwig* entwickelte Palladium-katalysierte Arylaminierung ist eine vollständige Umsetzung von Hexabrombenzol **94** bzw. anderer sechsfach substituierter Substrate zu einem Hexaaminobenzol **98** bislang noch unbekannt.



**Abb. 2.2:** Postulierte sechsfache Arylaminierung von Hexabrombenzol **94**.

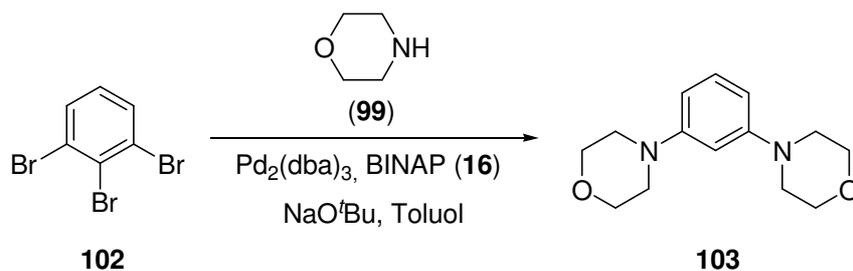
Ein maßgebliches Problem gegenüber den bekannten sechsfachen Palladium-katalysierten Transformationen ist, dass bei einer mehrfachen Arylaminierung mit jeder weiteren Kupplung sukzessiv ein immer elektronenreicheres Substrat gebildet wird. Dies führt jedoch unweigerlich dazu, dass das neu zu kuppelnde Substrat in der Sequenz durch die steigende Anzahl an elektronenschiebenden Gruppen immer weniger reaktiv wird. Die schlechtere Reaktivität elektronenreicher Substrate in der Arylaminierung ist mit einer der Gründe, weswegen vorzugsweise für die Kupplung elektronenarmen Systemen genutzt werden. Ein weiterer problematischer Aspekt bei der mehrfachen Arylaminierung ist zudem, dass durch die erhöhte Elektronendichte am Aromaten die konkurrierende  $\beta$ -Hydrideliminierung zu den entsprechenden Arenen entscheidend begünstigt wird.

Dennoch zeigen gerade die Synthesen von Polymeren und Dendrimeren über die Palladium-katalysierte Arylaminierung, dass eine mehrfache Kupplung auch mit elektronenreichen Substraten realisierbar ist.<sup>[111-116]</sup> Arbeiten von *Witulski* zur Arylaminierung von Poly- und Oligoaryl bromiden mit Morpholin **99** zeigten, dass eine vollständige, sechsfache Arylaminierung von Hexabrombenzol **94** mit Morpholin **99** unter den verwendeten Bedingungen nicht möglich war. Die Umsetzung ergab durch Halogen-Wasserstoff-Austausch nach 3 d lediglich 1,2,4,5-Tetramorpholinobenzol **100** und 1,3,5-Trimorpholinobenzol **101** in einer Ausbeute von 37% bzw. 36%.<sup>[136]</sup>



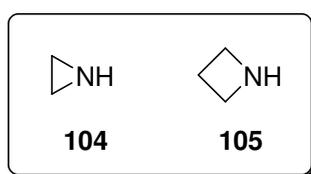
**Schema 2.1:** Umsetzung von Hexabrombenzol **94** mit Morpholin **99**.

Als maßgeblicher Grund für das Scheitern dieser Umsetzung wurde der sterische Anspruch der eingeführten Morpholinringe genannt. Durch den zu großen Platzbedarf der zu kuppelnden Morpholinringe war es offenbar unmöglich drei Substituenten in direkte Nachbarschaft zu bringen, was letztendlich zu der Zunahme des Halogen-Wasserstoff-Austauschs führt. Dies scheint auch die Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102** mit Morpholin **99** zu bestätigen, da auch hier das vollständige Kupplungsprodukt nicht synthetisiert werden konnte. Neben Spuren von *N*-Morpholinobenzol ergab die Umsetzung lediglich das Eliminierungsprodukt 1,3-Dimorpholinobenzol **103** in einer Ausbeute von 70%.<sup>[136]</sup>



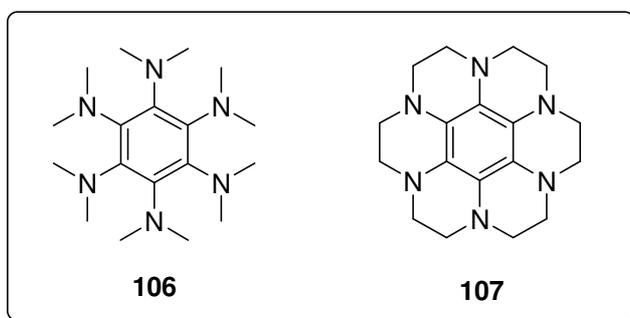
**Schema 2.2:** Reaktion von 1,2,3-Tribrombenzol **102** mit Morpholin **99**.

Ein Ansatz, um die Zunahme der  $\beta$ -Hydrideliminierung durch die Sterik der Amine zu unterbinden, liegt in der Verwendung kleinerer und somit sterisch weniger anspruchsvoller Amine. Bleibt man in der Reihe der cyclischen Alkylamine führt diese Überlegung konsistenter Weise zu Aziridin **104** und Azetidin **105** als Kupplungspartner der Wahl. Besonders interessant erscheint hierbei vor allem die Verwendung von Aziridin **104**, da es bislang noch nicht erfolgreich in einer Palladium-katalysierten Arylaminierung eingesetzt werden konnte.



**Abb. 2.3:** Strukturformeln von Aziridin **104** und Azetidin **105**.

Neben der ersten Realisierung einer sechsfachen Palladium-katalysierten Arylaminierung stehen auch die hieraus potentiell hervorgehenden Produkte im Vordergrund. Hexaamino-Verbindungen wie beispielsweise Hexakis(dimethyl-amino)benzol **106**<sup>[137]</sup> und Hexaazaocadecahydrocoronen (HOC) **107**<sup>[138]</sup> sind durch die Konzentration der sechs Elektronendonorguppen am Benzol außergewöhnlich elektronenreiche Moleküle, weswegen sie auf vielen Gebieten der Forschung ein breites Interesse finden. Dies sind insbesondere Untersuchungen zur Oxidationsfähigkeit dieser Verbindungen und der damit verbundenen Synthese ihrer entsprechenden Kationen sowie in der Suche nach neuen organischen Materialien mit ferromagnetischen Eigenschaften.<sup>[139]</sup>

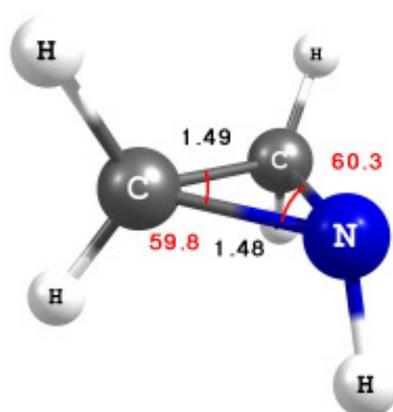


**Abb. 2.4:** Außergewöhnliche, elektronenreiche Hexaaminobenzolderivate.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Aziridin **104**

Beim Aziridin **104** ist als kleinstem, cyclischem Alkylamin der sterische Anspruch durch den Dreiring auf ein Minimum reduziert. Rein unter diesem Gesichtspunkt ist es für eine mehrfache Palladium-katalysierte Arylaminierung scheinbar ideal, da hier eine Forcierung der  $\beta$ -Hydrideliminierung durch den geringen Platzbedarf des Dreirings eventuell ausbleibt. Allerdings besitzt Aziridin **104** verglichen mit anderen cyclischen Alkylaminen deutlich differenziertere Eigenschaften, die sich insbesondere von seiner Molekülstruktur ableiten lassen.<sup>[140,141]</sup>



**Abb. 3.1:** Geometrische Struktur von Aziridin **104** nach MP2-Optimierung.

**Tab. 3.1:** Strukturparameter von Aziridin **104** in [Å] bzw. [°].

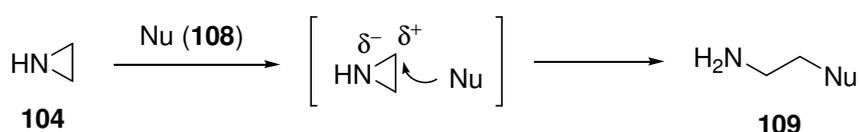
Bindung	Mikrowellen-Spektroskopie <sup>[140]</sup>	B3LYP 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)
C-C	1,480	1,485	1,485
C-H	1,083	1,086	1,084
C-N	1,488	1,472	1,477
C-N-C	59,6 <sup>a</sup>	60,6	60,3
N-C-C	60,2 <sup>a</sup>	59,7	59,8

a) an Hand der Bindungslängen berechnet.

Durch die Struktur des Dreirings und den daraus resultierenden Bindungsparametern ist das Molekül offensichtlich sehr gespannt. Der normale Bindungswinkel von  $109,5^\circ$  für  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffe ist im Aziridin **104** mit lediglich  $60^\circ$  drastisch verringert. Ebenso ist der C–C Bindungsabstand mit etwa  $1,49 \text{ \AA}$  gegenüber normalen C–C Bindungen leicht verkürzt. Dagegen liegt der C–N Abstand mit etwa  $1,48 \text{ \AA}$  im Bereich einer normalen C–N Bindung mit  $1,47 \text{ \AA}$  veranschlagt wird. Die drastisch verringerten Bindungswinkel des Moleküls drücken sich zu dem in der Ringspannungsenergie von  $112,5 \text{ kJ/mol}$  aus.<sup>[140]</sup> Die experimentell mittels Mikrowellen-Spektroskopie gefundenen Werte (Tab. 3.1) für die Bindungsparameter von **104** sind mit den in dieser Arbeit nach Dichtefunktionaltheorie (DFT)<sup>[142]</sup> mit dem B3LYP-Hybridfunktional<sup>[143]</sup> und *ab initio* Rechnung auf MP2-Niveau<sup>[144]</sup> unter Verwendung des Programmpakets *Gaussian*<sup>[145]</sup> gefundenen Parametern vergleichbar. Für beide Theorieansätze wurde ein Popel'scher 6-311G Basissatz vom Triple-Split-Valance-Typ mit zusätzlichen diffusen Funktionen (++) sowie Polarisationsfunktionen (d,p) an den Schwer- und Wasserstoffatomen gewählt.<sup>[146]</sup> Die MP2-Methode und die DFT-Rechnung liefern unter Berücksichtigung der normalen Abweichungen das gleiche Resultat. Da die C–C Bindungen unwesentlich verkürzt und die C–N im gleichen Maße verlängert ist, ergeben sich gegenüber den experimentellen Werten andere Relationen bei den Bindungswinkeln. Den Rechnungen zu Folge ist der von C–N–C gebildete Winkel der größte im Molekül, während bei der experimentell der N–C–C Winkel als größter Bindungswinkel im Aziridin **104** gefunden wurde.

Die Verwendung von großen, flexiblen Basissätzen zur korrekten Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Aziridin **104** erweist sich als ratsam, wie sich am Beispiel der Protonenaffinität festmachen lässt. Die experimentell bestimmte Protonenaffinität von Aziridin **104** beträgt  $902,0 \text{ kJ/mol}$ .<sup>[147]</sup> In einer theoretischen Bestimmung der Protonenaffinitäten verschiedener Amine durch *Ball* ergaben sich, ohne die Berücksichtigung von diffusen Funktionen je nach Basissatz bei B3LYP-Rechnungen Protonenaffinitäten zwischen  $919,8$  und  $927,2 \text{ kJ/mol}$ .<sup>[148]</sup> Eine in dieser Arbeit durchgeführte gleichartige Rechnung nach B3LYP mit dem oben verwendeten Basissatz, in dem diffusen Funktionen enthalten sind, lieferte einen zum experimentellen Wert deutlich konsistenteren Wert von  $904,5 \text{ kJ/mol}$ .

Durch die Ringspannung und die fehlende Abschirmung tendiert Aziridin **104** sehr leicht zu nukleophilen Ringöffnungsreaktionen und Polymerisationen. Dies macht Aziridine zwar für die organische Synthese und industrielle Anwendung generell sehr interessant, lässt sie aber für die Palladium-katalysierte Arylaminierung zunächst als problematische Kupplungspartner erscheinen. Induziert durch andere Nukleophile **108** sowie durch die Lewis-Azidität des Katalysators kann es bei den Reaktionsbedingungen der Arylaminierung mitunter leicht zu einer Öffnung des Dreirings kommen, die letztendlich zu zahlreichen Nebenreaktionen führen kann.



**Schema 3.1:** Ringöffnungsreaktion beim Aziridin **104**.

Durch die geometrische Struktur des Aziridins **104** ist die Hybridisierung des Stickstoffs nicht wie bei normalen Alkylaminen üblich als  $sp^3$  anzusehen, sondern es muss vielmehr formal von einer  $sp^2$ -Hybridisierung ausgegangen werden. Der hierdurch erhöhte s-Charakter am Stickstoffatom deutet wiederum im Vergleich zu normalen Alkylaminen auf ein deutlich weniger nukleophiles Amin hin.

Die Nukleophilie bzw. Basizität des Amins ist allerdings für die Bildung des Palladium-Amin-Komplexes von entscheidender Bedeutung. Als ein mögliches Vergleichs-Kriterium zu anderen Aminen kann in gewisser Weise der  $pK_S$ -Wert herangezogen werden. Obwohl die  $pK_S$ -Werte eigentlich eher ein Maß für die Brønsted-Azidität von Verbindungen sind, lassen sie dennoch bei ähnlichen Molekülen auch einen Schluss auf das nukleophile Verhalten zu.

**Tab. 3.2:**  $pK_S$ -Werte einiger Amine.<sup>[140,149]</sup>

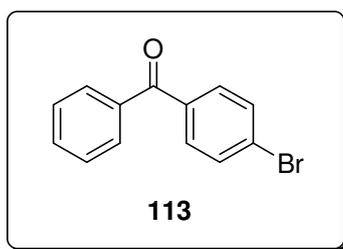
Verbindung						
	<b>104</b>	<b>105</b>	<b>110</b>	<b>111</b>	<b>112</b>	<b>99</b>
$pK_S$ -Wert	7,98	11,29	11,27	11,22	11,05	8,36

Vergleicht man die  $pK_S$ -Werte von Morpholin **99** und Aziridin **104** mit denen der Alkylaminen **105** - **112** (Tab. 3.2), so ist ersichtlich, dass Aziridin **104** mit 7,98 den geringsten  $pK_S$ -Wert in der Reihe aufweist und damit wahrscheinlich auch das schlechteste Nukleophil in dieser Reihe darstellt.<sup>[140,149]</sup> Der Unterschied zu dem bereits in der Palladium-katalysierten Arylaminierung eingesetzten Morpholin **99** mit einem  $pK_S$ -Wert von 8,36 ist dennoch nicht allzu groß. Daher sollte Aziridin **104** auch in diesem Fall eine ähnliche Reaktivität wie Morpholin **99** in der Palladium-katalysierten Arylaminierung zeigen.

Die geringe Basizität des Aziridins **104** sollte auf der anderen Seite die Deprotonierung des Amins nach der Komplexbildung im Vergleich zu den anderen Aminen **105** - **112** erleichtern, so dass auch gerade schwache Basen wie  $Cs_2CO_3$ , welche keinen ausgeprägten Nukleophil-Charakter besitzen, eingesetzt werden können. Beide Schritte, Koordination und Deprotonierung, sind essentiell für die erfolgreiche Kupplung in der Arylaminierung. Eine Aussage, in wie weit insgesamt die Nukleophilie des Aziridins **104** hinsichtlich Koordination an den Palladiumkomplex bzw. die Basizität hinsichtlich Deprotonierung zur Ausbildung des Amin-Komplexes eine Rolle spielt kann daher zwangsläufig nicht getroffen werden.

### 3.1.1 Umsetzung von 4-Brombenzophenon **113**

Als Substrat für die ersten Versuche zur Arylaminierung mit Aziridin **104** wurde 4-Brombenzophenon **113** gewählt. Als Arylketon lässt es sich zu den elektronenärmeren Arylverbindungen zählen. Da sich, wie vielfach in der Literatur zitiert, elektronenarme Systeme als Substrate für die Palladium-katalysierte Arylaminierung am Besten eignen, sollte sich dies auch positiv auf die ersten Versuche zur Umsetzung auswirken.<sup>[9-19]</sup>



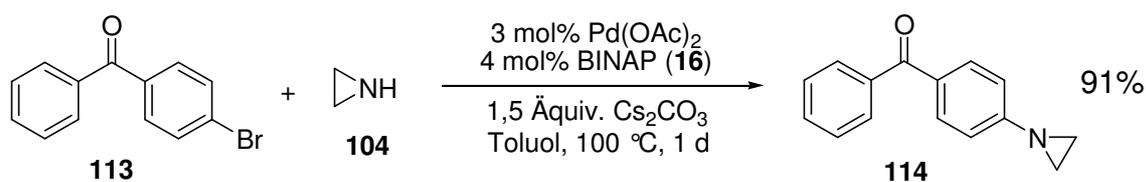
**Abb. 3.2:** Strukturformel von 4-Benzophenon **113**.

Der katalytisch aktive Palladiumkomplex wurde *in situ* aus  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und dem am häufigsten angewandten bzw. vielseitigsten Phosphin-Liganden BINAP **16** generiert. Hierzu wurden die beiden Komponenten in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubverschluss unter Argon eingewogen und in trockenem, entgastem Toluol gelöst. Die eingesetzten Mengen wurden in Relation zum Substrat zunächst auf 3 mol% für die Palladium-Quelle und 4 mol% für den Liganden eingestellt.

Nach kurzem Rühren erfolgte die Zugabe der Arylverbindung **113** und des Aziridins **104** im zweifachen Überschuss. Nach weiterem Rühren erfolgte schließlich die Zugabe der zur Deprotonierung des Aminkomplexes notwendigen Base. Von den in der Arylaminierung gängig eingesetzten Basen wurde auf Cäsiumcarbonat als vergleichsweise schwache Base zurückgegriffen um unter anderem Nebenreaktionen die durch eine potentielle Nukleophilie der Base auftreten können zu unterbinden. Nachdem alle Komponenten für die Umsetzung zugegeben waren, wurde das Schlenkrohr verschlossen, der Reaktionsansatz unter Rühren auf 100 °C erhitzt und mittels DC der Verlauf der Reaktion beobachtet. Um Proben für die Reaktionskontrolle zu ziehen ohne das Reaktionssystem entscheidend zu stören, war es jedoch nötig den Reaktionsansatz stets auf Raumtemperatur zu kühlen. Da Aziridin **104** mit einem niedrigen Siedepunkt von 56-57 °C als leicht flüchtige Verbindung ansonsten beträchtlich aus dem System entweichen könnte.<sup>[140]</sup>

Bereits nach wenigen Stunden lässt sich so mittels DC deutlich die Bildung einer neuen Verbindung erkennen. Nachdem der Reaktionsansatz über Nacht weiterlief, konnte nach 1 d rühren bei 100 °C kein Ausgangsmaterial mehr detektiert werden, woraufhin die Umsetzung abgebrochen wurde und der Reaktionsansatz aufgearbeitet wurde.

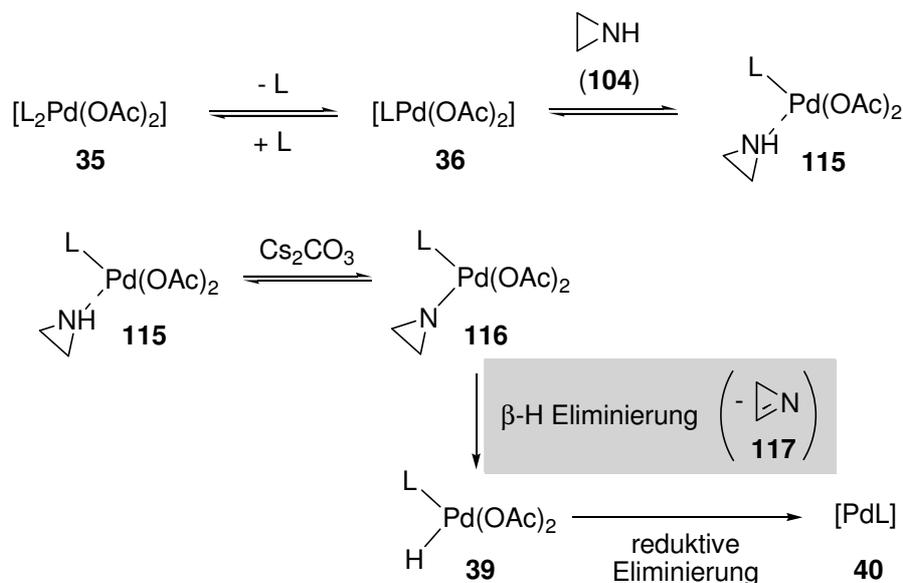
Hierzu wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionsmischung über wenig Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde anschließend mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und die Filtrate im Vakuum eingengt. Eine Aufarbeitung des Ansatzes mittels Säulenchromatographie liefert erwartungsgemäß 4-Aziridino-benzophenon **114** als alleiniges Reaktionsprodukt. Bereits bei den ersten Umsetzungen konnte unter diesen Reaktionsbedingungen analysenreines **114** als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 91% erhalten werden.



**Schema 3.2:** Umsetzung von **113** mit Aziridin **104**.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **114**, aufgenommen bei 400 MHz in Deuteriochloroform, lässt sich der eingeführte Aziridinring durch ein Singulett bei  $\delta = 2,12$  ppm ausmachen. Eine Aufspaltung der Protonen des Aziridinrings in ein theoretisches AA'BB'-Spinsystem ist bei Raumtemperatur durch die schnelle Inversion am Stickstoff nicht auszumachen.<sup>[150]</sup> Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **114** treten die Kohlenstoffe des Aziridinrests bei  $\delta = 27,8$  in Resonanz.

Ein Wechsel der Palladiumquelle von Pd(OAc)<sub>2</sub> zu Pd(dba)<sub>2</sub> brachte keine Veränderung in der Reaktivität. Die Resultate für die Umsetzungen von Benzophenon **113** mit Aziridin **104** waren nahezu gleich. Dies ist in sofern interessant, da der durch kalorimetrische Untersuchungen gestützte Mechanismus für die Bildung des aktiven Palladium(0)-komplexes über die  $\beta$ -Hydrideliminierung des in der Kupplung eingesetzten Amins abläuft. Hierdurch werden im Zuge der Generierung des aktiven Katalysators aus den eingesetzten Aminen ihre korrespondierenden Imine gebildet.<sup>[71]</sup> Bei der Umsetzung mit Aziridin **104** würde dieser Mechanismus folglich die Bildung von Aziren **117** durch die Reduktion bedeuten. Daher lässt sich erwarten, dass ein Pd(0)-Vorläufer bessere Resultate liefern sollte, bei dem die unter Umständen für die Katalyse energetisch ungünstige Bildung von **117** umgangen wird und keine Reduktion, wie in Schema 3.3 gezeigt, erfolgen muss.



**Schema 3.3:** Bildung von **40** in Gegenwart von Aziridin **104** in Anlehnung an *Buchwalds* Ergebnisse zur Reduktion der eingesetzten Pd(II)-Verbindung.<sup>[71]</sup>

Versuche, die Kupplung auch mit anderen Katalysatormengen durchzuführen, ergaben bei konstantem Palladium/Ligand-Verhältnis für reduzierte Mengen lediglich eine deutliche Verlangsamung der Umsetzung. Eine Steigerung der Katalysatormenge bewirkte zwar eine unwesentliche Beschleunigung der Reaktion, allerdings bei einer hiermit verbundenen massiven Steigerung der Kosten.

**Tab. 3.3:** Einfluss der Katalysatormenge bei der Umsetzung von **113** mit Aziridin **104**.

Nr.	Pd(OAc) <sub>2</sub>	BINAP 16	Zeit	Ausbeute
1	1 mol%	1,3 mol%	2 d	78%
2	3 mol%	4 mol%	1 d	91%
3	3 mol%	6 mol%	1 d	91%
4	6 mol%	8 mol%	11 h	89%

Die Durchführung der Kupplung mit einem höheren Anteil des Liganden hatte keinen erkennbaren Einfluss auf die Reaktion. Eine Umsetzung von **113** mit 6 mol% des Liganden ergab die gleiche Ausbeute für **114** wie bei der Verwendung von 4 mol% des Liganden. Daher wurde für die weiteren Experimente ausschließlich mit dem ursprünglich angesetzten Mengenverhältnissen für den Katalysator bei der Kupplung mit Aziridin **104** gearbeitet.

### 3.1.2 Einfluss verschiedener Liganden bei der Umsetzung von 4-Brombenzophenon **113**

Obwohl bereits die Reaktionsbedingungen der ersten Umsetzungen von Aziridin **104** sehr gute Resultate lieferten, wurden neben BINAP **16** auch weitere Liganden für die Kupplung von Aziridin **104** mit 4-Brombenzophenon **113** untersucht. Dies waren unter anderem die ebenfalls chelatisierenden Phosphin-Liganden DPPF **17** und XantPhos **26**.

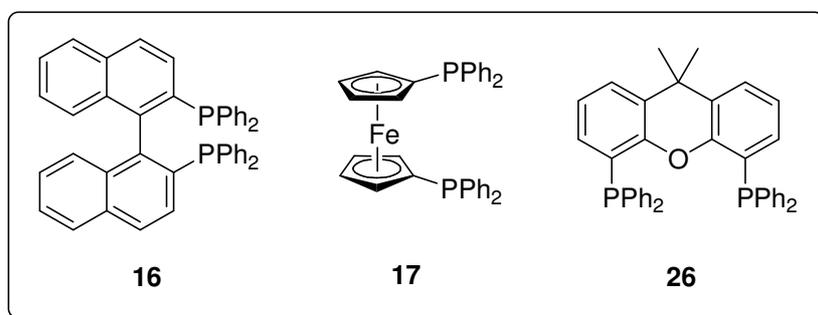
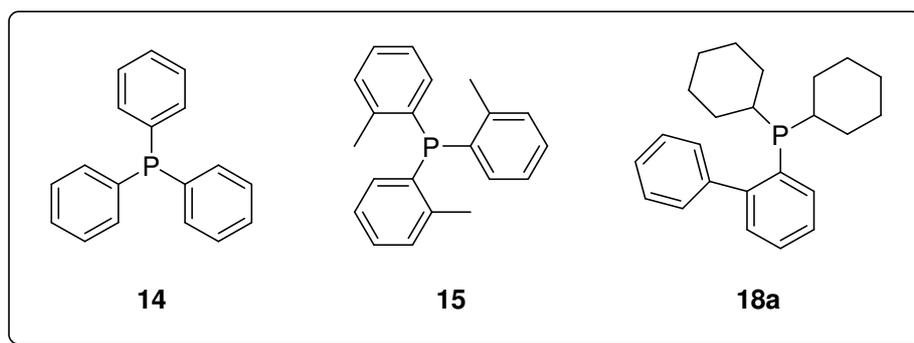


Abb. 3.3: Bisphosphine für die Arylaminierung mit Aziridin **104**.

Bei der Verwendung der Liganden **17** und **26** zeigten sich gegenüber **16** keine großen Unterschiede in der Reaktivität. Sowohl XantPhos **26** mit einer Ausbeute von 91% für die Synthese des Aziridinobenzophenons **114**, als auch DPPF **17** mit einer isolierten Ausbeute von 90% für **114**, liefern ebenso sehr gute Ausbeuten. Ebenfalls konnten unter den angewendeten Reaktionsbedingungen für das Substrat **113** keine maßgeblichen Unterschiede in der Reaktionszeit für diese Liganden ermittelt werden. Genauso wurde auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, die Monophosphin-Liganden Triphenylphosphin **14** und Tris(*o*-tolyl)phosphin **15** der ersten Generation, die anfangs in der Arylaminierung Verwendung fanden, auf ihre Reaktivität für die Kupplung von Aziridin **104** zu untersuchen.



**Abb. 3.4:** Monophosphin-Liganden für die Arylaminierung mit Aziridin **104**.

Die Umsetzung mit diesen Liganden verlief allerdings deutlich schlechter.<sup>[151]</sup> Im Falle des Triphenylphosphins **14** konnte nach zwei Tagen lediglich eine Ausbeute von 43% erzielt werden. Beim Tris(*o*-tolyl)phosphin **15** konnte zwar eine Umsetzung beobachtet werden, allerdings waren die Mengen so gering, dass keine Isolierung möglich war und somit nur von der Bildung von Spuren des 4-Aziridinobenzophenons **114** ausgegangen werden muss.

Des Weiteren kam mit dem 2-(Dicyclohexylphosphino)biphenyl DCPB **18a**, ein Vertreter der von *Buchwald* entwickelten Biphenyl-Liganden zum Einsatz. Im Gegensatz zu den anderen beiden Monophosphin-Liganden konnte hierbei erwartungsgemäß eine gute Umsetzung erzielt werden. Die isolierte Ausbeute von 86% für **114** war hier nur geringfügig schlechter als bei den anfangs verwendeten Chelat-Liganden.

**Tab. 3.4:** Liganden in der Umsetzung von 4-Brombenzophenon **113** mit Aziridin **104**.

Ligand	PPh <sub>3</sub> <b>14</b>	P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub> <b>15</b>	DCPB <b>18a</b>	DPPF <b>17</b>	BINAP <b>16</b>	XantPhos <b>26</b>
Ausbeute	43%	Spuren	86%	90%	91%	91%

Aufgrund der schlechten Resultate beim Einsatz der Monophosphin-Liganden **14** und **15** wurden diese Liganden der ersten Generation nicht weiter für die Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Aziridin **104** berücksichtigt.

### 3.1.3 Einfluss unterschiedlicher Basen auf die Arylaminierung von **113**

Die höhere Azidität der Aminzwischenstufe durch die schwächere Basizität des Aziridins **104** im Vergleich zu anderen sekundären Alkylaminen, sollte auch den Einsatz schwächerer Basen wie  $K_2CO_3$  oder  $K_3PO_4$  zur Deprotonierung ermöglichen. Dies ist mitunter interessant um eventuell eine höhere Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen des Substrats zu erhalten.

Darüber hinaus wurden mit  $NaO^tBu$  und  $NaOMe$  auch deutlich stärkere Basen für die Arylaminierung mit Aziridin **104** getestet. Hierbei musste jedoch die Möglichkeit von zusätzlichen Nebenreaktionen durch die stärkere Base oder durch den im Katalysezyklus gebildeten Alkohol in Betracht gezogen werden. Während diese Arbeit entstand, konnte *Yudin* zeigen, dass zumindest substituierte und somit sterisch stärker gehinderte Aziridine mit  $NaO^tBu$  offenbar keine störenden Nebenreaktionen eingehen.<sup>[152]</sup> Allerdings bleibt hierbei zu berücksichtigen, dass die Produkte dieser Arylaminierung in der Regel nicht isoliert, sondern direkt einer Ringöffnungsreaktion unterzogen wurden, in deren Anschluss erst die Bestimmung der Ausbeute erfolgte.

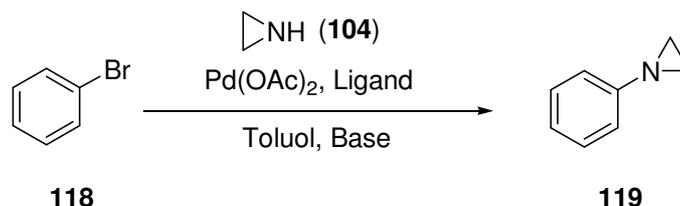
**Tab. 3.5:** Einfluss der Base bei der Umsetzung von 4-Brombenzophenon **113** mit Aziridin **104**.

Nr.	Base	Ligand	Temp.	Zeit	Ausbeute
1	1,5 Äquiv. $K_2CO_3$	<b>16</b>	100 °C	2 d	17%
2	1,5 Äquiv. $K_3PO_4$	<b>16</b>	100 °C	2 d	54%
3	1,5 Äquiv. $Cs_2CO_3$	<b>16</b>	100 °C	18 h	91%
4	1,5 Äquiv. $NaOMe$	<b>16</b>	100 °C	14 h	87%
5	1,5 Äquiv. $NaO^tBu$	<b>16</b>	100 °C	10 h	88%

Mit den schwächeren Basen  $K_2CO_3$  und  $K_3PO_4$  ließ sich keine ausreichende Reaktivität ermitteln. Nach 2 d rühren bei 100 °C konnte das Kupplungsprodukt **114** nur in schlechten bis sehr schlechten Ausbeuten erhalten werden. Die Verwendung der stärkeren Basen  $NaOMe$  und  $NaO^tBu$  ergab in etwa die gleichen Resultate wie für  $Cs_2CO_3$ . In beiden Fällen konnte eine vollständige Umsetzung von **113** nach 10 bis 14 h erzielt werden. Die Bildung von zusätzlichen Nebenprodukten durch die Verwendung einer stärkeren Base konnte nicht beobachtet werden.

### 3.1.4 Umsetzung von Brombenzol **118**

Als gewissermaßen elektronenindifferentes Substrat wurde Brombenzol **118** für die Arylaminierung mit Aziridin **104** gewählt. Das resultierende Kupplungsprodukt aus der Umsetzung ist das in der Literatur bereits bekannte 1-Phenylaziridin **119**.<sup>[140]</sup>



**Schema 3.4:** Umsetzung von Brombenzol **118** mit Aziridin **104**.

Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand lässt sich mittels Säulenchromatographie oder durch Kugelrohrdestillation effektiv auftrennen, so dass 1-Phenylaziridin **119** als farbloses Öl in sehr guten Ausbeuten erhalten wird.

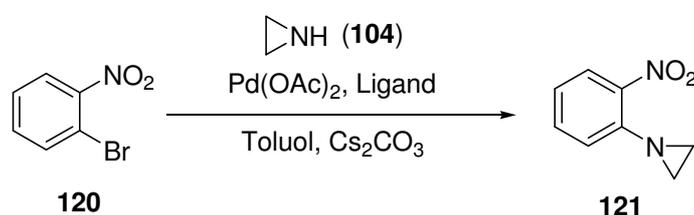
**Tab. 3.6:** Ergebnisse der Arylaminierung von **118** mit Aziridin **104**.

Nr.	Edukt	Ligand	Base	Produkt	Dauer	Ausbeute
1		<b>16</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		14 h	96%
2		<b>17</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		18 h	90%
3		<b>18a</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		18 h	83%
4		<b>26</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		10 h	95%
5	<b>118</b>	<b>16</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	<b>119</b>	13 h	96%
6		<b>26</b>	NaO <sup>t</sup> Bu		8 h	97%

Im Wesentlichen spiegelt sich auch hier der bereits bei den Umsetzungen von **113** beobachtete Trend wieder. Auch bei der Arylaminierung von **118** mit Aziridin **104** erweisen sich die Liganden **16** und **26** am effektivsten. Obwohl keine gravierenden Unterschiede in der Ausbeute erkennbar sind, so ist der Ligand **26** bezogen auf die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich reaktiver. Die hier verwendeten Basen hatten keinen erkennbaren Einfluss auf die Umsetzung von **118**.

### 3.1.5 Umsetzung von 2-Bromnitrobenzol **120**

Auch bei der Umsetzung des elektronenarmen 2-Bromnitrobenzols **120** spiegelt sich die gleiche Reaktivität für die verwendeten Liganden wieder. Allerdings verlief die Umsetzung mit NaO<sup>t</sup>Bu unerwartet schlechter, da eventuell die Nitrogruppe in *ortho*-Position des Substrats problematisch für die Umsetzung mit einer starken Base ist. Dennoch ist bekannt das Nitrobenzole mit starken Basen in der Arylaminierung ähnlicher Substrate ohne Probleme eingesetzt werden können.<sup>[152]</sup>



**Schema 3.5:** Umsetzung von 2-Bromnitrobenzol **120** mit Aziridin **104**.

**Tab. 3.7:** Ergebnisse der Arylaminierung von **120** mit Aziridin **104**.

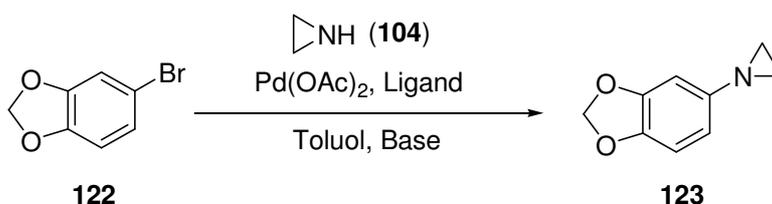
Nr.	Edukt	Ligand	Base	Produkt	Dauer	Ausbeute
1		<b>16</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		1 d	88%
2		<b>26</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		1 d	89%
3		-	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		1 d	-%
4	<b>120</b>	<b>16</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	<b>121</b>	1 d	68%

Bei der Verwendung von Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base lässt sich das Arylaminierungsprodukt 2-Aziridinonitrobenzol **121** mit allen eingesetzten Liganden in sehr guten Ausbeuten erhalten. Durch Aufarbeitung des lösungsmittelfreien Rückstands mittels Säulenchromatographie, lässt sich 2-Aziridinonitrobenzol **121** als gelber, kristalliner Feststoff isolieren.

Da bei der Umsetzung von **120** durch die Nitrogruppe in *ortho*-Position eine Kupplung auch ohne Katalysator *a priori* nicht ausgeschlossen werden kann, wurde ebenso eine Umsetzung von **120** ohne Katalysator durchgeführt (Nr. 3). Hierbei ergab sich keine Aminierung von **120**, so dass eine baseninduzierte Substitution ausgeschlossen werden kann.

### 3.1.6 Umsetzung von 5-Brombenzo[1,3]dioxol 122

Für das elektronenreichere Derivat **122** wurde ebenso die Kupplung mit Aziridin **104** in Gegenwart verschiedener Liganden untersucht.



Schema 3.6: Umsetzung von **122** mit Aziridin **104**.

Tab. 3.8: Ergebnisse der Arylaminierung von **122** mit Aziridin **104**.

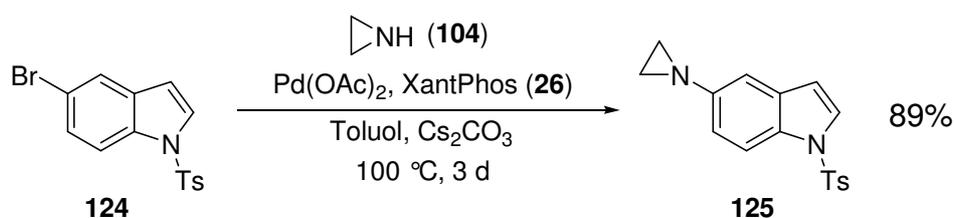
Nr.	Edukt	Ligand	Base	Produkt	Dauer	Ausbeute
1		<b>16</b>	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		2 d	80%
2		<b>17</b>	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		2 d	80%
3	 <b>122</b>	<b>18a</b>	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	 <b>123</b>	2 d	60%
4		<b>26</b>	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		2 d	91%
5		<b>16</b>	$\text{NaO}^t\text{Bu}$		1 d	86%
6		<b>18a</b>	$\text{NaO}^t\text{Bu}$		1 d	82%
7		<b>26</b>	$\text{NaO}^t\text{Bu}$		18 h	93%

Auch das elektronenreiche Derivat **122** konnte ohne Probleme unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt werden. Die Synthese von **123** gelang mit nahezu allen angewendeten Systemen in sehr guten Ausbeuten als farbloses Öl. Dennoch lässt sich bei dem elektronenreicheren Derivat **122**, im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen, ein erheblicher Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten feststellen. Bei der Verwendung der schwächeren Base  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  lässt sich eine deutlich langsamere Umsetzung zu **123** beobachten. Während die Arylaminierung mit  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  nach etwa 18 h abgeschlossen ist, wird bei  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  eine komplette Umsetzung des Substrats erst nach 2 d registriert.

### 3.1.7 Umsetzungen weiterer Monobromaryle

Mit den beiden Chelat-Liganden **16** und **26** konnten in den bisherigen Kupplungen die besten Resultate erzielt werden, daher wurden für die weiteren Umsetzungen ausschließlich diese beiden Liganden verwendet. Ein Einsatz beider Liganden wurde jedoch nicht mehr in allen Fällen berücksichtigt, so dass die meisten Reaktionen lediglich mit dem bisher effektivsten XantPhos **26** durchgeführt wurden. Obwohl auch mit **17** gute Ergebnisse erzielt werden konnten, erwies sich der Ligand als etwas weniger effektiv. Vergleichsweise schlecht waren die Resultate, die mit dem Biphenyl-Liganden **18a** erzielt wurden, da gerade Liganden dieses Typs eine besonders hohe Reaktivität bei vielen Arylaminierungen zeigten.<sup>[9-19]</sup>

Neben den normalen Arylverbindungen lassen sich auch heteroaromatische Verbindungen, wie die physiologisch interessanten Indole, gezielt umsetzen. Die Tosyl-Schutzgruppe am Indolstickstoff von **124** wird unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen für die Arylaminierung durch  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  nicht angegriffen. Das Aziridinoindol **125** kann somit nach einer Reaktionsdauer von 3 d in einer Ausbeute von 89% nach Säulenchromatographie erhalten werden.

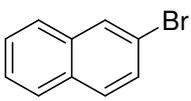
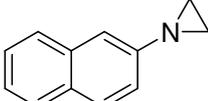
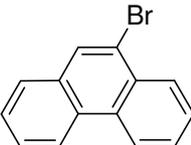
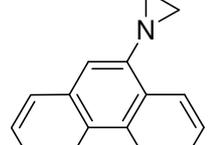
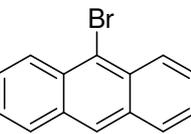
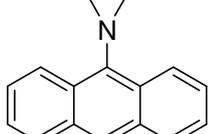
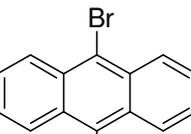
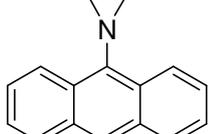
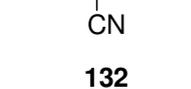
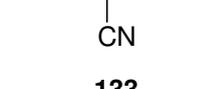
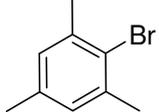
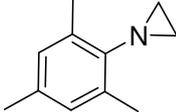
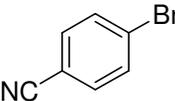
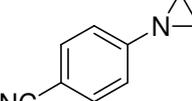


**Schema 3.7:** Umsetzung von Bromindol **124** mit Aziridin **104**.

Die Verwendung von  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  löste hingegen durch die stärker basischen Reaktionsbedingungen lediglich eine Entschützung des Indols **124** aus. Die Bildung des Kupplungsprodukts Aziridinoindol **125** wird hier nur in Spuren beobachtet.

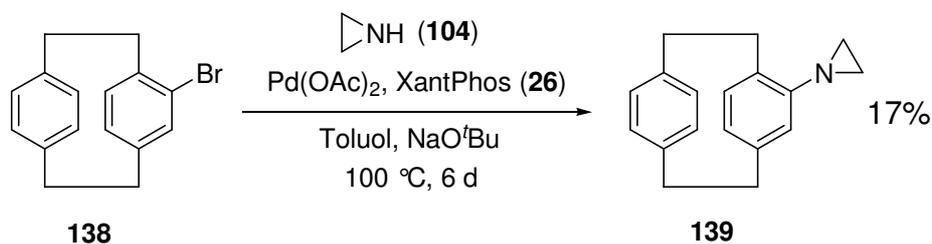
In Tab. 3.9 sind die Resultate weiterer Umsetzungen von Arylbromide mit Aziridin **104** wiedergeben. In Anbetracht der Einfachheit einer gezielten Umsetzung von Bromarylen mit Aziridin **104** zur Arylaminierung, lässt sich erkennen wie außerordentlich effektiv dieser Zugang für die Synthese von neuen Aziridinoarylverbindungen ist.

**Tab. 3.9:** Übersicht über weitere Umsetzungen vom Bromarylen mit Aziridin **104**.

Nr.	Edukt	Ligand	Base	Produkt	Dauer	Ausbeute
1		<b>26</b>	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		3 d	88%
2	<b>126</b>	<b>26</b>	$\text{NaO}^t\text{Bu}$	<b>127</b>	1 d	87%
3		<b>26</b>	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		1 d	88%
	<b>128</b>			<b>129</b>		
4		<b>16</b>	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		2 d	78%
5		<b>16</b>	$\text{NaO}^t\text{Bu}$		2 d	87%
6	<b>130</b>	<b>26</b>	$\text{NaO}^t\text{Bu}$	<b>131</b>	1 d	92%
7		<b>16</b>	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		1 d	85%
8		<b>26</b>	$\text{NaO}^t\text{Bu}$		1 d	97%
	<b>132</b>			<b>133</b>		
9		<b>26</b>	$\text{NaO}^t\text{Bu}$		1 d	88%
	<b>134</b>			<b>135</b>		
10		<b>16</b>	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		1 d	86%
	<b>136</b>			<b>137</b>		

Unter den in Tab. 3.9 aufgeführten Verbindungen ist besonders das Anthracenderivat **133** durch seine photophysikalischen Eigenschaften von Interesse. Die Verbindung ist ein Vertreter einer Reihe von 9-Amino-10-cyanoanthracenen, die im Rahmen einer Kooperation mit *Wortmann* zur Untersuchung von TICT-Zuständen (*twisted intramolekular charge transfer*) herangezogen wurden.<sup>[153]</sup> Durch den kleinen, sterisch wenig aufwendigen Dreiring ist eine abgewinkelte Anordnung des Aziridinrings in **133** bevorzugt, wodurch eine effektive push-pull Wechselwirkung mit dem Cyanorest gegeben ist und **133** somit als Beispiel für einen „normalen“ intramolekularen Ladungstransfer (ICT) dienen sollte.<sup>[154]</sup>

Die einzige Ausnahme bei den Kupplungen der verschiedenen Arylbromide stellt Bromparacyclophan **138** dar. Anscheinend ist der sterische Anspruch des Paracyclophans zu groß, um eine geeignete Umsetzung zu gewährleisten. Eine Kupplung war nur mit einer Ausbeute von 17% zu bewerkstelligen.



**Schema 3.8:** Umsetzung von Bromparacyclophan **138** mit Aziridin **104**.

Die Verwendung von BINAP **16** und des Biphenyl-Liganden **18a** brachte keine Steigerung der Ausbeute. Auffallend ist, dass stets das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial Bromparacyclophan **138** unverändert wieder zurück gewonnen werden konnte. Eine durch die Sterik induzierte denkbare Forcierung des Halogen-Wasserstoff-Austauschs mit der Bildung von Paracyclophan war nicht festzustellen. Auch eine deutliche Verlängerung der Reaktionszeit auf bis zu sechs Tage lieferte keine Veränderung in der isolierten Ausbeute von **139**. Die Verwendung der ähnlich starken aber sterisch weniger aufwändigeren Base NaOMe brachte ebenso keine merklichen Veränderungen bei der Umsetzung von **138** mit Aziridin **104**.

## 3.2 Arylaminierung von Dibromarylen mit Aziridin **104**

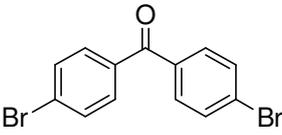
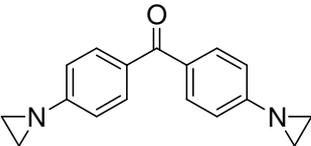
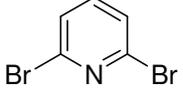
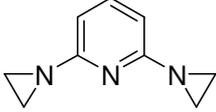
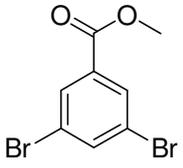
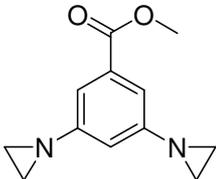
Nachdem sich bei den einfachen Arylaminierungen ein Verhältnis von 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% Ligand als effektiv herausstellte, wurde die Katalysatormenge lediglich dem Substitutionsgrad des jeweiligen Substrats angepasst. Dies bedeutet, dass bei gleichzeitiger Einführung von zwei Aziridinringen im selben Substrat auch die doppelte Menge des Katalysators verwendet wurde. Gleiches gilt auch für die verwendete Base, so dass bei der zweifachen Kupplung mit Aziridin **104** demzufolge statt der bisher eingesetzten 1,5 Äquiv. für die Arylaminierung von Monobromarylen nun 3 Äquiv. Base in der Kupplung benutzt wurden.

### 3.2.1 Elektronenarme Dibromaryle als Substrate

Die Umsetzung verschiedener elektronenarmer Dibromarylverbindungen zur Synthese entsprechender Diaziridinoarylen erwies sich als unproblematisch. In allen Fällen konnten die Kupplungsprodukte der Arylaminierung mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base ohne erkennbare Nebenprodukte nach Säulenchromatographie in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Aufgrund der sehr guten Ausbeuten und kaum zu erwartender Verbesserung der Umsetzung wurde die Verwendung von NaO<sup>t</sup>Bu als Base, in diesen Fällen nicht untersucht. Ein maßgeblicher Unterschied in der Reaktivität zwischen den beiden verwendeten Liganden BINAP **16** und XantPhos **26** konnte nicht beobachtet werden.

Auf diese Weise lässt sich, neben den anderen in Tab. 3.10 aufgeführten Beispielen, 4,4'-Diaziridinobenzophenon **141** ausgehend von 4,4'-Dibromobenzophenon **140** problemlos mit beiden Liganden mit einer Ausbeute von 98% isolieren. Wie zuvor liefern auch hier beide Liganden zwar die gleichen Ausbeuten, allerdings erwiesen sich auch hier die Umsetzungen mit XantPhos **26** als deutlich schneller.

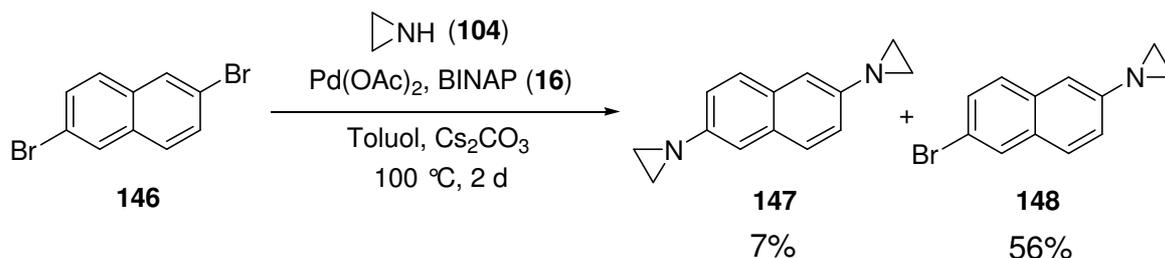
Tab. 3.10: Zweifache Arylaminierung von elektronenarmen Dibromarylverbindungen.

Nr.	Edukt	Ligand	Produkt	Dauer	Ausbeute
1		<b>16</b>		2d	98%
2	<b>140</b>	<b>26</b>	<b>141</b>	1d	98%
3		<b>16</b>		1 d	94%
4	<b>142</b>	<b>26</b>	<b>143</b>	1 d	93%
5		<b>16</b>		2d	80%
6	<b>144</b>	<b>26</b>	<b>145</b>	2d	82%

Festzuhalten bleibt zudem, dass durch die Verwendung der schwachen Base  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  bei der Arylaminierung von **144** die Estergruppe im Substrat nicht angegriffen wird. Das Produkt **145** der zweifachen Kupplung mit Aziridin **104** lässt sich somit ohne Zersetzung in guten Ausbeuten erhalten.

### 3.2.2 Dibromaryle ohne elektronenziehende Gruppen

Die Kupplung der nicht elektronenarmen Systeme mit Aziridin **104** zeigt einen deutlichen Unterschied in der Reaktivität der verwendeten Liganden und Basen. Durch das Fehlen einer elektronenziehenden Gruppe bei den eingesetzten Substraten und der damit verbundenen höheren Elektronendichte am Aromaten wird eine zweifache Kupplung mit Aziridin **104** unter den zuvor angewendeten Bedingungen entscheidend erschwert. Mit der bis hierhin sehr effektive Base  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  gelingt beispielsweise die Umsetzung von 2,6-Dibromnaphthalin **146** mit Aziridin **104** und BINAP **16** als Ligand nur teilweise.



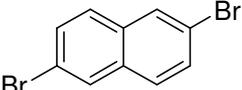
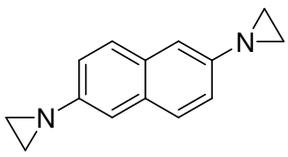
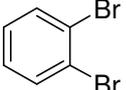
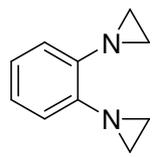
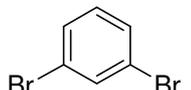
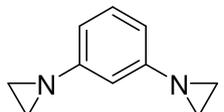
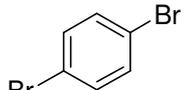
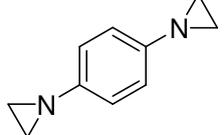
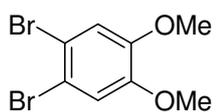
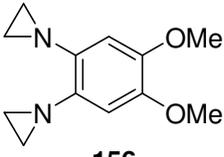
**Schema 3.9:** Umsetzung von 2,6-Dibromnaphthalin **146** mit Aziridin **104**.

Die Einführung des zweiten Aziridinrings scheint wesentlich langsamer zu verlaufen. Dennoch brachte auch eine Ausdehnung der Reaktionszeit auf über 3 d keine maßgeblichen Veränderungen. Es ließ sich auch hier nur das unvollständig umgesetzte **148** als Hauptprodukt isolieren. Das zweifach umgesetzte Produkt **147** war hierbei nur in einer Ausbeute von 7% zugänglich.

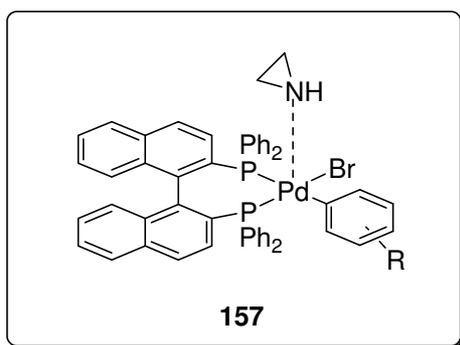
Erst die Verwendung der stärkeren Base NaO<sup>t</sup>Bu ermöglichte eine vollständige Umsetzung von **146** zum 2,6-Diaziridinonaphthalin **147**. Mit XantPhos **26** als Ligand lieferte die Umsetzung das Kupplungsprodukt **147** in einer Ausbeute von 78%, während bei der Umsetzung mit BINAP **16** eine Ausbeute von 83% erreicht wird. Die Entstehung eines nur einfach substituierten Derivats durch Halogen-Wasserstoff-Austausch wurde in beiden Fällen jedoch nicht beobachtet.

Auch bei den Umsetzungen anderer mehrfach substituierter Arylbromide konnte mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base eine vollständige Umsetzung des Substrats nicht erzielt werden. Erst durch die Verwendung einer stärkeren Base ließen sich akzeptable Resultate erzielen. Das System aus NaO<sup>t</sup>Bu und XantPhos **26** lieferte auch bei diesen Arylaminierungen in der Regel die besten Ergebnisse. Ein weiterer wesentlicher Trend spiegelt sich in den Reaktionszeiten wieder. Bei allen Substraten wird durch die zweifache Kupplung die Reaktionszeit deutlich verlängert.

Tab. 3.11: Zweifache Arylaminierung von elektronenneutralen Dibromarylverbindungen.

Nr.	Edukt	Ligand	Base	Produkt	Zeit	Ausbeute
1	 <b>146</b>	<b>16</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	 <b>147</b>	2 d	7%
2		<b>16</b>	NaO <sup>t</sup> Bu		3 d	83%
3		<b>26</b>	NaO <sup>t</sup> Bu		3 d	78%
4	 <b>149</b>	<b>16</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	 <b>150</b>	4 d	32%
5		<b>16</b>	NaO <sup>t</sup> Bu		3 d	71%
6		<b>26</b>	NaO <sup>t</sup> Bu		3 d	86%
7	 <b>151</b>	<b>16</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	 <b>152</b>	2 d	38%
8		<b>26</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		3 d	87%
9		<b>26</b>	NaO <sup>t</sup> Bu		2 d	89%
10	 <b>153</b>	<b>16</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	 <b>154</b>	2 d	85%
		<b>26</b>	NaO <sup>t</sup> Bu		1 d	93%
11	 <b>155</b>	<b>16</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	 <b>156</b>	2 d	80%
12		<b>26</b>	NaO <sup>t</sup> Bu		2 d	91%

Ein Kriterium für die Leichtigkeit der Deprotonierung im Katalysezyklus ist die Steigerung der Azidität des Amins durch Koordination an das Palladiumzentrum. Der Hauptfaktor in der Festlegung der maßgeblichen Brønsted-Azidität des komplexierten Amins, ist daher die Lewis-Azidität der Palladium(II)-Komplexe aus der oxidativen Addition, an den das Aziridin **104** koordiniert ist (Abb. 3.5).



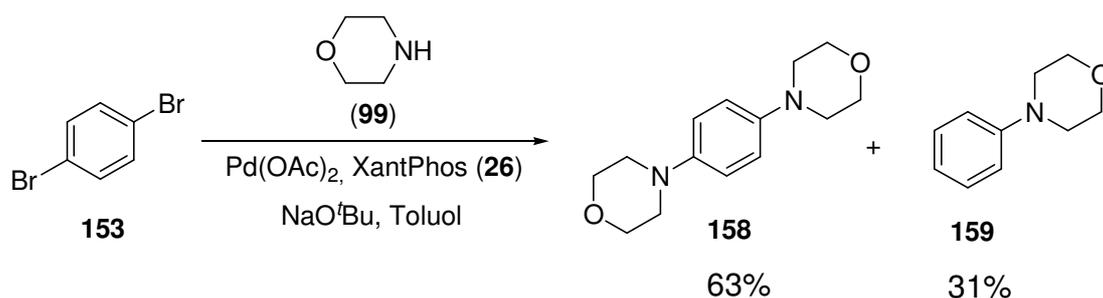
**Abb. 3.5:** Beispiel für einen Pd(II)-Amin-Komplex in der Katalyse.

Bei der Verwendung von elektronenarmen Arylverbindungen als Substrat wird die Lewis-Azidität des Palladiumzentrums durch die elektronenziehenden Gruppen im Molekül gesteigert. Durch die bei dem Komplex **157** gezeigte Koordination des Aziridins **104** an das Palladium wird auch die Azidität des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffs durch die Lewis-Azidität des Palladium(II)-Komplexes beeinflusst. Dies bewirkt zusätzlich auch eine Erhöhung der Brønsted-Azidität des komplexierten Aziridins **104**.

Durch die im Molekül bereits vorhandenen oder über die mehrfache Arylaminierung eingeführten elektronenschiebenden Gruppen, wird folglich die Deprotonierung durch Verringerung der Brønsted-Azidität des koordiniertenamins erschwert. Aus diesem Grund ist ersichtlich weshalb die schwächere Base  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  bei der mehrfachen Arylaminierung zunehmend versagt und ausschließlich mit  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  eine vollständige Umsetzung erzielt wird.

Verschiedenen Arbeiten zum Einfluss der Base in der Palladium-katalysierten Aminierung zur Folge, lässt sich bei der Verwendung schwacher Basen wie  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  eine deutliche Reaktivitätssteigerung beim Einsatz von einem sehr großen Überschuss der Base erzielen.<sup>[155]</sup> Eine Verwendung mehrerer Äquivalente der Base brachte bei den mehrfachen Aminierungen mit Aziridin **104** jedoch keine erkennbaren Auswirkungen auf die Reaktivität. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass bei der mehrfachen Arylaminierung gegenüber den einfachen Kupplungen ohnehin schon ein größerer Überschuss an Base in der Reaktionslösung vorhanden ist und somit ein begünstigender Effekt auf die Umsetzungen nicht zwingend ausgeschlossen werden kann.

Trotz der in einigen Beispielen etwas eingeschränkten Reaktivität, konnte dennoch in keinem Fall ein Halogen-Wasserstoff-Austausch zu einer entsprechenden Monoaziridinoarylverbindung beobachtet werden. Hervorzuheben ist daher die glatte Umsetzung von 1,4-Dibrombenzol **153** zum 1,4-Diaziridinobenzol **154** bei der Verwendung von XantPhos **26** als Ligand. Bei der von *Witulski* durchgeführten Kupplung mit Morpholin **99** ergab die Palladium-katalysierte Arylaminierung von **153** neben 1,4-*N,N*-Dimorpholinobenzol **158** auch bereits das Eliminierungsprodukt *N*-Morpholinobenzol **159** mit einer Ausbeute von 46% in beträchtlicher Menge. Als Ligand kam bei dieser Umsetzung BINAP **16** zum Einsatz. Inwieweit dieses Ergebnis auf den Liganden zurückzuführen ist, sollte eine entsprechende Umsetzung von **153** mit **99** unter Verwendung von **26** als Ligand zeigen. Die Verwendung von XantPhos **26** lieferte aber auch hier bei der Umsetzung mit Morpholin **99** als Nebenprodukt das *N*-Morpholinobenzol **159**.



**Schema 3.10:** Umsetzung von **153** mit Morpholin **99**.

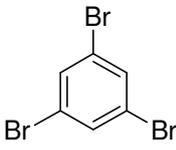
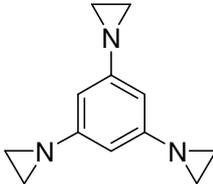
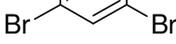
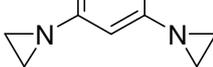
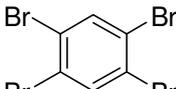
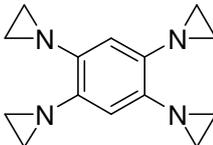
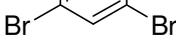
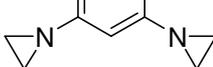
Die Bildung der Eliminierungsprodukte bei dieser sterisch wenig anspruchsvollen Verbindung deutet allerdings auch an, dass neben den sterischen Unterschieden auch maßgebliche Unterschiede in der Donorwirkung dieser beiden Amine bestehen. Die Entstehung der Eliminierungsprodukte sind im Fall der mit Morpholin **99** umgesetzten Dibrombenzole nicht ausschließlich auf die Sterik als limitierendes Kriterium zurückzuführen.<sup>[136]</sup> Gerade ein Vergleich mit 1,3,5-Trimorpholino- **101** und 1,2,4,5-Tetramorpholinobenzol **100** verdeutlicht dies. Gegenüber **158** sind diese Derivate, bzw. die in der Reaktion gebildeten korrespondierenden Zwischenprodukte, sterisch deutlich anspruchsvoller, dennoch gelingt ihre Synthese über eine gezielte Palladium-katalysierte Arylaminierung der entsprechenden Bromareyle.

Darüber hinaus zeigen sich die hier synthetisierten Diaziridinoarylverbindungen bei der Aufarbeitung deutlich weniger oxidationsempfindlich als die entsprechenden Derivate mit Morpholin **99**. Während die Verbindung **158** sich an Luft nach einiger Zeit verfärbt und zersetzt, kann das entsprechende 1,4-Diaziridinobenzol **154** problemlos an Luft gelagert werden. Dies lässt sich unter anderem auf die deutlich schlechteren Elektronendonoreigenschaften der Aziridgruppe zurückführen.

### 3.3 Umsetzungen mehrfach bromierter Benzole mit Aziridin **104**

Auch die Umsetzung der ungehinderten Bromaryle 1,3,5-Tribrombenzol **160** und 1,2,4,5-Tetrabrombenzol **162** gelingt erwartungsgemäß mit dem System aus XantPhos **26** und NaO<sup>t</sup>Bu in guten Ausbeuten und ohne die Bildung von Nebenprodukten. Durch mehrfache Kupplung mit Aziridin **104** sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Synthese von 1,3,5-Triaziridinobenzol **161** mit 3-4 d und 1,2,4,5-Tetraaziridinobenzol **163** mit 4-5 d beträchtlich. Dennoch lassen sich **161** und **163** in sehr guten Ausbeuten von 93% bzw. 87% nach Säulenchromatographie als farblose Feststoffe isolieren.

Tab. 3.12: Umsetzung höher substituierter Bromaryle mit Aziridin **104**.

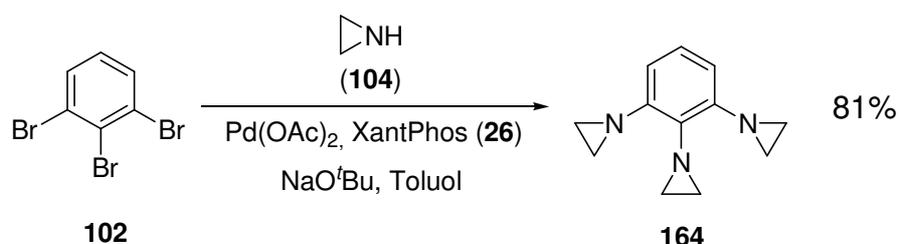
Nr.	Edukt	Ligand	Base	Produkt	Dauer	Ausbeute
1	 <b>160</b>	<b>16</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	 <b>161</b>	4 d	94%
2	 <b>160</b>	<b>26</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	 <b>161</b>	3 d	93%
3	 <b>162</b>	<b>16</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	 <b>163</b>	5 d	72%
4	 <b>162</b>	<b>26</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	 <b>163</b>	4 d	87%

Auch diese Aziridinobenzole erwiesen sich als unerwartet stabil. Eine ausgeprägte Tendenz zur Oxidation konnte, wie bereits bei den Diaziridinoarylen, nicht beobachtet werden. Obwohl die Ladungen in den Molekülen symmetrisch verteilt sind und die Verbindungen keinen Dipol aufweisen, sinkt der  $R_f$ -Wert der Verbindungen mit steigendem Substitutionsgrad beträchtlich. Während die Verbindung **161** mit Petrolether/Ethylacetat 6:4 noch einen  $R_f$ -Wert von 0,24 auf Alox DC Folien aufweist, sinkt der  $R_f$ -Wert bei **163** mit Petrolether/Ethylacetat 1:1 auf 0,14.

Darüber hinaus neigen die Verbindungen mit steigendem Substitutionsgrad verstärkt zur Polymerisation, die vermutlich durch Spuren von Säure in den bei der Aufarbeitung verwendeten Lösungsmitteln ausgelöst wird. Dies trifft in besonderem Maße auf die in Deuteriochloroform gelösten NMR Proben zu, die in der Regel nicht in geeigneter Weise zurück gewonnen werden konnten.

### 3.3.1 Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102**

Durch den geringeren sterischen Aufwand des Aziridins **104** lassen sich, im Gegensatz zu Morpholin **99**, bei der Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102** auch erstmals drei Ringe in direkter Nachbarschaft über eine Palladium-katalysierte Arylaminierung einführen. Die Reaktion verläuft glatt und liefert nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie 1,2,3-Triaziridinbenzol **164** als farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 81%. Ein Brom-Wasserstoff-Austausch, wie im Falle des Morpholins **99** konnte nicht beobachtet werden.



**Schema 3.11:** Synthese von **164** über Palladium-katalysierte Arylaminierung.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,2,3-Triaziridinobenzol **164** in Deuteriochloroform finden sich aufgrund der Symmetrie jeweils zwei Signale für die Protonen der Aziridinringe und die aromatischen Protonen (Abb. 3.6).

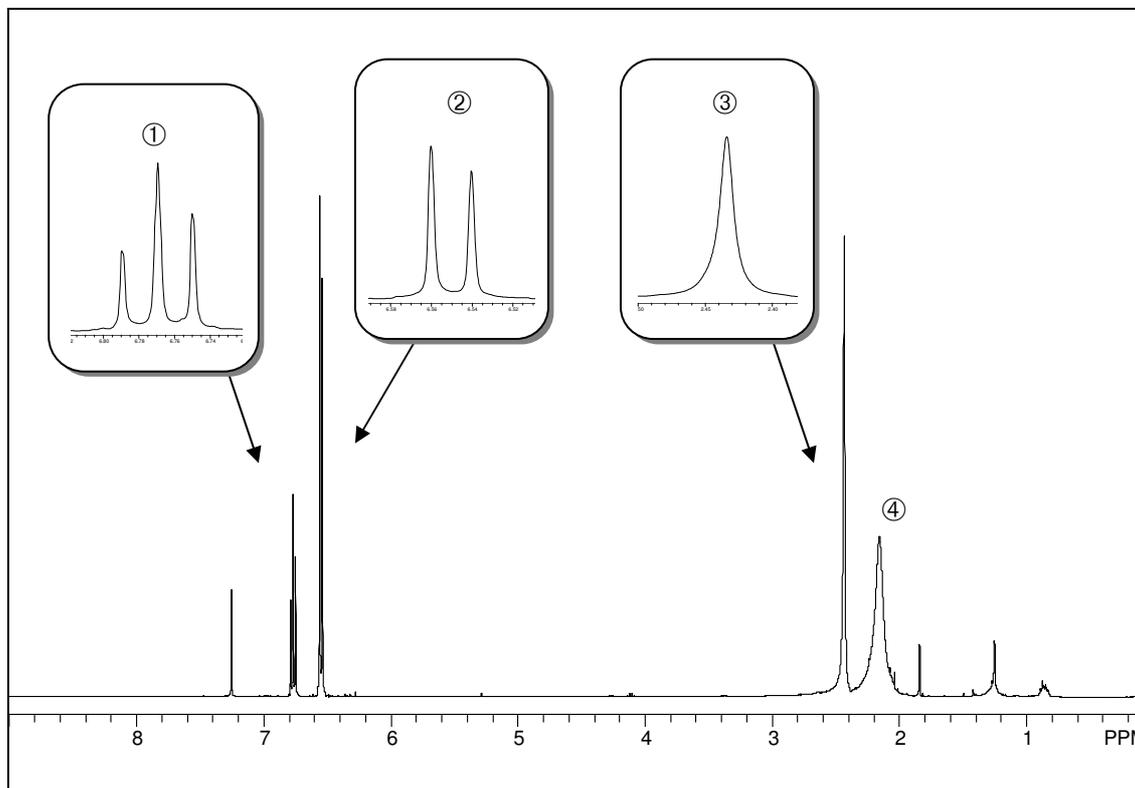


Abb. 3.6:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,2,3-Triaziridinobenzol **164** in  $\text{CDCl}_3$  bei 293 K.

Bei  $\delta = 6,77$  ppm tritt das Proton an C-5 als Triplett ① mit einer Kopplung von  $J = 7,9$  Hz in Resonanz. Das Dublett ② der beiden benachbarten H-Atome an C-4 und C-5 mit einer Kopplungsfrequenz von  $J = 7,9$  Hz befindet sich bei  $\delta = 6,55$  ppm. Die Protonen des Aziridinrings an C-2 treten als Singulett ③ bei  $\delta = 2,43$  ppm in Resonanz. Die beiden anderen Aziridindgruppen im Molekül liefern ein gegenüber ③ deutlich verbreitertes Signal ④ bei  $\delta = 2,16$  ppm. Die Aziridindgruppe in 2-Position ist dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach nur unwesentlich durch die beiden benachbarten Aziridindgruppen in 1- und 3-Position gestört. Im Gegensatz zu den beiden äußeren Aziridinringen in **164** findet keine starke Verbreiterung des Resonanzsignals statt.

Die Verbreiterung des Resonanzsignals im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich durch die sterische Wechselwirkung und der daraus resultierenden Verdrehung der Aziridinringe in 1- und 3-Position aus der abgewinkelten Anordnung erklären. Eine entsprechende Struktur wurde auch bei der Geometrieoptimierung von 1,2,3-Triazridinobenzol **164** gefunden (Abb. 3.7).

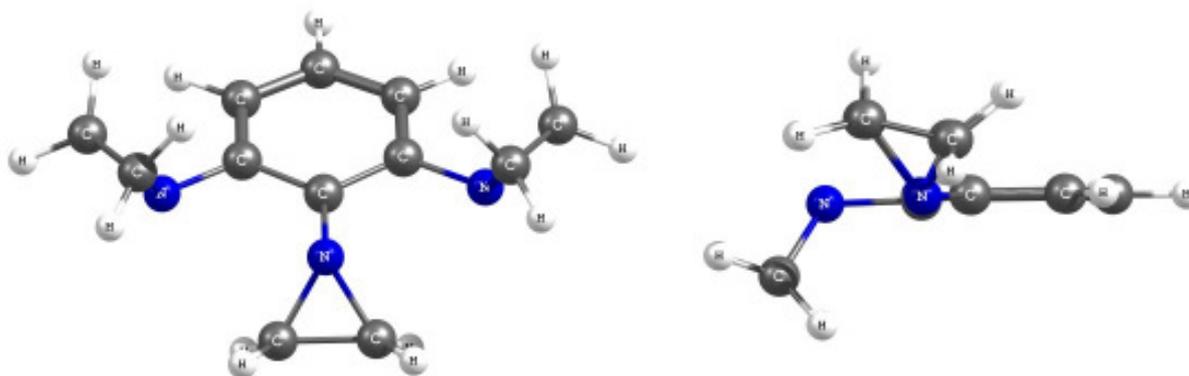
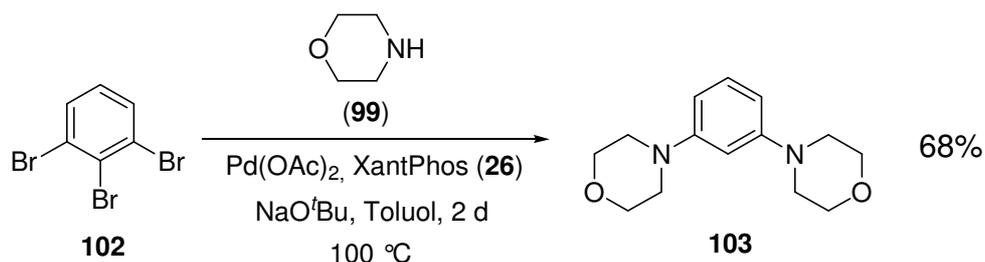


Abb. 3.7: Geometrieoptimierte Struktur von **164** nach B3LYP/6-311++G(d,p).

Auch bei dieser Umsetzung bot sich erneut ein Vergleich mit den Resultaten der Kupplung von **99** an, da es hier nicht möglich war drei Aminogruppen in direkter Nachbarschaft einzuführen.<sup>[136]</sup> Eine Arylaminierung von **102** mit Morpholin **99** und XantPhos **26** als Ligand ließ allerdings, wie schon beim 1,4-Dibrombenzol **153**, keine Veränderung in der bereits gefundenen Reaktivität erkennen.

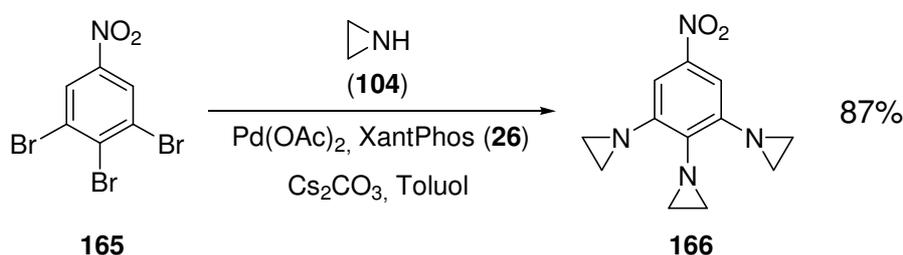


Schema 3.12: Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102** mit Morpholin **99**.

Auch der Einsatz von XantPhos **26** in der Reaktion führt aufgrund eines Halogen-Wasserstoff-Austauschs zur Bildung des 1,3-Dimorpholinobenzol **103**. Eine dreifache Arylaminierung von **102** mit Morpholin **99** war mit den eingesetzten Reaktionsbedingungen nicht zu beobachten.

### 3.3.2 Umsetzung von 3,4,5-Tribromnitrobenzol **165**

Obwohl  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  bei den zweifachen Umsetzungen von nicht elektronenarmen Ausgangsverbindungen mit Aziridin **104** nur schlechte Resultate lieferte, schien es interessant durch Einbringen einer stark elektronenziehenden Nitrogruppe in *para*-Position bei **102** auch mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Base eine dreifache Palladium-katalysierte Arylaminierung durchzuführen.



**Schema 3.13:** Synthese von 3,4,5-Triaziridinonitrobenzol **166**.

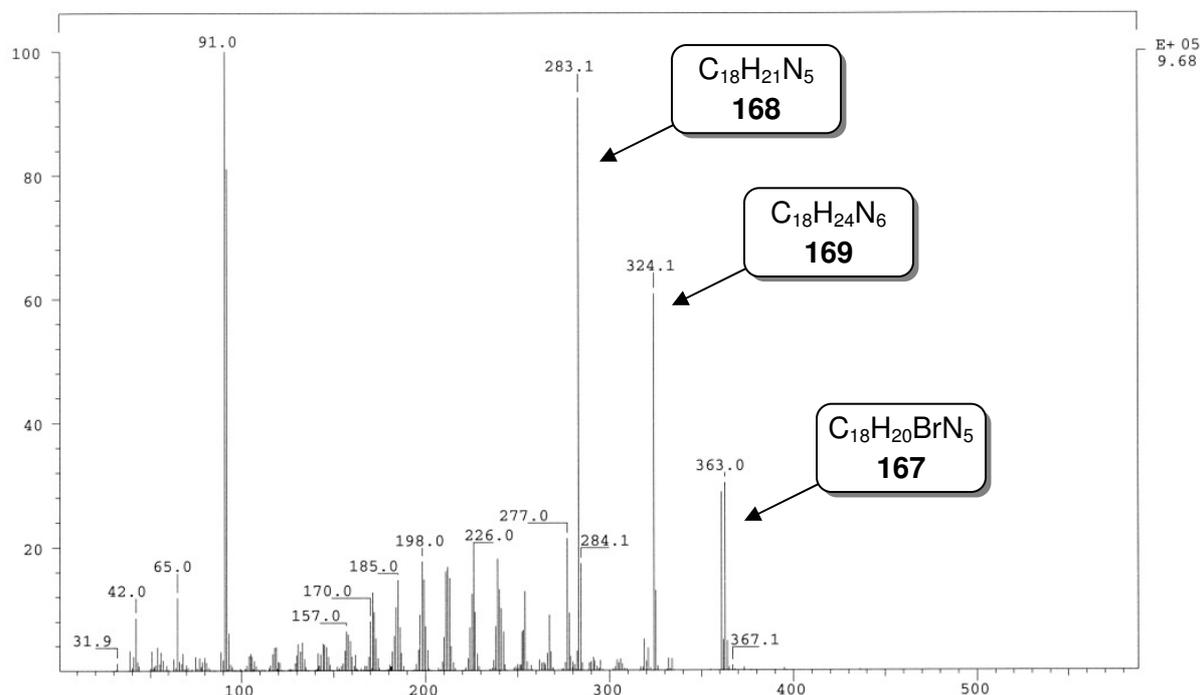
Die Synthese des 3,4,5-Triaziridinobenzols **166** verläuft mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Base überraschend effektiv. Die Verbindung **166** fällt nach Säulenchromatographie als gelber, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 87% analysenrein an.

Offenbar reicht die elektronenziehende Wirkung der Nitrogruppe aus, um die Elektronendichte im Substrat so zu verringern, dass auch die Azidität des im Katalysezyklus gebildeten Amin-Komplexes groß genug ist, um in ausreichendem Maße das koordinierte Aziridin **104** durch die Vergleichsweise schwache Base  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  zu deprotonieren.

Ebenso gelingt auch die dreifache Arylaminierung von **165** mit  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  in sehr guter Ausbeute. Auch hier lässt sich die Verbindung mit einer Ausbeute von 87% isolieren. Probleme im Zusammenhang mit der stärkeren Base, wie bei der Umsetzung von 2-Bromnitrophenol **120** unter Verwendung von  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  zur Deprotonierung, ließen sich nicht feststellen.

### 3.4 Umsetzung von Hexabrombenzol **94** mit Aziridin **104**

Versuche, in entsprechender Weise auch Hexabrombenzol **94** erfolgreich einer vollständigen Aminierung zu unterziehen, gestalteten sich zunächst schwierig. Eine Reaktionskontrolle mittels DC bei der Umsetzung von Hexabrombenzol **94** mit Aziridin **104** war nicht mehr möglich. Lediglich ein Verschwinden des Edukts ließ sich anhand der DC ermitteln. Nach einer Reaktionszeit von ungefähr 7 d konnte auf der DC-Folie nur ein Startpunkt gefunden werden, der keinerlei Laufverhalten zeigte. Auch durch die Wahl verschiedener Laufmittel war keine Wanderung einer Bande zu erkennen, so dass zunächst von einer Zersetzung ausgegangen werden musste. Die Vermessung einer Reaktionsprobe mittels EI-Massenspektrometrie deutet allerdings, neben Pentaaziridinobrombenzol **167** und Pentaaziridinobenzol **168**, auf die Bildung des Hexaaziridinobenzols **169** hin.



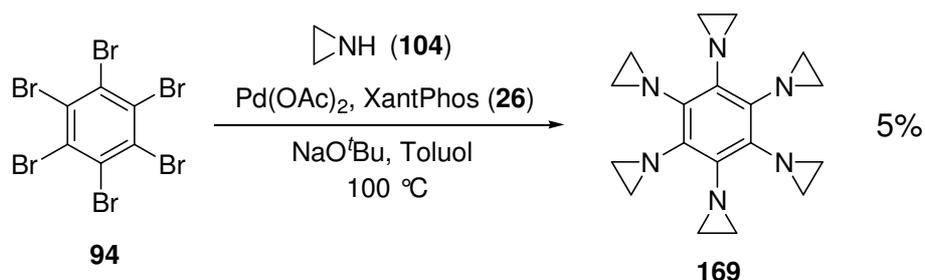
**Abb. 3.9:** Massenspektrum des Rückstands aus der Umsetzung von **94** mit Aziridin **104**.

Durch eine erneute Umsetzung von Hexabrombenzol **94** mit Aziridin **104** und der Verwendung von Hexamethylbenzol als internen Standard zur GC/MS-Analyse konnte die Menge des gebildeten Hexaaziridinobenzol **169** auf etwa 5-10% bezogen auf das Ausgangsmaterial bestimmt werden.

Bei wiederholter Durchführung der Reaktion zeigte sich allerdings auch, dass die Reaktionsansätze bei verschiedenen Versuchsdurchführungen nicht immer das gewünschte Produkt enthielten, sondern in manchen Fällen ausschließlich Pentaaziridinobenzol **168** und Pentaaziridinobrombenzol **167** vorlagen. In diesen Fällen konnte nicht geklärt werden, warum die Reaktion auf dieser Stufe des fünffach umgesetzten Substrats stehen blieb und keine weitere Kupplung eintrat bzw. aus welchem Grund ausschließlich der Eliminierungsweg zum Pentaaziridinobenzol **168** ohne Bildung von Hexaaziridinobenzol **169** beschränkt wurde.

Da keine geeigneten Bedingungen für eine säulenchromatische Isolierung gefunden werden konnten, mussten andere Wege zur Aufreinigung herangezogen werden. Die geringe Fragmentierung der Verbindung **169** bei der EI-Massenspektrometrie legte eine gewisse Stabilität des Hexaaziridinobenzols **169** nahe. Zusammen mit der zu erwartenden hohen Symmetrie der Verbindung ergab sich hieraus die Möglichkeit einer potenziellen Isolierung durch Sublimation der Verbindung im Vakuum. Bei Temperaturen zwischen 180 und 190 °C im Ölpumpenvakuum lässt sich, je nach Temperatur und Sublimationsdauer, ein farbloser bis gelblicher Feststoff erhalten, der neben kleinen Verunreinigungen hauptsächlich das gewünschte Hexaaziridinobenzol **169** und Pentaaziridinobenzol **168** enthält.

Durch Waschen des Sublimats mit Acetonitril ließ sich die bisweilen auftretende Verfärbung und auch ein Großteil der Verunreinigungen, die bei der Sublimation mitgerissen wurden, beseitigen. Eine erneute Sublimation bzw. eine Umkristallisation des Rückstands lieferte Hexaaziridinobenzol **169** als farblosen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von bis zu 5%.



**Schema 3.14:** Bildung von Hexaaziridinobenzol **169** aus Hexabromobenzol **94**.

Das durch sechsfache Palladium-katalysierte Arylaminierung synthetisierte Hexaaziridinobenzol **169** erwies sich als unerwartet stabile Verbindung. Wie bereits die Isolierung der Verbindung durch Sublimation zeigt, ist **169** äußerst thermostabil und kann ohne Zersetzung unter Vakuum erhitzt werden. Zudem kann **169** im Gegensatz zu anderen bekannten Hexaaminobenzolen problemlos an Luft ohne erkennbare Reaktion gelagert werden. Auch an Luft zeigt sich **169** thermisch sehr beständig. Erst bei Temperaturen oberhalb von 200 °C tritt bei der Bestimmung des Schmelzpunkts von **169** eine Zersetzung der Verbindung ein.

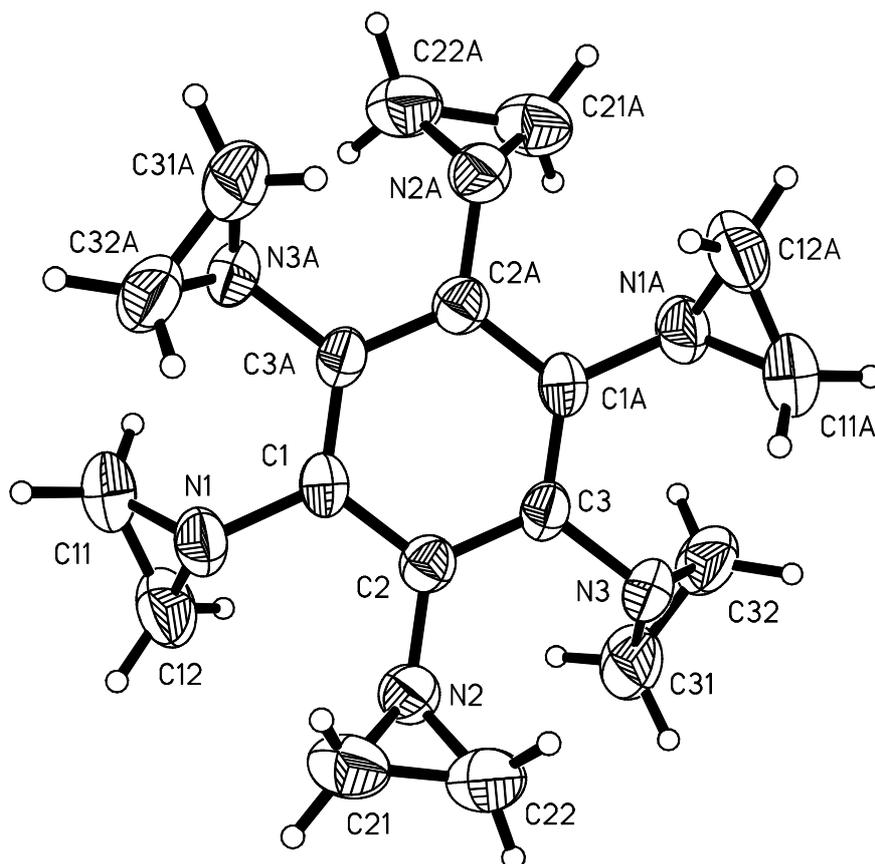
Obwohl sich bei der Aufreinigung des Hexaaziridinobenzols **169** auch das in der Umsetzung gebildete Pentaaziridinobenzol **168** in den Rückständen bzw. Filtraten in hinreichender Form anreichern sollte, konnte die Verbindung **168** nicht in geeigneter Weise für eine vollständige Charakterisierung isoliert werden.

Zur Charakterisierung der Struktur von Hexaaziridinobenzol **169** wurden unter anderem Versuche unternommen die Verbindung in geeigneter Weise für eine Röntgenstrukturanalyse (RSA) zu kristallisieren.

Obwohl die Verbindung **169** in Chloroform sehr gut löslich ist, ließ es sich nicht als Lösungsmittel zur Kristallisation geeigneter Einkristalle verwenden. Die aus Chloroform erhalten farblosen, durchsichtigen Kristalle waren zwar in Lösung gut gewachsen, verloren aber unmittelbar nach dem Entfernen aus dem Lösungsmittel ihre Transparenz durch rasche Verdampfung des wahrscheinlich im Kristall eingebauten Chloroforms und waren somit für die RSA unbrauchbar. In einer mit Chloroform gesättigten Atmosphäre konnten derartige Kristalle jedoch ohne Trübung aufbewahrt werden. Eine Vermessung der erhaltenen Kristalle bei tiefen Temperaturen, um das vermutlich in der Struktur eingebundene Chloroform im Kristall zu halten, war dennoch nicht möglich.

### 3.4.1 Kristallstruktur von Hexaaziridinobenzol **169**

Eine Kristallisation von Hexaaziridinobenzol **169** aus Pentan bei Raumtemperatur lieferte geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) und einem Graphitmonochromator. Von 7980 beobachteten Reflexen ( $2,45 < \theta \leq 24,96^\circ$ ) wurden 1355 unabhängige Reflexe verwendet ( $R_{\text{int}} = 0,1479$ ). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$  mit 109 Parametern. Die R-Werte sind  $R1 = 0,0472$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = 0,1092$  (sämtliche Daten).<sup>[156]</sup>



**Abb. 3.10:** Kristallstruktur von Hexaaziridinobenzol **169**.

Die Kristallstrukturdaten des bei der Röntgenstrukturanalyse vermessenen Einkristalls von **169** sind in Tab. 3.13 wiedergegeben.

**Tab. 3.13:** Kristallstrukturdaten von Hexaaziridinobenzol **169**.

<b>Empirische Formel</b>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub>	
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin	
<b>Kristallabmessungen</b>	0,25 x 0,15 x 0,10 mm <sup>3</sup>	
<b>Raumgruppe</b>	P2 <sub>1</sub> /n	
<b>Gitterkonstanten</b>	a = 8,2380(16) Å	α = 90°
	b = 5,9801(12) Å	β = 97,67(3)°
	c = 16,750(3) Å	γ = 90°
<b>Volumen</b>	817,8(3) Å <sup>3</sup>	
<b>Z</b>	2	
<b>Formelgewicht</b>	324,43	
<b>Dichte (berechnet)</b>	1,318 Mg/m <sup>3</sup>	
<b>Absorptionskoeffizient</b>	0,083 mm <sup>-1</sup>	

Eine Auswahl maßgeblicher Bindungsparameter, die aus der Lösung der Kristallstruktur erhaltenen wurden, ist in der Tab. 3.14 zu finden.

**Tab. 3.14:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für Hexaaziridinobenzol **169**.

Bindung	Länge	Bindung	Winkel
C1-C2	1,406(3)	C1-C2-C3	118,8(2)
C2-C3	1,402(4)	C11-N1-C12	60,43(19)
C1-N1	1,440(3)	N1-C12-C11	59,52(19)
N1-C11	1,437(4)	C3-C2-N2	121,2(2)
C11-C12	1,450(4)	C1-N1-C12	115,9(2)

Ein Vergleich der mittels Mikrowellenspektroskopie gefundenen Bindungsparameter von Aziridin **104** und 1-Phenylaziridin **119** mit den Daten der Kristallstruktur von Hexaaziridinobenzol **169** zeigt, dass sich der Abstand der C-Atome im Aziridin **104** von 1,48 Å auf 1,54 Å bei **119** zu einer normalen C–C Einfachbindung aufweitet. Dieser in Relation gesehen recht große Abstand wird in den Rechnungen zu **119** mit den bereits vorgestellten Methoden nicht gefunden. Das Ergebnis fällt hier mit 1,495 Å etwas moderater aus, ist aber gegenüber dem freien Aziridin **104** auch etwas vergrößert. Beim Abstand der C-Atome der Aziridinringe in **169** von 1,45 Å

gegenüber **104**, ist allerdings eine Verkürzung zu beobachten. Ebenso verkürzt sich mit 1,44 Å die C–N Bindungen in den Aziridinringen von **169**. Bei **104** werden hierfür 1,49 Å und beim Phenylaziridin **119** 1,46 Å gefunden. Da sämtliche Bindungslängen der Aziridinringe bei **169** offensichtlich verkürzt sind, muss davon ausgegangen werden, dass daher auch insgesamt die Aziridinringe im Hexaaziridinobenzol **169** im Vergleich zu **104** und **119** erheblich gespannter sind.

**Tab 3.15:** Bindungsparameter von 1-Phenylaziridin **119** in [Å].

Bindung	Mikrowellen Spektroskopie <sup>[140]</sup>	B3LYP 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)
C–C	1,54	1,495	1,494
C–N	1,46	1,455	1,467
C <sub>ar</sub> –N	1,41	1,410	1,416

Zur Einordnung der weiteren Bindungslängen von **169** bietet sich ein Vergleich mit den Daten der Kristallstruktur von Hexakis(dimethylamino)benzol **106** an. Hier findet man für die C–C Bindungen im Aromaten 1,402 (2) Å und für die C–N Bindung zum Aromaten 1,440 (2) Å. Die gleichen Werte liefert auch die Kristallstrukturanalyse von Hexaaziridinobenzol **169**. Der C–N Abstand ist gegenüber dem normalen Bindungsabstand von 1,47 Å in beiden Verbindungen nur unwesentlich verkürzt und zeigt damit eindeutig den Charakter einer Einfachbindung. Bei **106** wird eine entscheidende Überlappung der freien Elektronenpaare durch die Verdrehung der Dimethylaminogruppen um 90° unterbunden, während bei Hexaaziridinobenzol **169** wird eine geeignete Überlappung mit dem  $\pi$ -System des Aromaten durch die Abwinkelung der Aziridinringe Vergleichsweise nur leicht gestört. Bei **119** sind sterische Einflüsse durch das Vorhandensein weiterer Ringe nicht gegeben. Dennoch ist auch hier der Bindungsabstand C<sub>ar</sub>–N vom Aziridinring zum Aromaten mit 1,41 Å nur unwesentlich geringer als bei einer normalen C–N Bindung.

### 3.4.2 $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Hexaaziridinobenzol **169** in verschiedenen Lösungsmitteln

Im Gegensatz zu den anderen synthetisierten Aziridinoarylderivaten liefert das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Hexaaziridinobenzol **169** in Deuteriochloroform kein Singulett für die Protonen der Aziridinringe. Wie auch in Dichlormethan findet man stattdessen zwei breite Signale bei  $\delta = 2,36$  ppm und  $\delta = 2,06$  ppm für diese Gruppen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **169** in Dichlormethan lassen sich erwartungsgemäß lediglich zwei Signale bei  $\delta = 135,1$  ppm für die aromatischen C-Atome und bei  $\delta = 32,3$  ppm für die C-Atome der Aziridinringe beobachten.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **169** in Benzol zeigt dagegen neben dem Signal für Benzol bei  $\delta = 2,27$  ppm lediglich ein einziges Signal für die Aziridinprotonen (Abb. 3.11), was eine schnelle Ringinversion der Aziridinringe, im gegenüber Chloroform und Dichlormethan unpolaren Benzol, bei Raumtemperatur nahe legt.

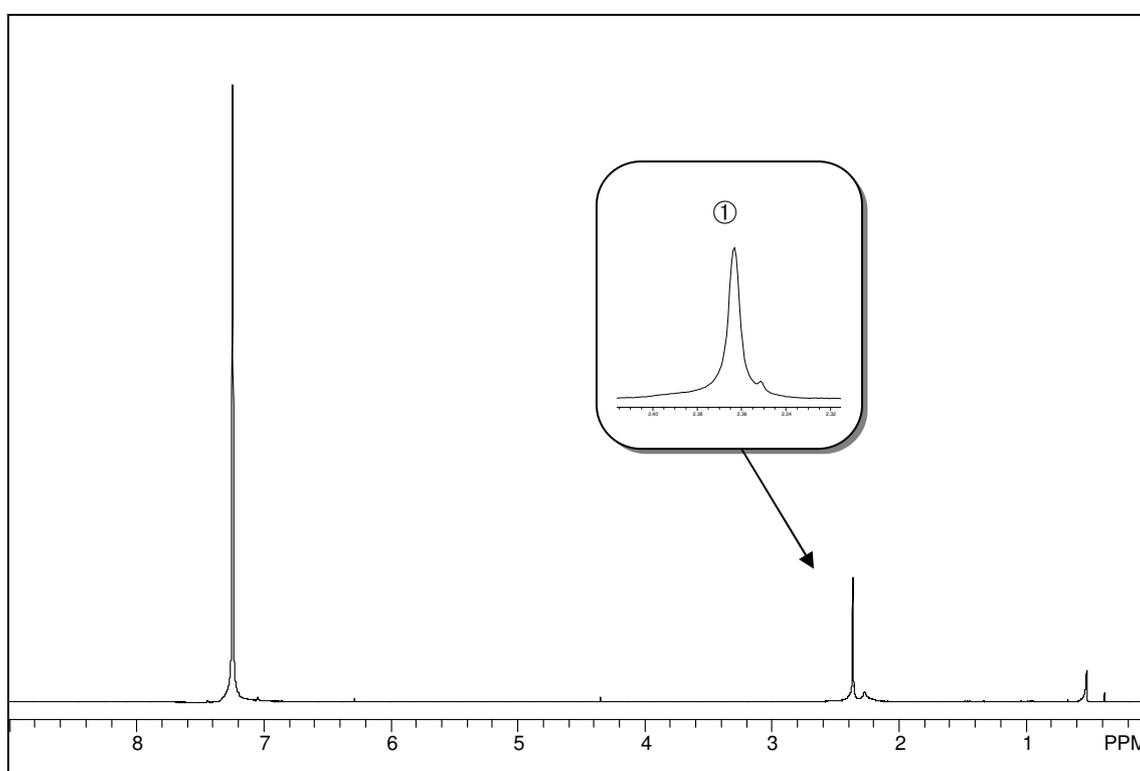


Abb. 3.11:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Hexaaziridinobenzol **169** aufgenommen in Benzol- $d_6$  bei 293 K.

Durch die sterische Wechselwirkung der Aziridinringe untereinander sollte allerdings eine Ringinversion gehemmt bzw. unmöglich sein. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass im Falle des Hexaaziridinobenzols **169** die beobachtete Isochronie der Protonen durch eine gleichzeitige Rotation der Aziridinringe ausgelöst wird, wodurch eine Pseudo-Inversion an den Stickstoffatomen resultiert.

In Toluol findet man scheinbar aufgrund der gegenüber Benzol höheren Polarität im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Hexaaziridinobenzol **169** wieder eine Aufspaltung für die Protonen der Aziridinringe. Es findet sich, neben den Signalen ① und ③ für das in der Messung verwendete Lösungsmittel Toluol, für die Protonen der Aziridinringe wieder ein Dublett ② für die Protonen der Aziridinringe.

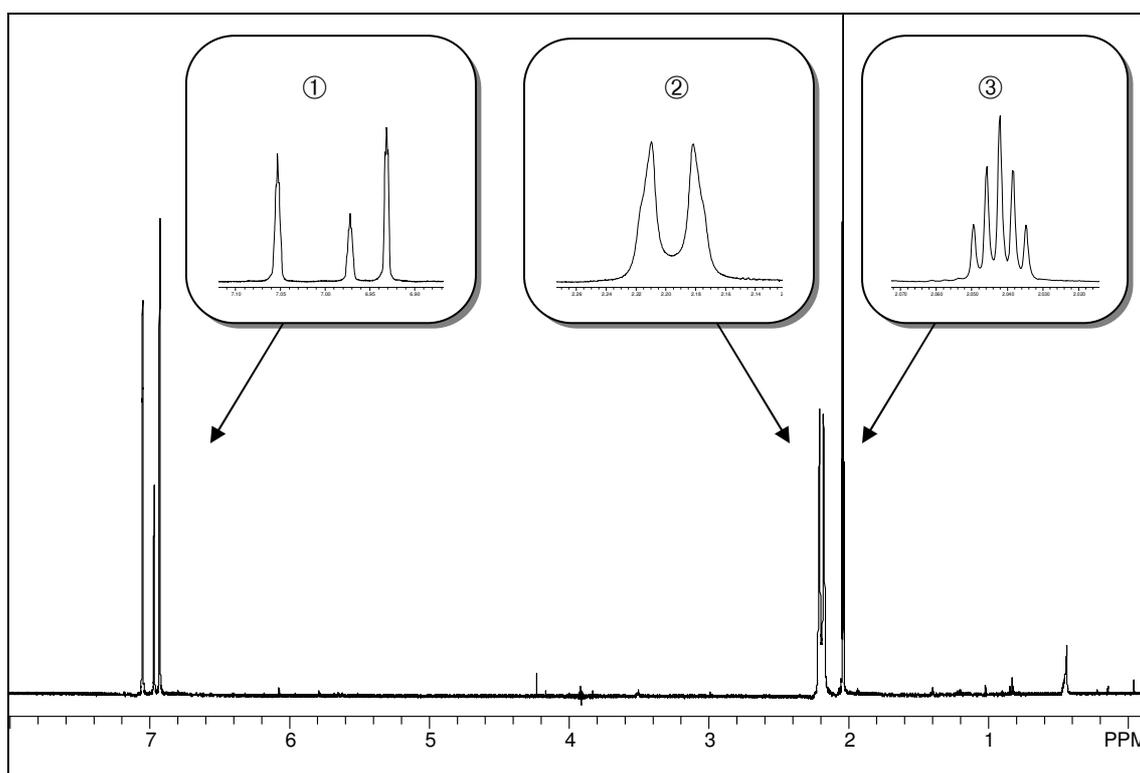
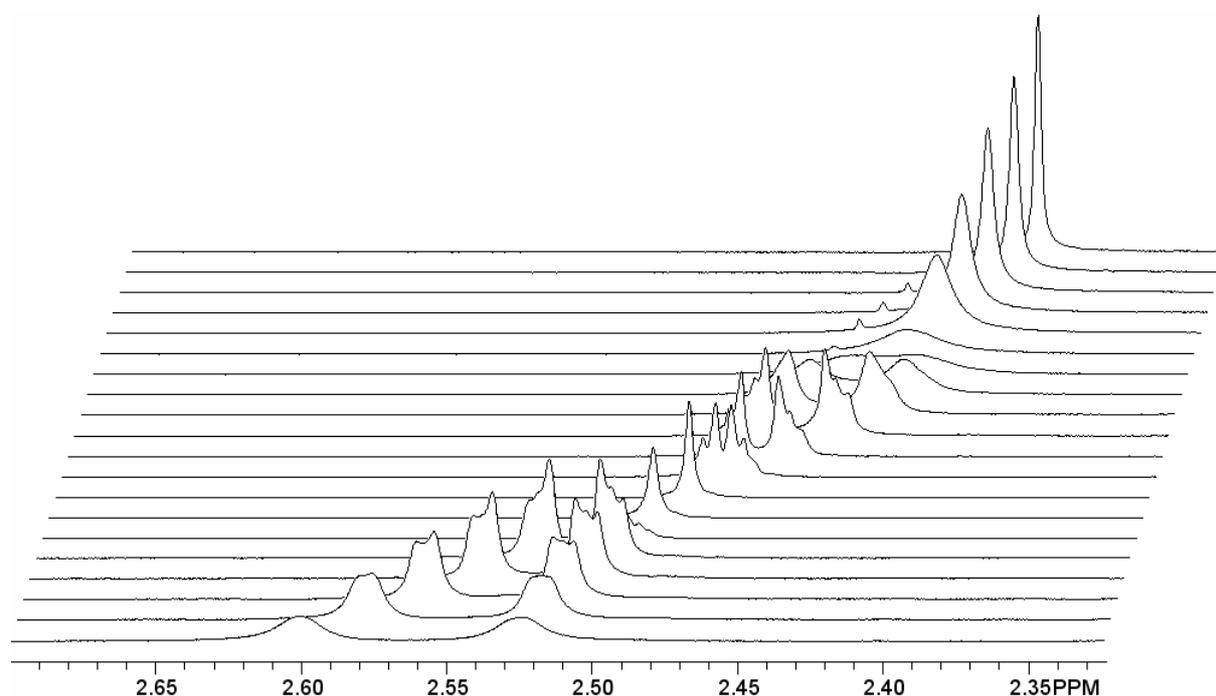


Abb. 3.12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **169** aufgenommen in Toluol- $d_8$  bei 293 K.

Aufgrund der beobachteten Signalsätze wurden zur Untersuchung der vermutlichen Ringinversion im Hexaaziridinobenzol **169** temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung gemessen. Als Lösungsmittel wurde hierfür Toluol- $d_8$  gewählt, da in diesem Solvenz sowohl ein Kühlen der Probe als auch ein Erwärmen der Probe über einen relativ großen Bereich möglich ist.

### 3.4.3 Temperaturabhängige $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Hexaaziridinobenzol **169** in Toluol-d<sub>8</sub>

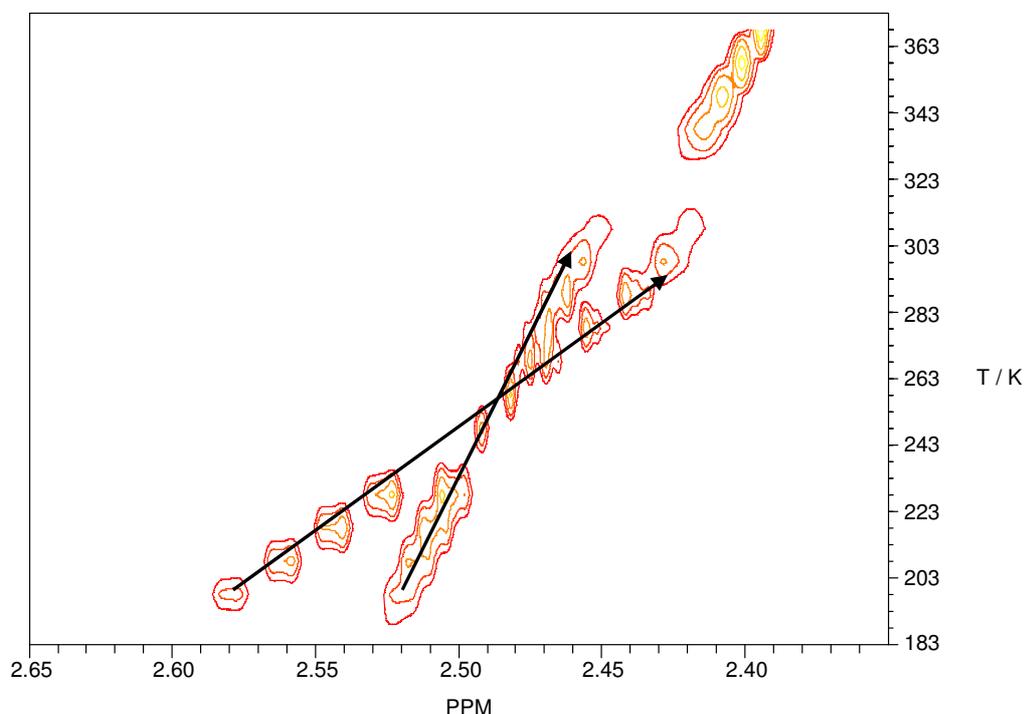
Für die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR Messungen wurde die Verbindung **169** in Toluol-d<sub>8</sub> gelöst und die Lösung bei verschiedenen Temperaturen zwischen 183 K und 373 K in Schritten von 10 K gemessen. Eine gemeinsame Darstellung aller erhaltenen Spektren ist in Abb. 3.13 wiedergegeben.



**Abb. 3.13:** Übersicht der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **169** zwischen 183 und 373 K in Toluol-d<sub>8</sub>.

Bei tieferen Temperaturen zwischen 183 K und 233 K lassen sich für die Protonen der Aziridinringe von **169** zwei Signale beobachten, deren Abstand zueinander mit steigender Temperatur abnimmt. Bei 243 K und 253 K findet man im Spektrum für die Aziridinprotonen lediglich ein einziges Signal, welches mit steigender Temperatur wieder in zwei Signale aufspaltet. Die Signale bewegen sich bei weiterer Steigerung der Temperatur kontinuierlich auseinander. Dieses Verhalten lässt für das bei 243 K und 253 K beobachtete Singulett auf eine zufällige Isochronie, die durch eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen für die  $\text{H}_\text{A}$ - und  $\text{H}_\text{B}$ -Protonen hervorgerufen wird, schließen.

Die unterschiedlich stark ausgeprägte und gegenläufige Temperaturabhängigkeit des A- und B-Teils des AA'BB'-Spinsystems für den Aziridinring in Hexaaziridinobenzol **169** lässt sich besonders gut an einem Konturplot der korrespondierenden Spektren erkennen (Abb. 3.14).



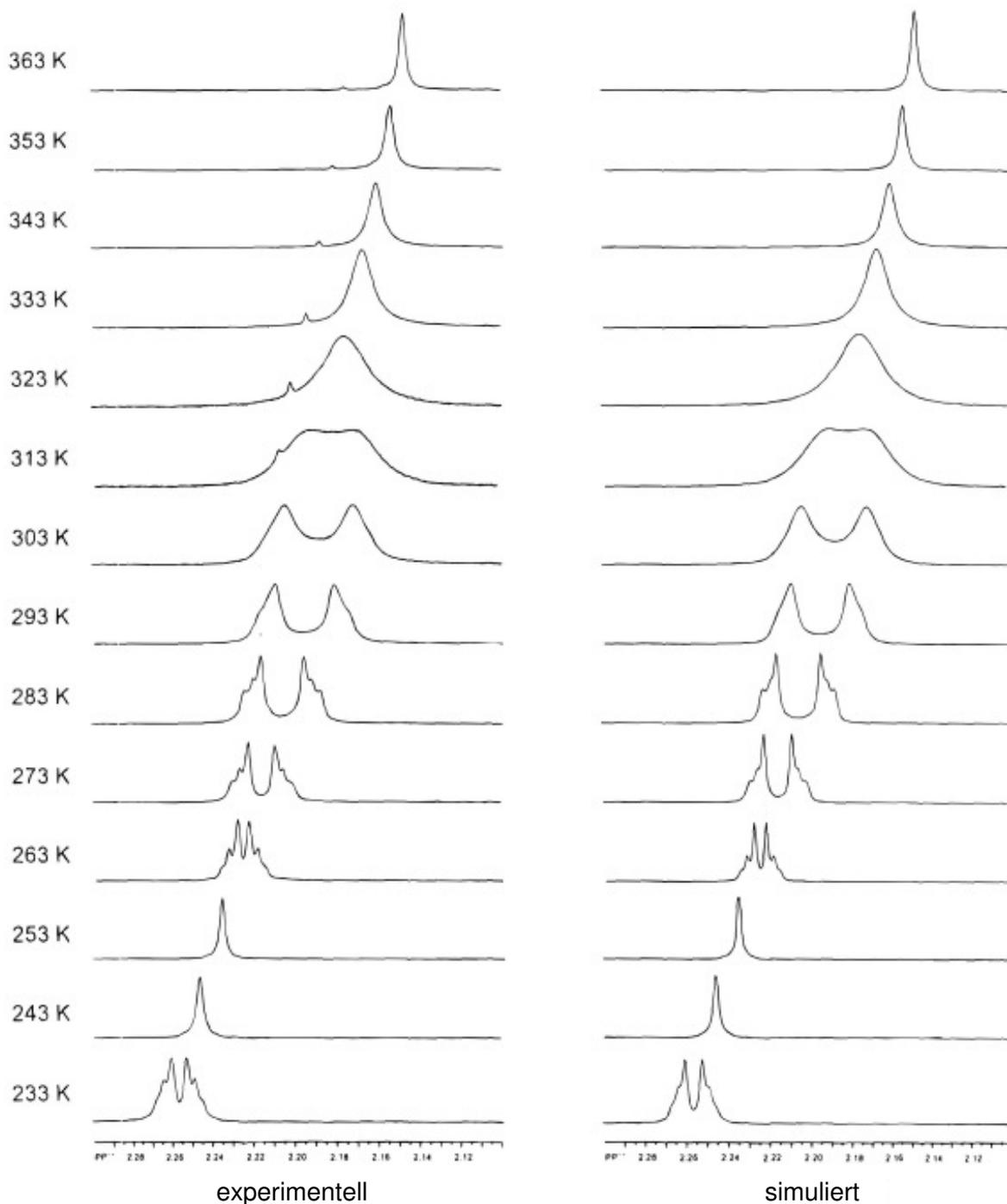
**Abb. 3.14:** Konturplot aus den NMR-Messungen von 183 K bis 373 K von **169**.

Es ist deutlich die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Signale zu erkennen. Die beiden Signale kreuzen sich lediglich und behalten ihre Verschiebung in etwa bei, um schließlich ab etwa 313 K eine Koaleszenz zu zeigen.

Basierend auf den Messdaten lässt sich eine Linienformanalyse für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Hexaaziridinobenzol **169** durchführen.<sup>[157]</sup> Hierfür wurde das Programm *SpinWorks* von *Marat* verwendet.<sup>[158]</sup> Die Kopplungskonstanten wurden hierbei ausgehend von den bekannten Werten des Aziridins **104** in der Linienformanalyse angepasst. Die in der Simulation verwendeten Kopplungs-konstanten sind der nachstehenden Tab. 3.16 zu entnehmen.

**Tab. 3.16:** Kopplungskonstanten in [Hz] aus der Linienformanalyse von **169**.

Kopplung	104	169
${}^2J(A,B) = {}^2J(A'B')$ ( <i>geminal</i> )	2,0	0,31
${}^3J(A,A') = {}^3J(B,B')$ ( <i>cis</i> )	6,3	5,75
${}^3J(A,B') = {}^3J(A'B)$ ( <i>trans</i> )	3,8	4,0

**Abb. 3.15:** Vergleich der gemessenen und simulierten Spektren von **169**.

Die bei den einzelnen Temperaturen für die simulierten Spektren ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  aus Abb. 3.15 sind in Tab. 3.17 dargestellt. Die Buchstaben A und B beziehen sich auf die chemischen Verschiebungen für den A- bzw. B-Teil des Spinsystems.

**Tab. 3.17:** Bestimmte Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für **169**.

T [K]	A [Hz]	B [Hz]	k [s <sup>-1</sup> ]
363	1305,0	1271,5	1000
353	1308,5	1276,0	750
343	1312,0	1280,5	380
333	1315,5	1284,5	200
323	1319,0	1291,0	100
313	1321,5	1295,0	54
303	1324,3	1301,0	22
293	1327,3	1307,0	9
283	1331,2	1314,9	3
273	1334,8	1323,3	1
263	1338,0	1331,5	0,4

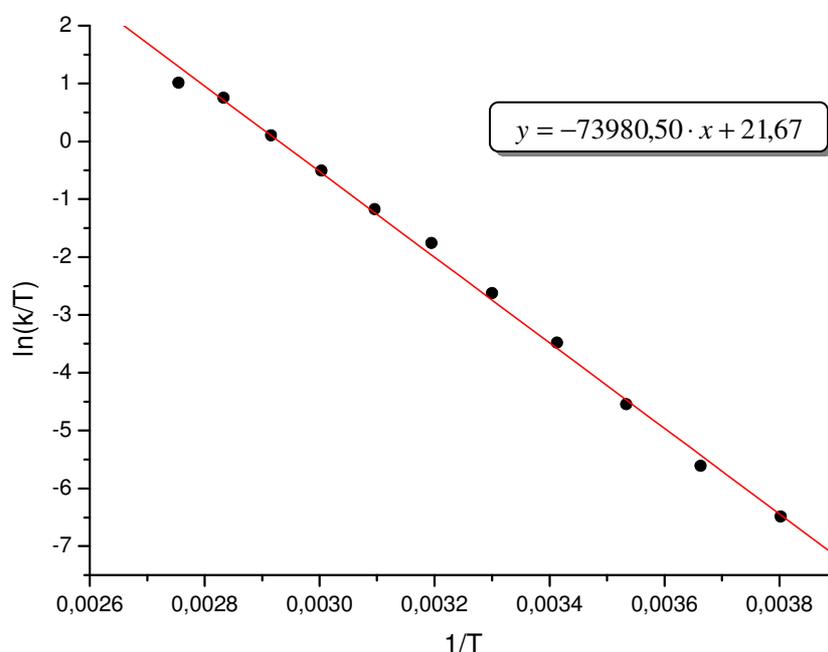
Mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, lassen sich die thermodynamischen Größen  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  bestimmen. Die fundamentale Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungsparameter von chemischen Reaktionen die hierbei herangezogen werden kann ist die Eyring-Gleichung:<sup>[159]</sup>

$$k = \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (1)$$

Dabei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum. Die Bestimmung der intrinsischen Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  und der intrinsischen Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  anhand der Daten aus der Linienformanalyse erfolgt am einfachsten über eine Auswertung der logarithmischen Form von Gleichung (1) durch lineare Regression:

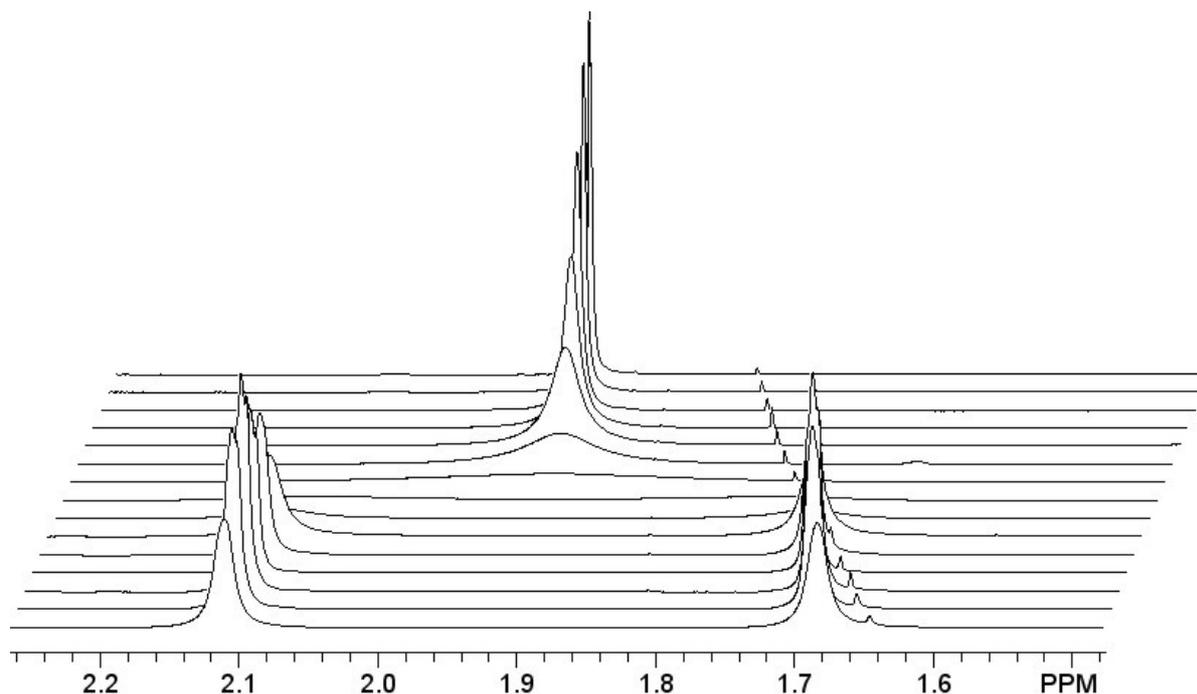
$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \left( \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \quad (2)$$

Aus der Auftragung der Werte  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  kann somit aus dem Achsenabschnitt der Geraden  $\Delta S^\ddagger$  und aus der Steigung  $\Delta H^\ddagger$  für den beobachteten dynamischen Prozess bei **169** berechnet werden. Mit der in Abb. 3.16 bestimmten Regressionsgeraden für die Resultate der Linienformanalyse ergibt sich für die intrinsische Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  ein Wert von 61,5 kJ/mol und für die intrinsische Aktivierungsentropie ein Wert von  $\Delta S^\ddagger = -17,4$  J/Kmol.



**Abb. 3.16:** Auftragung der k-Werte für **169** in Toluol und Regressionsgerade.

Um die Daten der Linienformanalyse für Hexaaziridinobenzol **169** besser einordnen zu können, wurden in gleicher Weise auch temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für das 1,3,5-Triaziridinobenzol **161** in Deuterotoluol aufgenommen. Dabei wurden die einzelnen Spektren wieder in Schritten von 10 K gemessen. Im Gegensatz zu **169**, zeigt sich hier eine normale Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen für die Protonen der Aziridinringe. Oberhalb von 253 K lässt sich bei **161** in Toluol ebenfalls eine Koaleszenz beobachten. Die resultierenden Spektren der Messung für den Temperaturbereich von 183 bis 323 K sind in der Abb. 3.17 wiedergegeben.



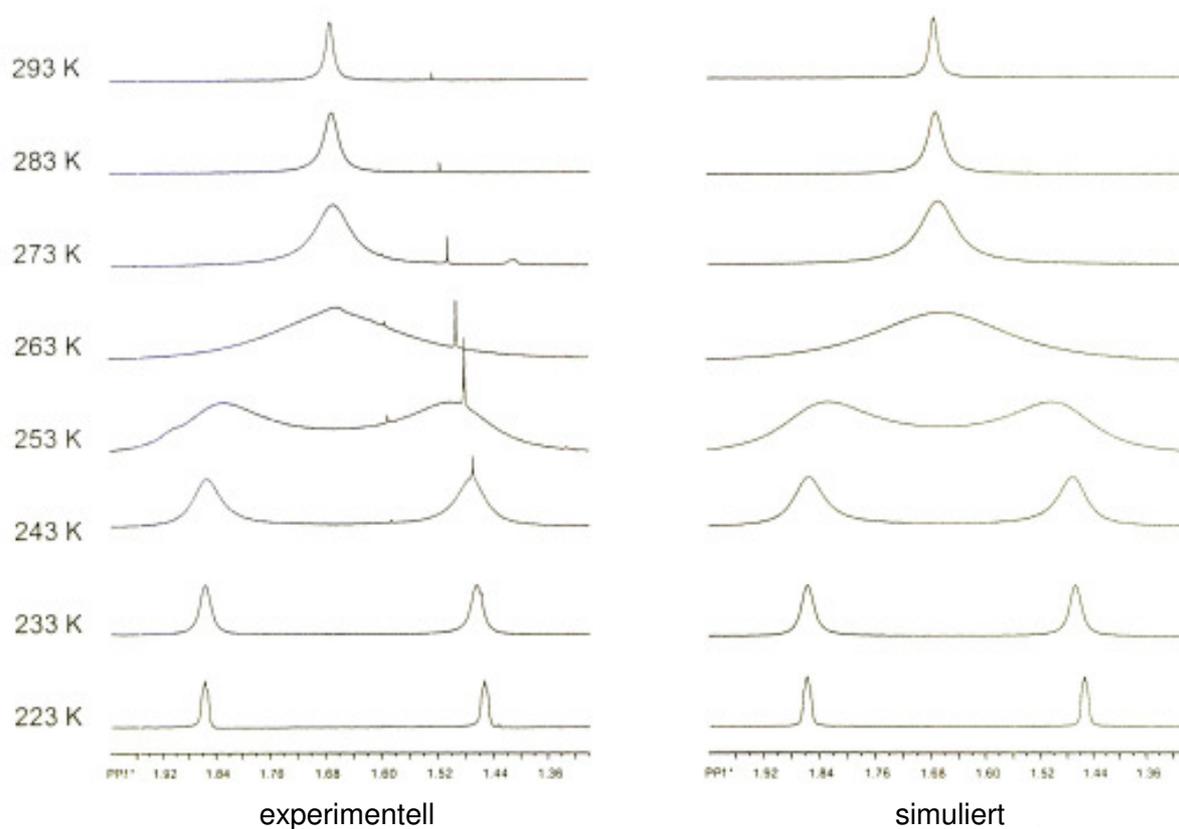
**Abb. 3.17:** Übersicht der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **161** von 183 bis 323 K in Toluol- $d_6$ .

Die Kopplungskonstanten für 1,3,5-Triaziridinobenzol **161** in Toluol wurden ausgehend von den bekannten Werten für Aziridin **104** in der Linienformanalyse durch Anpassung bestimmt. Die betreffenden Kopplungsfrequenzen sind in der Tab. 3.18 festgehalten.

**Tab. 3.18:** Kopplungskonstanten aus der Linienformanalyse von **161**.

Kopplung	104	161
$^2J(\text{A},\text{B}) = ^2J(\text{A}'\text{B}')$ ( <i>geminal</i> )	2,0 Hz	2,0 Hz
$^3J(\text{A},\text{A}') = ^3J(\text{B},\text{B}')$ ( <i>cis</i> )	6,3 Hz	5,75 Hz
$^3J(\text{A},\text{B}') = ^3J(\text{A}'\text{B})$ ( <i>trans</i> )	3,8 Hz	4,25 Hz

Ein Vergleich der experimentell erhaltenen Spektren von **161** und der unter Verwendung der Kopplungskonstanten aus Tab. 3.18 simulierten Spektren ist in der Abb. 3.18 dargestellt.



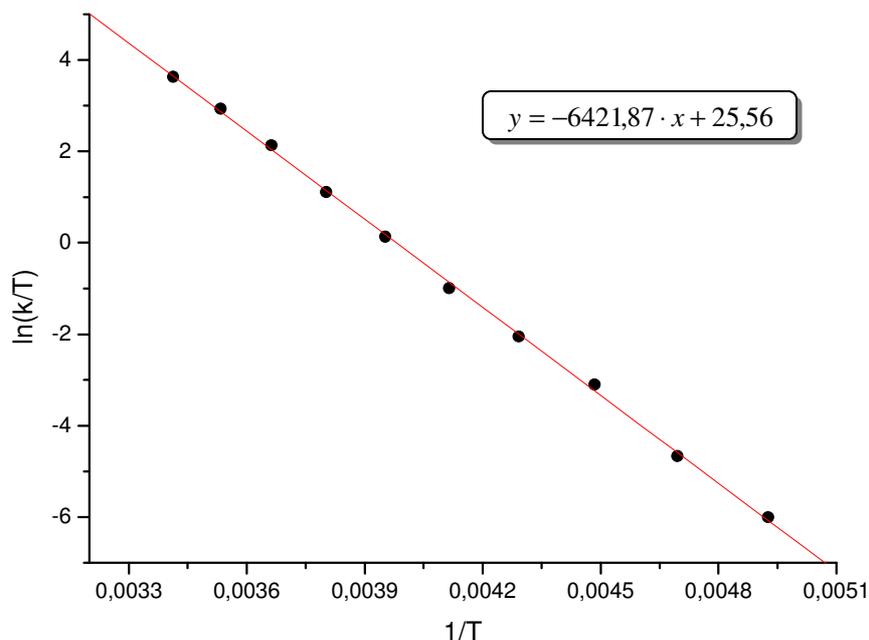
**Abb. 3.18:** Vergleich der gemessenen und simulierten Spektren von **161**.

Die bei den einzelnen Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die simulierten Spektren aus Abb. 3.18 sind in Tab. 3.19 dargestellt.

**Tab. 3.19:** Bestimmte Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von **161**.

T [K]	A [Hz]	B [Hz]	$k$ [ $s^{-1}$ ]
293	1115,0	892,2	11000
283	1115,0	890,0	5300
273	1115,0	886,0	2300
263	1115,0	882,0	800
253	1114,5	880,0	290
243	1113,9	879,6	90
233	1113,9	879,6	30
223	1114,5	879,6	10
213	1115,0	872,3	2
203	1115,0	868,0	0,5

Aus der Auftragung der Werte von  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  aus Tab. 3.19 ergibt sich aus dem Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden in Abb. 3.19 für die intrinsische Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  ein Wert von 15,0 J/Kmol. Für die intrinsische Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  ergibt sich bei **161** ein Wert von 53,4 kJ/mol.



**Abb. 3.19:** Auftragung der  $k$ -Werte von **161** in Toluol und lineare Ausgleichsgerade.

Die intrinsische Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  für die Ringinversion ist mit 53,4 kJ/mol bei **161** etwas geringer als der beim Hexaaziridinobenzol **169** gefundene Wert von 61,5 kJ/mol. Durch die ungehinderte Inversionsmöglichkeit der drei Aziridinringe bei **161** ist nicht nur die Barriere kleiner, sondern da die einzelnen Inversionen auch ohne eine gegenseitige Beeinflussung stattfinden können, liefern die Daten der Linienformanalyse mit 15,0 J/Kmol erwartungsgemäß eine positive intrinsische Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$ . Durch die dichte Anordnung der Aziridinringe im Hexaaziridinobenzol **169** ist ein negativer Wert für  $\Delta S^\ddagger$ , der auf einen höher geordneten Übergangszustand hindeutet, nicht verwunderlich. Die Bewegung eines Aziridinrings sollte zwangsläufig nur durch die gleichzeitige Bewegung der anderen Ringe möglich sein. Dennoch ist die vergleichsweise geringe Barriere für die Inversion bei **169** erstaunlich, da aufgrund der dichten Anordnung der Aziridinringe eigentlich eine Ringinversion zu sehr gehindert scheint.

### 3.4.4 Rechnungen zum Hexaaziridinobenzol **169**

Da die Aziridinringe bei **169** sich sehr nahe kommen, sollte eine ungestörte Ringinversion der Aziridinringe eigentlich sehr erschwert sein. Ein Rotationsprozess, der ebenso formal zu einer Inversion der Konformation führen würde, ist daher eine zu diskutierende Alternative. In der Literatur werden Prozesse, in denen die freie Rotation der einzelnen Gruppen nicht mehr gegeben ist, sondern nur über eine Rotation aller Gruppen gemeinsam wie in einem Getriebe möglich ist, treffend als „*Gear-Rotation*“ bezeichnet.<sup>[160]</sup> Um eine geeignete Abgrenzung zu finden, inwieweit derartige Rotationsprozesse bei Hexaaziridinobenzol **169** eine Rolle spielen, wurden theoretische Untersuchungen hierzu unternommen.

Um dies zu diskutieren muss zunächst geklärt werden in welcher Struktur das Hexaaziridinobenzol **169** vorliegen kann. Grundsätzlich kann man von einer hohen Symmetrie für das Molekül ausgehen. Demzufolge stehen vor allem zwei Strukturen zur Diskussion: Zum einen ist dies eine Struktur mit  $C_{6h}$ -Symmetrie und zum anderen eine Struktur mit einer  $D_{3d}$ -Symmetrie, wie sie auch bei der Kristallstrukturanalyse von **169** gefunden wurde.

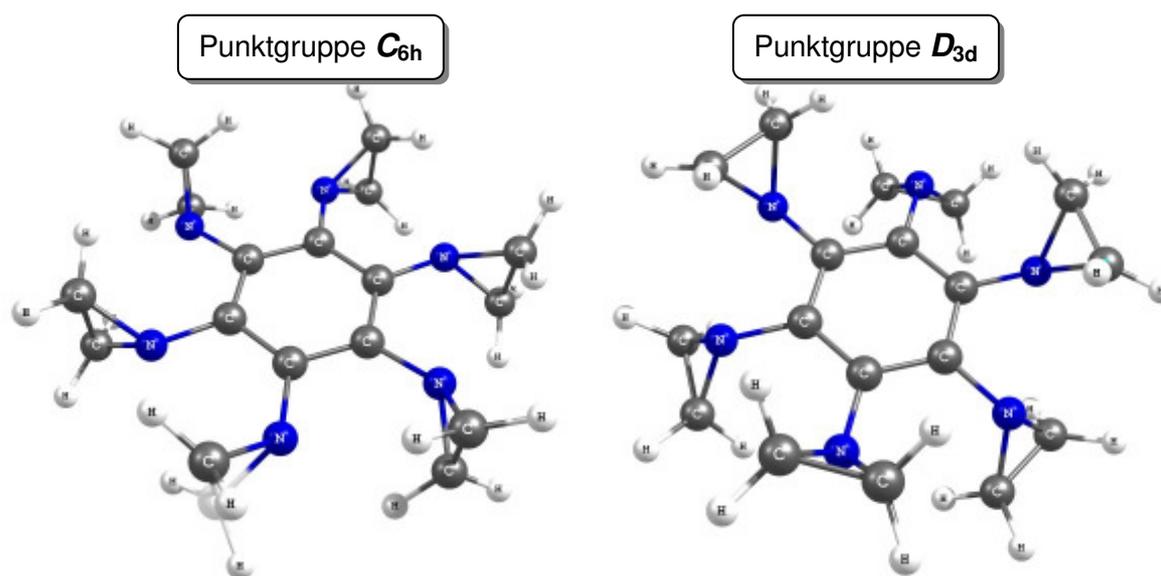


Abb. 3.20: Mögliche Strukturen für Hexaaziridinobenzol **169**.

Unter Verwendung von semi-empirischen, DFT und *ab initio* Methoden wurden Rechnungen zur Geometrieoptimierungen der beiden Strukturen wurden mit Hilfe des *Gaussian* Programmpakets durchgeführt.<sup>[145]</sup> Frequenzrechnungen für die optimierten Strukturen wurden aufgrund des immensen Rechenaufwands lediglich bei den AM1 und DFT Rechnungen durchgeführt. In diesen Fällen konnten jedoch keine imaginären Frequenzen für die optimierten Strukturen gefunden werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um tatsächliche globale Minima handelt. In der Tab. 3.20 sind die berechneten Energien für die Strukturen von **169** aus Abb. 3.20 wiedergegeben.

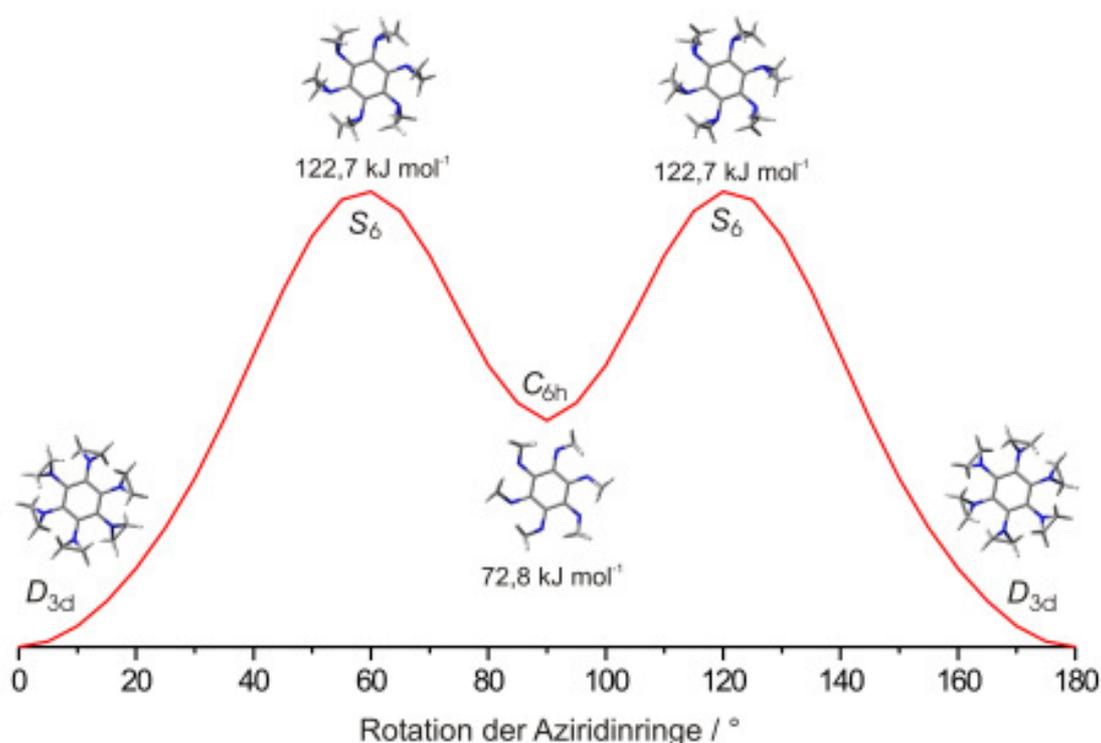
**Tab. 3.20:** Energien der möglichen Strukturen von **169**.

Theorie	$D_{3d}$ -Struktur [Hartree]	$C_{6h}$ -Struktur [Hartree]	Differenz [kJ/mol]
AM1	0,4754823	0,5032002	72,8
B3LYP/6-31G(d,p)	-1028,6106359	-1028,5725251	100,1
MP2/6-31++G(d,p)	-1025,5637639	-1025,5070966	148,8

In allen Fällen erweist sich die auch bei der Kristallstrukturanalyse gefundene  $D_{3d}$ -symmetrische Geometrie für **169** als die stabilste Anordnung. Die günstigere Überlappungsmöglichkeit der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem  $\pi$ -System des Aromaten scheint dies wesentlich zu beeinflussen. Auffallend ist, dass mit steigendem Theorieansatz auch eine zunehmende Diskriminierung der  $C_{6h}$ -Struktur zu beobachten ist. Eine Rechnung unter Einbeziehung von diffusen Funktionen, wie bei den MP2 Rechnungen, war bei der  $D_{3d}$ -Struktur mit DFT nicht möglich, da keine Konvergenz in den Rechnungen erzielt wurde.

Der gefundene Unterschied in den Energien der beiden Strukturen liegt insbesondere bei den höherwertigen Theorien deutlich über der mittels der NMR Experimente gefundenen Barriere, so dass bereits ein Vergleich der beiden Strukturen eine Gear-Rotation ausschließt. Zumal in Lösung zusätzlich bei der  $D_{3d}$ -Struktur eine geeignete Stabilisierungsmöglichkeit durch Wechselwirkung mit den Dipolen des Lösungsmittels zu erwarten ist.

Eine gleichzeitige Rotation aller Aziridinringe gemeinsam, die zu einer vollständigen Inversion führen würde, müsste zwar zwangsläufig über die Struktur mit einer  $C_{6h}$ -Symmetrie verlaufen. Jedoch wird die Barriere für die Rotation nicht durch die Energie der  $C_{6h}$ -Struktur determiniert, sondern durch den Übergang zwischen der  $D_{3d}$ - und der  $C_{6h}$ -Anordnung. Zur Überführung der beiden Strukturen ineinander durch gleichzeitige Rotation aller Aziridinringe von **169** müsste ein Übergangszustand mit einer nochmals deutlich höheren Energie durchlaufen werden. Die in Abb. 3.21 wiedergegebene AM1 Rechnungen zur Rotation verdeutlichen dies.



**Abb. 3.21:** Energieänderung bei **169** durch Rotation Aziridinringe.

Hier beträgt die Energie des mittels der QST3 Routine von *Gaussian* gefundene Übergangszustandes 122,7 kJ/mol, so dass in Hinblick zu den Resultaten der NMR-Messung und im Hinblick auf eine zu erwartende stärkere Diskriminierung des Übergangszustandes bei höheren Theorien, insbesondere bei Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten, keine Gear-Rotation möglich ist. Die Koaleszens aus den temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR Untersuchungen wird somit zweifelsfrei durch eine Ringinversion der Aziridinringe verursacht.

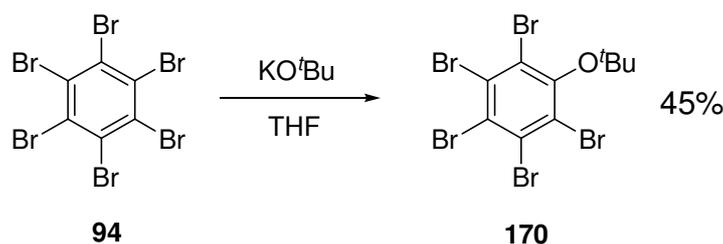
### 3.4.5 Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von Hexaaziridinobenzol **169**

Versuche, die Umsetzung von Hexabrombenzol **94** mit **104** auf der Zwischenstufe **167** abubrechen und die unvollständig umgesetzte Verbindung zu isolieren misslingen. Eine Isolierung des Monobrompentaaziridinobenzol **167** wäre vor allem unter dem Gesichtspunkt einer erneuten Umsetzung interessant gewesen, da offenbar der letzte Umsetzungsschritt deutlich gehemmt scheint und anhand der GC/MS Daten sich auch bedeutend langsamer vollzog.

Im Gegensatz zum Hexaaziridinobenzol **169** ist jedoch das fünffach gekuppelte Zwischenprodukt **167** mit noch einem verbleibenden Bromatom thermisch weniger stabil. Unter den Bedingungen, bei denen sich **169** durch Sublimation bzw. Kugelrohrdestillation isolieren lässt, erfolgt unter starker Rauchentwicklung offenbar eine Zersetzung von **167**. Ein größerer Anteil des unvollständig umgesetzten Materials erschwert durch die Freisetzung reaktiver Zersetzungsprodukte sogar die Isolierung der eigentlichen Zielverbindung bzw. macht dies durch die hier ebenfalls eintretende Zersetzung von **169** in diesem Fall unmöglich.

Um die Ausbeute für die Synthese des Hexaaziridinobenzols **169** zu optimieren, wurden erneut die verschiedenen Liganden die zu Beginn der Untersuchungen zur Arylaminierungen mit Aziridin **104** eingesetzt, da eventuell unter den Reaktionsbedingungen auch die ansonsten weniger effektiven Liganden eine Steigerung der Ausbeute ermöglichen könnten. Allerdings ergab sich bei den Umsetzungen kein Unterschied zu den zuvor ermittelten Reaktivitäten. Auch mit dem Liganden **16**, **17** und **18a** ließen sich keine besseren Ausbeuten für Hexaaziridinobenzol **169** erhalten. Mit diesen Liganden konnte sogar die Bildung des gewünschten Produkts überhaupt nicht beobachtet werden.

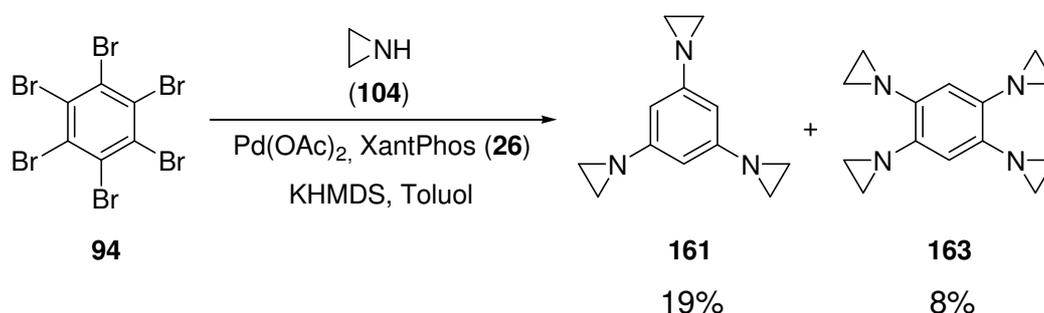
Nachdem durch Variation des Liganden keine positive Beeinflussung der Synthese von **169** erzielt werden konnte, wurde der Einsatz von stärkeren Basen für die Reaktion von **94** mit Aziridin **104** in Erwägung gezogen. Obwohl keine Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen berücksichtigt werden musste, darf nicht außer Acht gelassen werden, dass starke Basen auch bei dieser Umsetzung in der Lage sind unerwünschte Nebenreaktionen auszulösen. Gerade bei der Bildung des Nebenprodukts Pentaaziridinobenzol **168** durch Halogen-Wasserstoff-Austausch gilt dies zu berücksichtigen. Es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob hier die Bildung der Verbindung **168** die Ursache einer  $\beta$ -Hydrideliminierung im Katalysezyklus der Palladium-katalysierten Arylaminierung ist oder z. B. alleinig durch die eingesetzte Base verursacht wird. Es ist bekannt dass aromatische Polyhalogenverbindungen wie Hexabrombenzol **94** bereitwillig mit starken Basen reagieren. So lässt sich beispielsweise **94** mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in Tetrahydrofuran zum Ether **170** in einer Ausbeute von 45% umsetzen.<sup>[161]</sup>



**Schema 3.15:** Reaktion von Hexabrombenzol **94** mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in THF.

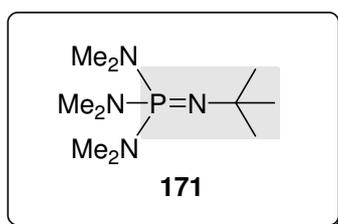
Da sich  $\text{KO}^t\text{Bu}$  und  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  zwar in ihrer allgemeinen Reaktivität unterscheiden, ist dennoch ihr Reaktionsverhalten im Allgemeinen vergleichbar. Insbesondere in ihrer Wirkung als Base zeigen beide Verbindungen ein ähnliches Verhalten, da beide Verbindungen unter anderem den gleichen  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von 18,0 besitzen.<sup>[162]</sup> Daher muss davon ausgegangen werden, dass unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen eine ähnliche Reaktion mit  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  auftreten kann. Die Bildung entsprechender Arylether konnte bei den durchgeführten Reaktionen jedoch nicht nachgewiesen werden.

Des Weiteren ist bekannt, dass durch den Einfluss sehr starker Basen eine Umlagerung der Bromatome bei Polybromarenen verursacht werden kann.<sup>[163]</sup> Als Mechanismus hierfür wurde eine Umlagerung über entsprechende Arinzwischenstufen vorgeschlagen. Bei der Verwendung der zu *Hartwigs* benutzten Base LHMDS analogen Base KHMDS lässt sich die Bildung der Reaktionsprodukte gleichermaßen über einen Arinmechanismus diskutieren. Nach einer Reaktionsdauer von 18 h können die Verbindungen **161** und **163** in einer Ausbeute von 19% und 8% isoliert werden.



**Schema 3.16:** Reaktion von **94** mit Aziridin **104** in Gegenwart von KHMDS.

Eine andere Art sehr effektiver Basen sind die von *Schwesinger* auf Basis nicht ionischer Phosphazene entwickelten Verbindungen.<sup>[164]</sup> Schwesingerbasen, deren gemeinsames Strukturelement bei der  $P_1$ -*t*Bu Base **171** in Abb. 3.22 grau unterlegt ist, zeichnen sich durch eine außerordentlich hohe Basizität sowie einer großen Resistenz gegenüber Hydrolyse und Oxidation aus. Weiterhin besitzen diese Basen nahezu keinen nukleophilen Charakter, so dass störende Nebenreaktionen diesbezüglich vermieden werden können.



**Abb. 3.22:** Schwesinger Base vom  $P_1$ -Typ.

Dass sich derartige Basen auch in Kreuzkupplungsreaktionen einsetzen lassen, konnte bereits von *Palomo* bei der Synthese von Biarylethern gezeigt werden.<sup>[165]</sup> Dennoch ließ sich mit der Base **171** keine Kupplung zum Hexaaziridinobenzol **169** oder anderen charakterisierbaren Aminierungsprodukten beobachten. Trotz der hohen Basizität von **171** ist möglicherweise die Sterik bei diesen Umsetzungen ein ausschlaggebendes Problem.

Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von **169** wäre daher die Verwendung einer sterisch weniger anspruchsvollen Base wie NaOMe. Falls die Deprotonierung durch die sterische Abschirmung der bereits gekuppelten Aziridinringe sowie der Liganden zu sehr erschwert ist, sollte dies eine Verbesserung der Umsetzung bringen. Allerdings lässt sich auch bei der Verwendung von NaOMe keine Änderung der Reaktivität gegenüber NaO<sup>t</sup>Bu beobachten.

Neben der Variation der bisher genannten Komponenten für die Arylaminierung von **94** bietet sich auch die Durchführung der Reaktion in anderen Lösungsmitteln an. Gerade bei der Verwendung von polarerer Lösungsmitteln konnte bei der Palladium-katalysierten Arylaminierung oftmals eine entscheidende Steigerung der Reaktivität beobachtet werden.<sup>[9-19]</sup> Die Verwendung des polareren 1,4-Dioxans resultierte erstmals in einer Verbesserung bei der Umsetzung von Hexabrombenzol **94** mit Aziridin **104** zum Hexaaziridinobenzol **169**. Während die Ausbeuten in Toluol zwischen 0% und 5% lagen, konnte bei den Umsetzungen in 1,4-Dioxan die Ausbeute auf bis zu 12% für das Produkt der sechsfachen Kupplung gesteigert werden. Die Verwendung von THF als Lösungsmittel brachte zwar keine Steigerung der Ausbeute, erwies sich aber gegenüber Toluol dennoch auch als zuverlässiger mit Ausbeuten zwischen 3% und 6%.

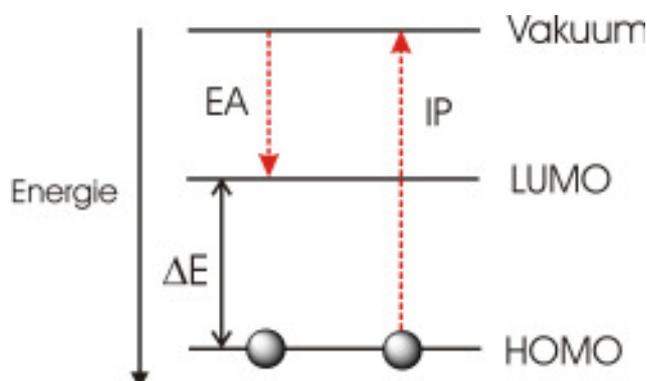
**Tab. 3.21:** Einfluss des Lösungsmittels auf die Synthese von **169**.

Lösungsmittel	Base	Ausbeuten
Toluol	NaO <sup>t</sup> Bu	0-5%
1,4-Dioxan	NaO <sup>t</sup> Bu	7-12%
THF	NaO <sup>t</sup> Bu	3-6%

### 3.5 Eigenschaften von Hexaaziridinobenzol **169**

Aufgrund seiner sechs Aminogruppen sollte Hexaaziridinobenzol **169** im Vergleich zu anderen Benzolderivaten trotz der weniger ausgeprägten Donoreigenschaft des Aziridins **104** erheblich elektronenreicher sein und somit entsprechende, charakteristische Eigenschaften aufweisen.

Ein wesentliches Kriterium bei elektronenreichen Benzolderivaten ist die gegenüber Benzol einfachere Anregbarkeit der  $\pi$ -Elektronen aus dem HOMO des Moleküls. Durch die Donorgruppen resultiert eine energetische Anhebung des HOMO, wodurch die Anregungsenergie  $\Delta E$  herabgesetzt wird, die nötig ist um ein Elektron aus dem HOMO des Moleküls in das LUMO anzuregen. Ebenso reduziert sich durch die erhöhte Elektronendichte das Ionisierungspotential (IP), welches ein Maß dafür ist wie viel Energie aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus dem Molekül zu entfernen und somit Aufschluss über die Oxidierbarkeit einer Verbindung gibt.



**Abb. 3.23:** Vereinfachtes Energieschema zur MO-Betrachtung.

Im umgekehrten Fall lässt sich bei elektronenarmen Verbindungen die Reduzierbarkeit der Moleküle anhand ihrer Elektronenaffinität (EA), die sich aus der Lage des LUMO ergibt, festmachen. Nach *Koopmans*-Theorem kann aus der Energie des HOMO das Ionisationspotential einer Verbindung abgeschätzt werden.<sup>[166]</sup> Dieser Näherung zufolge entspricht der negative Wert des Ionisationspotentials der Energie des HOMO.

$$E_{HOMO} \approx -IP \quad (3)$$

Daher liefern Molekülorbitalbetrachtungen und ein Vergleich der betreffenden Orbitalenergien wichtige Anhaltspunkte über das zu erwartende UV/Vis-Spektrum sowie das Redoxverhalten einer Verbindung. Durch die Rechnungen zur Struktur von **169** ergeben sich als Resultat der Geometrieoptimierung auch die Lage und Gestalt der Molekülorbitale. Wie zu erwarten sind HOMO und LUMO bei **169** wie im Grundkörper Benzol zweifach entartet, ebenso ist das Aussehen der betreffenden Orbitale am Aromaten ähnlich zu Benzol. Bei **169** unterscheidet sich das Aussehen der Molekülorbitale lediglich durch einen zusätzlichen Einfluss der Aziridinringe.

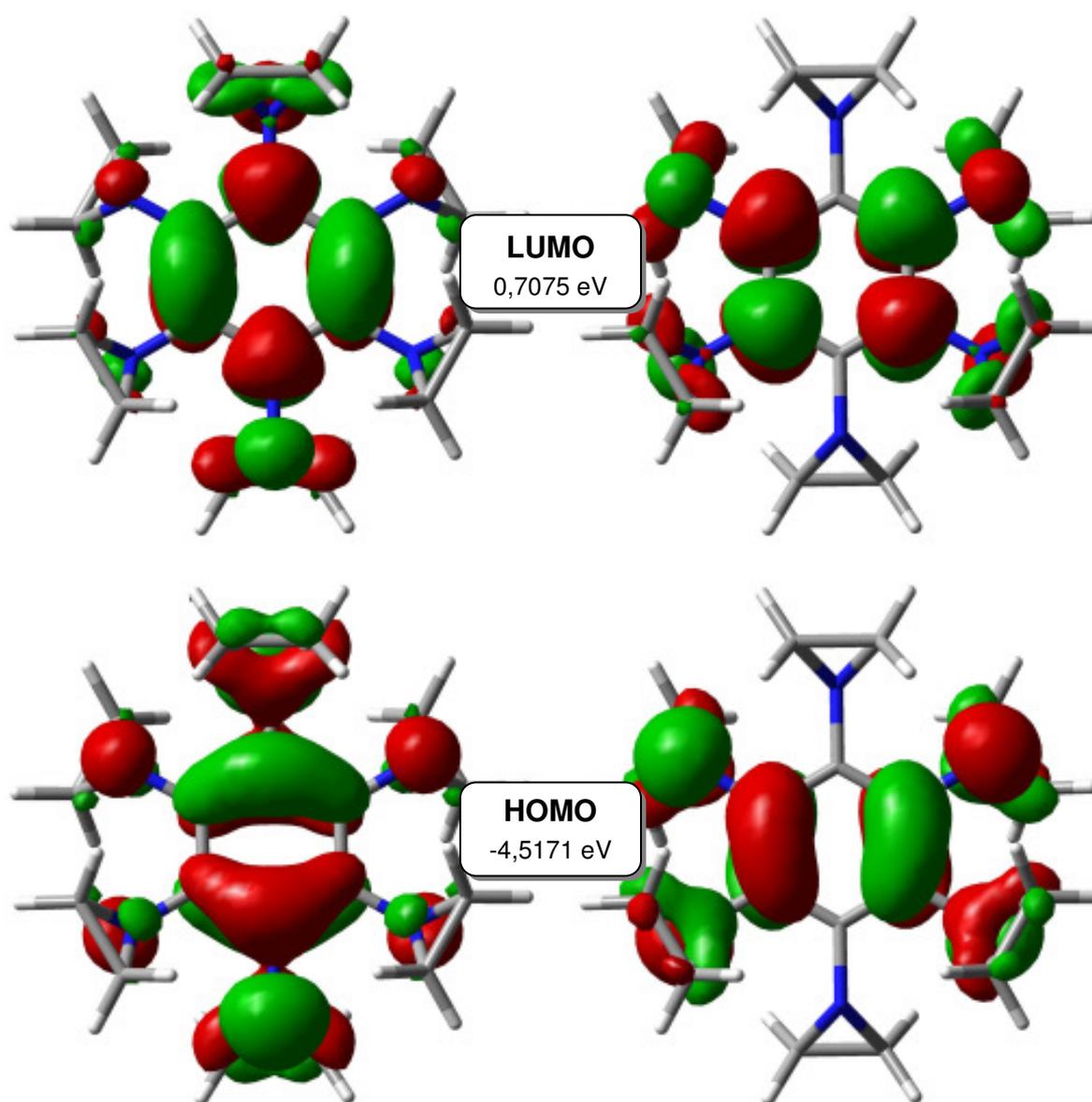


Abb. 3.24: HOMO und LUMO von Hexaaziridinobenzol **169**.

Für einen Vergleich der Molekülorbitale von **169** wurden ebenfalls die Energien von HOMO und LUMO weiterer Verbindungen mittels Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung eines 3-21G\*\*-Basissatzes berechnet. Als Vergleichsverbindungen wurden hierzu die Hexaaminobenzole **106** und **107**, das ebenfalls elektronenreiche Hexamethoxybenzol **170** und der Grundkörper Benzol **171** gewählt. Eine Übersicht der erhaltenen Daten ist in Tab. 3.22 wiedergegeben.

**Tab. 3.22:** Berechnete HOMO- und LUMO-Energien verschiedener Verbindungen.

Verbindung	$E_{\text{HOMO}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]
<b>169</b>	-4,5171	0,7075	5,2246
<b>106</b>	-4,7076	0,1088	4,8165
<b>107</b>	-3,3353	1,6327	4,9680
<b>170</b>	-5,5240	0,3810	5,9050
<b>171</b>	-6,8301	0,0816	6,9117

Bei den Berechnungen der Orbitalenergien findet man für alle Verbindungen bis auf Hexakis(dimethylamino)benzol **106** das HOMO und LUMO zweifach entartet. Das nicht entartete HOMO von **106** ist vermutlich ein nichtbindendes Orbital, während die HOMOs und LUMOs der anderen Verbindungen die  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitale des Aromaten repräsentieren. Erwartungsgemäß liegt das HOMO von Hexaaziridinobenzol **169** deutlich über dem des Hexamethoxybenzols **170**, was auf eine leichtere Oxidierbarkeit von **169** hindeutet. Ebenso ist auch die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO deutlich geringer. Ein Vergleich mit dem Hexaaminobenzol **106** ist nur bedingt aussagekräftig, da **106** bei das HOMO kein  $\pi$ -Orbital ist, sondern durch ein nichtbindendes Orbital gebildet wird. Obwohl die Dimethylaminogruppe ein besserer Donor als die Aziridingruppe ist, liegt das HOMO tiefer, was auf die ungünstige Stellung der Aminogruppen bei **106** zurückzuführen ist, die um  $90^\circ$  gegen die Benzolebene verdreht sind. Dennoch lässt sich anhand der Energien für das HOMO von **169** und **106** auf ein ähnliches Ionisationspotential und somit auch auf ein vergleichbares Oxidationsverhalten schließen. Bei **107** ist die Überlappungsmöglichkeit der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen durch die Verknüpfung der Substituenten nahezu ideal, was sich auch an dem vergleichsweise sehr hoch liegenden HOMO ausdrückt.

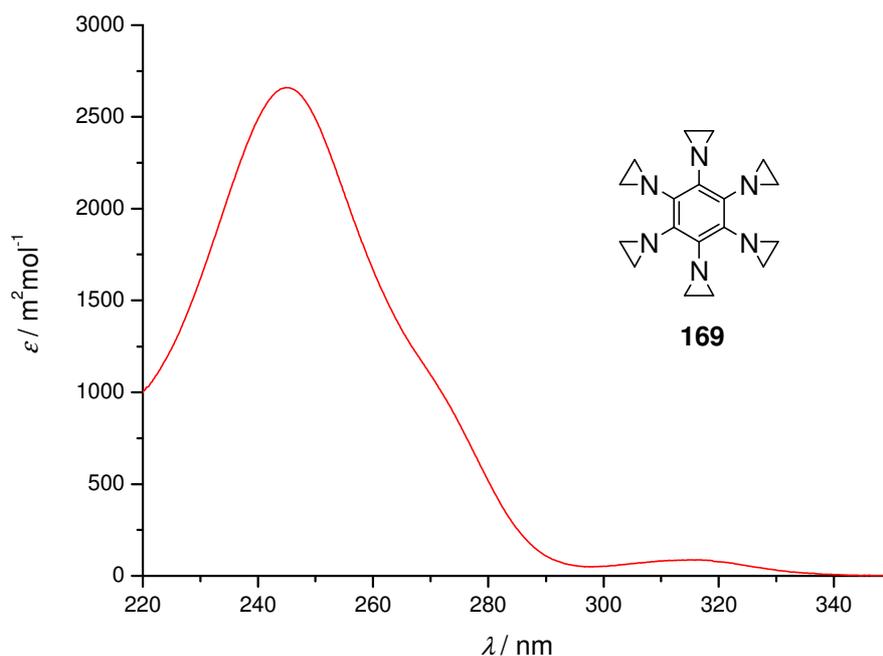
Die Differenz zwischen HOMO und LUMO im Hexaaziridinobenzol **169** beträgt 5,2246 eV. Rechnet man diese Energiedifferenz in Wellenlängen um, entspricht dies nach Gl. 4 einem potentiellen HOMO-LUMO Übergang im UV/Vis-Spektrum bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 237$  nm.

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4)$$

Anhand dieser Überlegung lassen sich angeregte Zustände für die verglichenen Verbindungen mittels *MOPAC* bestimmen.<sup>[167]</sup> Für Hexaaziridinobenzol **169** liefert eine Rechnung nach dem INDO/S Modell<sup>[168]</sup>, dessen Parameter speziell auf spektroskopische Betrachtungen ausgelegt sind, für den intensivitätsstärksten  $\pi^* \leftarrow \pi$  Übergang in der Gasphase 240 nm. Vergleicht man den ebenfalls nach INDO/S in der Gasphase berechneten Wert für den intensivitätsstärksten  $\pi^* \leftarrow \pi$  Übergang bei **107** von 255 nm mit dem in Dichlormethan gemessenen Wert von 260 nm,<sup>[139a]</sup> so ist erkennbar, dass in Lösung zwar ein etwas größerer Wert gefunden wurde, aber dennoch die Abweichung gering ist. Demzufolge scheint das INDO/S Modell in der Lage zu sein, derartige Systeme geeignet zu beschreiben. Eine Absorption für einen  $\pi^* \leftarrow \pi$  Übergang bei **169** sollte daher auch im Bereich von 240 nm bei der UV/Vis Spektroskopie gefunden werden.

### 3.5.1 UV/Vis-Spektrum von Hexaaziridinobenzol 169

Das in Dichlormethan gemessene UV/Vis-Spektrum von Hexaaziridinobenzol **169** zeigt ein Absorptionsmaximum bei 245 nm mit einem molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 2661 \text{ m}^2/\text{mol}$ . Das Absorptionsmaximum liegt somit im gleichen Bereich wie durch die Berechnungen unter Verwendung des INDO/S Modells für die Gasphase mit 240 nm abgeleitet wurde. Die Messung liefert wie bei **107** einen größeren Wert für den intensivitätsstärksten  $\pi^* \leftarrow \pi$  Übergang als durch die Rechnung für die Gasphase berechnet.



**Abb. 3.25:** UV/Vis-Spektrum von Hexaaziridinobenzol **169** in Acetonitril.

Die Absorption für den intensivsten  $\pi^* \leftarrow \pi$  Übergang des aromatischen Systems wird durch den Einfluss der Aziridiningruppen gegenüber **171** bathochrom verschoben. Ein Vergleich mit den Lagen der Absorptionsmaxima anderer Aziridinobenzole sollte daher den Einfluss der zunehmenden Anzahl der Aziridinringe auf die Verschiebung des Absorptionsmaximums verdeutlichen. In Tab. 3.23 sind diesbezüglich die Lagen der Absorptionsmaxima für unterschiedlich substituierte Aziridinobenzole und Benzol **171** festgehalten. Aufgrund der Transparenz bei kleinen Wellenlängen wurde als Lösungsmittel für die Aufnahme von UV/Vis-Spektren Acetonitril Uvasol<sup>®</sup> verwendet.

**Tab. 3.23:** Absorptionsmaxima von Aziridinobenzolen und Benzol **171**.

Verbindung	$\lambda_{\max}$ [nm]
Benzol <b>171</b>	185 <sup>[169]</sup>
1-Phenylaziridin <b>119</b>	200
1,4-Diaziridinobenzol <b>154</b>	201
1,3,5-Triaziridinobenzol <b>161</b>	228
1,2,4,5-Tetraaziridinobenzol <b>163</b>	227
Hexaaziridinobenzol <b>169</b>	245

Es gibt den Trend, dass eine steigende Anzahl an Aziridingruppen an Benzol **171** eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums bewirkt, jedoch fallen die beiden Aziridinobenzole **154** und **163** aus dieser Reihe heraus. Bei der Einführung einer weiteren Donorgruppe bei **119** zu **154** bzw. bei **161** zu **163** ergeben sich nahezu die gleichen Lagen für die Absorptionsmaxima. Den Verbindungen **154** und **163** ist gemeinsam, dass sich im Gegensatz zu **119** und **161** die Donorgruppen jeweils in *para*-Position direkt gegenüber stehen und sich somit vermutlich gegenseitig in ihrer Donoreigenschaft stören.

### 3.5.2 Untersuchungen zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen mit Hexaaziridinobenzol **169**

Durch die erhöhte Elektronendichte im Hexaaziridinobenzol **169** sollte es möglich sein, in einfacher Weise auch die Bildung von Charge-Transfer-(CT)-Komplexen mit **169** als Donor zu untersuchen. In Abb. 3.26 sind einige gängige Akzeptormoleküle zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen dargestellt.

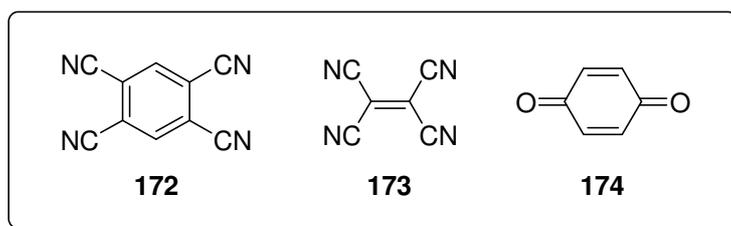


Abb. 3.26: Gängige Akzeptor-Moleküle für Charge-Transfer-Komplexe.

Der Akzeptorcharakter von **172** sollte für **169** ausreichen, da intermolekulare CT-Komplexe von **172** mit erheblich elektronenärmeren Donormolekülen in der Literatur bekannt sind.<sup>[170]</sup> Die spektroskopische Untersuchung einer Lösung aus 1,2,4,5-Tetracyanobenzol **172** und **169** lieferte allerdings keine neue Bande für einen entsprechenden Komplex. Hierfür scheinen vor allem sterische Gründe verantwortlich zu sein, die eine geeignete Annäherung der beiden Moleküle zur Ausbildung eines CT-Komplexes zu sehr erschweren.

Die Verwendung von Akzeptormolekülen mit einer höheren Elektronenaffinität scheint dies zu bestätigen. Auch bei den Messungen mit den Verbindungen **173** und **174** tritt keine neue Bande im UV/Vis und im NIR auf. Da Tetracyanoethylen (TCNE) **173** mit zu den stärksten Akzeptoren für Komplexe zählt, muss davon ausgegangen werden, dass keine geeignete Annäherungsgeometrie zur Ausbildung eines CT-Komplexes eingenommen werden kann. Offenbar wird der Benzolkern von **169** durch die sechs Aziridinringe in seiner Umgebung zu stark abgeschirmt, so dass sich die Akzeptoren zur Ausbildung einer attraktiven Wechselwirkung nicht genug annähern können. Dies scheint auch die unerwartet hohe Stabilität des Hexaaziridinobenzols **169** mit auszudrücken.

Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei der Untersuchung einer Reihe von Oligo- und Polymethoxybenzolen beobachtet.<sup>[171]</sup> Auch hier wurde für das elektronenreichste Derivat, dem Hexamethoxybenzol **170**, nur eine schwache Wechselwirkung gefunden, während die vergleichsweise weniger substituierten Derivate eine starke Komplexbildung zeigten. Dies wurde im Wesentlichen mit einer größeren sterischen Hinderung am Hexamethoxybenzol **170** begründet. Da diese sterische Hinderung bei **169** deutlich zunimmt, wird eine Komplexierung wie bei **170** nicht nur gestört, sondern unterbleibt völlig.

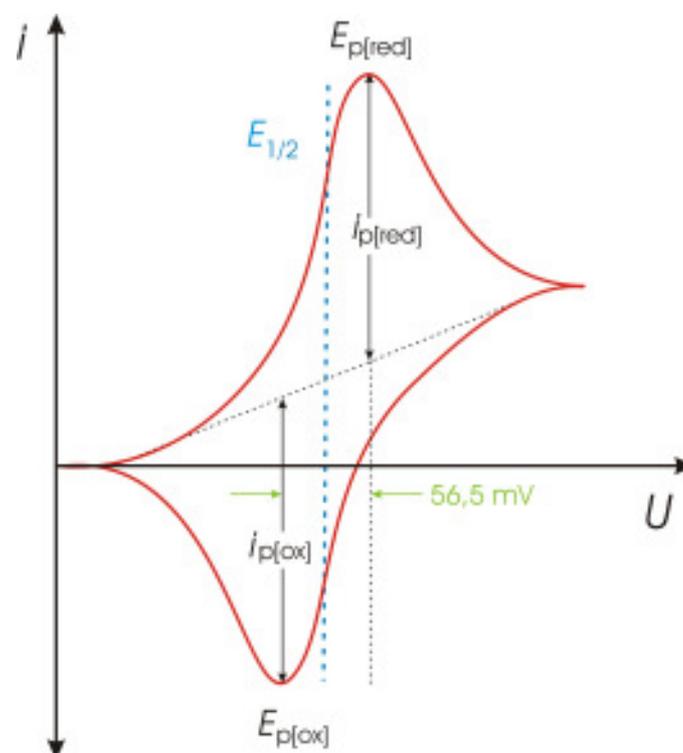
So ist auch zu erklären, dass die weniger substituierten Aziridinobenzole wie **161** und **163** mit TCNE **173** einen CT-Komplex ausbilden. Bei Zugabe von **173** zu den Lösungen von **161** in entgastem Dichlormethan lässt sich unmittelbar eine Violettfärbung der Lösung ausmachen. Im UV/Vis-Spektrum der Lösung äußert sich dies durch eine neue, sehr breite Bande zwischen 540-570 nm.

Dennoch erwiesen sich die vermutlich gebildeten CT-Komplexe als zu instabil und zersetzten sich bereits nach kürzester Zeit, so dass eine geeignete Auswertung nicht möglich war, da sich bereits die Aufnahme der Spektren als problematisch erwies. Nach den Messungen zeigten die Lösungen stets eine bräunliche Verfärbung, die anscheinend Folge einer durch die Messung verursachten Reaktion ist, die letztendlich in einer Zersetzung der Verbindungen resultiert und so eine Auswertung der Parameter für die Komplexbildung verhindert.

### 3.5.3 Cyclovoltammetrie am Hexaaziridinobenzol 169

Die Cyclovoltammetrie gehört in der elektroanalytischen Chemie zu den Methoden der dynamischen Strommessung. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich von der Untersuchung einfacher Redoxvorgänge in der Anorganischen und Organischen Chemie bis zur Charakterisierung von Multielektronentransferprozessen in der Biochemie oder der Makromolekularen Chemie.<sup>[172]</sup>

Abgesehen von den beiden Grenzfällen, dem reversiblen (Abb. 3.27) und dem irreversiblen Fall, setzt sich der an der Arbeitselektrode messbare Strom im quasireversiblen Fall aus einem Anteil für den heterogenen Ladungstransfer und einem Anteil für den Massentransport zusammen. Dabei spricht man von einer Reduktion (kathodischer Strom), wenn ein Elektron von der Arbeitselektrode in das LUMO eines Elektrolyten übergeht. Bei der Oxidation (anodischer Strom) wird das Potential an der Arbeitselektrode erhöht, bis ein Elektron aus dem HOMO eines in der Lösung befindlichen Elektrolyten abgegeben wird. Daher erhält man auf diese Weise Informationen über die energetische Lage von HOMO und LUMO der zu untersuchenden Spezies.

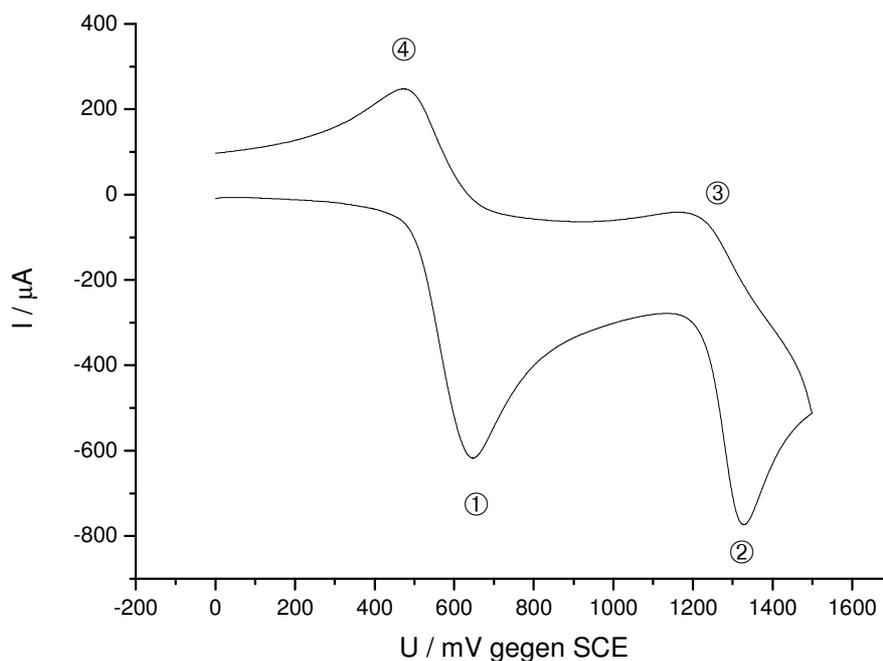


**Abb. 3.27:** Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer.

Das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  liegt zwischen den beiden Maxima und ist im Allgemeinen dem stoffspezifischen Redoxpotential  $E_0$  des Stoffes gleichzusetzen. Der Abstand  $\Delta E_p$  der beiden Potentiale bei den Strommaxima  $E_{p[ox]}$  und  $E_{p[red]}$  ist theoretisch unabhängig von Konzentration und Vorschubgeschwindigkeit (Gl. 5). In der Realität vergrößert sich aber  $\Delta E_p$  mit zunehmender Scanrate.<sup>[172]</sup>

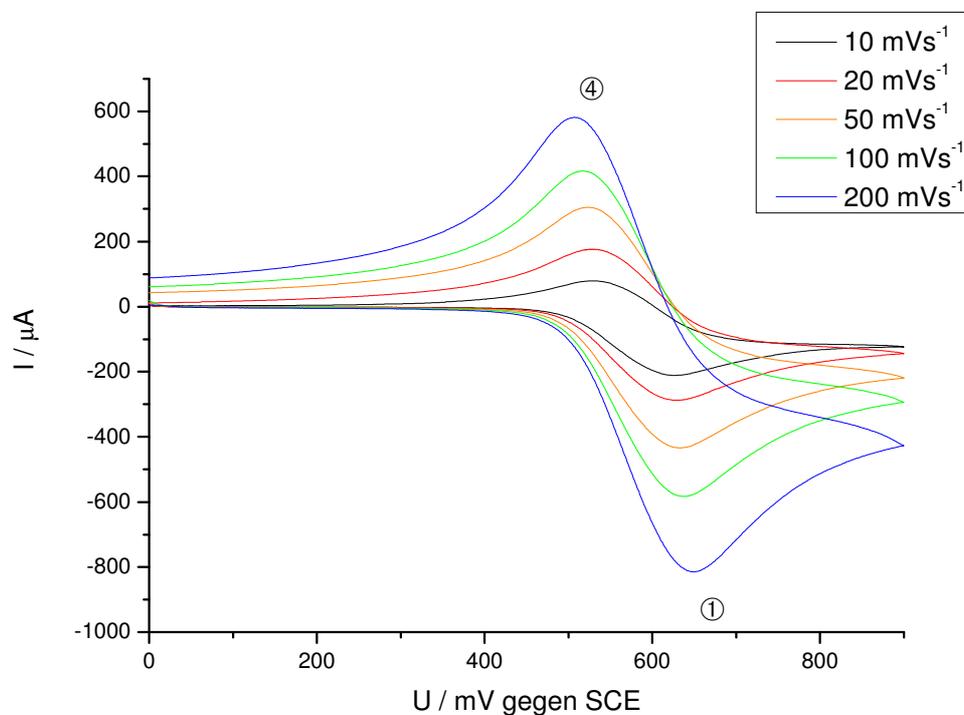
$$\Delta E_p = E_{p[red]} - E_{p[ox]} = -\frac{0,0565}{n} \quad (5)$$

In Abb. 3.28 ist ein in Acetonitril gemessenes Cyclovoltammogramm von **169** dargestellt. Die Kalibrierung des Cyclovoltammogramms erfolgte über eine zusätzliche Messung mit Ferrocen als internen Standard. Die Daten wurden anhand dieser Messung auf das Halbstufenpotential von Ferrocen mit +0,37 V, bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode (SCE), als Referenzelektrode angepasst.<sup>[173]</sup> Man erkennt deutlich zwei unabhängige Oxidationsprozesse ① bei 0,58 V und ② bei 1,26 V. Der Redoxprozess bei ①/④ besitzt einen reversiblen Charakter, während bei ②/③ offensichtlich eine irreversible Oxidation beobachtet wird. Eine Reduzierbarkeit der Verbindung **169** bei niedrigeren Spannungen konnte nicht ermittelt werden.<sup>[174]</sup>



**Abb. 3.28:** Cyclovoltammogramm von **169** in Acetonitril im Bereich von -0,2 bis 1,7 V.

Zur Untersuchung des ersten Redoxprozesses mit reversiblen Charakter wurde die Messung in einem eingeschränkten Bereich mit unterschiedlichen Scanraten durchgeführt (Abb. 3.29).



**Abb. 3.29:** Cyclovoltamogramme von Hexaaziridinobenzol **169** in Acetonitril im Bereich von 0 bis 0,9 V bei unterschiedlichen Scanraten.

Die Lage der betreffenden Potentiale kann der Tab. 3.24 entnommen werden. Wie zu erwarten vergrößert sich die Potentialdifferenz  $\Delta E_p$  im quasireversiblen Fall mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit, dennoch bleibt die Lage des betreffenden Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$  mit +0,51 V gleich.

**Tab. 3.24:** Potentiale für die unterschiedlichen Scanraten aus Abb. 3.29.

Scanrate [mV/s]	$E_{p[ox]}$ [mV]	$E_{p[red]}$ [mV]	$\Delta E_p$ [mV]	$E_{1/2}$ [V]
10	557	469	88	+0,51
20	559	465	94	+0,51
50	565	458	107	+0,51
100	569	451	118	+0,51
200	584	435	143	+0,51

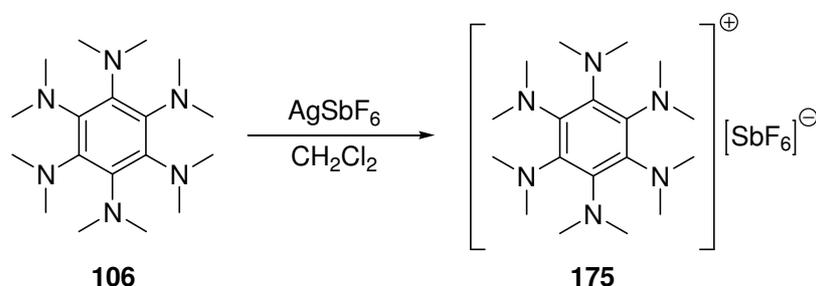
Zur Einordnung des gemessenen Halbstufenpotentials bei **169** von +0,51 V bietet sich ein Vergleich der Potentiale der Verbindungen an, die bereits bei den MO-Betrachtungen herangezogen wurden. HOC **107** zeigt vier separierte, reversible Oxidationsprozesse bei -0,44, +0,06, +0,52 und +0,92 V gegen SCE.<sup>[139a]</sup> Beim ebenfalls sehr elektronenreichen Hexakis(dimethylamino)benzol **106** wurden von verschiedenen Gruppen Redoxpotentiale gemessen, die sich deutlich unterscheiden und eine Einordnung der Verbindung erschweren. In der Literatur finden sich für **107** Redoxpotentiale, die von +0,54 bis +0,66 V gegen Ag/AgCl reichen.<sup>[139b,c]</sup> Für Hexamethoxybenzol **170** wurde ein Oxidationspotential von +1,24 V gegen SCE gemessen.<sup>[175]</sup> Hieraus ergibt sich, dass **169** als deutlich weniger elektronenreich als **107** einzustufen ist. Für das Hexaaziridinobenzol **169** kann aufgrund der Halbstufenpotentiale in etwa die gleiche Oxidierbarkeit wie für **106** erwartet werden. Wie bereits anhand der Rechnungen vermutet, zeigt sich auch bei der Cyclovoltammetrie wesentlich elektronenreicher als Hexamethoxybenzol **170**.

Wie aus den MO-Betrachtungen gefolgert wurde, liegen die Halbstufenpotentiale von **106** und **169** in etwa im gleichen Bereich. Beim Vergleich der HOMO-Energien der Verbindungen findet man einen Unterschied von 0,19 eV, der sehr gut zu den experimentellen Halbstufenpotentialen von **106** und **169** passt. Der Unterschied zwischen **107** und **169** für das erste Halbstufenpotential liegt ebenso in der Größenordnung, die sich aus den berechneten HOMO-Energien mit einer Differenz von 1,18 eV ergibt.

Das Potential von Ferrocen wird gegenüber dem Vakuumniveau mit 4,8 eV angegeben.<sup>[176]</sup> Bezieht man das mittels Cyclovoltammetrie gemessene Halbstufenpotential für **169** von +0,51 V gegen SCE auf Ferrocen als Referenzgröße, so ergibt sich für das Halbstufenpotential von **169** ein Wert von +0,14 V. Hieraus kann unter Verwendung des bekannten Potentials von Ferrocen gegenüber dem Vakuumniveau sowie unter der Annahme, dass sich Ionisationspotential und HOMO-Energie kaum unterscheiden, für die Energie des HOMO von **169** ein Wert von -4,94 eV ermittelt werden. Die bei der MO-Betrachtung berechnete HOMO-Energie für **169** betrug -4,5171 eV, so dass sich eine Differenz von 0,42 eV zwischen dem theoretisch erhaltenen und experimentell gefundenen Wert ergibt.

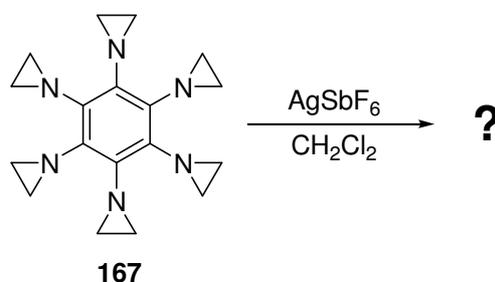
### 3.5.4 Untersuchungen zur Synthese kationischer Komplexe von 169

Mehrfach Donor-substituierte Benzolderivate wie Hexakis(dimethylamino)benzol **106** bieten die Möglichkeit durch gezielte Oxidation interessante, kationische Benzolverbindungen zu synthetisieren. Derartige Kationen können durch eine einfache Oxidation der elektronenreichen Arylverbindungen mit geeigneten Silbersalzen erhalten werden.<sup>[138]</sup> Ideal hierfür sind Silbersalze mit schwach komplexierenden Anionen, wie beispielsweise bei der Umsetzung von Hexakis(dimethylamino)benzol **106** mit Silberhexafluoroantimonat zum stabilen Kation **175**.



Schema 3.17: Synthese von **175** durch Oxidation von **106** mit  $\text{AgSbF}_6$ .

Bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen und MO-Betrachtungen zeigte sich, dass die Ionisationspotentiale bzw. Halbstufenpotentiale von **106** und Hexaaziridino-benzol **169** sehr ähnlich sind. Daher sollte es in gleicher Weise möglich sein, ebenso wie bei **106**, kationische Arylkomplexe von **169** mit Silberhexafluoroantimonat oder ähnlichen Oxidationsreagenzien darzustellen.



Schema 3.18: Umsetzung von **169** mit  $\text{AgSbF}_6$ .

Hierzu wurde eine Lösung des  $\text{AgSbF}_6$  in Acetonitril angesetzt und anschließend ein Äquiv. der Lösung zu dem in Dichlormethan gelösten Hexaaziridinobenzol **169** bei Raumtemperatur gegeben. Beim Zusammengeben der beiden farblosen Lösungen kommt es an der Grenzfläche zur Bildung einer intensiv grün gefärbten Trübung, die auf Bildung eines entsprechenden Komplexes hindeutet, die sich allerdings sehr rasch, wie auch die gesamte Lösung, schwarz verfärbt. Offenbar tritt schon nach sehr kurzer Zeit eine Zersetzung des vermutlich gebildeten Komplexes ein. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels resultierende Rückstand ließ sich weder erneut in Lösung bringen, noch weiter charakterisieren.

Auch bei der Verwendung anderer Oxidationsreagenzien wie Iod ergab sich ein ähnliches Bild. Unmittelbar nach der Zugabe des in Dichlormethan gelösten Iods zu einer Lösung des Hexaaziridinobenzols **169** trat auch hier eine unspezifische Schwarzfärbung der Reaktionslösung auf, so dass auch hier lediglich von einer Zersetzung der Verbindung ausgegangen werden kann. Wie zuvor misslang die Isolierung einer charakterisierbaren Verbindung aus der Reaktionslösung.

Offenbar sind die Aziridinringe bei Hexaaziridinobenzol **169** durch die Struktur des Moleküls so sehr gespannt, dass eine Reaktion, die die elektronischen Verhältnisse innerhalb des Moleküls modifiziert, eine Zersetzung des Moleküls bewirkt. Eine effektive Kompensation der positiven Ladung durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome schwächt offenbar die Bindungen innerhalb der Aziridine zu stark. Durch die nun elektronenziehende Wirkung des aromatischen Systems verhält sich das vermeintliche Kation von **169** in seiner Reaktivität wie ein elektronenarmes, hochreaktives Aziridin. Derartig aktivierte Aziridine zeigen eine sehr große Tendenz zur Öffnung des Dreirings und neigen in Folge dessen auch verstärkt zur Polymerisation. Daher ist anzunehmen, dass bei **169** durch die Oxidation des Moleküls unkontrollierte Polymerisations- bzw. Cycloadditionsreaktionen auftreten, die eine Isolierung eines stabilen Kations verhindern. Trotz der ähnlichen Ionisationspotentiale von **106** und **169** ist es somit nicht möglich, stabile, kationische Derivate von **169** zu synthetisieren.

### 3.5.5 Untersuchung zur Synthese von Aren-Übergangsmetall-Komplexen mit Hexaaziridinobenzol **169**

Die Komplexierung von Arenen mit dem  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment wird durch elektronenschiebende Gruppen am Aromaten begünstigt. Generell gilt, dass elektronenreiche Aromaten sich leicht in ihre  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe überführen lassen, während elektronenarme Aromaten wesentlich langsamer oder überhaupt nicht reagieren. Dabei kommt vor allem die insgesamt elektronenziehende Wirkung des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments zum Tragen.<sup>[177]</sup> Demgemäß sollte auch eine Komplexierung mit Hexaaziridinobenzol **169** zu einer  $\eta^6$ -koordinierten Struktur, wie in Abb. 3.30 dargestellt, begünstigt sein.

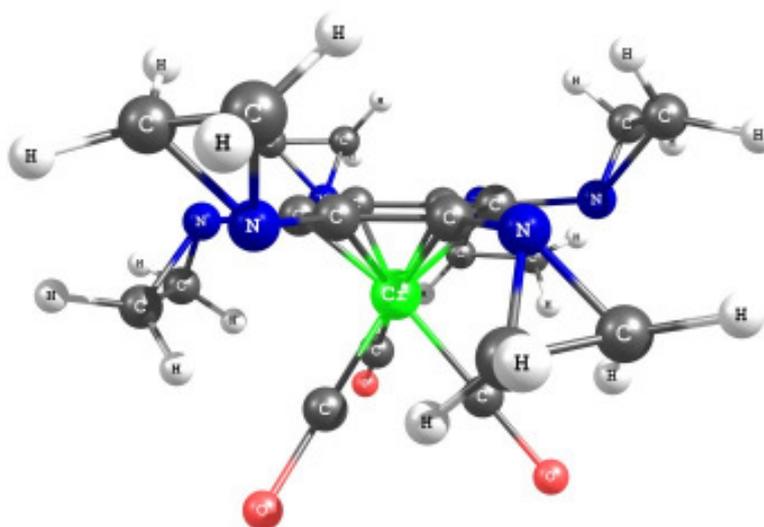
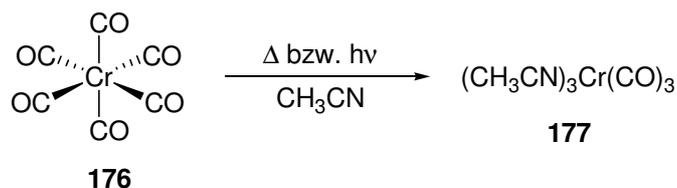


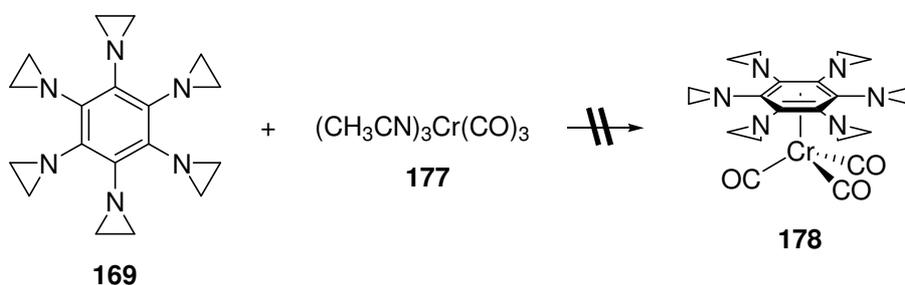
Abb. 3.30: Mögliche Struktur für einen  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex von **169**.

Obwohl sich Hexaaziridinobenzol **169** als thermisch stabil erwiesen hat, wurde für die Darstellung eines derartigen Komplexes nicht die direkte Umsetzung mit Chromhexacarbonyl **176** durch Erhitzen der Reaktionsmischung gewählt,<sup>[178]</sup> sondern die Alternative über die Reaktion mit einem aus **176** generierten Templat. Das eingesetzte Tricarbonylchrom-Templat **177** kann gezielt durch Thermolyse von Chromhexacarbonyl **176** bzw. durch Bestrahlen in Acetonitril synthetisiert werden.<sup>[179]</sup>



**Schema 3.19:** Synthese von Triacetonitril-tricarbonylchrom **177**.

Versuche, das pyrophore Templat **177** mit Hexaaziridinobenzol **169** zur Synthese eines Komplexes **178** zur Reaktion zu bringen, scheiterten jedoch. Nach 48h bei Raumtemperatur konnte lediglich ein Teil des Edukts Hexaaziridinobenzol **169** aus der Reaktionslösung isoliert werden. Längere Reaktionszeiten bei der Umsetzung brachten ebenso keine Veränderung, so dass auch hier von einer zu großen sterischen Hinderung ausgegangen werden muss. Dass dennoch eine Reaktion stattgefunden hat, kann an dem schwarzen, nicht zu charakterisierenden Rückstand im Reaktionsgefäß und aufgrund der Tatsache, dass lediglich ein geringer Teil des Edukts **169** zurück gewonnen werden konnte, festgemacht werden.



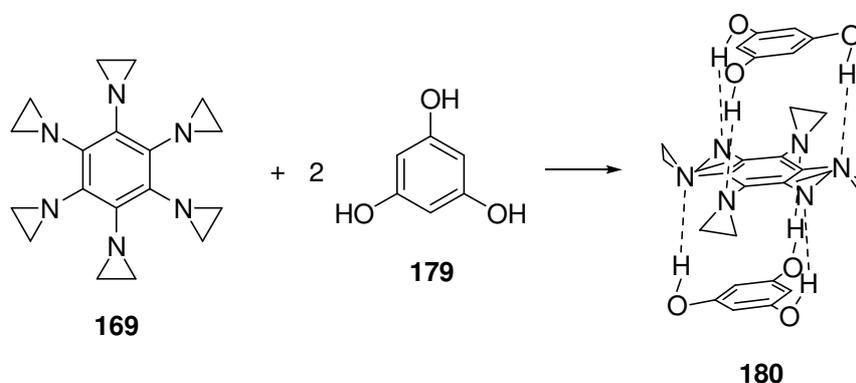
**Schema 3.20:** Umsetzung von Hexaaziridinobenzol **169** mit **177**.

Da bereits die vorherigen Umsetzungsversuche mit Hexaaziridinobenzol **169** gezeigt haben, dass durch Reaktionen am Aromaten offenbar eine zu starke Destabilisierung des Hexaaziridinobenzols **169** resultiert, muss auch hier davon ausgegangen werden, dass bereits durch den Einfluss des Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragments eine Zersetzung des vermutlichen Reaktionsprodukts eintritt. Durch die Komplexbildung mit dem Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragment wird das Reaktionsverhalten des Arenliganden zum Teil drastisch beeinflusst. Dies ist unter anderem ein Grund, weshalb derartige Verbindungen für die organische Synthese sehr interessant sind.<sup>[177]</sup>

### 3.5.6 Untersuchungen zur H-Brückenassoziation von **169** mit geeigneten H-Brückenbindungspartnern

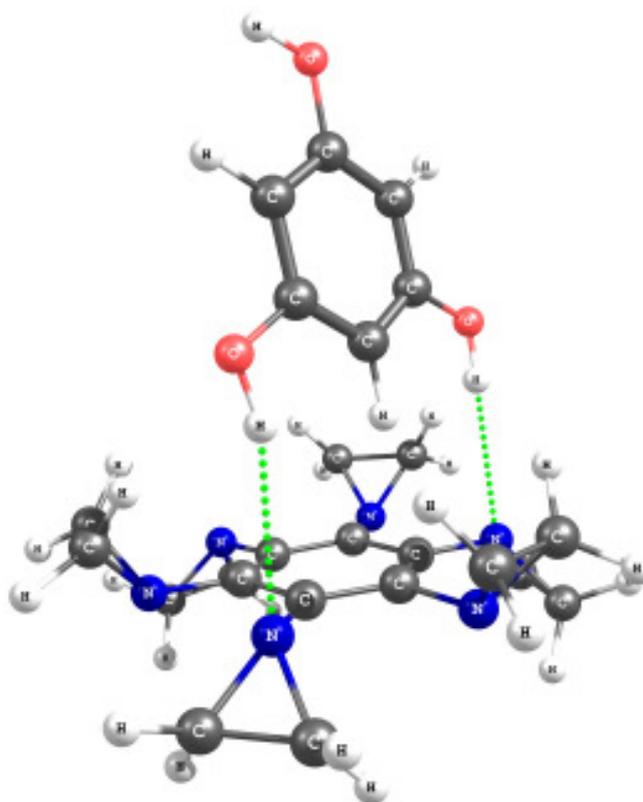
Amine besitzen als basische Verbindungen die Fähigkeit mit geeigneten H-Brückendonor-Verbindungen Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Aziridine sind zwar, wie bereits angesprochen, aufgrund ihrer Struktur verhältnismäßig schlechte H-Brückenakzeptoren, dennoch sind auch hier H-Brückenbindungen beobachtet worden.<sup>[140]</sup> Dass auch **169** hierzu in der Lage ist, ergibt sich bereits aus den Versuchen zur Kristallisation der Verbindung aus verschiedenen Lösungsmitteln zur Strukturbestimmung. Mit Chloroform lassen sich große, symmetrische Kristalle züchten, die sich aber unmittelbar nach Entfernen aus dem Lösungsmittel trüben. Dies lässt sich auf eine zu schwache Wechselwirkung mit dem vermutlich im Kristall eingebauten Chloroform zurückführen, welches bei Entnahme der Kristalle wieder abgegeben wird.

Die Struktur von Hexaaziridinobenzol **169** bietet die Möglichkeit, durch die Verwendung geeigneter Donorverbindungen mit drei, entsprechend der Symmetrie von **169** angeordneten H-Brückendonorgruppen die Bildung interessanter Sandwich-artiger H-Brückenassoziate mit **169** zu untersuchen. Hierbei sollte **169** von oben und unten gleichzeitig durch zwei Donormoleküle, wie in etwa bei einer Komplexierung mit 1,3,5-Trihydroxybenzol (Phloroglucin) **179** zu dem Sandwich-artigen Komplex **180**, komplexiert werden



**Schema 3.21:** Theoretische Koordination von Phloroglucin **179** und Hexaaziridinobenzol **169**.

Allerdings trifft eine derartige Vorstellung für Phloroglucin **179** in keinster Weise zu. Die Hydroxylgruppen liegen bevorzugt in der Benzolebene und sind nicht in der Lage, eine Anordnung wie in Schema 3.21 angedeutet, einzunehmen. Es wird daher für die Komplexierung von Hexaaziridinobenzol **169** mit **179** lediglich eine Koordination, wie sie in Abb. 3.31 wiedergegeben ist, gefunden.

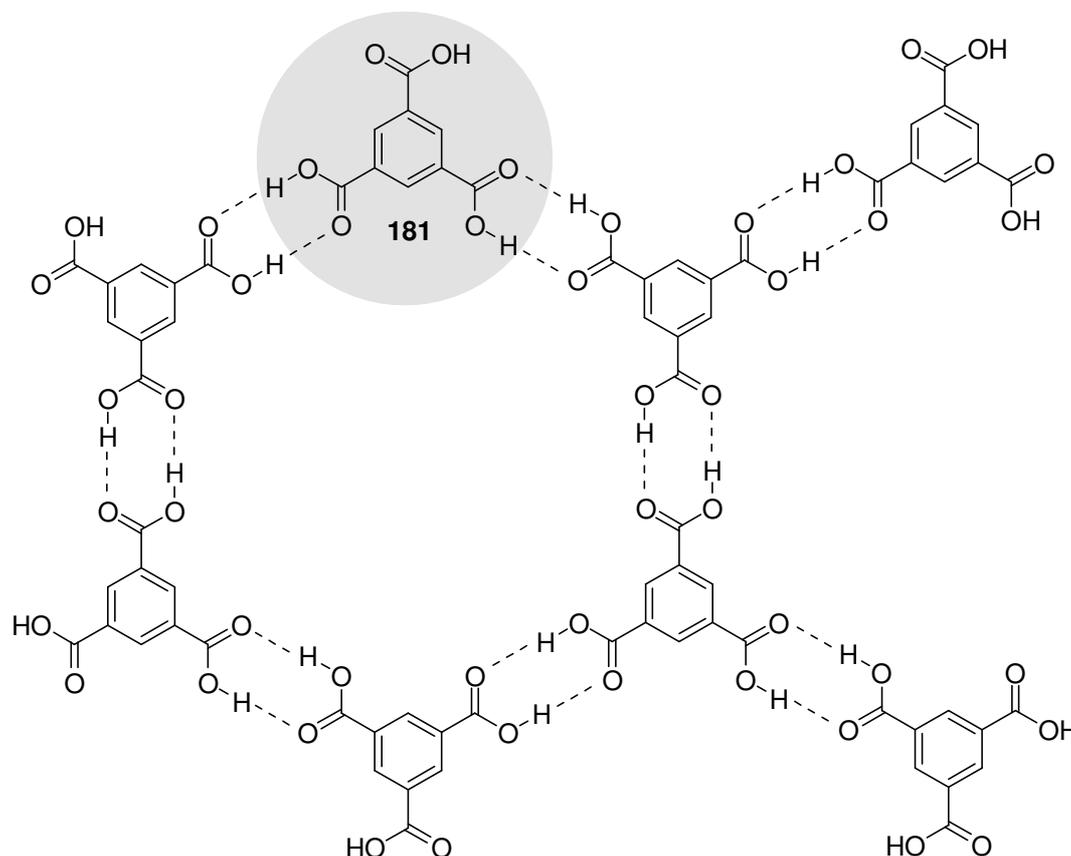


**Abb. 3.31:** Berechnete Geometrie für eine Komplexierung von **169** und **179**.

Da zudem die Löslichkeit des Phloroglucins **179** sich als sehr eingeschränkt erwies und eine Komplexierung in der angedachten Weise ausgeschlossen werden kann, wurden weitere Versuche bezüglich einer Komplexierung mit Phloroglucin **179** und **169** nicht weiter verfolgt.

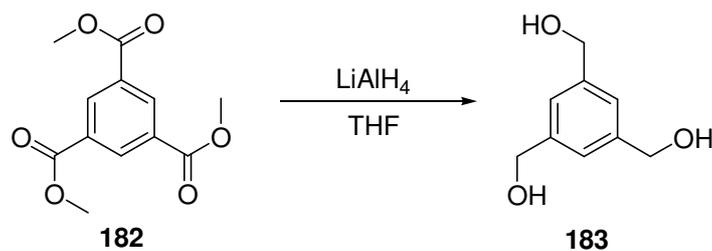
Um die Flexibilität der Hydroxylgruppen für eine intermolekulare Wechselwirkung zu erhöhen, bietet sich die Verwendung eines homologen Alkohols an, bei dem zwischen Aromat und Hydroxylgruppe beispielsweise Methylengruppen sitzen. Ein entsprechender Alkohol ist über Reduktion von Trimesinsäure **181** bzw. dessen Triesters **182** leicht zugänglich. Die Verbindung **181** selbst eignet sich für die Untersuchung zur Komplexierung mit **169** nicht, da zum einen durch die drei

Carboxylgruppen sehr starke Eigenassoziate<sup>[180]</sup>, wie in Abb. 3.32 gezeigt, resultieren und zum anderen durch die Carbonsäure eher eine Protonierung am Stickstoff des Aziridinrings zu erwarten ist.



**Abb. 3.32:** Eigenassoziation der Trimesinsäure **181** durch Wechselwirkung der Carboxylgruppen zu einem Netzwerk.<sup>[180]</sup>

Reduktion des Trimethoxyesters **182** mit Lithiumaluminiumhydrid in THF liefert den Alkohol **183** nach Umkristallisation aus Ethylacetat als farblosen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 93%.<sup>[181]</sup>



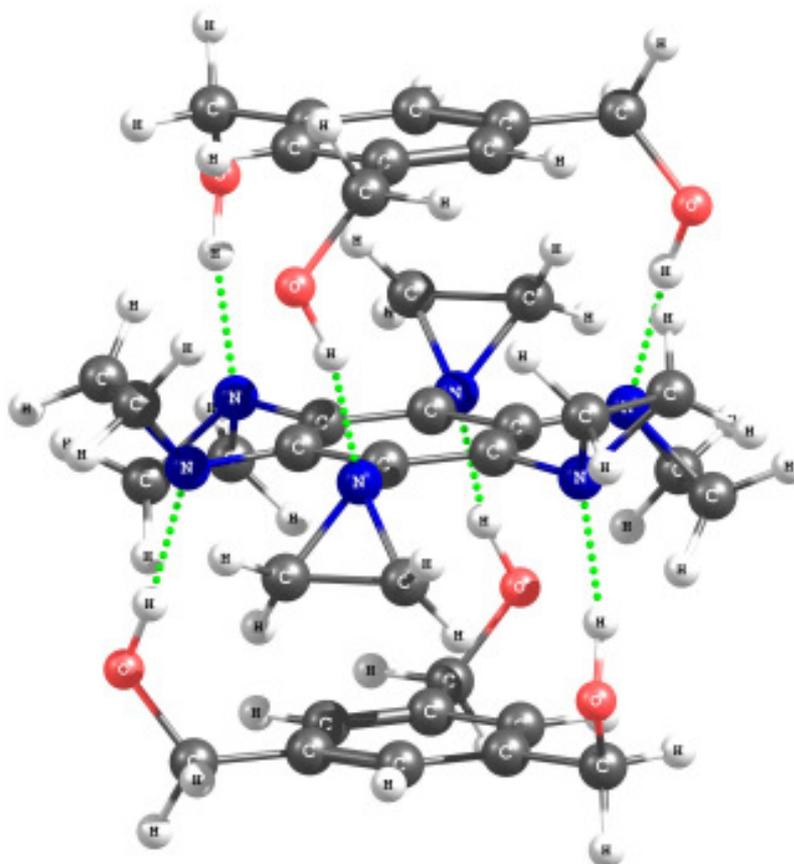
**Schema 3.22:** Reduktion von Trimesinsäuretrimethylester **182**.

Allerdings erweist sich auch die Verbindung **183** als nur sehr eingeschränkt löslich, was eine Untersuchung der Assoziation mittels NMR-Spektroskopie deutlich erschwert. In den gängigen bei der NMR-Spektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmitteln lassen sich beide Verbindungen nur unzureichend lösen. In THF konnte zwar eine eventuell ausreichend gute Löslichkeit beider Substanzen beobachtet werden, da aber deuteriertes THF außerordentlich teuer ist, wurde auf Untersuchungen der Komplexbildung mittels  $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$  verzichtet.

Eine Alternative zur Studie der eventuellen H-Brückenassoziation von **169** und **183** stellt die UV/Vis-Spektroskopie dar. Ein entscheidendes Problem für die Untersuchung von H-Brückenbindungen mit **183** im UV/Vis-Spektrum ist jedoch, dass bei **183** keine geeigneten chromophoren Einheiten existieren und somit keine charakteristische Bande oberhalb von 200 nm für die Verbindung im UV/Vis-Spektrum auftritt. Daher kann lediglich die Bande von **169** zur Auswertung einer Assoziation herangezogen werden. Diese zeigte jedoch keine maßgebliche Veränderung in der Gegenwart von **183**.

Auch die IR-spektroskopische Untersuchung lieferte ebenfalls keine konkreten Anhaltspunkte für eine Komplexbildung der Verbindungen **169** und **183**. Die Bande für die Valenzschwingung der Hydroxylgruppen, die gewöhnlich zur Auswertung der Bindungsenergie der H-Brücke verwendet wird, zeigte mit einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 3282 \text{ cm}^{-1}$  keine Veränderung bei der Untersuchung einer 2:1 Mischung von **183** und **169**. Das resultierende Spektrum gibt lediglich eine Überlagerung der Einzelspektren. Problematisch ist zudem, dass die Absorption für die Valenzbande der Hydroxylgruppen von **183** sehr breit ist und somit auch bei einer Komplexbildung eine gezielte Auswertung erschwert wird. Die Bande der Deformationsschwingung der Hydroxylgruppen von **183** bei  $\tilde{\nu} = 1451 \text{ cm}^{-1}$  zeigte ebenfalls keine Veränderung, so dass eine Komplexbildung der beiden Verbindungen ausgeschlossen werden kann.

Berechnungen bezüglich einer Sandwich-artigen Assoziierung von Hexaaziridinobenzol **169** mit zwei Molekülen des Alkohols **183** liefern bei der Geometrieoptimierung eine stabile Assoziation als globales Minimum (Abb. 3.33).



**Abb. 3.33:** Berechnete Struktur eines Komplexes von **169** mit Alkohol **183**.

Die durchgeführten B3LYP Rechnungen mit einem 3-21G\*\* Basissatz liefern für die Länge der H-Brücken mit 1,80 Å einen sehr kleinen Wert. Die beteiligten Atome der H-Brückenbindung liegen dennoch nicht in einer Linie, was die Energie der Bindung maximieren würde. Der gefundene Winkel zwischen den beteiligten Atomen ist mit 164,3° jedoch nahe dem Optimum, so dass eine ausreichend große Wechselwirkung möglich sein sollte. Die aromatischen Ringe nähern sich in dieser Anordnung auf 3,82 Å an. Die Größe der Komplexierungsenergie  $E_{ASS}$  für den H-Brückenkomplex lässt sich theoretisch anhand der Differenz aus der Energie  $E(AB)$  des Komplexes und den Energien  $E(A)$  und  $E(B)$  für die freien Komponenten berechnen (Gl. 6).

$$E_{ASS} = E(AB) - [E(A) + E(B)] \quad (6)$$

Für die Berechnung der Komplexbildungsenergie ist dieser Ansatz durch die Verwendung von unvollständigen Basissätzen jedoch nicht korrekt. Aufgrund des Basissatzsuperpositionsfehlers (BSSE)<sup>[182]</sup>, der sich aus dem Mischen der Basissätze der einzelnen Fragmente ergibt, sind die nach Gl. 6 berechneten Energien für die Wechselwirkung durch die flexiblere Basis in der Regel viel zu groß.<sup>[183]</sup>

Ein Ansatz den BSSE in die Rechnung der Komplexbildungsenergie einzubeziehen, liefert die Counterpoise-Methode (CP)<sup>[184]</sup>. Hierbei werden zur Ermittlung des BSSE die Energien für die Fragmente des Komplexes in ihrer eigenen Basis bestimmt und zusätzlich in der gesamten Basis des Komplexes berechnet. Die nach der Counterpoise-Methode korrigierte Komplexbildungsenergie  $E_{CP}$  ergibt sich dann aus der Differenz der Komplexbildungsenergie  $E_{ASS}$  aus Gl. 6 und der Energie  $\delta_{BSSE}$  für den Basissatzsuperpositionsfehler (Gl. 7).

$$E_{CP} = E_{ASS} - \delta_{BSSE} \quad (7)$$

Bei der Berechnung von  $E_{ASS}$  für die Komplexbildung von **169** und **183** zeigt sich wie wichtig die Einbeziehung des BSSE ist, da ungefähr 84% der nach Gl. 6 berechneten Energie auf den BSSE zurückzuführen ist. Für die attraktive Wechselwirkung bleibt lediglich ein korrigierter Wert von 51,3 kJ/mol übrig.

**Tab. 3.25:** Energie für das 1:2 Assoziat von **169** und **183**.

Energie	[kJ/mol]
$E_{ASS}$	-327,3
$\delta_{BSSE}$	-277,0
$E_{CP}$	-51,3

Führt man den Wert von  $E_{CP}$  allein auf die beteiligten H-Brücken zurück, so lässt sich pro H-Brückenbindung lediglich ein Wert von 8,6 kJ/mol ermitteln. Vergleicht man dies mit den Werten von 12-42 kJ/mol die normalerweise für H-Brückenbindungen gefunden werden,<sup>[185]</sup> so sind die Wechselwirkungen bei einem Sandwich-artigen Komplex von **169** und **183** als sehr schwach einzustufen. Durch die unerwartet schwache Wechselwirkung für die Komplexbildung lässt sich erklären, weshalb im Experiment keine Assoziation von **169** und **183** gefunden wurde.

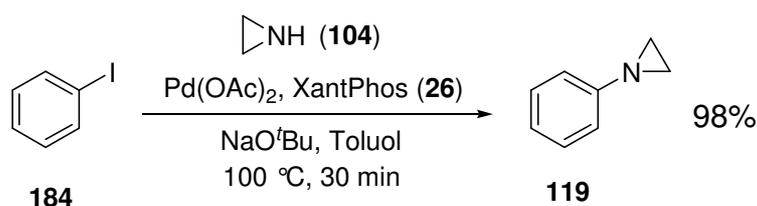
### 3.6 Arylaminierungen von Iodarylen mit Aziridin **104**

Obwohl die Palladium-katalysierte Arylaminierung von Iodarylen nur eine untergeordnete Rolle spielt, sollte auch der Einfluss dieser Substrate für die Kupplung mit Aziridin **104** untersucht werden. Es finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele für den Einsatz von Iodverbindungen in der Palladium-katalysierten Arylaminierung, da die Umsetzungen gegenüber den Bromarylen in der Regel erheblich schlechtere Ausbeuten liefern. Obwohl die oxidative Addition des Arylhalogenids an den Palladiumkomplex im Katalysezyklus in den Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Iodiden eigentlich glatter verläuft, liefert die Umsetzung von Arylbromiden, wie bereits bei den ersten Arylaminierungen von *Buchwald* ermittelt wurde,<sup>[8]</sup> in der Regel deutlich bessere Resultate.

Für die Untersuchungen zur Arylaminierung mit Aziridin **104** sollte daher geklärt werden, ob unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie für die Arylbromide, dennoch eine Kupplung mit Aryliodiden und Aziridin **104** möglich ist.

#### 3.6.1 Umsetzung von Iodbenzol **184**

Kupplungsversuche von Iodbenzol **184** und Aziridin **104** unter den Reaktionsbedingungen, die für die Arylaminierung der Bromarene verwendet wurden, zeigten, dass die Aminierung von **184** nicht nur möglich, sondern sogar erheblich effektiver als die entsprechende Umsetzung von Brombenzol **118** war. Bereits nach kürzester Zeit konnte eine vollständige Umsetzung des Iodbenzols **184** zum 1-Phenylaziridin **119** beobachtet werden.



Schema 3.23: Arylaminierung von Iodbenzol **184** mit Aziridin **104**.

Eine Reduktion der Katalysatormenge auf 1 mol% Palladiumacetat und 1,3 mol% XantPhos **26** lieferte in punkto Umsatzgeschwindigkeit kaum Unterschiede. Auch hier war bereits nach sehr kurzer Zeit ein kompletter Umsatz des eingesetzten Iodbenzols **184** zu beobachten.

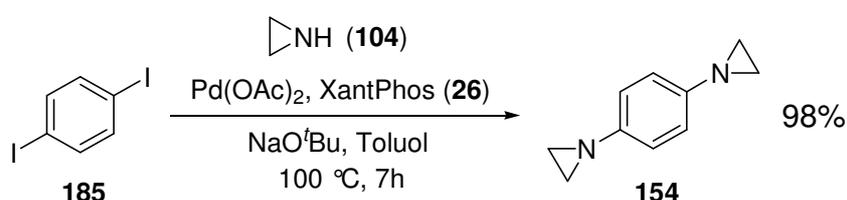
**Tab. 3.26:** Umsetzungen von Iodbenzol **184** mit Aziridin **104**.

Nr.	Katalysatormenge	Temp.	Zeit	Ausbeute
1	3 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub> 4 mol% XantPhos <b>26</b>	100 °C	30 min	98%
2	1 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub> 1,3 mol% XantPhos <b>26</b>	100 °C	1 h	97%
3	0,3 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub> 0,4 mol% XantPhos <b>26</b>	100 °C	10 h	98%
4	0,3 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub> 0,4 mol% BINAP <b>16</b>	100 °C	2 d	83%
5	ohne Katalysator	100 °C	2 d	-

Durch die hohe Reaktivität des Aryliodids **184** in der Arylaminierung mit **104** ließ sich die Katalysatormenge weiter reduzieren ohne dabei die Umsetzung zu sehr zu verlangsamen. Im Falle des Iodbenzols **184** ließ sich Aziridin **104** auch in 10 h mit einer um den Faktor 10 reduzierten Katalysatormenge von 0,3 mol% Palladiumacetat und 0,4 mol% XantPhos **26** effizient und vollständig umsetzen. Das entstandene 1-Phenylaziridin **119** konnte in diesem Fall mit einer Ausbeute von 98% isoliert werden. Eine ähnliche gesteigerte Reaktivität konnte für den Liganden **16** nicht festgestellt werden. Zwar gelingt auch mit BINAP **16** eine Kupplung mit reduzierter Katalysatormenge, allerdings bei einer deutlich höheren Reaktionszeit von 2 d und schlechterer Ausbeute.

### 3.6.2 Umsetzung von 1,4-Diiodbenzol **185**

Auch bei der zweifachen Arylaminierung von 1,4-Diiodbenzol **185** ergab sich ein vergleichbares Bild. Ebenfalls mit einer reduzierten Katalysatormenge von 1 mol% Katalysator pro Iodatome, ergab sich gegenüber der Umsetzung des Dibromaryls **153** eine deutlich gesteigerte Reaktivität bei der Kupplung mit Aziridin **104** zur Synthese der Diaziridinoverbindung **154**.

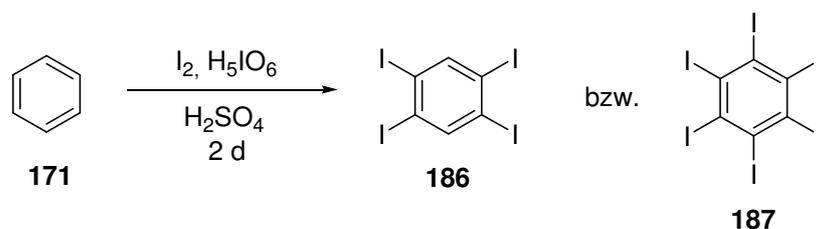


**Schema 3.24:** Umsetzung von 1,4-Diiodbenzol **185** mit Aziridin **104**.

Mit einer Reaktionsdauer von lediglich 7 h ließ sich 1,4-Diaziridinobenzol **154** ausgehend von **185** nicht nur in einer deutlich kürzeren Zeit synthetisieren, sondern auch mit einer gesteigerten Ausbeute isolieren. Die gleiche Umsetzung ergab im Falle des 1,4-Dibrombenzol **153** nach einer Reaktionszeit von 18 h und einer größeren Katalysatormenge eine isolierte Ausbeute von 93%.

### 3.6.3 Umsetzung von Polyiodarylen

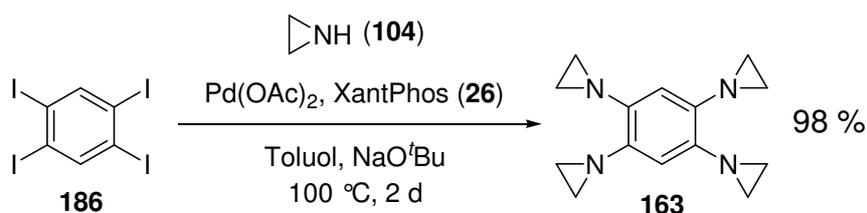
Für die Umsetzung von weiteren, höher substituierten Iodarylverbindungen wurde nach *Mattern*, durch Mehrfachiodierung von Benzol **171**, die Polyiodbenzole 1,2,4,5-Tetraiodbenzol **186** und Hexaiodbenzol **187** dargestellt.<sup>[186]</sup> Die beiden Verbindungen sind über die gleiche Umsetzung mit Iod und Periodsäure in konzentrierter Schwefelsäure durch Variation der Reaktionstemperatur sowie Anpassung der Menge des Iodierungsreagenzes zugänglich.



**Schema 3.25:** Iodierung von Benzol **171** zu 1,2,4,5-Tetra- **186** und Hexaiodobenzol **187**.

Die so erhaltenen Verbindungen erwiesen sich bereits bei ihrer Isolierung und Aufreinigung als äußerst schwer löslich. Hexaiodobenzol **187** ist in vielen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. In dem für die Arylaminierung verwendeten Toluol konnte für die Verbindung **187** keine Löslichkeit festgestellt werden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass bei der Arylaminierung in der Reaktionslösung wenn überhaupt nur kleinste Mengen gelöst vorliegen können.

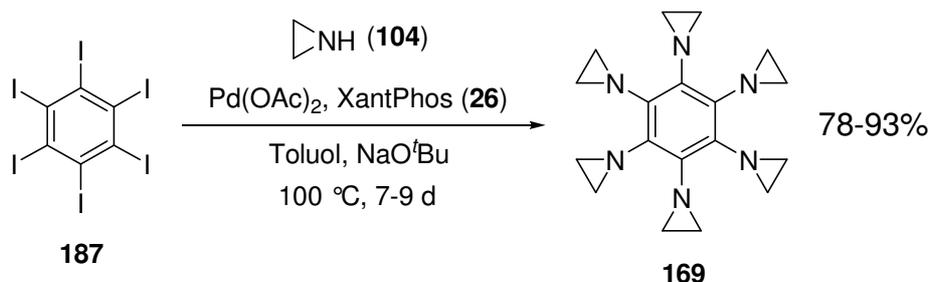
Dennoch lässt sich das ebenfalls sehr schlecht lösliche Tetraiodbenzol **186** überaus effizient zur vierfachen Arylaminierung mit Aziridin **104** bei einer Gesamtkatalysatormenge von 4 mol% unter den Standardbedingungen nutzen. Die Umsetzung mit Aziridin **104** liefert das bereits zuvor synthetisierte Tetraaziridinobenzol **163** in einer exzellenten Ausbeute von 98% nach einer Reaktionszeit von lediglich 2 d.



**Schema 3.26:** Reaktion von 1,2,4,5-Tetraiodbenzol **186** mit Aziridin **104**.

Die eingeschränkte Löslichkeit von **186** erweist sich somit offenbar als unproblematisch für die Synthese von **163**. Trotz der geringen Löslichkeit lässt sich eine vierfache Kupplung mit Aziridin **104** in verhältnismäßig kurzer Zeit sehr effektiv bewerkstelligen. Ein negativer Einfluss durch die schlechten Lösungseigenschaften von Hexaiodobenzol **187** ist anhand der Resultate bei der Umsetzung mit **186** daher nicht unbedingt zu erwarten

Dennoch ist die ebenfalls sehr effiziente Umsetzung von Hexaiodbenzol **187** mit Aziridin **104** zum Hexaaziridinobenzol **169** beachtlich. Nach der Aufarbeitung des Rohprodukts durch Sublimation und nachfolgender Umkristallisation aus Dichlormethan, lässt sich Hexaaziridinobenzol **169** in einer Ausbeute von bis zu 93% isolieren. Hierbei erwies sich vor allem die Qualität des synthetisierten Hexaiodbenzols **187** als bedeutsam für eine effektive Umsetzung zu **169**, da je nach Beschaffenheit des umkristallisierten Materials sehr unterschiedliche Ergebnisse erzielt wurden. Die besten Resultate wurden durch einmalige Kristallisation von **169** aus NMP entgegen der Literaturvorschrift<sup>[186]</sup> ohne Zusatz von Wasser erhalten. Hexaiodbenzol **187** welches durch Einengen der Mutterlauge erhalten wurde, war weniger geeignet für die Umsetzung zu **169**.



**Schema 3.27:** Umsetzung von Hexaiodbenzol **187** mit Aziridin **104**.

Bei der erfolgreichen Umsetzung von Hexabrombenzol **94** mit Aziridin **104**, wurde die schlechte Ausbeute über den sterischen Einfluss des Systems diskutiert. Durch die steigende Anzahl der Aziridinringe im Substrat könnte ein Angriff der deprotonierenden Base zu stark gehindert sein, so dass gerade der letzte Kupplungsschritt schwierig ist. Die hohen Ausbeuten der Umsetzung von Hexaiodbenzol **187** mit **104** widerlegen diese Annahme. Obwohl sich der in der Katalyse gebildete Komplex bei Umsetzung von **187** gegenüber dem aus der Umsetzung von **94** kaum unterscheiden dürfte, ist die Deprotonierung des koordinierendenamins hier offensichtlich kein Problem.

Trotz der hohen Reaktivität von **187** in der Arylaminierung mit Aziridin **104** wird auch hier in veränderlichen Anteilen Pentaaziridinobenzol **168** als Reaktionsprodukt eines einmaligen Halogen-Wasserstoff-Austauschs gefunden. Je nach Umsetzung lässt sich der Anteil des gebildeten **168** auf etwa 5-15% bestimmen.

### 3.7 Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Azetidin 105

Offenbar gelang durch Reduzierung des sterischen Anspruchs auf Seiten des Amins die Synthese von 1,2,3-Triaziridinobenzol **164** und Hexaaziridinobenzol **169** über eine Palladium-katalysierte Arylaminierung, während die analoge Synthese der Derivate mit Morpholin **99** nicht möglich war. Es ist daher interessant inwieweit sich durch die Einführung eines um eine Methyleneinheit größeren Rings, dem homologen Vierring Azetidin **105**, die Reaktivität in der Arylaminierung ändert. Um einen Vergleich zum bisher eingesetzten Aziridin **104** zu erhalten sind in Tab 3.27 die experimentell gefundenen und die berechneten Bindungsparameter von Azetidin **105** wiedergegeben.

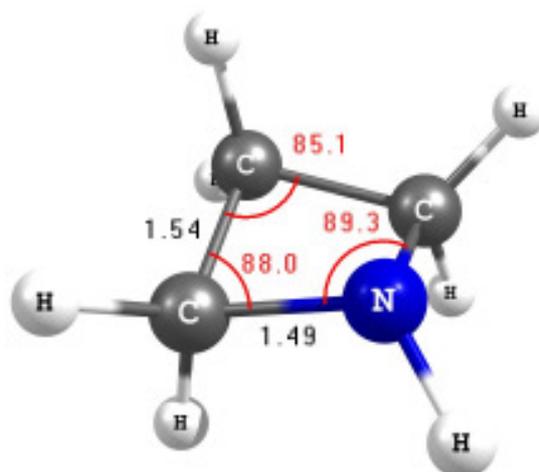


Abb. 3.34: Geometrieoptimierte Struktur von Azetidin **105** nach MP2.

Tab 3.27: Bindungsparameter von Azetidin **105** in [Å] bzw. [°].

Bindung	Elektronen-Diffraktion <sup>[187]</sup>	B3LYP 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)
N-C	1,482(6)	1,486	1,486
C-C	1,553(9)	1,549	1,544
C-N-C	92,4(4)	90,7	89,3
N-C-C	85,8(4)	88,7	88,0
C-C-C	86,9(4)	86,0	85,1
C-N-C-C	33,1	18,6	23,4

Im Gegensatz zum Aziridin **104** ist der entsprechende Vierring **105** deutlich weniger gespannt, was sich auch in den C–C Bindungslängen widerspiegelt. Mit 1,55 Å liegen sie im Bereich normaler C–C Einfachbindungen. Da im Azetidin **105** eine wesentlich geringere Ringspannung beobachtet werden kann, ist ersichtlich dass sich **104** und **105** deutlich in ihrer Reaktivität unterscheiden.<sup>[188]</sup> Azetidin **105** verhält sich in seiner Reaktivität nahezu wie ein typisches sekundäres Amin.<sup>[189]</sup> Probleme aufgrund einer mangelnden Nukleophilie von Azetidin **105** sind daher nicht zu erwarten. Der pK<sub>S</sub>-Wert des Azetidins **105** ist um etwa drei Größenordnungen höher als beim Aziridin **104** und liegt mit 11,29 im Bereich dessen, was normalerweise für sekundäre Alkylamine gefunden wird.<sup>[149]</sup> Ebenso unterliegt Azetidin **105**, durch die deutlich geringere Ringspannung, kaum der Tendenz zu Ringöffnungsreaktionen oder Polymerisationsreaktionen, so dass Azetidin **105** in Bezug auf die Palladium-katalysierte Arylaminierung kein außergewöhnlich schwieriges Substrat darstellt, sondern eher im Gegenteil durch die Kombination von geringen sterischen Anspruch und hoher Nukleophilie sogar fast schon ein ideales Edukt darstellt.

Dennoch finden sich trotz dieser viel versprechenden Aspekte für eine potentielle Umsetzung nahezu keine Beispiele in denen Azetidin **105** als Kupplungspartner in einer Palladium-katalysierten Arylaminierung fungiert.<sup>[190]</sup> Ein wesentlicher Grund hierfür dürfte unter anderem die schlechte Zugänglichkeit des Azetidins **105** sein. Mit verantwortlich für die eingeschränkte Synthesemöglichkeit des Vierrings **105** ist die sehr geringe Cyclisierungstendenz entsprechender Ausgangsverbindungen zur Ausbildung des Vierrings in **105**. In der Reihe der Alkylamine findet man für die Cyclisierungstendenz der Amine entsprechend der resultierenden Ringgröße die in Abb. 3.35 wiedergegebene Reaktivität.<sup>[189]</sup> Der Vierring lässt sich in etwa ähnlich schlecht wie Azepan **188** durch eine gezielte Cyclisierung darstellen.

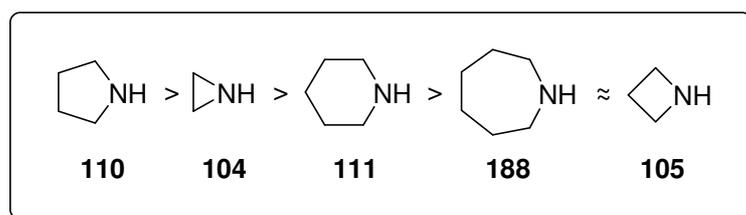
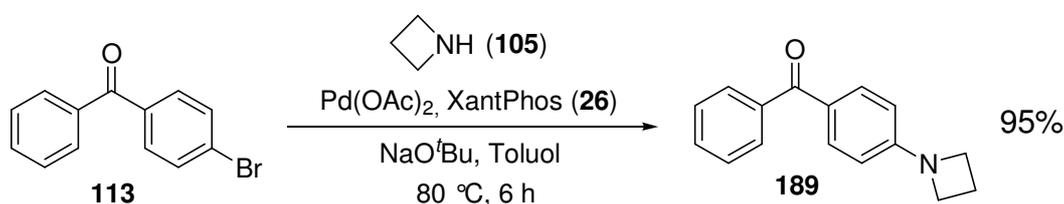


Abb. 3.35: Cyclisierungstendenz in Abhängigkeit von der Ringgröße.<sup>[189]</sup>

### 3.7.1 Umsetzung von 4-Brombenzophenon **113**

Unter denselben Reaktionsbedingungen wie für die Arylaminierungen mit Aziridin **104** lässt sich 4-Brombenzophenon **113** mit dem Vierring **105** kuppeln. Da es sich bei **105** um ein stärkeres Nukleophil handelt wurde die Reaktionstemperatur allerdings von vorne herein auf 80 °C gesenkt. Unter der Verwendung von NaO<sup>t</sup>Bu als Base ließ sich so eine Ausbeute von 95% für 4-Azetidinobenzophenon **189** nach Säulenchromatographie erzielen.



**Schema 3.28:** Umsetzung von 4-Brombenzophenon **113** mit Azetidin **105**.

Die Arylaminierung von **113** mit Azetidin **105** verläuft trotz der reduzierten Reaktionstemperatur immer noch deutlich schneller als bei den Umsetzungen mit Aziridin **104** ab. Dennoch macht sich die gegenüber Aziridin **104** erhöhte Basizität von **105** bei der Deprotonierung auch negativ bemerkbar. Bereits bei dem elektronenarmen 4-Brombenzophenon **113** lässt sich die Kupplung mit Azetidin **105** unter der Verwendung von Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nur mit einer schlechteren Ausbeute bewerkstelligen. Hierbei ist das Kupplungsprodukt **189** nur in einer Ausbeute von 70% zugänglich.

**Tab 3.28:** Umsetzungen von 4-Brombenzophenon **113** mit Azetidin **105**.

Nr.	Ligand	Base	Zeit	Ausbeute
1	<b>16</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 d	62%
2	<b>16</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	12 h	89%
3	<b>26</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 d	70%
4	<b>26</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	6 h	95%

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 4-Azetidinobenzophenons **189** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  treten die Protonen des eingeführten Azetidinrings als Triplet  $\textcircled{6}$  bei  $\delta = 4,03$  ppm bzw. als Quintett  $\textcircled{7}$  bei  $\delta = 2,46$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von jeweils 7,4 Hz in Resonanz. Die Signale  $\textcircled{1}$  bis  $\textcircled{5}$  geben die Aufspaltung für die aromatischen H-Atome des 4-Benzophenon-Rests wieder. Im entsprechenden  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **189** findet man für die Kohlenstoffe des Azetidinrings die chemischen Verschiebungen  $\delta = 51,6$  ppm und  $\delta = 16,6$  ppm.

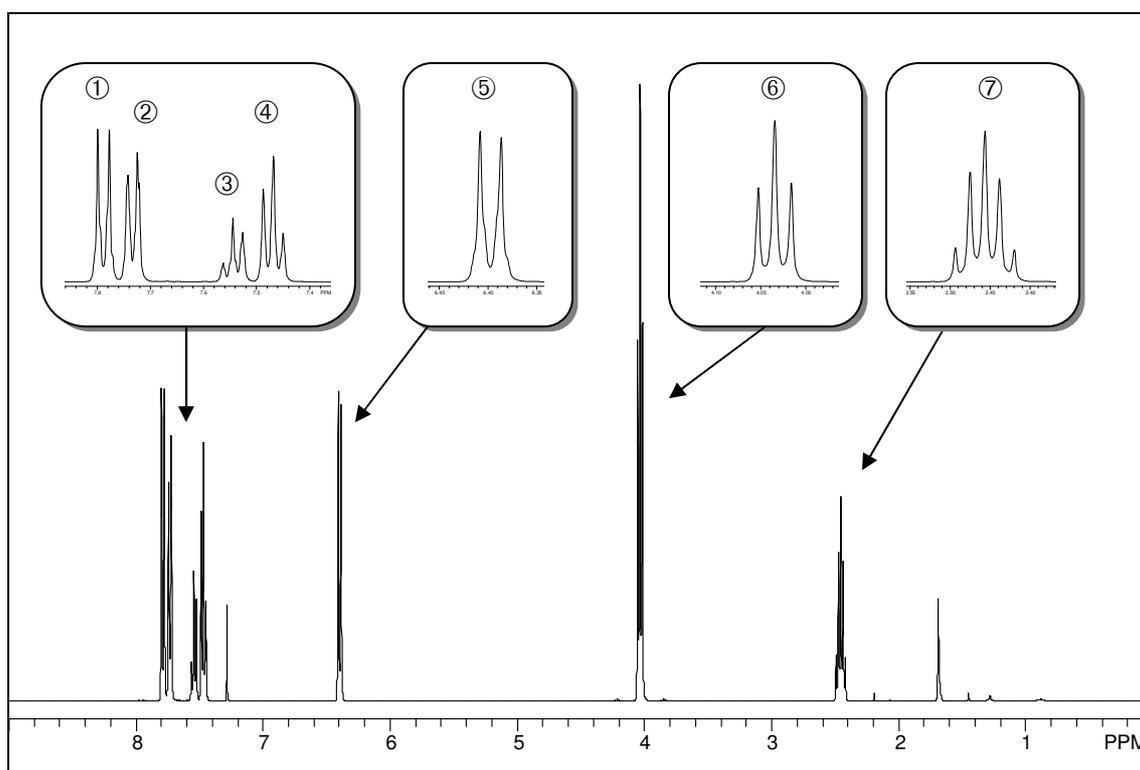
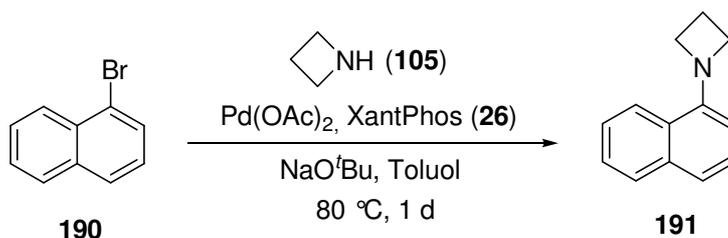


Abb. 3.36:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Azetidinobenzophenon **189** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.7.2 Umsetzung von 1-Bromnaphthalin **190**

Ein ähnliches Bild für die Reaktivität der Base bei der Arylaminierung mit Azetidin **105** liefern auch die Umsetzungen von **190**. Während bei der Verwendung von  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  in der Gegenwart von **26** sehr gute Ergebnisse erzielt werden können, wird mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , unter ansonsten gleichen Bedingungen, das Kupplungsprodukt 1-Azetidinonaphthalin **191** in einer Ausbeute von nur 77% erhalten.



**Schema 3.29:** Umsetzung von 1-Bromnaphthalin **190** mit Azetidin **105**.

Darüber hinaus zeigten die Umsetzungen von **190** unter Verwendung verschiedener Liganden im Wesentlichen die gleiche Reaktivität wie bei den Arylaminierungen mit Aziridin **104**. Auch bei der Kupplung mit Azetidin **105** finden sich für die beiden Liganden BINAP **16** und XantPhos **26** die besten Resultate, so dass keine weiteren Untersuchungen bezüglich der Eignung der verschiedenen Liganden für die Arylaminierung mit Azetidin **105** durchgeführt wurden.

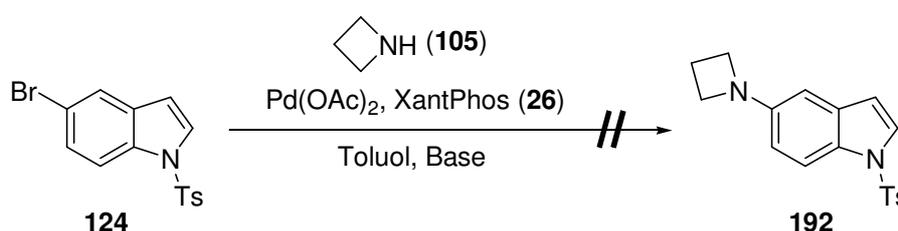
**Tab. 3.29:** Einfluss verschiedener Liganden auf die Arylaminierung von **190**.

Nr.	Ligand	Base	Ausbeute
1	<b>14</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	86%
2	<b>15</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	73%
3	<b>16</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	96%
4	<b>18a</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	91%
5	<b>26</b>	NaO <sup>t</sup> Bu	96%
6	<b>26</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	77%

Dennoch bleibt festzuhalten, dass bei der Umsetzung von **190** das Kupplungsprodukt 1-Azetidinonaphthalin **191** auch mit den für die Arylaminierung mit Aziridin **104** ungeeigneten Liganden **14** und **15** bei Verwendung von NaO<sup>t</sup>Bu als Base in guten Ausbeuten zugänglich ist. Inwieweit dieses Ergebnis auf die verwendete Base zurückzuführen ist, wurde für **104** jedoch nicht erneut untersucht.

### 3.7.3 Umsetzung von Bromindol **124** und Bromparacyclophan **138**

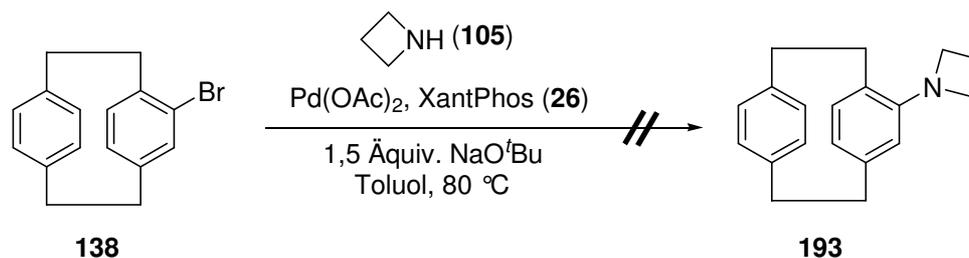
Auch wenn Azetidin **105** in der Arylaminierung offensichtlich reaktiver als Aziridin **104** ist, lassen sich bei den durchgeführten Reaktionen zwei Substrate finden, die im Gegensatz zur Kupplung mit Aziridin **104**, bei der Verwendung von **105** kein Produkt liefern. Einer dieser Umsetzungen ist die misslungene Kupplung von Bromindol **124** mit Azetidin **105**.



**Schema 3.30:** Gescheiterte Arylaminierung von Bromindol **124** mit Azetidin **105**.

Die Gründe für das Scheitern der Kupplung von **124** mit **105** lassen sich maßgeblich auf die in der Reaktion verwendete Base zurückführen. Da Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base nicht stark genug ist, um das gegenüber **104** basischere Azetidin **105** im Katalysezyklus bei der Umsetzung von Bromindol **124** in effektiver Weise zu deprotonieren ist eine Kupplung nicht möglich. Wohingegen die Verwendung der stärkeren Base NaO<sup>t</sup>Bu, wie bereits zuvor in der Arylaminierung mit **104**, unter den basischeren Reaktionsbedingungen nur eine Entschützung des Indols **124** durch Abspaltung der Tosyl-Gruppe liefert. Das Kupplungsprodukt **192** lässt sich hierbei nur in Spuren ermitteln.

Bereits bei der Synthese von Aziridinoparacyclophan **139** viel die geringe Ausbeute der Reaktion von nur 17% auf. Durch die möglicherweise zu starke Abschirmung des Reaktionszentrums seitens des Paracyclophans, ist es dem Azetidin **105** entweder nicht mehr möglich in geeigneter Weise an das Metallzentrum zu koordinieren oder aber es ist der Base, durch den gegenüber Aziridin **104** erhöhten Platzbedarf des Azetidins **105**, nicht mehr möglich sich geeignet dem Reaktionszentrum zur Deprotonierung des Amins zu nähern.



**Schema 3.31:** Umsetzung von Bromparacyclophan **138** mit Azetidin **105**.

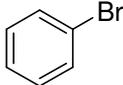
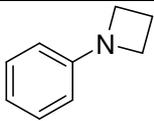
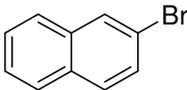
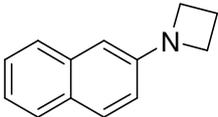
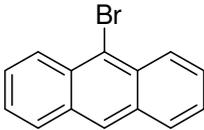
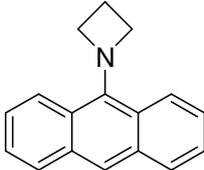
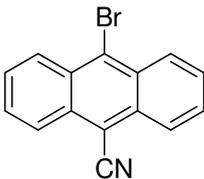
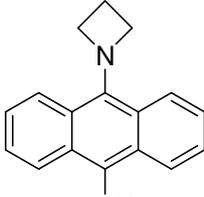
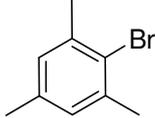
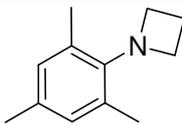
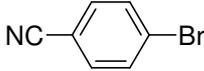
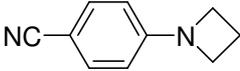
Die Verwendung der sterisch weniger anspruchsvollen und somit dem Reaktionszentrum potentiell besser zugänglicheren Basen NaOMe brachte keine Veränderung in der Reaktivität. Daher muss davon ausgegangen werden, dass bereits die Koordination des Aziridins **105** an den Palladiumkomplex aus der oxidativen Addition von **138** problematisch ist und aus diesem Grund die Synthese von **193** versagt.

### 3.7.4 Umsetzung weiterer Monobromaryle

Erwartungsgemäß lässt sich, wenn man von beiden oben genannten Beispielen absieht, **105** ohne Probleme mit verschiedenen Monobromarylen umsetzen. In der nachfolgenden Tab. 3.30 sind hierzu die Ergebnisse aus den Umsetzungen weiterer Substrate mit Azetidin **105** festgehalten. Bei allen Kupplungen wurde hauptsächlich XantPhos **26** als Ligand verwendet, während ausschließlich NaO<sup>t</sup>Bu als Base eingesetzt wurde.

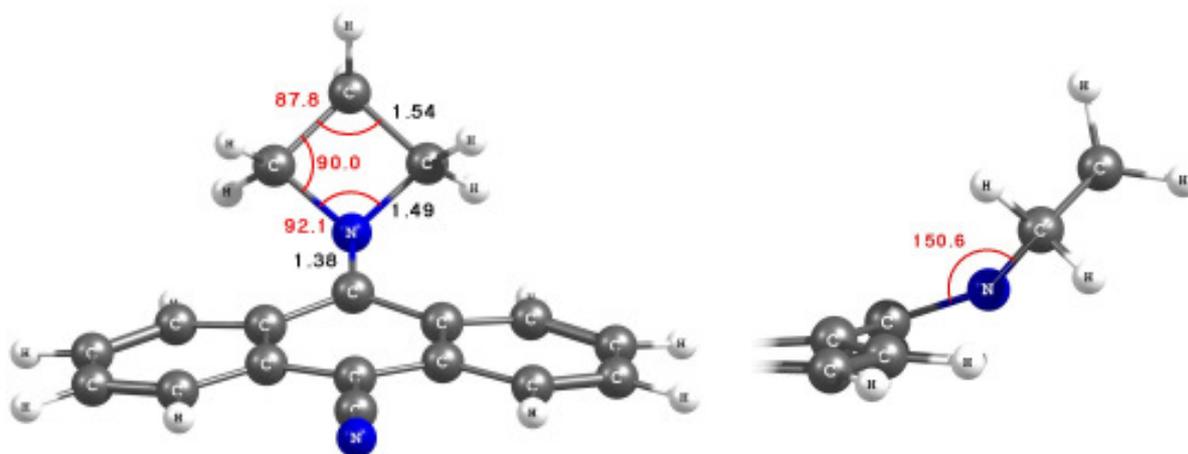
Ebenso wie 9-Aziridino-10-cyanoanthracen **133** und andere Vertreter dieser Substanzklasse ist auch die Azetidino-Verbindung **197** aufgrund ihrer photo-physikalischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Während alle anderen Verbindungen der 9-Amino-10-cyanoanthracene gelbe bis orange Verbindungen sind und Absorptionsmaxima im Bereich von 390 nm bis 423 nm besitzen, ist das Derivat **197** rot und besitzt ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 473 nm mit einem molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 1044 \text{ m}^2/\text{mol}$ .

Tab 3.30: Übersicht zu weiteren Umsetzungen vom Bromarylen mit Azetidin **105**.

Nr.	Edukt	Ligand	Produkt	Ausbeute
1		<b>16</b>		98%
2	<b>118</b>	<b>26</b>	<b>194</b>	98%
3		<b>26</b>		82%
	<b>126</b>		<b>195</b>	
4		<b>26</b>		89%
	<b>130</b>		<b>196</b>	
5		<b>16</b>		92%
6		<b>26</b>		96%
	<b>132</b>		<b>197</b>	
7		<b>26</b>		90%
	<b>134</b>		<b>198</b>	
8		<b>26</b>		95%
	<b>136</b>		<b>199</b>	

Der Unterschied im Absorptionsverhalten von **197** lässt sich vor allem an der Struktur der Verbindung erkennen. Die Verbindung **133** ausgenommen, ist bei allen anderen Vertretern der 9-Amino-10-cyanoanthracene das freie Elektronenpaar aufgrund der sterischen Wechselwirkungen aus der Ebene des Anthracengerüsts herausgedreht, so dass die Aminogruppen in ihrer Donorwirkung gestört werden. Beim 9-Aziridino-10-cyanoanthracen **133** findet man hingegen lediglich ein Abklappen des Aziridinrings gegenüber dem Anthracengerüst, wodurch eine Interaktion mit dem  $\pi$ -

System des Anthracens weniger gestört ist. Allerdings ist Aziridin **104** ein deutlich schlechterer Donor als andere Amine, so dass ein größerer push-pull Effekt bei **133** ausbleibt. Wie die berechnete Struktur von **197** zeigt, ist es dem Azetidin **105** trotz des größeren sterischen Anspruchs immer noch möglich, sich mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs zum Anthracengerüst hin zu orientieren und somit eine stärkere Wechselwirkung mit der Cyanogruppe aufzubauen.



**Abb. 3.37:** Struktur von 9-Azetidino-10-cyanoanthracen **197** nach B3LYP/6-31++G(d,p).

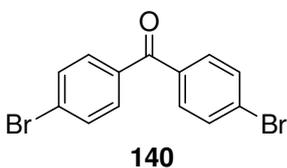
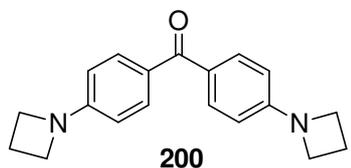
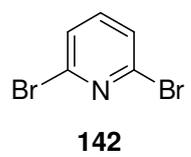
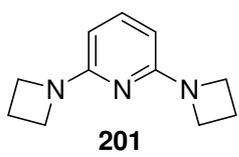
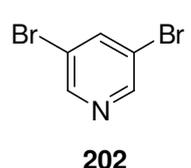
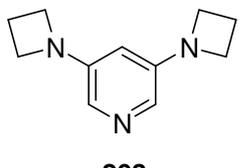
Dies wird auch durch die starke bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber den anderen 9-Amino-10-cyanoanthracenen bestätigt. Aufgrund der Konjugation mit der Cyanogruppe verkürzt sich C–N Bindung vom Anthracengerüst zum Azetidinring auf 1,377 Å, wodurch der Azetidinring in **197** nicht mehr gewinkelt, sondern planar vorliegt. Durch den Einfluss des Azetidinrings wird zudem das Kohlenstoffatom an dem der Vierring gebunden ist aus der Ebene des Anthracengerüsts gezwungen, wodurch insgesamt eine verzerrte Struktur des Anthracengerüsts bei **197** resultiert.

Obwohl die Verbindung **197** sehr gut aus verschiedenen Lösungsmitteln in Form von roten Nadeln kristallisierte, konnten keine geeigneten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse zur Belegung der berechneten Struktur von **197** erhalten werden. In den meisten Fällen bestanden die erhaltenen Kristalle lediglich aus einem Zusammenschluss mehrerer dünner Nadeln. Bei der Entnahme des vermeintlichen Einkristalls zerfielen diese Bündel jedoch in feine, dünne Nadeln, die für eine Strukturanalyse leider ungeeignet waren.

### 3.7.5 Zweifache Arylaminierung von Dibromarylen

Erwartungsgemäß gelangen auch mit Azetidin **105** zweifache Arylaminierungen von elektronenarmen Dibromarylverbindungen mit guten Ausbeuten. Für diese Umsetzungen wurde in Anbetracht der Resultate zur Umsetzung der Monobromaryle mit Azetidin **105** ausschließlich **26** als Ligand verwendet.

**Tab. 3.31:** Zweifache Arylaminierung von elektronenarmen Dibromarylverbindungen mit **105**.

Nr.	Edukt	Produkt	Dauer	Ausbeute
1	 <b>140</b>	 <b>200</b>	11 h	91%
2	 <b>142</b>	 <b>201</b>	5 h	98%
3	 <b>202</b>	 <b>203</b>	7 h	97%

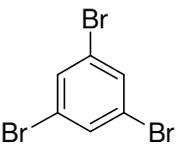
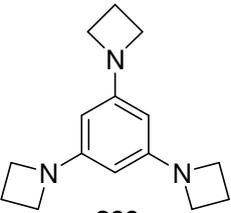
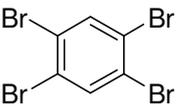
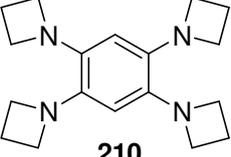
Ebenso glatt verlief auch die Umsetzung der Dibromaryle ohne elektronenziehende Gruppen. Dennoch zeigten sich bei der zweifachen Kupplung trotz des geringen sterischen Aufwands von **105** Anzeichen für einen Halogen-Wasserstoff-Austausch bei der Arylaminierung von 1,4-Dibrom-benzol **153**. Neben dem Hauptprodukt 1,4-Diazetidino-benzol **204** wurde auch 1-Phenylazetidin **196** gebildet.



### 3.7.6 Umsetzung von Polybromarylen

Auch die Umsetzung der Bromaryle 1,3,5-Tribrombenzol **160** und 1,2,4,5-Tetrabrombenzol **162** gelingt erwartungsgemäß unter den zuvor benutzten Reaktionsbedingungen mit XantPhos **26** und NaO<sup>t</sup>Bu in guten Ausbeuten. Obwohl bei der Umsetzung von **162** kein Eliminierungsprodukt gefunden wurde, deutet die Ausbeute von 76% für das isolierte 1,2,4,5-Tetraazetidinobenzol **210** auf die Bildung von Nebenprodukten hin, da auch hier eine vollständige Umsetzung des Substrats beobachtet wurde.

**Tab. 3.33:** Umsetzung höher substituierter Bromaryle mit Aziridin **104**.

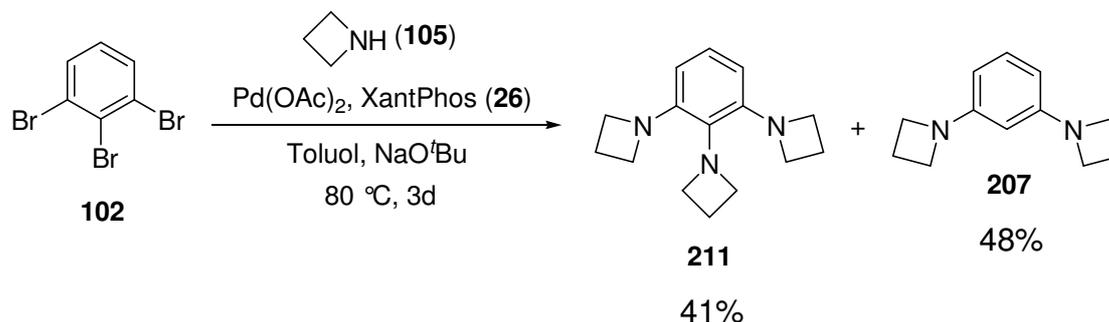
Nr.	Edukt	Produkt	Dauer	Ausbeute
1	 <b>160</b>	 <b>209</b>	2 d	81%
2	 <b>162</b>	 <b>210</b>	3 d	76%

Da Azetidin **105** als funktionelle Gruppe jedoch gegenüber **104** ein wesentlich besserer Elektronendonator ist, erwiesen sich die Verbindungen **209** und **210** als deutlich oxidationsempfindlicher als die entsprechenden Aziridinverbindungen **161** und **163**. Bereits bei der Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren konnte im verwendeten Deuteriochloroform eine Oxidation der Verbindungen an Hand einer Verfärbung beobachtet werden. Nach kurzer Zeit verfärbte sich die Lösung von 1,3,5-Triazetidinobenzol **209** grün, während im Falle von 1,2,4,5-Tetraazetidinobenzol **210** rasch eine tiefe Blaufärbung auftrat.

### 3.7.7 Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102**

Bei der Umsetzung einiger Substrate mit Azetidin **105** hatte sich bereits eine Tendenz hinsichtlich der Zunahme der konkurrierenden  $\beta$ -Hydrideliminierung angedeutet. Daher war bei der Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102** bereits davon auszugehen, dass durch die Zunahme des sterischen Anspruchs durch den Vierring sowie der Elektronendichte durch den erhöhten Donorcharakter von **105** eine Synthese von 1,2,3-Triazetidinobenzol **211** auf diese Weise eventuell nicht realisierbar ist.

Die Versuche zur dreifachen Arylaminiierung von **102** zeigten zwar, dass in der Tat ein großer Anteil des Eliminierungsprodukts 1,3-Diazetidinobenzol **207** gebildet wird, allerdings ergibt die Umsetzung von **102** mit Azetidin **105** auch das dreifache Kupplungsprodukt 1,2,3-Triazetidinobenzol **211**.



**Schema 3.33:** Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102** mit Azetidin **105**.

Beide Verbindungen lassen in etwa gleichen Anteilen mit 41% für 1,2,3-Triazetidinobenzol **211** bzw. 48% für 1,3-Diazetidinobenzol **207** nach Säulenchromatographie isolieren. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **211** aufgenommen in Deuteriochloroform bei 400 MHz lassen sich die eingeführten Vierringe anhand zweier Signalsätze erkennen. Die Protonen der Azetidinringe in 1- und 3-Position treten als Triplet  $\textcircled{4}$  bei  $\delta = 3,80$  ppm und als Quintett  $\textcircled{5}$  bei  $\delta = 2,26$  ppm mit einer Kopplung von je 7,2 Hz in Resonanz. Der Vierring in 2-Position liefert ein Triplet  $\textcircled{3}$  bei  $\delta = 3,94$  ppm und ein Quintett  $\textcircled{6}$  bei  $\delta = 2,19$  ppm ebenfalls mit einer Kopplung von 7,2 Hz. Die aromatischen H-Atome liefern ein Triplet  $\textcircled{1}$  bei  $\delta = 6,85$  ppm und ein Dublett  $\textcircled{2}$  bei  $\delta = 6,21$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von jeweils 8,0 Hz.

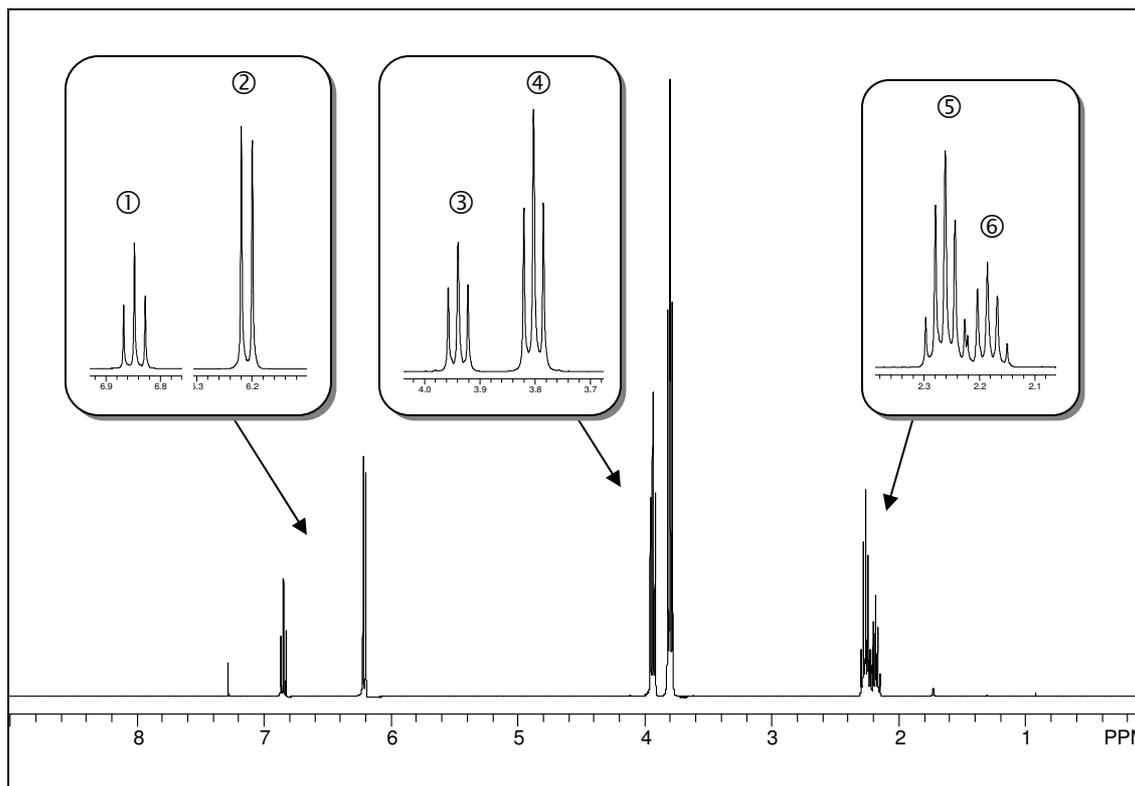


Abb. 3.38:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,2,3-Triazetidinobenzol **211** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.7.8 Umsetzung von Hexabrombenzol **94**

Da bereits bei der Arylaminierung von **102** mit Azetidin **105** ein großer Anteil an 1,3-Diazetidinobenzol **207** gebildet wird, erschien die Durchführung einer sechsfachen Arylaminierung von Hexabrombenzol **94** mit Azetidin **105** zum Hexaazetidinobenzol **212** problematisch.

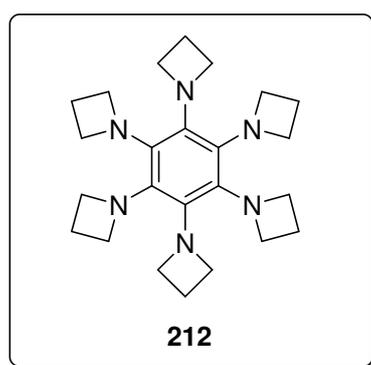
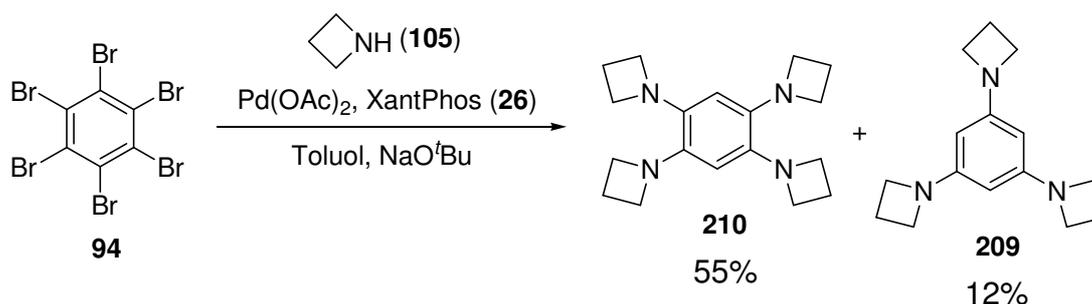


Abb. 3.39: Hexaazetidinobenzol **212**.

In der Tat ließ sich bei der Umsetzung von Hexabrombenzol **94** eine Bildung des Hexaazetidinobenzols **212** nicht beobachten. Im Gegensatz zu der Reaktion mit Morpholin **99**, bei der das dreifache Eliminierungsprodukt als Hauptprodukt gefunden wurde, liefert die gleiche Umsetzung im Falle des Azetidin **105** das vierfache Kupplungsprodukt 1,2,4,5-Tetraazetidinobenzol **210** als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 55%. Dennoch lässt sich auch hier das Reaktionsprodukt **209** einer dreimaligen  $\beta$ -Hydrideliminierung in einer Ausbeute von 12% finden.

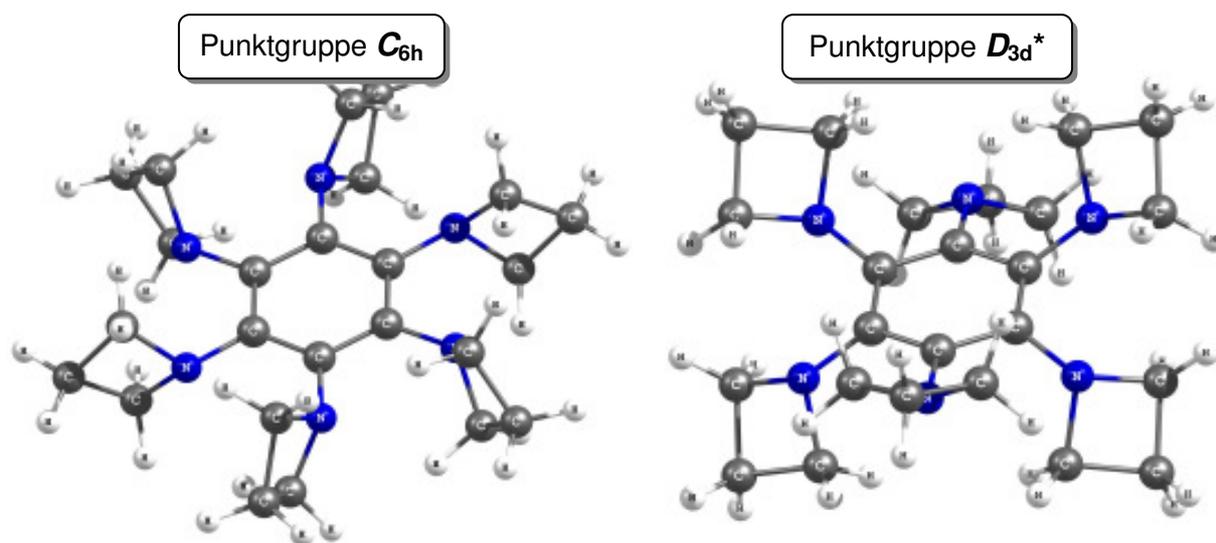


**Schema 3.34:** Reaktion von Hexabrombenzol **94** mit Azetidin **105**.

Obwohl sich drei Azetidinringe, wie bei der Synthese von **211** gezeigt, in direkter Nachbarschaft über eine Palladium-katalysierte Arylaminierung einbringen lassen, findet sich bei der Umsetzung von Hexabrombenzol **94** mit **105** kein entsprechendes Derivat mit drei Ringen in direkter Nachbarschaft.

Ein Grund für das Scheitern der fünffachen Arylaminierung von **94** mit Azetidin **105**, liegt vermutlich in der Positionierung der Vierringe am Aromaten. Während für Hexaazetidinobenzol **169**, sowohl bei den Rechnungen als auch der Kristallstrukturanalyse, eine Anordnung gefunden wird, in der sich alle Ringe coplanar zum Aromaten orientieren, zeigen entsprechende Rechnungen für Hexaazetidinobenzol **212** eine umgekehrte Favorisierung. Bei **212** ist die Struktur mit einer  $C_{6h}$ -Symmetrie, in der die Vierringe um  $90^\circ$  gegen die Benzolebene verdreht sind, energetisch deutlich günstiger als die zu **169** analoge Struktur mit  $D_{3d}$ -Symmetrie. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Anordnungen beträgt nach B3LYP-Rechnungen mit dem 3-21G\*\*-Basissatz 87,9 kJ/mol.

Allerdings wird hier keine wirkliche  $D_{3d}$ -Symmetrie für das Molekül gefunden. Bei der Verwendung von größeren Basissätzen ergibt sich für die  $D_{3d}$ -artige Struktur eine weitere Symmetrierniedrigung bei der Optimierung durch eine zunehmende Verdrehung der Vierringe gegen die Benzoleben.



**Abb. 3.40:** Mögliche Strukturen für Hexaazetidinobenzol **212**. \*Angenähert.

Bei den sterisch ungehinderten Azetidinoarylen wird, ebenso wie für den Aziridinrest, bevorzugt eine abgewinkelte Positionierung des Azetidinrings, in der eine Überlappung mit dem  $\pi$ -System günstiger ist, gefunden. Da jedoch für **212** eine derartige Anordnung sehr ungünstig ist und die Struktur mit  $C_{6h}$ -Symmetrie stabiler ist, müssen sich die bereits am Aromaten von **94** eingeführten Azetidinringe bei der weiteren Aminierung des Substrats umorientieren. Dies führt zu einer maßgeblichen Behinderung der folgenden Kupplungen.

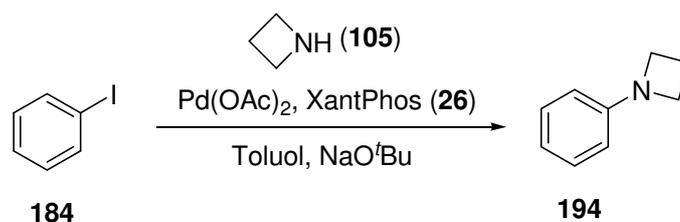
So ist denkbar, dass nach einer vierfachen Arylaminierung von **94** zu einem hypothetischen 1,2,4,5-Tetraazetidino-3,6-dibrombenzol eine Kupplung in 3- und 6-Position zu sehr erschwert wird, da sich für eine Kupplung an diesen Positionen zunächst die bereits im Molekül befindlichen Azetidinringe umorientieren müssten. Da dies jedoch sehr ungünstig ist, bleibt eine weitere Aminierung dieser Zwischenstufe aus und es wird in Folge dessen nur noch eine zweimalige  $\beta$ -Hydrideliminierung zum isolierten 1,2,4,5-Tetraazetidino-3,6-dibrombenzol **210** beobachtet.

### 3.8 Arylaminierung von Iodarylen mit Azetidin 105

Bei den Umsetzungen mit Aziridin **104** ergab sich das unerwartete Resultat, dass im Gegensatz zu dem bisher in der Literatur beobachteten Reaktionsverhalten die Iodarylverbindungen gegenüber den Bromarylverbindungen deutlich effizienter reagieren. Aus diesem Grund war es interessant auch Azetidin **105** mit Iodarylen umzusetzen.

#### 3.8.1 Umsetzung von Iodbenzol 184

Versuche zur Arylaminierung von Iodbenzol **184** mit Azetidin **105** zeigten, dass **184** mit Azetidin **105** unerwarteterweise ebenso effektiv wie mit Brombenzol **118** eine Kupplung zum 1-Phenylazetidin **194** eingeht. Auch hier wurden sehr gute Ausbeuten erzielt. Überraschend war jedoch die geringe Reaktionszeit der Umsetzung. In weniger als 30 min konnte eine komplette Umsetzung des Ausgangsmaterials beobachtet werden.



Schema 3.35: Synthese von **194** durch Arylaminierung von **184**.

Darauf hin wurde die Reaktionstemperatur von ursprünglich 80 °C in verschiedenen Ansätzen auf Raumtemperatur gesenkt. Erstaunlicherweise konnte auch bereits bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials mit XantPhos **26** beobachtet werden. Ebenso wie die Reaktionstemperatur ließ sich bei der Reaktion von **184** mit Aziridin **105** die Katalysatormenge drastisch senken. Bereits mit lediglich 0,3 mol% war es möglich **184** vollständig zu **194** umzusetzen und mit einer Ausbeute von 98% zu isolieren.

Tab. 3.34: Umsetzung von Iodbenzol **184** mit Azetidin **105**.

Nr.	Katalysatormenge	Temp.	Zeit	Ausbeute
1	3 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub> 4 mol% XantPhos <b>26</b>	80 °C	<30 min	98%
2	1 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub> 1,3 mol% XantPhos <b>26</b>	80 °C	<30 min	98%
3	0,3 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub> 0,4 mol% XantPhos <b>26</b>	80 °C	4 h	98%
4	ohne Katalysator	80 °C	48 h	-
5	3 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub> 4 mol% XantPhos <b>26</b>	RT	1 h	98%
6	1 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub> 1,3 mol% XantPhos <b>26</b>	RT	3 h	98%
7	3 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub> 4 mol% BINAP <b>16</b>	RT	1 d	-

Eine Umsetzung von **184** mit Azetidin **105** bei Raumtemperatur unter Verwendung von BINAP **16** als Ligand zeigte nach 1 d keine nennenswerte Bildung von **194**. Mittels DC ließ sich die Kupplung zu **194** nur in Spuren nachweisen.

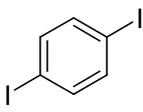
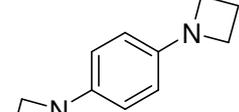
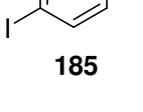
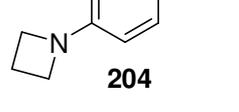
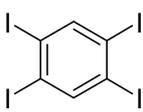
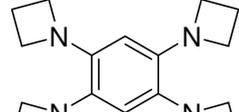
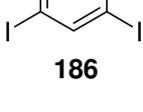
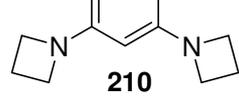
### 3.8.2 Umsetzung von mehrfach iodierten Arylen

Wie zu erwarten zeigten auch die mehrfach iodierten Benzole **185** und **186** eine äußerst hohe Reaktivität für die Arylaminierung mit Azetidin **105** bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C. In beiden Fällen waren die bereits zuvor synthetisierten Azetidinobenzole **204** und **210** mit einer Katalysatormenge von 1 mol% je Iodatome in einer Ausbeute von 98% zugänglich. Die Bildung des 1-Phenylazetidins **194** ließ sich im Gegensatz zur Umsetzung der entsprechenden Bromverbindung **153** nicht beobachten. Ebenso zeigt die hohe isolierte Ausbeute des 1,2,4,5-Tetraazetidinobenzols **210**, dass auch bei der vierfachen Arylaminierung mit **105** offensichtlich kein Halogen-Wasserstoff-Austausch stattfindet.

Die Umsetzungen von Iodbenzol **184** haben gezeigt, dass unter der Verwendung von **26** eine effektive Kupplung des Substrats bereits bei Raumtemperatur mit Azetidin **105** durchgeführt werden kann. Daher schien es interessant, ob auch eine mehrfache Arylaminiierung mit **105** zu den elektronenreicheren Azetidinobenzolen **204** und **210** ebenfalls noch bei Raumtemperatur möglich ist.

Die Umsetzung von **185** bei Raumtemperatur zeigte, dass ebenfalls eine zweifache Arylaminiierung zum 1,4-Diazetidinobenzol **204** unter diesen Bedingungen möglich ist. Die Reaktionsdauer für eine vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials liegt bei etwa 8 h. Das Kupplungsprodukt **204** der zweifachen Aminierung lässt sich hierbei in einer Ausbeute von 91% isolieren.

Tab. 3.35: Umsetzung von mehrfach iodierten Benzolen mit Azetidin **105**.\*

Nr.	Edukt	Produkt	Temp.	Zeit	Ausbeute
1			80 °C	2 h	98%
2	 <b>185</b>	 <b>204</b>	RT	8 h	91%
3			80 °C	1 d	98%
4	 <b>186</b>	 <b>210</b>	RT	3 d	85%

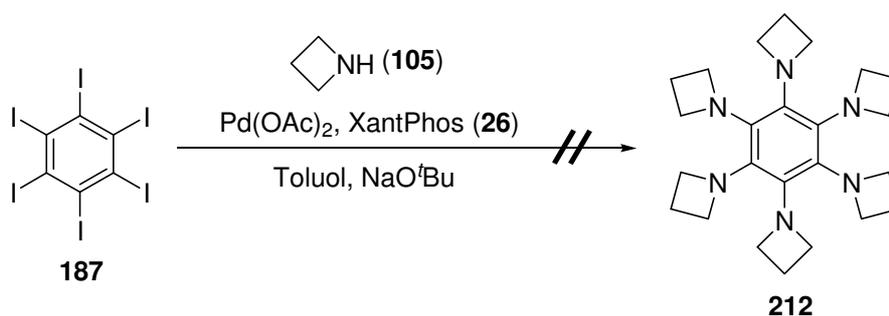
\*) Als Katalysator wurde 1 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 1,3 mol% **26** je Iodatom verwendet.

Die außerordentlich hohe Reaktivität des Azetidins **105** in der Arylaminiierung von Iodarylen, ermöglicht sogar die vierfache Arylaminiierung von **186** bei Raumtemperatur. Nach einer Reaktionszeit von etwa 3 d lässt sich 1,2,4,5-Tetraazetidinobenzol **210** in einer Ausbeute von 85% isolieren.

### 3.8.3 Umsetzung von Hexaiodbenzol **187**

Durch die ausgesprochen hohe Reaktivität des Azetidins **105** gegenüber Iodarylen in der Palladium-katalysierten Arylaminierung sollte sich auch bei der Kupplung von Hexaiodbenzol **187** potentiell eine entscheidende Verbesserung bei der sechsfachen Kupplung zum Hexaazetidinobenzol **212** ergeben. Im Falle des Aziridins **105** ließ sich durch die Verwendung von **187** die vollständige Aminierung zum Hexaaziridinobenzol **169** viel effizienter durchführen als bei der Verwendung von Hexabrombenzol **94**. Die konkurrierende  $\beta$ -Hydrideliminierung ließ sich hierbei stark zurückdrängen.

Eine entsprechende Umsetzung von **187** mit **105** zeigte jedoch keine wesentliche Veränderung gegenüber der Kupplung von Hexabrombenzol **94** mit Azetidin **105**. Auch bei der Verwendung von **187** als Substrat wird bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C keine sechsfache Aminierung zum Hexaazetidinobenzol **212** beobachtet.



**Schema 3.36:** Umsetzung von Hexaiodbenzol **187** mit Azetidin **105**.

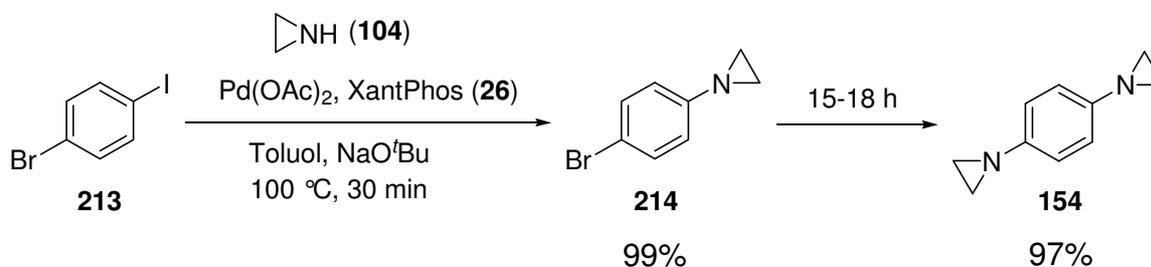
Ebenso liefert die Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur, trotz der vergleichsweise sehr milden Reaktionsbedingungen, nicht das gewünschte Kupplungsprodukt **212** einer sechsfachen Aminierung. Sowohl beim Erhitzen der Reaktionsmischung als auch bei der Durchführung der Umsetzung bei Raumtemperatur wird lediglich 1,2,4,5-Tetraazetidinobenzol **210** nach zweimaligem Iod-Wasserstoff-Austausch als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 56% gefunden. Als Nebenprodukt tritt auch hier 1,3,5-Triazetidinobenzol **209** in einer Ausbeute von 7% auf.

### 3.9 Differenzierung zwischen Iod- und Bromposition bei der Arylaminierung mit Aziridin **104** und Azetidin **105**

Eine weitere Möglichkeit in der Synthese neuartiger Aminobenzole liegt in der Umsetzung von Arylen mit Aziridin **104** und Azetidin **105**, die sowohl über Brom als auch Iod funktionalisiert sind. Da beide Amine offenbar eine deutlich höhere Reaktivität gegenüber Iodarylen aufweisen, lässt sich eventuell ihre Reaktivität dazu nutzen zwischen der Kupplung an der Brom- bzw. Iodposition effizient zu differenzieren. Hierbei sollte zuerst eine Arylaminierung ausschließlich an der Iodposition erfolgen, um im Anschluss der Umsetzung eine weitere Kupplung an der verbliebenen Bromposition mit einem anderen Amin durchzuführen.

#### 3.9.1 Umsetzung von 1-Brom-4-iodbenzol **213**

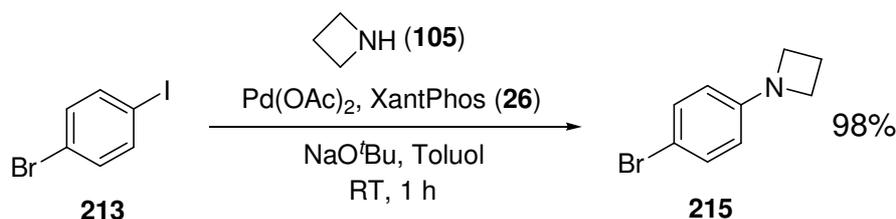
Die gegenüber den Bromverbindungen stark erhöhte Reaktivität der entsprechenden Iodverbindungen in der Arylaminierung mit Aziridin **104** lässt sich bei 1-Brom-4-iodbenzol **213** auch zur chemoselektiven Kupplung ausnutzen. Mit einer Katalysatormenge von 1 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 1,3 mol% XantPhos **26** konnte nach 30 min die ausschließliche Kupplung an der Iodposition von **213** beobachtet werden. Erst nach einer vollständigen Umsetzung zum 1-Aziridino-4-brombenzol **216** ließ sich eine weitere Aminierung zu 1,4-Diaziridinobenzol **154** beobachten.



Schema 3.37: Umsetzung von 1-Brom-4-iodbenzol **213** mit Aziridin **105**.

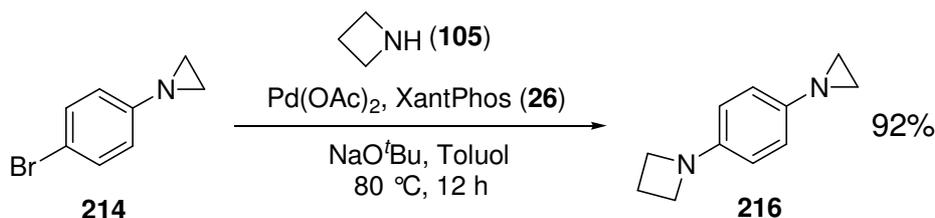
Nach einer Dauer von 15-18 h konnte schließlich 1,4-Diazridinobenzol **154** als zweifaches Kupplungsprodukt in einer Ausbeute von 97% isoliert werden. Ein Abbruch der Umsetzung von **213** mit Aziridin **104** nach 30 min lieferte nach Säulenchromatographie 1-Aziridino-4-brombenzol **214** als farblosen, analysenreinen Feststoff in einer Ausbeute von 97%.

Ebenso liefert eine analoge Reaktion von **213** mit Azetidin **105** ein 1-Amino-4-brombenzol. Da allerdings durch die außerordentlich hohe Reaktivität von **105** gegenüber Iodarylen die Kupplung nicht nur mit einer gegenüber den Bromarylen reduzierten Katalysatormenge durchführbar ist, sondern die Aminierung darüber hinaus bei Raumtemperatur erfolgt, wird eine zusätzliche Differenzierung für die gezielte Monoaminierung erreicht. Eine weitere Umsetzung des gebildeten 1-Azetidino-4-brombenzols **215** wird unter diesen Reaktionsbedingungen daher nicht beobachtet.



**Schema 3.38:** Gezielte Arylaminierung der Iodposition von **213** mit Azetidin **105**.

Durch die Isolierung von **214** und **215** war es möglich eine nachfolgende Arylaminierung an der Bromposition dieser Verbindungen mit Aziridin **104** bzw. Azetidin **105** zum 1-Aziridino-4-azetidinobenzol **216** durchzuführen. Im Gegensatz zur zweifachen Arylaminierung von **153** mit Azetidin **105** findet bei der Kupplung von 1-Aziridino-4-brombenzol **214** kein Halogen-Wasserstoff-Austausch statt. Dies lässt sich maßgeblich durch die schlechteren Donoreigenschaften erklären, wodurch das Substrat **214** gegenüber dem Zwischenprodukt der zweifachen Aminierung wesentlich weniger elektronenreich ist.

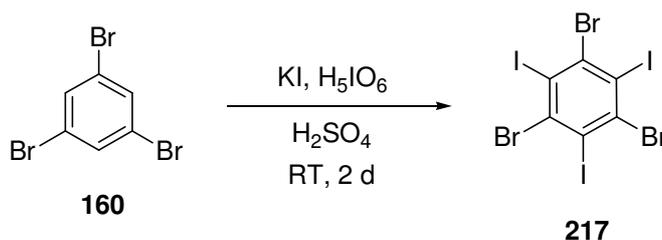


**Schema 3.39:** Synthese von 1-Azridino-4-azetidino-2-bromobenzol **216**.

Das auf diese Weise synthetisierte 1-Azridino-4-azetidino-2-bromobenzol **216** lässt sich nach Säulenchromatographie als farbloser, analysenreiner Feststoff in einer Ausbeute von 92% erhalten. Eine Umsetzung des isolierten Azetidinderivats **215** mit Aziridin **104** liefert analog zur Umsetzung von **214** mit Azetidin **105** die Verbindung **216** in einer Ausbeute von 89%.

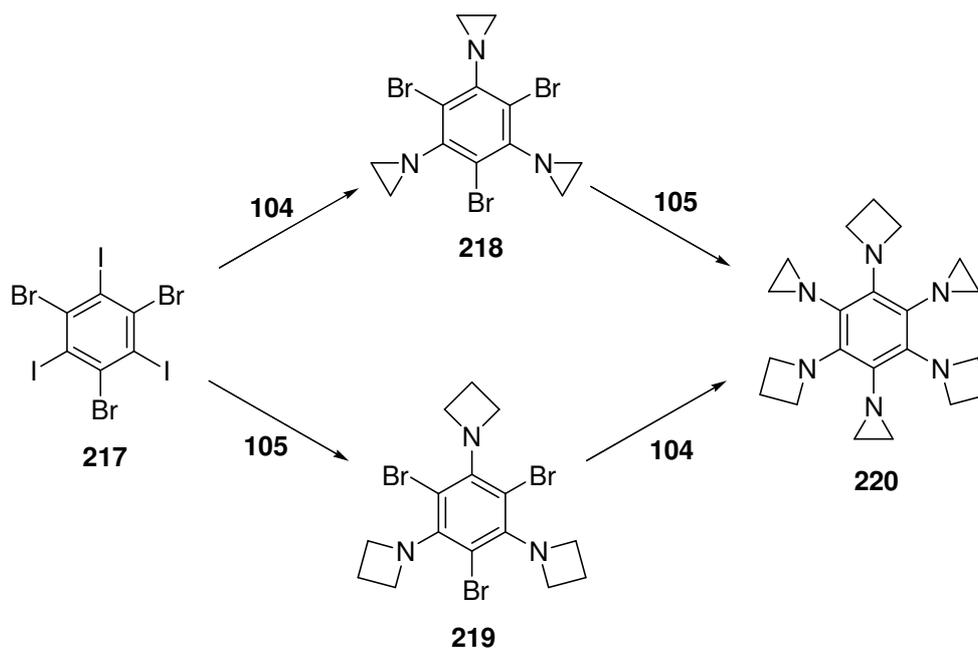
### 3.9.2 Umsetzung von 1,3,5-Tribrom-2,4,6-triiodbenzol **217**

Durch die höhere Reaktivität von Aryliodiden im Gegensatz zu Arylbromiden in der Palladium-katalysierten Arylaminierung mit Aziridin **104** und Azetidin **105**, eröffnet sich ebenso wie am Beispiel des 1-Brom-4-iodbenzols **213** gezeigt, die Möglichkeit dies auch für mehrfache Aminierungen auszunutzen, mit dem Ziel eventuell Aziridin- und Azetidininge abwechselnd am Benzol zu kuppeln. Die entsprechende Ausgangsverbindung 1,3,5-Tribrom-2,4,6-triiodbenzol **217** lässt sich in ähnlicher Weise wie bereits die Polyiodbenzole darstellen.<sup>[191]</sup> Durch Iodierung von 1,3,5-Tribrombenzol **160** mit Kaliumiodid und Periodsäure in Schwefelsäure lässt sich **217** nach umkristallisieren aus Methoxyethanol erhalten.



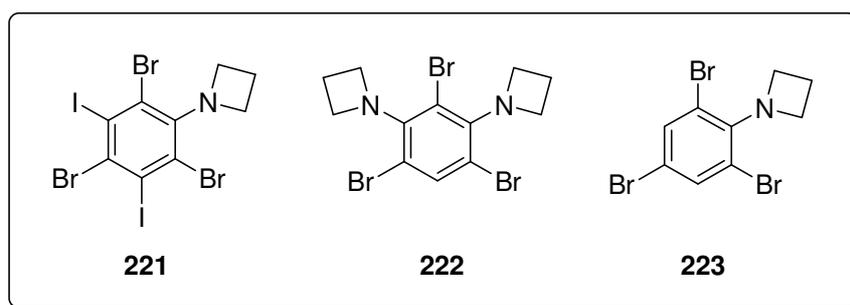
**Schema 3.40:** Dreifache Iodierung von 1,3,5-Tribrombenzol **160**.

Von den beiden möglichen Wegen einer gezielten Umsetzung von **217** zu einem entsprechenden Triaminobenzol **218** bzw. **219**, bietet sich vor allem die Aminierung mit Azetidin **105** zur Verbindung **219** an. Durch die bereits bei den Kupplungen von **215** gezeigte effektive Ausnutzung der Reaktivität von **105** bei Raumtemperatur, lässt sich eine nachfolgende Kupplung an der Bromposition stark hemmen.



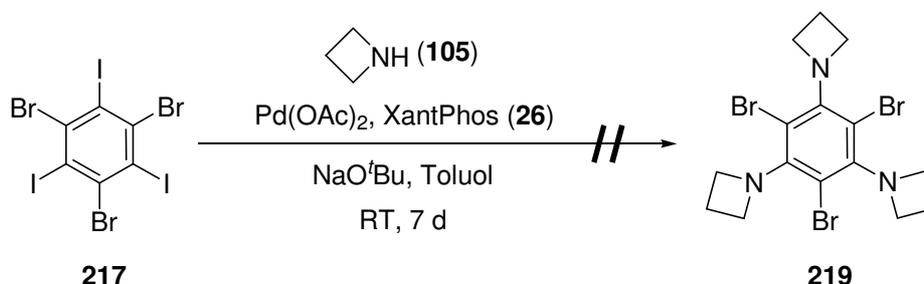
**Schema 3.41:** Aminierung von 1,3,5-Triiod-2,4,6-tribrombenzol **217**.

Nach etwa 48 h rühren bei Raumtemperatur eines Reaktionsansatzes von **217** mit Aziridin **105** liefert eine GC/MS-Analyse der Reaktionslösung zwar Anzeichen für die Bildung des zu erwartenden Zwischenprodukts **221**, allerdings zeigt sich, dass auch bereits bei Raumtemperatur in erheblichem Maße ein Iod-Wasserstoff-Austausch, vermutlich unter Bildung der Verbindungen **222** und **223**, stattfindet.



**Abb. 3.41:** Vermute Produkte der Umsetzung von **217** mit Azetidin **105**.

Nach einer Woche rühren bei Raumtemperatur lässt sich mittels GC/MS keine Iodarylverbindung detektieren. Eine Bildung des angedachten Produkts **219** konnte nicht ermittelt werden.



**Schema 3.42:** Umsetzung von 1,3,5-Tribrom-2,4,6-triodbenzol **219** mit Azetidin **105**.

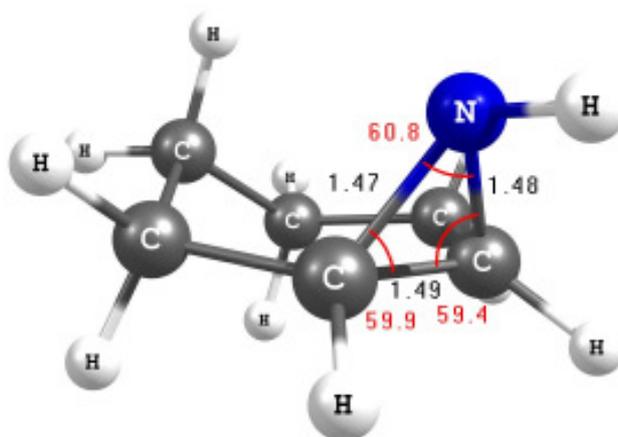
Als Hauptprodukte der Umsetzung findet man lediglich die durch Iod-Wasserstoff-Austausch entstandenen Verbindungen **222** und **223**. Neben diesen Verbindungen liefern die GC/MS-Daten Hinweise auf eine beginnende Substitution der Bromatome, da sich nun verstärkt auch Signale finden lassen, die nicht mehr über das zu erwartende Isotopenmuster der drei Bromatome verfügen.

Eine entsprechende Umsetzung mit Aziridin **104** wurde ebenso durchgeführt. Da allerdings nicht bei niedrigen Reaktionstemperaturen gearbeitet werden kann, ist eine weniger ausgeprägte Differenzierung zwischen den Brom- und Iodgruppen zu erwarten. Durch die lange Reaktionsdauer beobachtet man ebenfalls den Angriff der Brompositionen bei der Kupplung. Eine ausschließliche Aminierung an den Iodpositionen wurde nicht beobachtet.

Ein weiterer Aspekt der in beiden Fällen eine Rolle spielen kann ist die Löslichkeit der Ausgangsverbindung. Obwohl gerade die erfolgreiche Kupplung des sehr schwer löslichen Hexaiodbenzols **187** zeigt, dass die Löslichkeit nicht zwingend die Reaktion unterbindet sondern allenfalls verlangsamt. Durch Kupplung des Ausgangs-substrats werden in der Reaktionssequenz zunehmend löslichere Zwischenverbindungen gebildet die, aufgrund ihrer größeren Verfügbarkeit im Reaktionsmedium, in direkte Konkurrenz zum eigentlichen Edukt treten und bevorzugt weiter reagieren.

### 3.10 Arylaminierung mit Cyclohexenimin **224**

Bei der Verwendung von Azetidin **105** anstelle von Aziridin **104** zeigte sich durch die größere Basizität von **105** ein deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten bei der Arylaminierung. Obwohl die Umsetzungen mit Azetidin **105** wesentlich schneller verliefen, zeigte sich bei den mehrfachen Arylaminierungen eine erhöhte Tendenz zum Halogen-Wasserstoff-Austausch. In wieweit sich dies, wie im Falle von Morpholin **99**, lediglich durch eine Zunahme der Sterik oder durch die erhöhte Donorwirkung und somit der Bildung von elektronenreicheren Arylaminen erklären lässt, sollten Umsetzungen mit Cyclohexenimin **224** zeigen. Durch den zusätzlichen Sechsring ist lediglich der Platzbedarf von **224** gegenüber **104** erhöht, während der Dreiring, wie anhand der Bindungsparameter von **224** ersichtlich ist, im Wesentlichen vergleichbar ist.



**Abb. 3.42:** Struktur von Cyclohexenimin **224** nach B3LYP/6-31++G(d,p)..

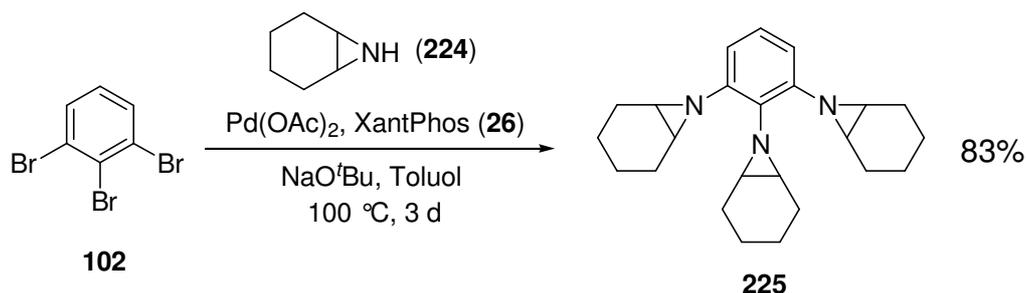
**Tab. 3.36:** Strukturparameter für den Dreiring von Cyclohexenimin **224** in [Å] bzw. [°].

Bindung	B3LYP 6-31++G(d,p)	MP2 6-31G(d,p)
C–C	1,495	1,488
C–H	1,019	1,019
C–N	1,474 / 1,481	1,473 / 1,481
C–N–C	60,8	60,5
N–C–C	59,4 / 59,9	59,5 / 60,0

Im Gegensatz zu **104** ist der Dreiring in **224** durch den Einfluss des verbundenen Sechsrings jedoch nicht mehr symmetrisch. Daher werden für die C–N Bindung und den N–C–C Bindungswinkel im Cyclohexenimin **224** leicht unterschiedliche Werte gefunden. Dennoch sind bei den Bindungsparametern des Dreirings von Cyclohexenimin **224** gegenüber Aziridin **104** keine gravierenden Unterschiede auszumachen. Durch die ähnlichen Bindungsparameter sollte **224** folglich eine ähnliche Reaktivität zeigen, so dass die Reaktionsbedingungen die für **104** gefunden wurden sich auf **224** ohne Probleme übertragen lassen sollten. Die Umsetzungen mit **224** wurden daher mit dem bei der Arylaminierung mit Aziridin **104** effektivsten Liganden XantPhos **26** und NaO<sup>t</sup>Bu als Base durchgeführt.

### 3.10.1 Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102**

Wie bereits bei der Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102** mit Aziridin **104** erfolgt eine glatte Umsetzung zum entsprechenden 1,2,3-*N,N,N*-Tricyclohexeniminobenzol **225** in einer Ausbeute von 83%. Die Verbindung **225** kann nach Säulenchromatographie und Umkristallisation aus *n*-Hexan analysenrein in Form farbloser Nadeln erhalten werden.

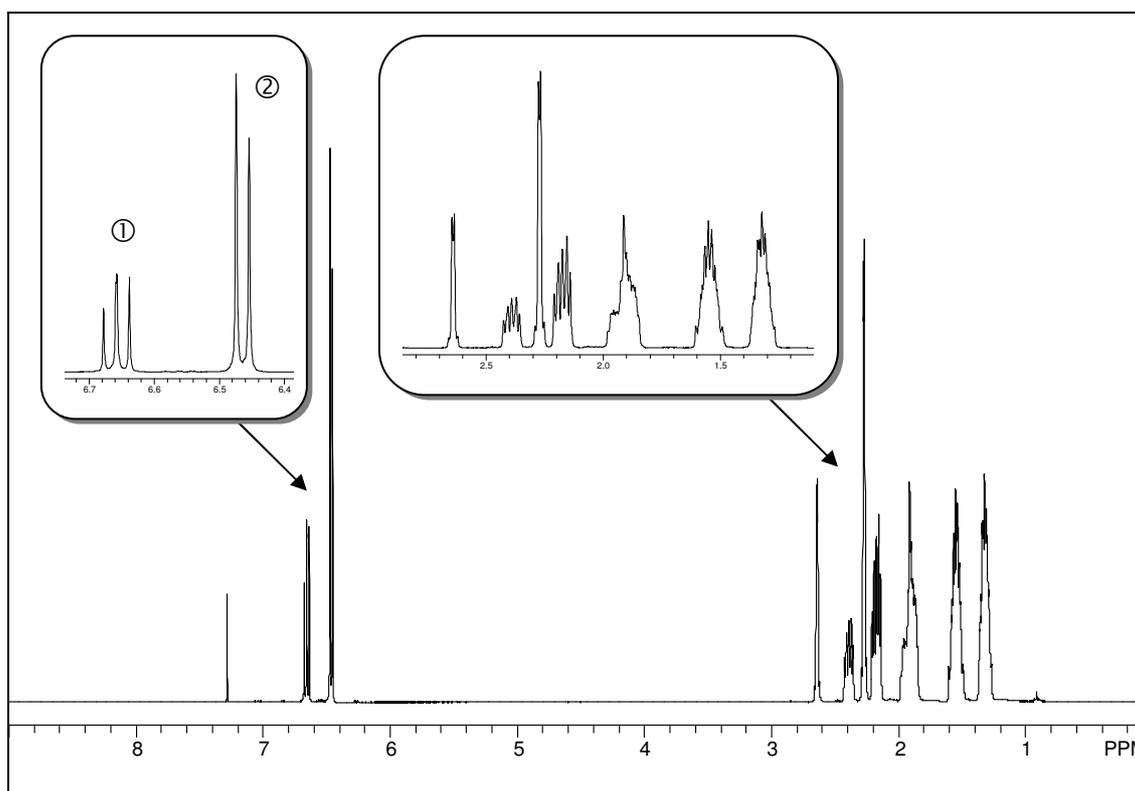


**Schema 3.43:** Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102** mit Cyclohexenimin **225**.

Im Gegensatz zum Azetidin **105** lässt sich bei dieser Umsetzung kein durch Halogen-Wasserstoff-Austausch gebildetes Nebenprodukt isolieren. Dennoch finden sich bei der GC/MS-Analyse Hinweise auf die Bildung eines entsprechenden *N,N*-Dicyclohexeniminobenzols. Offenbar scheint, beim Vergleich von Cyclohexenimin

**224** und Azetidin **105**, die Beeinflussung der Sterik nicht zwingend der dominierende Faktor zu sein. Vielmehr liegt es nahe, dass elektronische Effekte die Reaktivität deutlich stärker verändern.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **225** lassen sich für die eingeführten Cyclohexeniminringe ansatzweise zwei verschiedene Signalgruppen erkennen. Die Integration der Signale bei tiefem Feld und der Signale bei hohem Feld entspricht mit einem Verhältnis von 1:10 der Verteilung für **225**. Am aussagekräftigsten für das Substitutionsmuster sind jedoch die beiden Signale im aromatischen Bereich. Wie für das 1,2,3-Substitutionsmuster zu erwarten, werden bei  $\delta = 6,66$  ppm ein Triplett ① und bei  $\delta = 6,46$  ppm ein Dublett ② mit einer Kopplung von jeweils 8,0 Hz beobachtet.

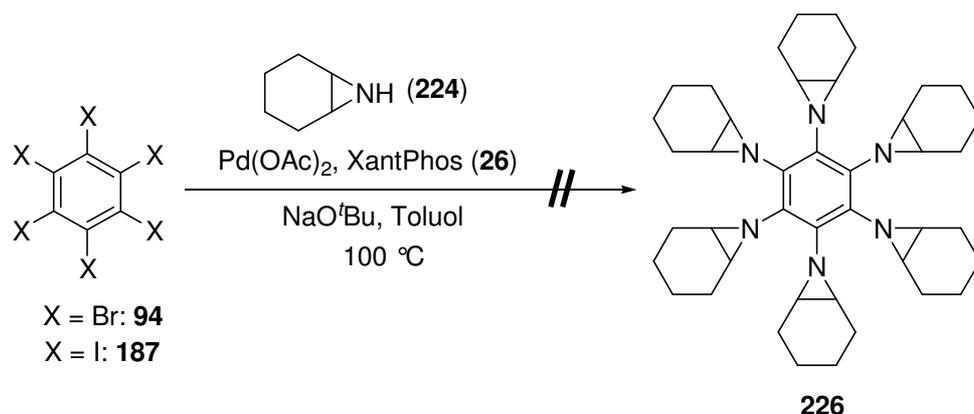


**Abb. 3.44:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,2,3-*N,N,N*-Tricyclohexeniminobenzol **225** in  $\text{CDCl}_3$ .

Da auch mit dem sterisch aufwendigeren Cyclohexenimin **224** drei Moleküle in direkter Nachbarschaft über eine Palladium-katalysierte Arylaminierung eingeführt werden können, ohne dass es wie bei **105** zu einem erblichen Halogen-Wasserstoff-Austausch kommt, sollte die Möglichkeit geben sein, auch mit **224** eine sechsfache Kupplung durchzuführen.

### 3.10.2 Umsetzung von Hexabrombenzol **94** und Hexaiodbenzol **187**

Ein weiterer interessanter Aspekt bei den vorangegangenen Umsetzungen von Hexaiodbenzol war die Reaktionszeit in Relation zur Löslichkeit des Hexaaziridinobenzols **167**. Im Falle der Umsetzung mit Cyclohexenimin **224** sollten die gebildeten Zwischenprodukte aufgrund der größeren Alkyleinheit deutlich besser im verwendeten Lösungsmittel löslich sein und somit auch im Medium verfügbarer sein. Zudem zeigt die Reaktion mit 1,2,3-Tribrombenzol **102**, dass trotz der Größenzunahme des Amins das entsprechende 1,2,3-*N,N,N*-Tricyclohexyliminobenzol **225** in guter Ausbeute gebildet wird. Offenbar dominieren die elektronischen Effekte des Aziridins **224** in der Umsetzung von **102**, da bei der Kupplung des sterisch weniger aufwendigen Azetidins **105** bereits eine Eliminierung in 2-Position von **102** beobachtet werden kann. Dennoch lieferte die Umsetzung sowohl von **94** als auch von **187** mit Cyclohexenimin **224** nicht das entsprechende sechsfache Kupplungsprodukt **226**.



**Schema 3.46:** Umsetzung der Hexahalogenarene **94** und **187** mit Cyclohexenimin **224**.

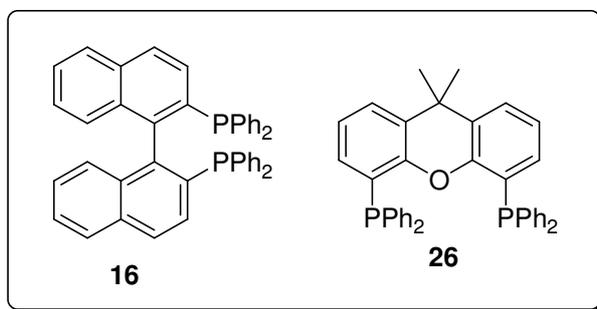
Die Ermittlung der Kupplungsprodukte erwies sich allerdings als schwierig. Eine GC/MS-Analyse der Reaktionsproben lieferte ebenso keine Anhaltspunkte auf die Produktbildung, wie eine Charakterisierung mittels ESI-Massenspektrometrie.

Bei der Aufarbeitung der Reaktion mittels Säulenchromatographie konnte lediglich ein Gemisch von verschiedenen Kupplungsprodukten erhalten werden. Eine geeignete Auftrennung ließ sich nicht erzielen. Dass es sich um Produktgemische handelte konnte anhand der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ermittelt werden. Aufgrund der Integrationsverhältnisse aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für die aromatischen H-Atome und die H-Atome der Cyclohexeniminringe ist die Bildung von **226** auch in kleinen Mengen unwahrscheinlich. Die Bildung von **226** kann daher nahezu ausgeschlossen werden. Anhand der erhaltenen Daten war es jedoch nicht möglich geeignete Aussagen zu den anstelle von **226** gebildeten Kupplungsprodukten zu treffen.

## 4 Zusammenfassung

### 4.1 Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Aziridin **104**

Obwohl Aziridin **104** als kleinstes, cyclisches Alkylamin einen gespannten Dreiring besitzt und hierdurch leicht Ringöffnungs- und Polymerisationsreaktionen eingeht, lässt es sich überaus effektiv in der Palladium-katalysierten Arylaminierung einsetzen. Die Lewis-Azidität des Katalysators ist offensichtlich kein Problem für die Umsetzung mit Aziridin **104**. Auch die Gegenwart starker Basen erwies sich bei den durchgeführten Reaktionen als unproblematisch bei der Kupplung mit **104**, so dass über die Palladium-katalysierte Arylaminierung zahlreiche Aziridinoarylverbindungen zugänglich sind. Am effektivsten für die Umsetzung von **104** mit Halogenarylen erwies sich neben BINAP **16** vor allem XantPhos **26** als sehr effektiv.

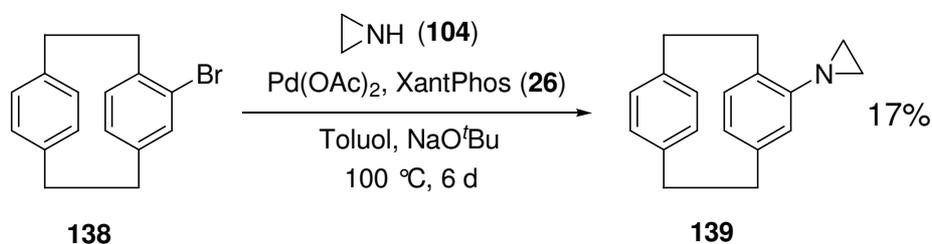


**Abb. 4.1:** Effiziente Liganden für die Arylaminierung mit Aziridin **104**.

#### 4.1.1 Umsetzung von Bromarylen

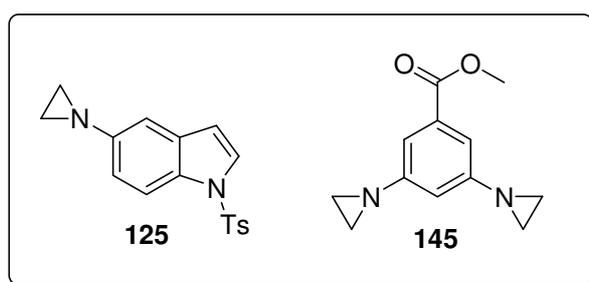
Durch Verwendung der Liganden **16** und **26** lassen sich sowohl bei der Aminierung verschiedener elektronenarmer als auch elektronenreicher Bromaryle sehr gute Ausbeuten erzielen. Eine Katalysatormenge von 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% des Liganden je zu kuppelndem Bromatom im Substrat war bei den durchgeführten Umsetzungen besonders effizient.

Lediglich das sterisch sehr aufwendige Bromparacyclophan **138** ließ sich nicht in geeigneter Weise umsetzen. Das Kupplungsprodukt Aziridinoparacyclophan **139** konnte nur in einer Ausbeute von 17% isoliert werden.



**Schema 4.1:** Umsetzung von Bromparacyclophan **138** mit Aziridin **104**.

Im Vergleich zu anderen sekundären Alkylaminen besitzt **104** einen relativ kleinen  $pK_S$ -Wert von 7,98. Hieraus lässt sich zwar eine schwächere Nukleophilie für den Dreiring ableiten, dennoch wird durch die höhere Azidität von **104** auch die effektive Kupplung mit einer schwachen Base wie  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ermöglicht. Da  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  eine höhere Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen im Substrat besitzt, ist daher auch die Kupplung des Tosyl-geschützten Indols **125** und des Arylestere **145** mit einer Ausbeute von 89% bzw. 82% möglich.



**Abb. 4.2:** Kupplungsprodukte die mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Base zugänglich sind.

Erst bei der Arylaminierung von zunehmend elektronenreicheren Substraten und bei der Umsetzung von mehrfach bromierten Arenen mit Aziridin **104** war die Verwendung einer stärkeren Base unumgänglich. Hier erwies sich vor allem XantPhos **26** in der Kombination mit  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  für die Synthese von Polyaziridinobenzolen als sehr effizient.

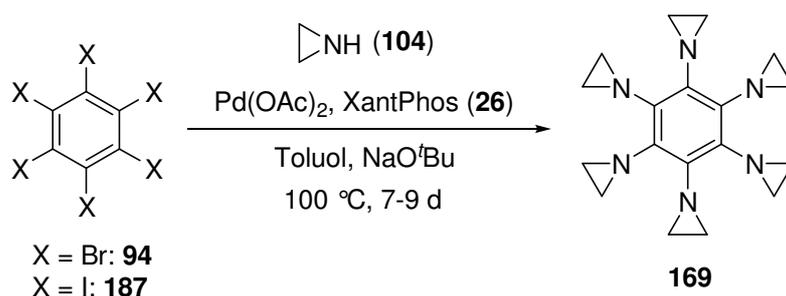
### 4.1.2 Umsetzung von Iodarylen

Erstaunlich ist die hohe Effizienz bei der Umsetzung von Aryliodiden, die oftmals in der Literatur als weniger reaktiv beschrieben werden. Ihr Einsatz erlaubt bei der Kupplung von Aziridin **104** eine deutlich reduzierte Katalysatormenge gegenüber den Kupplungen der Arylbromide. Bereits mit nur 0,3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 0,4 mol% XantPhos ließ sich die Arylaminierung von Iodbenzol mit **104** nach 10 h in einer Ausbeute von 98% bewerkstelligen.

Selbst bei mehrfach iodierten Substraten reichte lediglich 1 mol% Katalysator pro Iodatome aus, um in deutlich kürzerer Zeit die Resultate aus der Umsetzung der Bromaryle zu übertreffen.

### 4.1.3 Erstmalige, sechsfache Palladium-katalysierte Arylaminierung

Durch den geringen sterischen Anspruch und der gegenüber anderen Alkylaminen reduzierten Elektronendoneigenschaft des Aziridins **104** ist es erstmals gelungen eine sechsfache Palladium-katalysierte Arylaminierung zu einem Hexaaminobenzol durchzuführen.



**Schema 4.2:** Sechsfache Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Aziridin **104**.

Während bei der Umsetzung von Hexabrombenzol **94** das Produkt einer sechsfachen Kupplung Hexaaziridinobenzol **169** nur in einer Ausbeute von maximal 12% erhalten werden konnte, lieferte die entsprechende Arylaminierung des Hexaiodbenzols **187** die Verbindung **169** in einer Ausbeute von bis zu 93%.

Trotz der sechs Aminogruppen erwies sich Hexaaziridinobenzol **169** als bemerkenswert stabil. Die Verbindung kann problemlos an Luft ohne erkennbare Reaktion gelagert werden. Darüber hinaus zeigte sich **169** auch äußerst thermostabil, erst ab einer Temperatur oberhalb von 200 °C trat unter Normalatmosphäre eine Zersetzung der Verbindung ein, während die Verbindung im Vakuum zwischen 180 und 200 °C sublimierbar war.

Die Struktur von Hexaaziridinobenzol **169** ließ sich über eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Die Verbindung liegt im Kristall als Molekül mit einer  $D_{3d}$ -Symmetrie vor, in der die Aziridinringe abwechselnd hoch bzw. runter geklappt sind. Obwohl in dieser Anordnung von einer nicht zu unterschätzenden sterischen Wechselwirkung für die Aziridinringe ausgegangen werden muss, ließ sich anhand von temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und Linienformanalysen eine Inversion an den Stickstoffatomen bei einer Koaleszenztemperatur von etwa 313 K mit einer intrinsischen Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  von 61,5 kJ/mol und einer intrinsischen Aktivierungsentropie von  $\Delta S^\ddagger$  von -17,4 J/Kmol nachweisen

Durch die Struktur von **169** wird eine potentielle Überlappung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem  $\pi$ -System des Aromaten begünstigt. Die hieraus resultierende, erhöhte Elektronendichte am Aromaten und die damit verbundene energetische Anhebung des HOMO spiegelt sich in der bathochromen Verschiebung des intensivsten  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergangs im UV/Vis-Spektrum wieder. Dieser ist gegenüber Benzol **171** um 50 nm rot verschoben.

Die erhöhte Elektronendichte am Aromaten konnte auch bei der Cyclovoltammetrie an **169** gefunden werden. Das gemessene Halbstufenpotential für eine Oxidation von **169** beträgt +0,51 V gegen SCE und liegt im selben Bereich des für Hexakis(dimethylamino)benzol **106** bekannten Halbstufenpotentials.

Dennoch war es mit **169** nicht möglich in ähnlicher Weise stabile Kationen oder Übergangsmetallkomplexe zu synthetisieren. In allen Fällen konnte lediglich eine Zersetzung des Hexaaziridinobenzols beobachtet werden.

## 4.2 Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Azetidin **105**

Azetidin **105** zeigt sich in seiner Reaktivität als typischer Vertreter der sekundären Alkylamine, was sich auch anhand der  $pK_S$ -Werte festmachen lässt, die in der gleichen Größenordnung liegen. Daher ist es nicht verwunderlich das Azetidin **105** als sterisch wenig anspruchsvolles, aber dennoch sehr nukleophiles Amin eine hohe Reaktivität in der Arylaminierung zeigt. Auch bei der Kupplung erwiesen sich die beiden Chelat-Liganden **16** und **26** am effektivsten für die Synthese der Azetidinoaryle, wenn auch **26** die deutlich höhere Reaktivität aufwies. Durch die größere Basizität des Azetidins **105** ließen sich jedoch im Gegensatz zu **104** keine effizienten Kupplungen mit  $Cs_2CO_3$  als Base durchführen. Vollständige Umsetzungen und hohe Ausbeuten waren nur durch die Verwendung der stärkeren Base  $NaO^tBu$  zu erzielen.

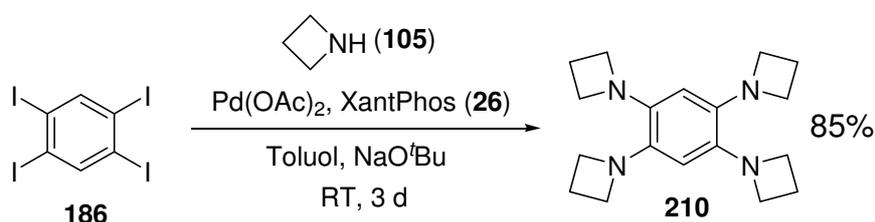
### 4.2.1 Umsetzung von Bromarylen

Die größere Reaktivität des Azetidins ermöglicht die Arylaminierung der gleichen Substrate wie bei der Kupplung mit Aziridin in deutlich kürzerer Zeit bei einer reduzierten Reaktionstemperatur von 80 °C. Auch hier wurden 3 mol%  $Pd(OAc)_2$  und 4 mol% XantPhos **26** je zu kuppelndem Bromatom für die Synthese der Azetidinoaryle verwendet.

Ein interessantes Produkt dieser Umsetzungen ist das durch Arylaminierung von 9-Brom-10-cyanoanthracen **133** synthetisierte 9-Azetidino-10-cyanoanthracen **197**. In der Reihe der 9-Amino-10-cyanoanthracene nimmt die Verbindung eine Sonderstellung ein. Durch die ausgeprägte Donorwirkung des Azetidinrings in Verbindung mit der geringen Sterik wird für **197** im UV/Vis-Spektrum die größte bathochrome Verschiebung für die Bande des intramolekularen Charge-Transfers gefunden. Da sich der Vierring nicht wie bei den sterisch anspruchsvolleren Aminoresten aus der Ebene des Anthracens rausdrehen muss wird eine geeignete Konjugation mit der Cyanogruppe aufgebaut, die allerdings zur einer deutlichen Verzerrung des Anthracengerüsts führt.

## 4.2.2 Umsetzung von Iodarylen

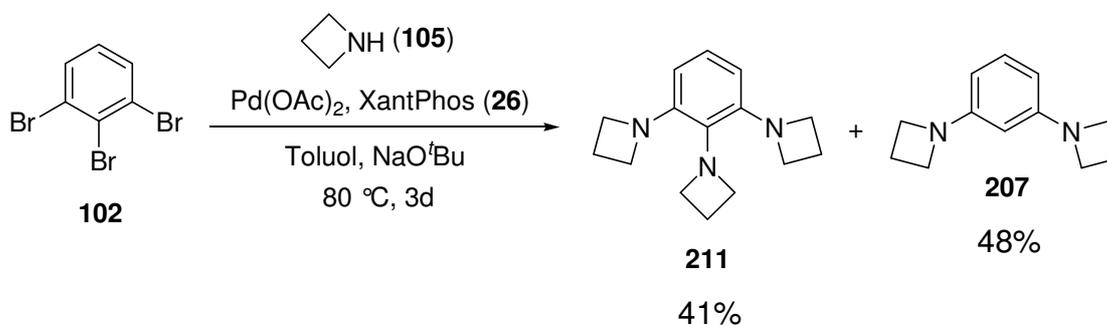
Ebenso wie für **104** wird auch für Azetidin **105** eine drastische Reaktivitätssteigerung in der Synthese von Azetidinoarylen ausgehend von Iodarylen gefunden. Neben einer reduzierten Katalysatormenge erlaubt die hohe Reaktivität von **105** gegenüber Iodarylen auch die Umsetzung bei Raumtemperatur. Auf diese Weise lässt sich unter anderem auch die vierfache Arylaminierungen von **186** bei Raumtemperatur zum 1,2,4,5-Tetraazetidinobenzol **210** erfolgreich durchführen.



**Schema 4.3:** Synthese von **210** durch Arylaminierung bei Raumtemperatur.

## 4.2.3 Mehrfache Arylaminierung

Durch den erhöhten Platzbedarf des Vierrings ist ein problemloses einführen von drei Aminogruppen in direkter Nachbarschaft möglich. Durch die konkurrierende  $\beta$ -Hydrideliminierung wird neben der Bildung von 1,2,3-Triazetidinobenzol **211** auch die Bildung von 1,3-Diazetidinobenzol **207** beobachtet.



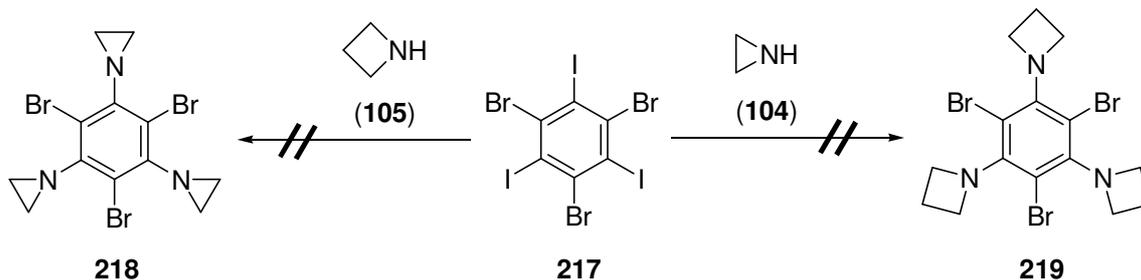
**Schema 4.4:** Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102** mit Azetidin **105**.

Eine sechsfache Arylaminierung ist mit Azetidin **105** daher nicht mehr möglich. Sowohl bei der Umsetzung von Hexabrombenzol **94** als auch bei der Kupplung von Hexaiodbenzol **187** wird lediglich die Bildung von 1,3,5-Triazetidinobenzol **209** und 1,2,4,5-Tetraiodbenzol **210** beobachtet. Selbst die Arylaminierung von **187** bei Raumtemperatur liefert nach zweimaligem Halogen-Wasserstoff-Austausch lediglich Verbindung **210** als Hauptprodukt.

### 4.3 Differenzierung zwischen Brom- und Iodposition bei der Arylaminierung mit Aziridin **104** und Azetidin **105**

Die stark erhöhte Reaktivität von Aziridin **104** und Azetidin **105** gegenüber Iodarylen erlaubt die gezielte Kupplung der Iodposition in 1-Brom-4-iodbenzol **213**. Mit beiden Aminen ist ein genügend großer Reaktivitätsunterschied für die Kupplung an der Iod- bzw. Bromposition gegeben, so dass zunächst ausschließlich eine Aminierung an der Iodposition stattfindet.

Dennoch lässt sich der Reaktivitätsunterschied nicht für eine dreifache Arylaminierung der Iodpositionen von 1,3,5-Tribrom-2,4,6-triiodbenzol **217** nutzen. Sowohl die Umsetzung von **217** mit Aziridin **104** als auch mit Azetidin **105** lieferten nicht die entsprechenden 1,3,5-Triamino-2,4,6-tribrombenzole **218** und **219**.

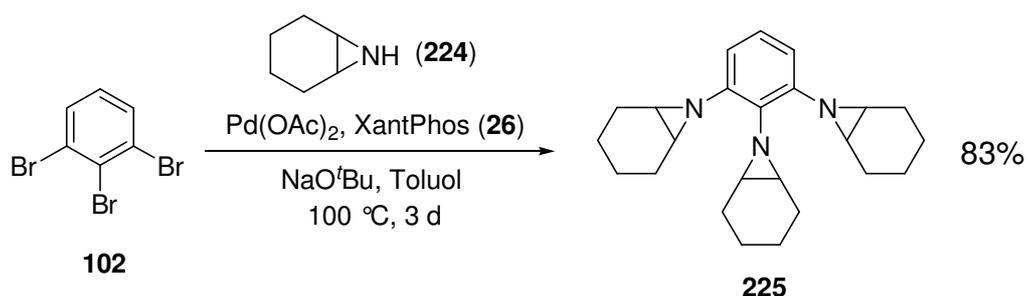


Schema 4.5: Umsetzungen von 1,3,5-Triod-2,4,6-tribrombenzol **217**.

Während die Arylaminierung von **217** mit Aziridin **104** durch die lange Reaktionsdauer zu unselektiv abläuft, wird bei der Umsetzung von **217** mit Azetidin **105** bereits bei Raumtemperatur ein mehrfacher Halogen-Wasserstoff-Austausch beobachtet.

#### 4.4 Palladium-katalysierte Arylaminierung mit Cyclohexenimin 224

Bei der Verwendung des gegenüber Aziridin **104** sterisch etwas anspruchsvolleren Cyclohexenimins **224** lassen sich zwar bei der Arylaminierung von **102** drei Einheiten in direkter Nachbarschaft einführen, aber dennoch unterbleibt auch hier wie bei Azetidin **105** eine sechsfache Arylaminierung von **94** und **187**.



**Schema 4.6:** Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102** mit Cyclohexenimin **225**.

Dennoch zeigt die hohe Ausbeute für die Synthese von **225**, dass potentiell auch sterisch anspruchsvolle Gruppen in 1,2,3-Position über eine Palladium-katalysierte Arylaminierung gebracht werden können. Im Vergleich zum Azetidin **105** scheinen hierbei vor allem elektronische Aspekte ausschlaggebend.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines, Arbeitsmittel und Geräte

Alle metallorganischen Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Inertgasatmosphäre (99,998 % Argon 4.8 der Firma *Messer Griesheim*, getrocknet über Phosphorpentoxid) ausgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Bei allen weiteren Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, diese vorbereitenden Maßnahmen nicht ergriffen.

Die Lösungsmittel wurden gemäß Literaturvorschrift<sup>[192]</sup> absolutiert, unter Argon destilliert und aufbewahrt. Hierbei wurden folgende Trocknungsmittel eingesetzt:

**Tab. 5.1:** Trockenmittel der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Trockenmittel
Dichlormethan	Phosphorpentoxid
Diethylether	Na / K-Legierung
Dioxan	Natrium
Tetrahydrofuran	Na / K-Legierung
Toluol	Natrium

Zur analytischen, spektrometrischen und spektroskopischen Charakterisierung wurden, soweit nicht anders angegeben, folgende Arbeitsmittel und Geräte benutzt:

#### **Dünnschichtchromatographie (DC):**

Es wurden DC-Plastikfolien Polygram Sil G/UV<sub>254</sub> der Firma Macherey-Nagel & Co und DC-Alufolien Aluminiumoxid 150 F<sub>254</sub> neutral (Typ T) der Firma Merck verwendet.

**Säulenchromatographie:**

Es wurde Aluminiumoxid N (neutral) der Firma ICN Biomedicals durch Zusatz von 7 % Wasser desaktiviert (Aktivitätsstufe 3, Alox III/N) und Kieselgel 60 (63-230 mesh) der Firma Merck verwendet.

**NMR-Spektren:**

Die Spektren wurden auf folgenden Geräten bei 20 °C von Frau *C. Dahler*, Frau *K. Voß* und Herrn *Dr. K. Bergander* aufgenommen: Bruker AC 200 (200 MHz), Bruker ARX 300 (300 MHz), Bruker AMX 400 (400 MHz), Bruker DPX 600 (600 MHz) und Varian Unity plus 600 (600 MHz).

Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt relativ zu Tetramethylsilan. Die Kopplungskonstanten  $J$  sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Hertz (Hz) angegeben. Zur Charakterisierung der Spinmultiplizitäten wurden die Abkürzungen m = Multiplett, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qu = Quintett, dd = Doppeldublett, dt = Doppeltriplett und usw. verwendet.

**IR-Spektren:**

Die Spektren wurden an einem Perkin Elmer FT-IR Spektrometer 16 PC aufgenommen ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ). Die Messungen wurden mit dünnen Filmen oder mit KBr-Presslingen durchgeführt. Für die Protokollierung der Bandenintensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: b = broad, s = strong, m = medium, w = weak.

**Cyclovoltammetrie:**

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden von Herrn *Dr. H. Kelm* in 0,2 molaren TBAP-Lösungen in Acetonitril an einem Potentiostat/Galvanostat Modell 273 A der Firma Princeton Applied Research durchgeführt. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung mit einem Platinblech bzw. -netz als Arbeitselektrode und Gegenelektrode verwendet. Als Referenz diente eine gesättigte Kalomelektrode.

**Schmelzpunkte:**

Schmelzpunkte wurden mit einer Büchi- bzw. Mettler FP61-Schmelzpunktapparatur bestimmt und sind unkorrigiert.

**Röntgenstrukturanalyse:**

Die Röntgenstrukturanalyse wurde an den Geräten Stoe IPDS und Siemens P4 von Herrn *Dr. U. Bergsträßer* durchgeführt. Zur Lösung der Datensätze wurden die Programme SIR92 und SHELXL-97 verwendet.

**Elementaranalyse:**

Die Analysen wurden an einem Perkin Elmer Elementaranalyzer EA 240 und einem Perkin Elmer 2400 CHN von Frau *B. Menéndez Pérez* und Frau *D. Biehl* durchgeführt.

**Massenspektrometrie:**

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte auf einem Finnigan MAT 90 von Herrn *A. Zimmermann*. Als Ionisationsmethode wurde EI (70 eV) verwendet. Intensitäten wurden in % bezogen auf den höchsten auftretenden Massenpeak in Klammern angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop des jeweiligen Elements.

**GC/MS-Analyse:**

Die GC/MS Messungen wurden von Frau *B. Menéndez Pérez* durchgeführt. Für die Gaschromatographie wurde ein GC 6890 der Firma *Agilent Technology* mit einer HP-5-MS Säule (30 m x 0,25 mm, 0,25 mm Filmdicke) der Firma *Agilent Technology* und einem MSD 6973 Detektor (EI, 70 eV) der Firma *Agilent Technology* verwendet. Trägergas war Helium mit einer Flussrate von 1 ml/min (59,7 kPa Druck). Die Injektor- und Detektortemperatur betrug 250 °C. Es wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet: Anfangstemperatur 70 °C für 1 min, linearer Temperaturanstieg von 10 °C/min bis 150 °C, linearer Temperaturanstieg von 25 °C/min bis 280 °C und Endtemperatur 280 °C für 20 min.

**UV/Vis Spektroskopie**

Die optischen Absorptionsmessungen im UV/Vis-Bereich wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 900 in Quarzküvetten durchgeführt. Für die Messungen wurden Uvasol<sup>®</sup> Lösungsmittel der Firma Merck verwendet.

## 5.2 Theoretische Untersuchungen

Die Rechnungen wurden mit dem *Gaussian* Programmpaket<sup>[145]</sup> auf den Rechnern des RHRK der TU Kaiserslautern sowie auf Standardrechnern durchgeführt. Sämtliche Startgeometrien für die durchgeführten Rechnungen wurden mittels *GaussView 3.0* erstellt und zunächst auf AM1 Niveau optimiert. Anschließend erfolgte die Optimierung auf höherem Niveau, wobei die Resultate der Geometrieoptimierung aus den DFT Rechnungen als Input für die MP2 Rechnungen verwendet wurden. Falls möglich wurden die entsprechenden Punktgruppen der untersuchten Strukturen für die Rechnungen verwendet.

Die Energien in Hartree aus den *Gaussian* Rechnungen wurden durch Multiplikation mit den in Tab. 5.2 aufgeführten Faktoren in andere Einheiten umgerechnet, ferner sind in der Tabelle die in dieser Arbeit benutzten Konstanten aufgeführt.

**Tab. 5.2:** Benutze Umrechnungsfaktoren und Konstanten.<sup>[193]</sup>

1 [Hartree]	4,3597482·10 <sup>-18</sup> [J] 27,2116 [eV] 2625,49975 [kJ/mol] 627,5095 [kcal/mol]
Avogadrozahl $N_A$	6,0221367·10 <sup>23</sup>
Boltzmann-Konstante $k_B$	1,380658·10 <sup>-23</sup> [J/K]
Gaskonstante $R$	8,3145 [J/Kmol]
Lichtgeschwindigkeit $c$	2,99792458·10 <sup>8</sup> [m/s]
Planck'sches Wirkungsquantum $h$	6,6260755·10 <sup>-34</sup> [Js]

Für die Berechnung der angeregten Zustände zur Ableitung der UV/Vis-Spektren wurde das Programm *WinMOPAC 2.0* unter Verwendung des im Programm integrierten INDO/S Modells benutzt.<sup>[167]</sup> Als Grundlage für die Berechnung dienten auf AM1 Niveau optimierte Strukturen der betrachteten Verbindungen.

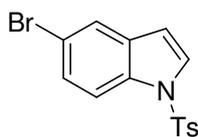
### 5.3 Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Literaturvorschriften hergestellt. Nicht aufgeführte Verbindungen wurden käuflich erworben oder waren bereits im Labor vorhanden.

**Tab 5.1:** Ausgangsverbindungen die nach Literaturvorschrift synthetisiert wurden.

Nr.	Verbindung	Literatur
1	1,2,3-Tribrombenzol <b>102</b>	[194]
2	Aziridin <b>104</b>	[195]
3	Azetidin <b>105</b>	[196]
4	Bromparacyclophan <b>138</b>	[197]
5	3,4,5-Tribromnitrobenzol <b>165</b>	[194]
6	Triacetonitril-tricarbonylchrom <b>177</b>	[179]
7	1,3,5-Tris(hydroxymethyl)benzol <b>182</b>	[181]
8	1,2,4,5-Tetraiodbenzol <b>186</b>	[186]
9	1,2,3,4,5,6-Hexaiodbenzol <b>187</b>	[186]
10	1,3,5-Tribrom-2,4,6-Triodbenzol <b>217</b>	[191]
11	Cyclohexenimin <b>224</b>	[198]

#### 5.3.1 5-Brom-1-(toluol-4-sulfonyl)-1*H*-indol **124**



**124**

Zu einer Lösung von 5-Brom-1*H*-indol (1 g, 5.1 mmol) in Dichlormethan (30 ml) werden unter Inertgas portionsweise Tosylchlorid (1.16 g, 6.12 mmol) und Natriumhydroxid (240 mg, 6.12 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit gesättigter

Kochsalzlösung gewaschen und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels, wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat 6:4) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Pentan wird 5-Brom-1-tosyl-1*H*-indol **124** in Form von gelblichen Kristallen erhalten.

**Ausbeute:** 62 % (1.09 g, 3.14 mmol)

**Elementaranalyse:** C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>2</sub>S (350.23 g/mol)

Ber.: **C:** 51.44      **H:** 3.45      **N:** 4.00

Gef.: **C:** 50.93      **H:** 3.48      **N:** 4.13

**Schmelzpunkt:** 142-144 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.85 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.74 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.65 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 7.56 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 7.39 (dd,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 7.22 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 6.58 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 145.3 (s), 135.0 (s), 133.5 (s), 132.5 (s), 130.0 (d), 127.6 (d), 127.5 (d), 126.8 (d), 124.1 (s), 116.8 (d), 114.9 (d), 108.3 (d), 21.6 (q).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3448 (w), 3115 (m), 1596 (m), 1440 (s), 1372 (s), 1169 (s), 1121 (s), 1092 (m), 992 (m), 874 (w), 809 (m), 772 (s), 707 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

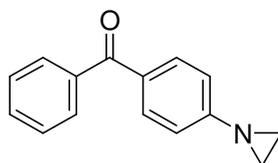
$m/z$  = 351 (M<sup>+</sup>, 34), 349 (M<sup>+</sup>, 32), 195 (7), 155 (32), 130 (23), 129 (16), 115 (12), 91 (40), 69 (11), 57 (14), 55 (11), 42 (10), 32 (22), 28 (100).

## 5.4 Umsetzungen mit Aziridin 104

### Allgemeine Vorschrift zur Arylaminierung von Arylhalogeniden:

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubverschluss werden unter Argon die umzusetzende Halogenarylverbindung, Pd(OAc)<sub>2</sub> und der entsprechende Ligand eingewogen. Zugabe des Lösungsmittels und kurzes Rühren. Anschließend Zugabe des Amins durch ein Septum via Spritze und weitere 5 min Rühren, dann erfolgt die Zugabe der Base im Argongegenstrom. Verschließen des Schlenkrohrs und erhitzen des verschlossenen Schlenkrohrs im Ölbad. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen wird die Reaktionsmischung über wenig Celite 545<sup>®</sup> filtriert und der Filterkuchen mit Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wird unter reduzierten Druck eingengt und der verbleibende Rückstand aufgearbeitet.

### 5.4.1 4-Aziridinobenzophenon 114



114

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 4-Brombenzophenon **113**, 1.5 Äquiv. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 8:2 (v/v)) **114** als farblosen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 92%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N (347.55 g/mol)		
	Ber.: C: 80.69	H: 5.87	N: 6.27
	Gef.: C: 80.59	H: 5.84	N: 6.17

**Schmelzpunkt:** 108-109 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.68 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 4H), 7.48-7.38 (m, 3H), 7.00 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 2.12 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

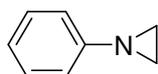
$\delta$  = 195.6 (s), 159.3 (s), 138.2 (s), 131.9 (d), 131.7 (d), 131.5 (s), 129.7 (d), 128.1 (d), 120.6 (d), 27.8 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3053 (m), 2992 (w), 1643 (s), 1600 (s), 1505 (w), 1446 (m), 1416 (w), 1309 (m), 1279 (s), 1166 (m), 1148 (m), 938 (w), 905 (m), 857 (m), 740 (s), 700 (s), 669 (m), 586 (w), 523 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

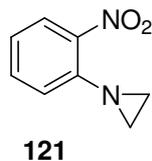
$m/z$  = 223 (M<sup>+</sup>, 86), 195 (52), 169 (52), 167 (69), 154 (13), 146 (32), 141 (100), 127 (47), 115 (16), 105 (27), 91 (12), 77 (56).

**5.4.2 1-Phenylaziridin 119****119**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von Iodbenzol **184**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 0.3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 0.4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 10 h rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Pentan/Diethylether = 15:1 (v/v)) **119** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 98%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.24-7.19 (m, 2H), 7.01-6.94 (m, 3H), 2.08 (s, 4H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta = 155.2$  (s), 128.9 (d), 122.3 (d), 121.0 (d), 27.5 (t).**IR (Film):** $\tilde{\nu} = 2954$  (m), 2898 (m), 2842 (s), 1603 (s), 1575 (s), 1493 (m), 1476 (m), 1372 (m), 1308 (s), 1275 (s), 1235 (w), 1156 (m), 1106 (m), 965 (w), 899 (w), 821 (m), 759 (m), 707 (w), 687 (m), 460 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .**MS (EI, 70 eV):** $m/z = 119$  ( $\text{M}^+$ , 34), 104 (6), 91 (100), 77 (26), 65 (7), 51 (10).**5.4.3 2-Aziridinonitrobenzol **121****

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1-Brom-2-nitrobenzol **120**, 1.5 Äquiv.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 3 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **121** als gelben, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 89%.

**Schmelzpunkt:** 41-43 °C **$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta = 7.96$  (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.49 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 7.15 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.08 (t,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 2.31 (s, 4H). **$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta = 149.4$  (s), 142.2 (s), 134.0 (d), 125.7 (d), 123.7 (d), 122.1 (d), 29.7 (t).

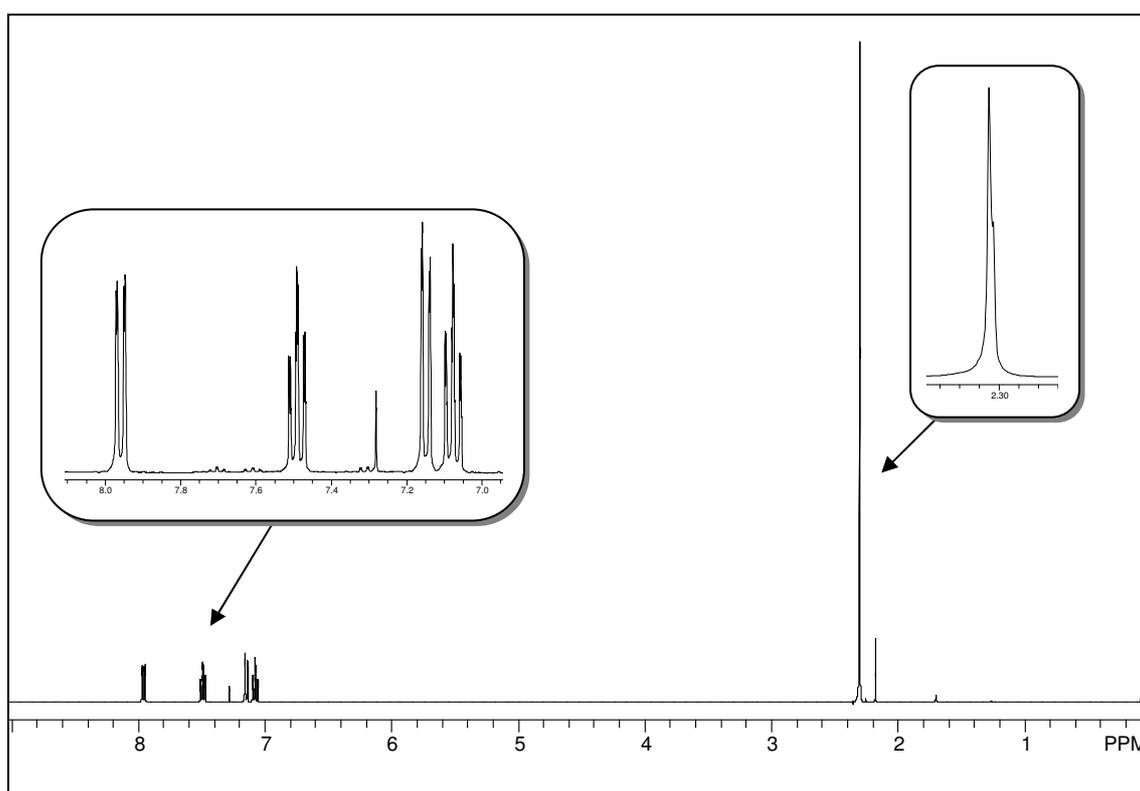
**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3069 (m), 2996 (m), 1606 (s), 1574 (m), 1517 (s), 1449 (m), 1348 (s), 1290 (s), 1178 (w), 1160 (m), 1145 (s), 1081 (m), 1044 (w), 916 (m), 849 (m), 781 (m), 750 (m), 730 (m), 700 (w), 656 (w), 548 (w) 512 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (EI, 70 eV):**

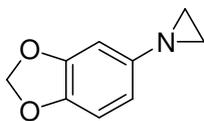
$m/z$  = 164 ( $M^+$ , 73), 117 (7), 106 (34), 105 (78), 104 (5), 91 (11), 90 (25), 89 (10), 79 (83), 78 (18), 77 (100), 76 (11).

**HRMS (EI):**  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  ( $M^+$ ):164.0586. Gefunden: 164.0588.



**Abb. 5.1:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-Aziridinonitrobenzol **121** in  $\text{CDCl}_3$ .

#### 5.4.4 5-Aziridinbenzo[1,3]dioxol **123**

**123**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 5-Bromobenzo[1,3]dioxol **122**, 1.5 Äquiv.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 3 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 2 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 8:2 (v/v)) **123** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 91%.

##### **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 6.65 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 6.57 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 6.43 (dd,  $J$  = 8.1 Hz,  $J$  = 2.2 Hz, 1H), 5.88 (s, 2H), 2.03 (s, 4H).

##### **$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 150.1 (s), 147.7 (s), 142.8 (s), 112.7 (d), 108.0 (d), 102.9 (d), 101.0 (t), 28.1 (t).

##### **IR (KBr):**

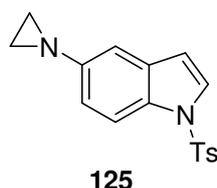
$\tilde{\nu}$  = 3053 (m), 2892 (m), 1611 (m), 1482 (s), 1307 (m), 1230 (s), 1168 (m), 1093 (w), 1039 (s), 934 (s), 861 (m), 811 (m), 696 (w), 633 (w), 594 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

##### **MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 163 ( $\text{M}^+$ , 100), 148 (46), 135 (55), 121 (22), 104 (8), 86 (46), 84 (75).

**HRMS (EI):**  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$  ( $\text{M}^+$ ): 163.0633. Gefunden: 163.0634.

### 5.4.5 5-Aziridino-1-(toluol-4-sulfonyl)-1*H*-indol **125**



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 5-Brom-1-(toluol-4-sulfonyl)-1*H*-indol **124**, 1.5 Äquiv. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 3 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 8:2 (v/v)) **125** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 89%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (312.39 g/mol)
	Ber.: <b>C:</b> 65.36 <b>H:</b> 5.16 <b>N:</b> 8.97
	Gef.: <b>C:</b> 65.25 <b>H:</b> 5.20 <b>N:</b> 8.58

**Schmelzpunkt:** 129-130 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.85 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.75 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.52 (d,  $J$  = 3.7 Hz, 1H), 7.22 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.05 (dd,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 2.2 Hz, 1H), 6.56 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.12 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

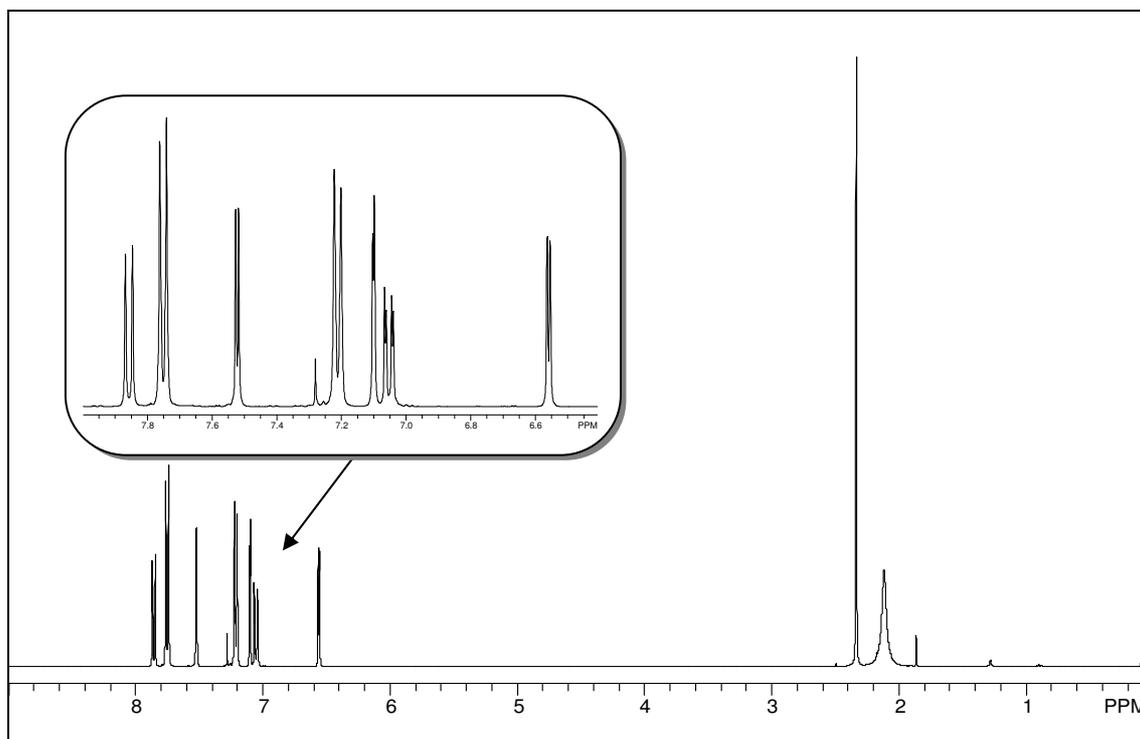
$\delta$  = 151.3 (s), 144.9 (s), 135.3 (s), 131.4 (s), 130.8 (s), 129.9 (d), 127.1 (d), 126.8 (d), 119.1 (d), 113.9 (d), 112.2 (d), 108.9 (d), 28.0 (t), 21.6 (q).

**IR (KBr):**

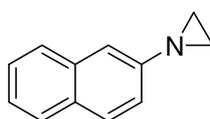
$\tilde{\nu}$  = 3065 (w), 2927 (m), 2851 (m), 1615 (m), 1590 (s), 1560 (m), 1455 (s), 1367 (s), 1260 (m), 1091 (m), 1035 (m), 888 (m), 800 (m), 671 (m), 591 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z = 312$  ( $M^+$ , 26), 284 (13), 157 (70), 142 (5), 130 (18), 115 (12), 91 (17), 32 (16), 28 (100).



**Abb. 5.2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5-Aziridino-1-(toluol-4-sulfonyl)-1*H*-indol **125** in  $\text{CDCl}_3$ .

**5.4.6 2-Aziridinonaphthalin 127**

**127**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 2-Bromnaphthalin **126**, 1.5 Äquiv.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 3 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 8:2 (v/v)) **127** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 88%.

**Schmelzpunkt:** 67-69 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.76-7.67 (m, 3H), 7.45-7.24 (m, 4H), 2.19 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 152.7 (s), 134.1, (s), 130.0 (s), 128.8 (d), 127.6 (d), 126.7 (d), 126.3 (d), 124.1 (d), 122.4 (d), 116.2 (d), 27.8 (t).

**IR (KBr):**

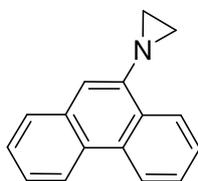
$\tilde{\nu}$  = 3059 (m), 2993 (w), 1626 (s), 1595 (s), 1503 (m), 1468 (s), 1389 (m), 1356 (m), 1304 (s), 1293 (s), 1160 (m), 1114 (m), 957 (w), 919 (w), 880 (w), 856 (s), 821 (m), 747 (s), 610 (w), 680 (w), 476 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 169 (M<sup>+</sup>, 91), 155 (3), 154 (26), 141 (100), 140 (20), 127 (83), 115 (25), 114 (7).

**HRMS (EI):**  $m/z$  berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N (M<sup>+</sup>): 169.0891. Gefunden: 169.0894.

#### 5.4.7 9-Aziridinophenanthren 129



129

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 9-Bromphenanthren **128**, 1.5 Äquiv. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **129** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 88%.

**Schmelzpunkt:** 98-100 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.75-8.72 (m, 1H), 8.65-8.63 (m, 1H), 8.54-8.52 (m, 1H), 7.82-7.79 (m, 1H), 7.74-7.72 (m, 2H), 7.60-7.55 (m, 2H), 7.20 (s, 1H), 2.36 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 148.2 (s), 132.5 (s), 131.1 (s), 128.7 (s), 127.8 (s), 127.5 (d), 126.9 (d), 126.8 (d), 126.6 (d), 125.0 (d), 123.4 (d), 123.0 (d), 122.5 (d), 113.5 (d), 28.4 (t).

**IR (KBr):**

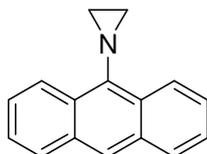
$\tilde{\nu}$  = 3051 (w), 2924 (m), 1596 (s), 1493 (m), 1448 (s), 1387 (m), 1330 (s), 1267 (m), 1238 (m), 1192 (w), 1154 (w), 1055 (m), 1036 (m), 871 (m), 811 (m), 772 (s), 752 (s), 729 (s), 668 (w), 618 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 219 (M<sup>+</sup>, 100), 204 (30), 191 (48), 177 (25), 176 (26), 165 (10), 151 (6), 109 (5), 108 (7), 88 (11).

**HRMS (EI):**  $m/z$  berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N (M<sup>+</sup>): 219.1048. Gefunden: 219.1043.

#### 5.4.8 9-Aziridinoanthracen 131



131

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von Brombenzol **130**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender

Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether **131** in Form gelber Nadeln in einer Ausbeute von 92%.

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N (219,28 g/mol)  
Ber.: **C:** 87.64      **H:** 5.98      **N:** 6.39  
Gef.: **C:** 87.80      **H:** 5.97      **N:** 6.47

**Schmelzpunkt:** 167-168 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.53 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 8.12 (s, 1H), 8.00-7.98 (m, 2H), 7.52-7.47 (m, 4H), 2.63 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 146.5 (s), 132.0 (s), 128.8 (d), 125.2 (d), 124.3 (d), 123.4 (s), 123.3 (d), 121.0 (d), 31.8 (t).

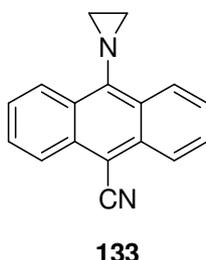
**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 2985 (w), 1619 (m), 1555 (m), 1482 (w), 1461 (m), 1440 (w), 1408 (s), 1359 (s), 1288 (m), 1257 (m), 1144 (m), 1160 (s), 1051 (s), 960 (m), 893 (m), 876 (s), 832 (s), 800 (m), 788 (m), 731 (s), 676 (w), 640 (s), 568 (m) 470 (m), 420 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 219 (M<sup>+</sup>, 100), 218 (63), 204 (50), 191 (28), 190 (27), 176 (34), 163 (86), 151 (10), 108 (11), 80 (12).

### 5.4.9 9-Aziridino-10-cyanoanthracen **133**



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 9-Brom-10-cyanoanthracen **132**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether **133** als gelb-orangen Feststoff in einer Ausbeute von 97%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (224.29 g/mol)		
	Ber.: C: 83.58	H: 4.95	N: 11.47
	Gef.: C: 83.34	H: 5.05	N: 11.46

**Schmelzpunkt:** 172-173 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.53 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 7.69 (ddd,  $J$  = 8.7 Hz,  $J$  = 6.8 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 2H), 7.56 (ddd,  $J$  = 9.0 Hz,  $J$  = 6.6 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 2H), 2.71 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

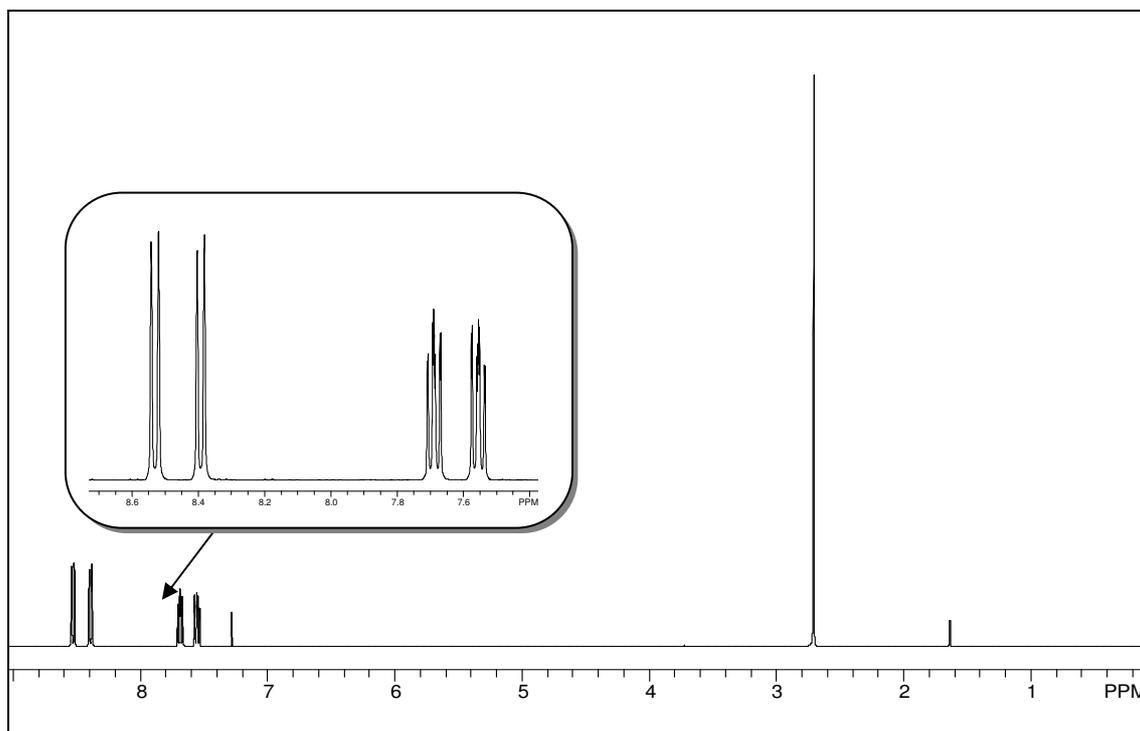
$\delta$  = 152.8 (s), 134.0 (s), 128.6 (d), 126.0 (d), 125.0 (d), 123.8 (d), 122.8 (s), 118.0 (s), 98.9 (s), 31.8 (t).

**IR (KBr):**

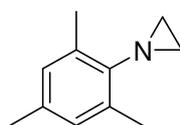
$\tilde{\nu}$  = 3054 (w), 2984 (w), 2205 (s), 1620 (w), 1559 (s), 1488 (m), 1442 (m), 1414 (s), 1390 (s), 1300 (s), 1154 (s), 1072 (w), 1028 (w), 868 (w), 812 (w), 759 (s), 722 (w), 652 (s), 616 (w), 534 (w), 496 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z = 244$  ( $M^+$ , 100), 243 (58), 229 (51), 216 (25), 203 (24), 202 (23), 201 (23), 189 (9), 175 (11), 122 (7).



**Abb. 5.3:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 9-Aziridino-10-cyanoanthracen **133** in  $\text{CDCl}_3$ .

**5.4.10 2-Aziridinomesitylen 135**

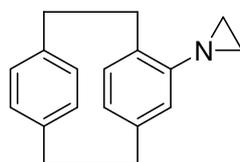
**135**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 2-Brommesitylen **134**, 1.5 Äquiv.  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ , 3 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Pentan/Diethylether = 15:1 (v/v)) **135** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 88%.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta = 6.84$  (s, 2H),  $2.41$  (s, 6H),  $2.29$  (s, 3H),  $2.20$  (s, 4H).**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta = 148.8$  (s),  $30.1$  (t),  $131.0$  (s),  $129.6$  (d),  $128.9$  (s),  $20.4$  (q),  $18.6$  (q).**IR (Film):** $\tilde{\nu} = 3063$  (m),  $2991$  (s),  $1724$  (m),  $1610$  (w),  $1467$  (s),  $1377$  (m),  $1313$  (s),  $1288$  (s),  $1188$  (m),  $1159$  (s),  $1120$  (m),  $1031$  (m),  $1015$  (m),  $960$  (m),  $909$  (s),  $854$  (s),  $821$  (m),  $740$  (m),  $654$  (m),  $583$  (w) cm<sup>-1</sup>.**MS (EI, 70 eV):** $m/z = 161$  (M<sup>+</sup>, 100),  $160$  (82),  $146$  (56),  $145$  (40),  $131$  (61),  $119$  (18),  $117$  (13),  $103$  (7),  $91$  (22),  $77$  (12),  $65$  (7).**5.4.11 4-Aziridinobenzonitril 137****137**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 4-Brombenzonitril **136**, 1.5 Äquiv. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% BINAP **16** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 8:2 (v/v)) **137** als farblosen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 86%.

**Schmelzpunkt:** 91-92 °C**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (144.17 g/mol)Ber.: **C:** 74.98      **H:** 5.59      **N:** 19.43Gef.: **C:** 74.98      **H:** 5.51      **N:** 19.40

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta = 7.51$  (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H),  $7.04$  (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H),  $2.19$  (s, 4H). **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta = 159.2$  (s),  $133.2$  (d),  $121.6$  (d),  $119.3$  (s),  $105.2$  (s),  $27.9$  (t).**IR (KBr):** $\tilde{\nu} = 3063$  (w),  $2964$  (m),  $2219$  (m),  $1602$  (s),  $1560$  (m),  $1500$  (s),  $1459$  (w),  $1341$  (m),  $1262$  (w),  $1159$  (m),  $1109$  (m),  $906$  (m),  $846$  (s),  $804\text{m}$  (m),  $558$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .**MS (EI, 70 eV):** $m/z = 144$  ( $\text{M}^+$ , 22),  $129$  (6),  $117$  (9),  $116$  (100),  $102$  (23),  $90$  (4),  $89$  (14),  $76$  (8),  $75$  (11).**5.4.12 Aziridinoparacyclophan 139****139**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von Bromparacyclophan **138**, 1.5 Äquiv.  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ , 3 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 6 d rühren bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **139** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 17%.

**Schmelzpunkt:**  $136\text{-}137\text{ }^\circ\text{C}$  **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta = 7.10$  (dd,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H),  $6.55$  (dd,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H),  $6.45\text{-}6.42$  (m, 2H),  $6.31$  (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H),  $6.25$  (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.6$  Hz,

1H), 5.79 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 3.48-3.41 (m, 1H), 3.22-3.15 (m, 1H), 3.09-3.00 (m, 4H), 2.91-2.86 (m, 1H), 2.74-2.67 (m, 1H), 2.06 (s, 2H), 1.90 (s, 2H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta =$  153.8 (s), 141.1 (s), 139.7 (s), 138.8 (s), 134.6 (d), 133.1 (d), 132.5 (s), 132.3 (d), 131.8 (d), 129.1 (d), 126.6 (d), 126.2 (d), 35.4 (t), 35.0 (t), 33.8 (t), 32.7 (t), 27.4 (t).

**IR (KBr):**

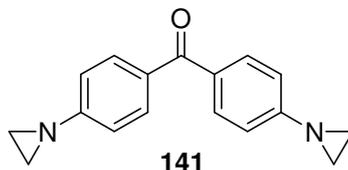
$\tilde{\nu} =$  3067 (w), 2925 (m), 2851 (m), 1590 (s), 1560 (m), 1489 (m), 1414 (s), 1307 (s), 1262 (m), 1089 (m), 1033 (m), 976 (w), 889 (m), 797 (m), 709 (w), 658 (w), 595 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z =$  249 ( $\text{M}^+$ , 49), 146 (10), 145 (100), 144 (23), 130 (10), 117 (6), 104 (20), 103 (8).

**HRMS (EI):**  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$  ( $\text{M}^+$ ): 249.1517. Gefunden: 249.1516.

### 5.4.13 4,4'-Diaziridinobenzophenon **141**



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 4,4'-Dibrombenzophenon **140**, 3 Äquiv.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 6 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 8 mol% BINAP **16** mit 4 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 2:8 (v/v)) **141** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 98%.

**Schmelzpunkt:** 163-164 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.70 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H), 7.06 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4H), 2.19 (s, 8H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 194.6 (s), 158.9 (s), 132.1 (d), 131.3 (s), 120.5 (d), 27.7 (t).

**IR (KBr):**

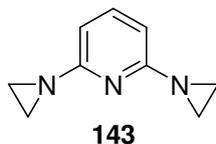
$\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 2994 (w), 1642 (m), 1602 (s), 1505 (m), 1414 (w), 1312 (s), 1280 (s), 1161 (s), 1113 (w), 929 (m), 903 (m), 858 (m), 770 (m), 685 (m) 565 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 264 (M<sup>+</sup>, 100), 236 (23), 209 (11), 208 (64), 166 (7), 165 (10), 146 (47), 118 (33), 117 (23), 104 (22), 91 (25), 90 (24), 77 (11), 76 (13).

**HRMS (EI):**  $m/z$  berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (M<sup>+</sup>): 264.1263. Gefunden: 264.1267.

#### 5.4.14 2,6-Diaziridinopyridin **143**



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 2,6-Dibrompyridin **142**, 3 Äquiv. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% BINAP **16** mit 4 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Ethylacetat) **143** als gelben, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 94%.

**Schmelzpunkt:** 106-107 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (161.2 g/mol)

Ber.: C:	67.06	H:	6.88	N:	26.07
Gef.: C:	66.83	H:	6.93	N:	25.96

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.43 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 6.58 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 2.25 (s, 8H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

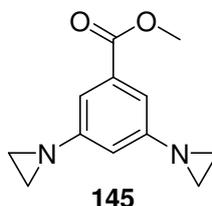
$\delta$  = 164.8 (s), 139.1 (d), 110.0 (d), 27.4 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3068 (w), 2994 (w), 1566 (s), 1439 (s), 1313 (s), 1190 (s), 1167 (m), 1144 (m), 1087 (w), 1030 (w), 988 (m), 904 (w), 818 (s), 779 (s), 747 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 161 (M<sup>+</sup>, 100), 146 (7), 134 (7), 133 (16), 119 (6), 119 (7), 107 (6), 106 (14), 93 (8), 91 (14), 79 (7), 78 (6).

**5.4.15 3,5-Diaziridinobenzoensäuremethylester 145**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 3,5-Dibrombenzoensäuremethylester **144**, 3 Äquiv. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Aziridin **104** nach 2 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether:Ethylacetat = 8:2 (v/v)) **145** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 82%.

**Schmelzpunkt:** 109-110 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (218.25 g/mol)

Ber.: C: 66.04	H: 6.47	N: 12.48
Gef.: C: 66.05	H: 6.53	N: 12.69

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.27 (s, 2H), 6.87 (s, 1H), 3.87 (s, 3H), 2.11 (s, 8H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

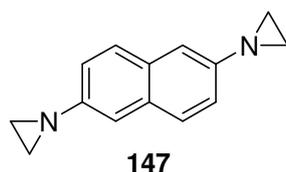
$\delta$  = 166.8 (s), 155.9 (s), 131.4 (s), 118.2 (d), 116.2 (d), 52.1 (q), 27.8 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3061 (m), 2992 (m), 2952 (m), 1718 (s), 1593 (s), 1436 (s), 1367 (s), 1320 (m), 1293 (m), 1253 (s), 1195 (m), 1167 (w), 1149 (w), 1121 (m), 1102 (m), 1039 (w), 1002 (s), 920 (w), 883 (m), 844 (w), 823 (m), 774 (s), 738 (m), 689 (m), 542 (w), 492 (m), 424 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 218 (M<sup>+</sup>, 100), 191 (12), 190 (18), 187 (13), 163 (40), 160 (15), 159 (12), 158 (11), 132 (10), 131 (24), 130 (16), 117 (13), 116 (6), 105 (8), 104 (8), 103 (7), 91 (11), 77 (8).

**5.4.16 2,6-Diaziridinonaphthalin 147**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 2,6-Dibromanthracen **146**, 3 Äquiv. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Aziridin **104** nach 3 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 6:4 (v/v)) **147** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 76%.

**Schmelzpunkt:** 180-181 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.59 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.25-7.23 (m, 4H), 2.16 (s, 8H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 151.4 (s), 130.5 (s), 127.6 (d), 122.8 (d), 116.2 (d), 27.8 (t).

**IR (KBr):**

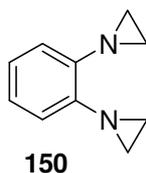
$\tilde{\nu}$  = 3051 (w), 2925 (s), 2855 (m), 1600 (s), 1500 (m), 1384 (m), 1336 (w), 1293 (s), 1184 (w), 1141 (m), 1111 (s), 944 (m), 875 (s), 839 (w), 814 (m), 791 (m), 680 (w), 528 (m), 473 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

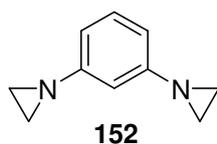
$m/z$  = 210 (M<sup>+</sup>, 100), 195 (13), 183 (8), 182 (51), 168 (45), 167 (17), 149 (22), 154 (18), 153 (9), 141 (8), 140 (14), 127 (6), 126 (4).

**HRMS (EI):**  $m/z$  berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>): 210.1157. Gefunden: 210.1159.

#### 5.4.17 1,2-Diaziridinobenzol **150**

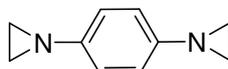


Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,2-Dibrombenzol **149**, 3 Äquiv. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 6:4 (v/v)) **150** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 86%.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta$  = 6.91-6.86 (m, 4H), 2.20 (s, 8H).**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta$  = 147.0 (s), 122.5 (d), 120.3 (d), 28.5 (t).**IR (KBr):** $\tilde{\nu}$  = 3064 (w), 2992 (w), 2927 (m), 1593 (m), 1490 (s), 1448 (m), 1320 (s), 1176 (m), 1099 (w), 1043 (w), 923 (m), 810 (m), 750 (m) cm<sup>-1</sup>.**MS (EI, 70 eV):** $m/z$  = 160 (M<sup>+</sup>, 30), 145 (4), 132 (17), 131 (43), 118 (6), 104 (12), 91 (8), 78 (6), 77 (6), 28 (100).**HRMS (EI):**  $m/z$  berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>): 160.1000. Gefunden: 160.1004.**5.4.18 1,3-Diaziridinobenzol 152**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,3-Dibrombenzol **151**), NaO<sup>t</sup>Bu, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Aziridin **104** nach 1 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 6:4 (v/v)) **152** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 87%.

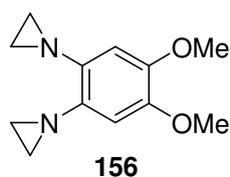
**Schmelzpunkt:** 41-42 °C**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta$  = 7.02 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 6.63 (t,  $J$  = 2.2 Hz, 1H), 6.56 (dd,  $J$  = 7.7 Hz,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 2.02 (s, 8H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta = 155.8$  (s),  $129.3$  (d),  $115.2$  (d),  $113.8$  (d),  $27.6$  (t).**IR (KBr):** $\tilde{\nu} = 3063$  (w),  $2959$  (m),  $1596$  (s),  $1467$  (m),  $1441$  (m),  $1381$  (w),  $1288$  (s),  $1121$  (s),  $1073$  (m),  $1037$  (w),  $967$  (w),  $862$  (w),  $746$  (w),  $694$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .**MS (EI, 70 eV):** $m/z = 160$  ( $\text{M}^+$ , 100),  $132$  (29),  $118$  (13),  $117$  (21),  $105$  (42),  $91$  (27),  $86$  (10),  $84$  (16),  $77$  (11).**HRMS (EI):**  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$  ( $\text{M}^+$ ): 160.1000. Gefunden: 160.1004.**5.4.19 1,4-Diaziridinobenzol 154****154**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,4-Diodbenzol **185**, 3 Äquiv.  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ , 2 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 2.7 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Aziridin **104** nach 7 h rühren bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Pentan:Ethylacetat = 8:2 (v/v)) **154** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 98%.

<b>Elementaranalyse:</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (160.22 g/mol)		
	Ber.: <b>C:</b> 74.97	<b>H:</b> 7.55	<b>N:</b> 17.48
	Gef.: <b>C:</b> 74.82	<b>H:</b> 7.37	<b>N:</b> 17.42

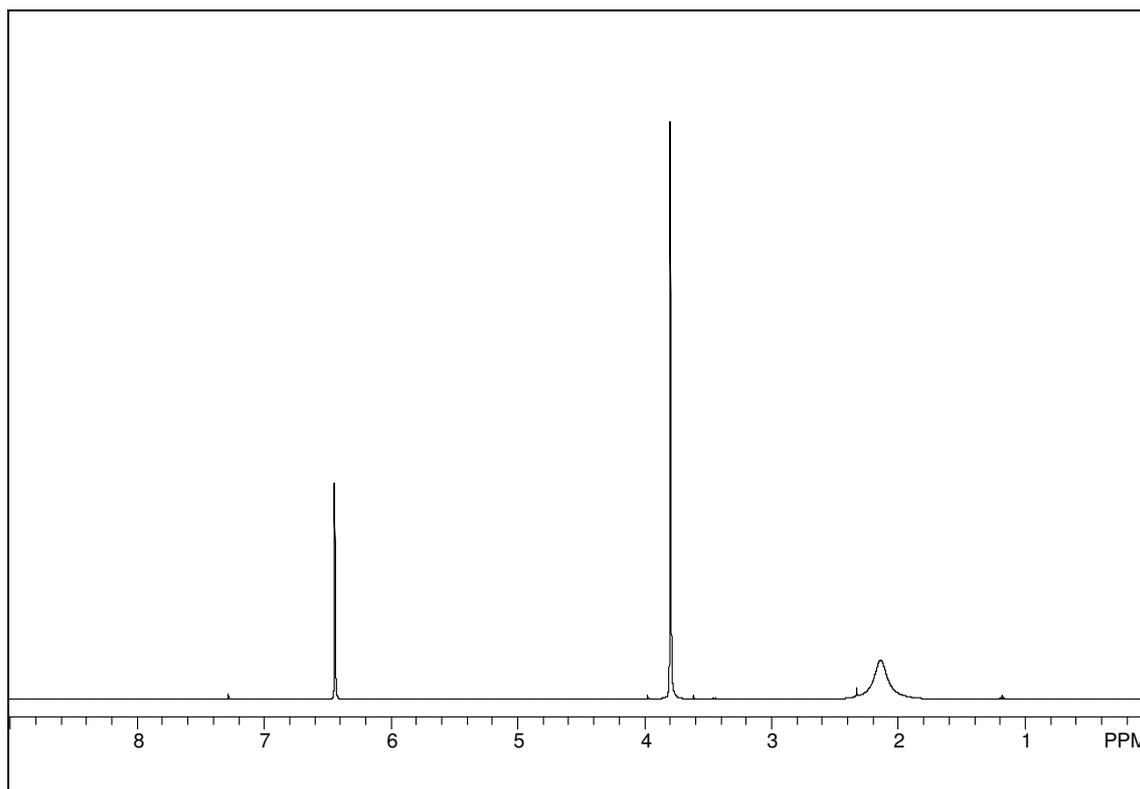
**Schmelzpunkt:** 93-94  $^\circ\text{C}$

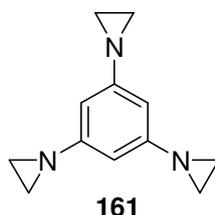
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta$  = 6.88 (s, 4H), 2.03 (s, 8H).**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta$  = 149.8 (s), 121.2 (d), 27.6 (t).**MS (EI, 70 eV):** $m/z$  = 160 (M<sup>+</sup>, 100), 145 (36), 132 (78), 118 (39), 104 (32), 91 (47), 77 (30), 51 (15).**5.4.20 1,2-Aziridino-4,5-dimethoxybenzol 156**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,2-Dibrom-4,5-dimethoxybenzol **155**, 3 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Aziridin **104** nach 2 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 6:4 (v/v)) **156** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 91%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (220.27 g/mol)		
	Ber.: C: 65.43	H: 7.32	N: 12.72
	Gef.: C: 65.47	H: 7.29	N: 12.62

**Schmelzpunkt:** 84-85 °C**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta$  = 6.44 (s, 2H), 3.80 (s, 6H), 2.15 (s, 8H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta = 144.3$  (s),  $139.8$  (s),  $105.9$  (d),  $56.5$  (q),  $28.9$  (t).**IR (KBr):** $\tilde{\nu} = 3067$  (m),  $2996$  (m),  $2926$  (m),  $2850$  (w),  $2831$  (m),  $1512$  (s),  $1473$  (m),  $1462$  (s),  $1447$  (s),  $1398$  (s),  $1282$  (s),  $1270$  (m),  $1240$  (s),  $1210$  (s),  $1080$  (s),  $1004$  (s),  $924$  (m),  $868$  (s),  $851$  (m),  $821$  (s),  $779$  (m),  $668$  (w),  $598$  (m).**MS (EI, 70 eV):** $m/z = 220$  ( $\text{M}^+$ , 100),  $205$  (82),  $192$  (35),  $189$  (44),  $177$  (27),  $162$  (14),  $161$  (11),  $149$  (28),  $147$  (13),  $134$  (23),  $121$  (9),  $104$  (8).**Abb. 5.4:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,2-Aziridino-4,5-dimethoxybenzol **156** in  $\text{CDCl}_3$ .

**5.4.21 1,3,5-Triaziridinobenzol 161**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,3,5-Tribrombenzol **160**, 4.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 9 mol% Pd(OAc) und 12 mol% XantPhos **26** mit 6 Äquiv. Aziridin **104** nach 3 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 6:4 (v/v)) **161** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 93%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> (201.27 g/mol)		
	Ber.: C: 71.61	H: 7.51	N: 20.88
	Gef.: C: 71.75	H: 7.43	N: 20.83

**Schmelzpunkt:** 114-115 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ = 6.32 (s, 3H), 2.06 (s, 12H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ = 156.3 (s), 108.1 (d), 27.6 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3055 (m), 2983 (m), 1590 (s), 1478 (m), 1446 (s), 1284 (s), 1157 (s), 1118 (s), 1035 (w), 992 (s), 844 (s), 819 (m), 777 (s), 702 (w), 693 (w), 648 (w), 497 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

*m/z* = 201 (M<sup>+</sup>, 100), 173 (17), 172 (18), 159 (23), 158 (29), 146 (29), 145 (27), 144 (29), 131 (22), 130 (26), 118 (17), 117 (57).

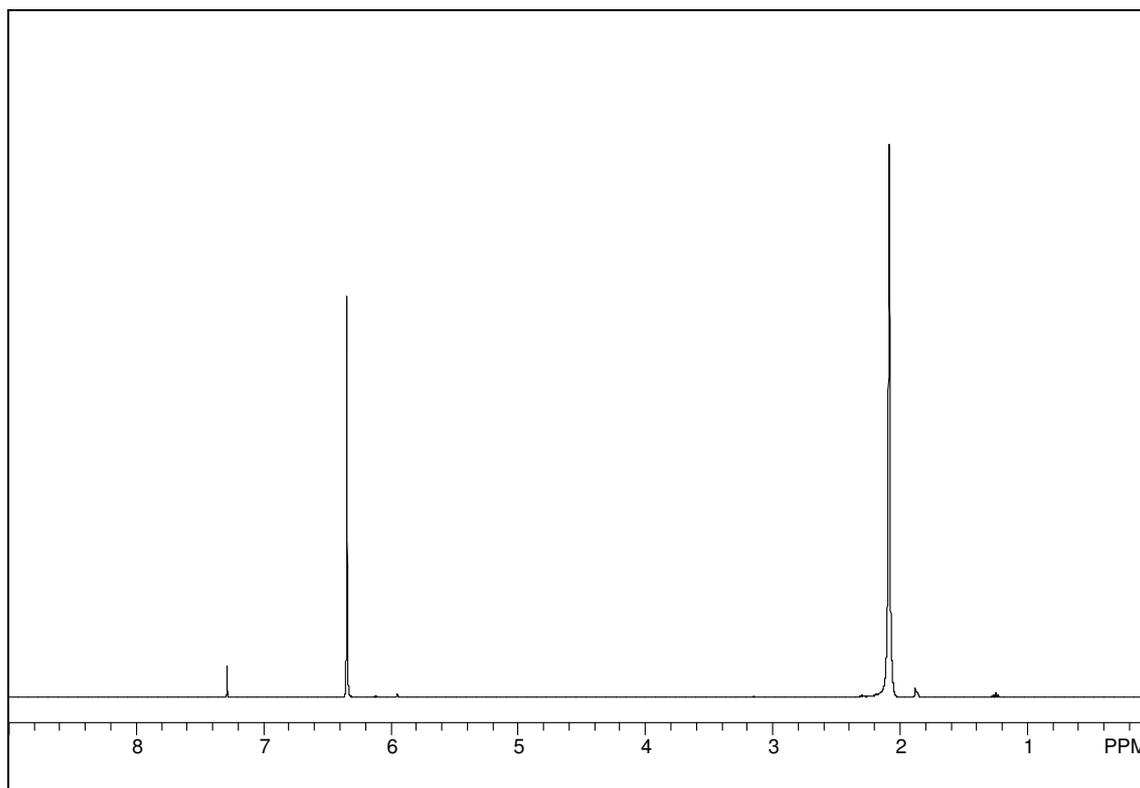
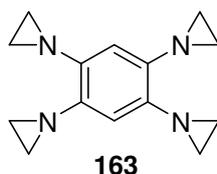


Abb. 5.5:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,3,5-Triaziridinobenzol **161** in  $\text{CDCl}_3$ .

#### 5.4.22 1,2,4,5-Tetraaziridinobenzol **163**



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetraiodbenzol **186**, 6 Äquiv.  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ , 4 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 5 mol% XantPhos **26** mit 8 Äquiv. Aziridin **104** nach 4 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 1:1 (v/v)) **163** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 87%.

**Schmelzpunkt:** 172-174 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (242.32 g/mol)  
Ber.: C: 69.39      H: 7.49      N: 23.12  
Gef.: C: 69.46      H: 7.51      N: 23.12

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 6.31 (s, 2H), 2.05 (s, 16H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

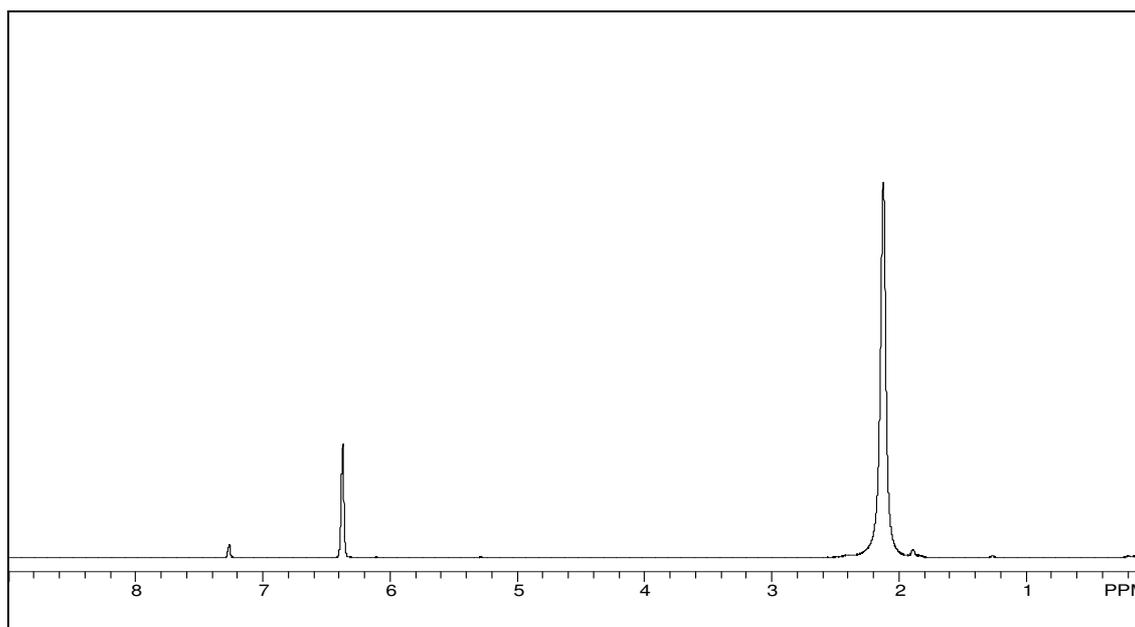
$\delta$  = 141.5 (s), 113.0 (d), 28.6 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3052 (m), 2980 (s), 1498 (s), 1466 (s), 1439 (m), 1413 (s), 1294 (s), 1161 (m),  
1119 (m), 1079 (m), 1027 (w), 929 (s), 902 (s), 874 (s), 805 (m), 748 (m), 721  
(m), 694 (m), 582 (m), 541 (m), 509 (w) cm<sup>-1</sup>.

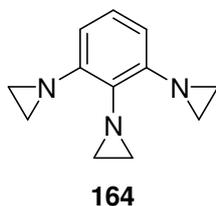
**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 242 (M<sup>+</sup>, 100), 227 (10), 213 (12), 201 (17), 200 (16), 186 (16), 185 (32), 172  
(49), 158 (16), 145 (11), 144 (9), 131 (14), 118 (6), 117 (8), 93 (6).



**Abb. 5.6:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,2,4,5-Tetraaziridinobenzol **163** in CDCl<sub>3</sub>.

### 5.4.23 1,2,3-Triaziridinobenzol 164



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102**, 4.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 9 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 12 mol% XantPhos **26** mit 6 Äquiv. Aziridin **104** nach 4 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 6:4 (v/v)) **164** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 81%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> (201.27 g/mol)		
	Ber.: <b>C:</b> 71.61	<b>H:</b> 7.51	<b>N:</b> 20.88
	Gef.: <b>C:</b> 71.68	<b>H:</b> 7.74	<b>N:</b> 20.79

**Schmelzpunkt:** 53-54 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 6.77 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 6.55 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 2.43 (s, 4H), 2.16 (br s, 8H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

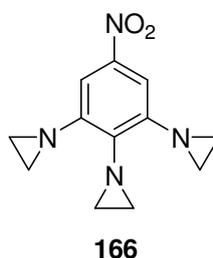
$\delta$  = 147.2 (s), 139.3 (s), 121.9 (d), 115.2 (d), 31.6 (t), 28.9 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3060 (m), 2988 (m), 1578 (s), 1456 (s), 1333 (s), 1297 (s), 1186 (m), 1145 (m), 1067 (m), 1032 (m), 991 (s), 916 (s), 889 (m), 822 (m), 808 (m), 737 (s), 608 (m), 484 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 201 (M<sup>+</sup>, 100), 200 (10), 186 (9), 173 (14), 172 (40), 159 (10), 158 (15), 146 (21), 145 (30), 144 (18), 132 (10), 131 (21), 118 (25), 117 (15), 105 (6), 104 (8), 103 (6), 92 (7), 91 (8), 90 (7).

**5.4.24 3,4,5-Triaziridinonitrobenzol 166**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,2,3-Tribrom-5-nitro-benzol **165**, 4.5 Äquiv.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 9 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 12 mol% XantPhos **26** mit 6 Äquiv. Aziridin **104** nach 4 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 6:4 (v/v)) **166** als gelben, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 87%.

<b>Elementaranalyse:</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (246.27 g/mol)				
Ber.: C:	58.53	H:	5.73	N:	22.75
Gef.: C:	58.88	H:	5.76	N:	22.82

**Schmelzpunkt:** 166-167 °C;

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 7.46 (s, 2H), 2.55 (s, 4H), 2.23 (s, 8H);

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 147.2 (s), 145.9 (s), 141.9 (s), 110.7 (d), 31.8 (t), 29.3 (t);

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3074 (w), 2996 (m), 1598 (w), 1576 (w), 1510 (s), 1457 (m), 1434 (m), 1346 (s), 1332 (s), 1301 (s), 1194 (w), 1160 (w), 1082 (m), 1042 (w), 1006 (m), 955 (w), 870 (w), 815 (m), 761 (m), 745 (w), 653 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 246 ( $\text{M}^+$ , 100), 217 (15), 199 (31), 185 (13), 172 (15), 171 (29), 170 (11), 157 (17), 145 (26), 144 (24), 131 (17), 130 (22), 104 (10), 91 (11), 90 (12).

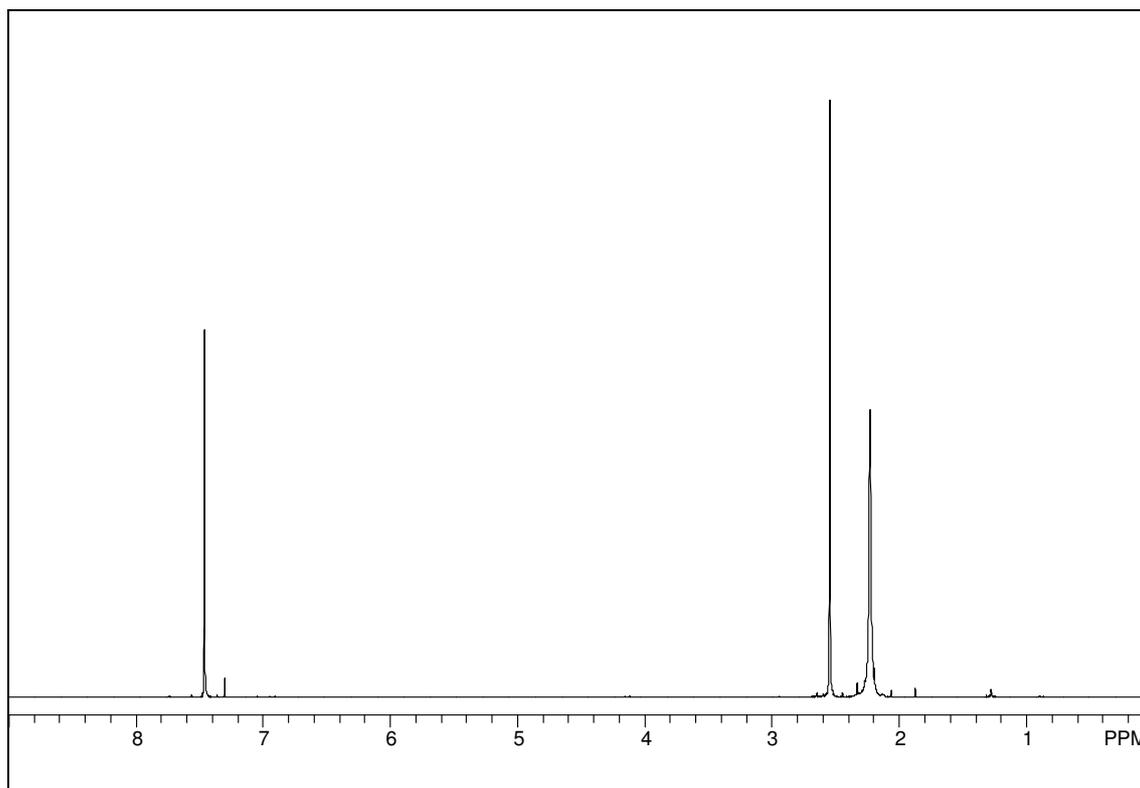
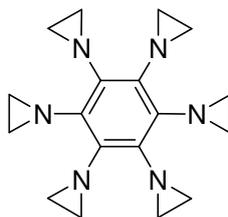


Abb. 5.7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,4,5-Triaziridinonitrobenzol **166** in  $\text{CDCl}_3$ .

#### 5.4.25 Hexaaziridinobenzol **169**



**169**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von Hexaiodbenzol **187**, 9 Äquiv.  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ , 6 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 8 mol% XantPhos **26** mit 12 Äquiv. Aziridin **104** nach 9 d rühren bei 100 °C und anschließender Sublimation bei 180-200 °C im Ölpumpenvakuum **169**. Durch Waschen des Sublimats mit Acetonitril und Umkristallisation aus Dichlormethan erhält man **169** als farblosen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 93%.

<b>Elementaranalyse:</b>	$C_{18}H_{24}N_6$ (342.42 g/mol)		
	Ber.: <b>C:</b> 66.64	<b>H:</b> 7.46	<b>N:</b> 25.90
	Gef.: <b>C:</b> 66.64	<b>H:</b> 7.50	<b>N:</b> 25.90

**Schmelzpunkt:** > 200 °C Zersetzung

**$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):**

$\delta$  = 2.36 (br s, 12H), 2.06 (br s, 12H).

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

$\delta$  = 135.1 (s), 32.3 (t).

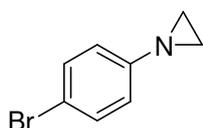
**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3065 (w), 2996 (m), 2964 (m), 1425 (s), 1328 (m), 1262 (s), 1098 (s), 1025 (s), 973 (m), 897 (m), 801 (s), 702 (w)  $cm^{-1}$ .

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 324 ( $M^+$ , 100), 267 (34), 254 (17), 239 (34), 226 (27), 211 (30), 198 (24), 185 (18), 171 (23), 162 (22), 145 (16), 133 (20), 119 (20), 106 (23), 93 (20).

#### 5.4.26 1-Aziridino-4-brombenzol **214**



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1-Brom-4-iodbenzol **213**, 1.5 Äquiv.  $NaO^tBu$ , 1 mol%  $Pd(OAc)_2$  und 1.3 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **104** nach 30 min rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **214** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 97%.

**Elementaranalyse:** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>BrN (198.06 g/mol)  
 Ber.: **C:** 48.51      **H:** 4.07      **N:** 7.07  
 Gef.: **C:** 48.37      **H:** 4.05      **N:** 6.98

**Schmelzpunkt:** 22-25 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.35 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 6.91 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 2.12 (s, 4H)

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 154.3 (s), 131.8 (d), 122.8 (d), 114.8 (s), 27.9 (t).

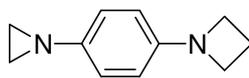
**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3063 (m), 2991 (m), 1589 (8m), 1486 (s), 1322 (s), 1162 (s), 1100 (m), 1068 (m), 1004 (m), 903 (m), 833 (s), 807 (m), 732 (m), 553 (m), 513 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 199 (M<sup>+</sup>, 30), 197 (M<sup>+</sup>, 32), 184 (13), 182 (14), 171 (97), 169 (100), 157 (22), 155 (22), 117 (10), 90 (21), 75 (10).

#### 5.4.27 1-Aziridino-4-aztedinobenzol **216**



**216**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1-Azetidino-4-brombenzol **215**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Aziridin **105** nach 12 h rühren bei 80 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **216** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 89%.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (174.24 g/mol)  
Ber.: C: 75.82      H: 8.10      N: 16.08  
Gef.: C: 75.57      H: 7.97      N: 15.99

**Schmelzpunkt:** 50-52 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

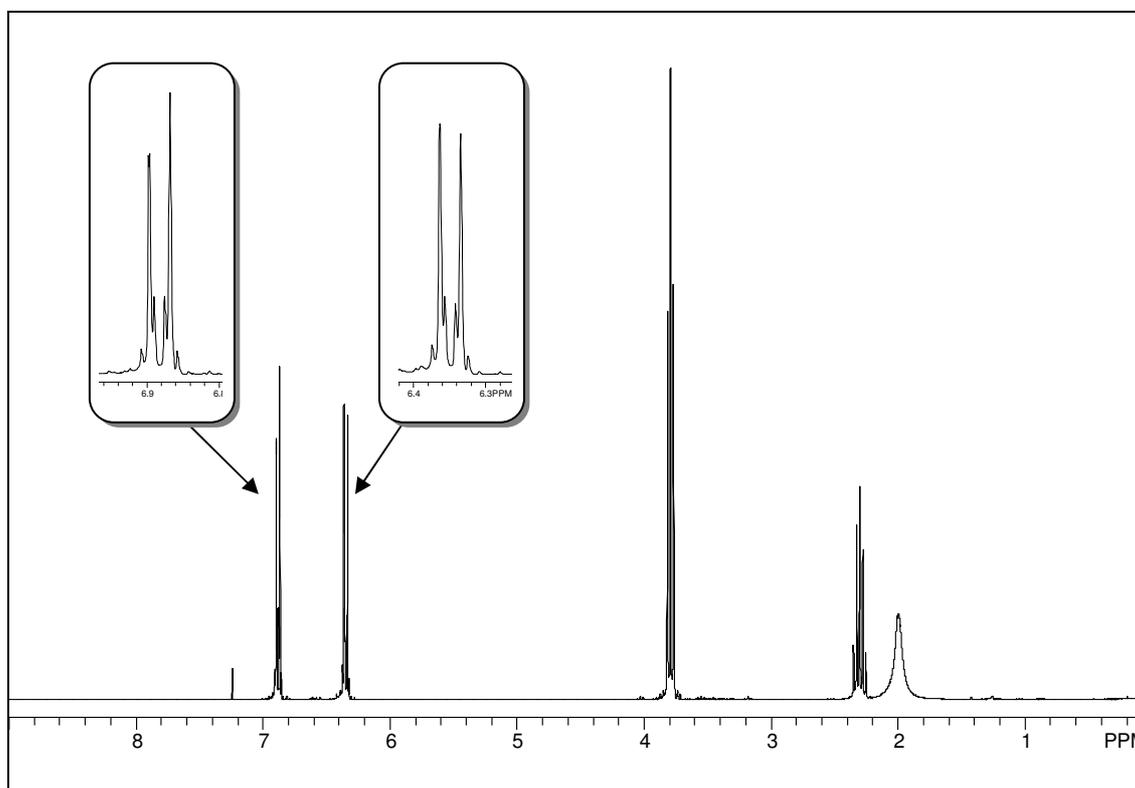
$\delta$  = 6.88 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 6.35 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 3.79 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 2.30 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 2.00 (s, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 148.2 (s), 146.1 (s), 121.4 (d), 112.0 (d), 52.9 (t), 27.7 (t), 17.1 (t).

**MS (EI, 70 eV):**

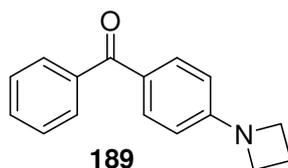
$m/z$  = 174 (M<sup>+</sup>, 100), 173 (18), 147 (13), 146 (79), 131 (53), 118 (39), 104 (20), 91 (19), 77 (22), 65 (12), 51 (11).



**Abb. 5.8:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1-Aziridino-4-aztedinobenzol **216** in CDCl<sub>3</sub>.

## 5.5 Umsetzungen mit Azetidin 105

### 5.5.1 4-Azetidinobenzophenon 189



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 4-Brombenzophenon **113**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Azetidin **105** nach 6 h rühren bei 80 °C und Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **189** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 95%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO (237.30 g/mol)
	Ber.: <b>C:</b> 80.98 <b>H:</b> 6.37 <b>N:</b> 5.90
	Gef.: <b>C:</b> 80.21 <b>H:</b> 6.41 <b>N:</b> 5.69

**Schmelzpunkt:** 118-119 °C

#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 7.79 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 7.75-7.72 (m, 2H), 7.57-7.52 (m, 1H), 7.50-7.45 (m, 2H), 6.40 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 4.03 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 2.46 (qu,  $J$  = 7.4 Hz, 2H).

#### <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 195.3 (s), 154.3 (s), 139.3 (s), 132.6 (d), 131.1 (d), 129.5 (d), 128.0 (d), 125.5 (s), 109.4 (d), 51.6 (t), 16.6 (t).

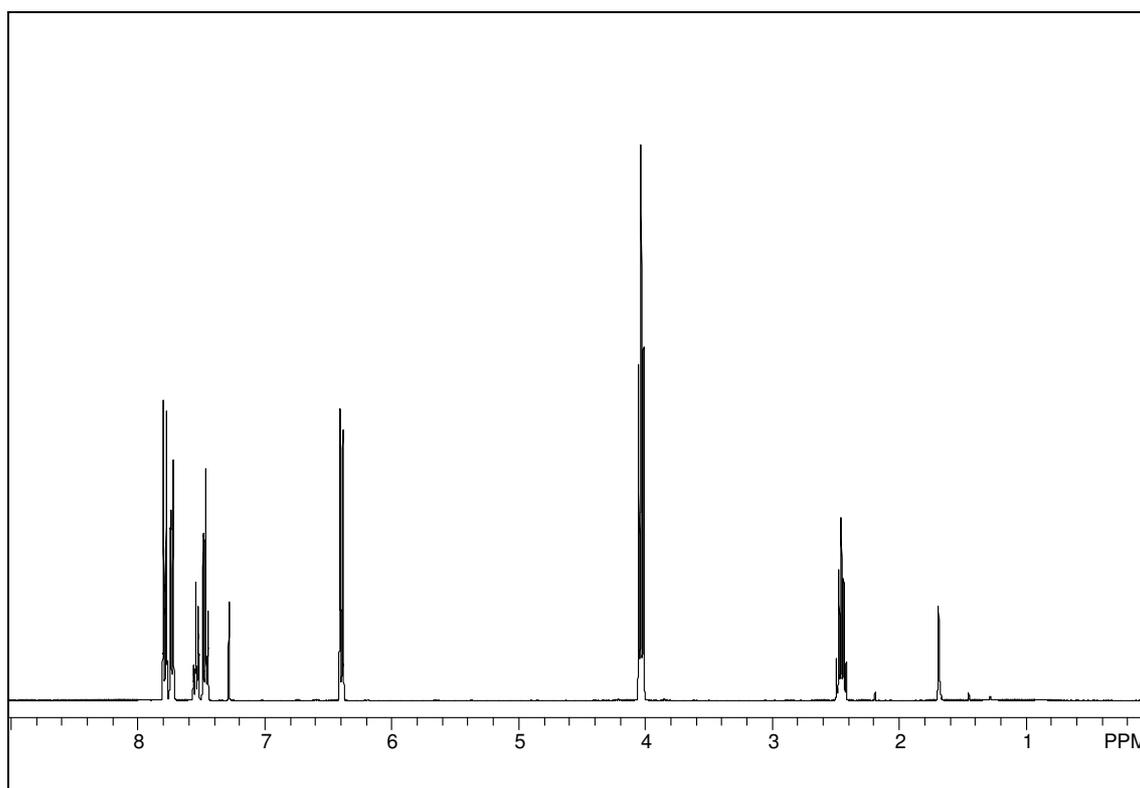
#### IR (KBr):

$\tilde{\nu}$  = 3056 (w), 3006 (w), 2938 (m), 2856 (m), 1630 (s), 1602 (s), 1542 (s), 1472 (m), 1436 (m), 1393 (s), 1324 (m), 1310 (s), 1285 (s), 1175 (m), 1147 (s), 1080

(w), 996 (w), 944 (m), 920 (m), 832 (s), 792 (s), 744 (s), 706 (s), 656 (m), 632 (w), 573 (w), 515 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

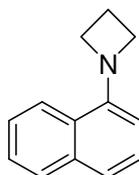
**MS (EI, 70 eV):**

$m/z = 237$  ( $M^+$ , 28), 209 (12), 181 (6), 132 (43), 105 (13), 77 (32), 51 (10), 39 (15), 28 (100).



**Abb. 5.9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Azetidinobenzophenon **189** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 5.5.2 1-Azetidinonaphthalin **191**



**191**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1-Bromnaphthalin **190**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Azetidin **105** nach 1 d rühren bei 80 °C und Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **191** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 96%.

**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N (183,25 g/mol)  
Ber.: **C:** 85.21      **H:** 7.15      **N:** 7.64  
Gef.: **C:** 84.79      **H:** 7.13      **N:** 7.76

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.99 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 7.81 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 7.47-7.35 (m, 4H), 6.57 (dd,  $J$  = 6.3 Hz,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 4.18 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 2.42 (qu,  $J$  = 7.3 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 148.9 (s), 134.9 (s), 129.9 (s), 128.4 (d), 125.9 (d), 125.6 (d), 124.1 (d), 123.7 (d), 119.5 (d), 107.9 (d), 55.3 (t), 17.5 (t).

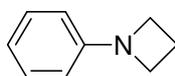
**IR (Film):**

$\tilde{\nu}$  = 3048 (w), 2960 (w), 2853 (w), 1574 (w), 1460 (m), 1407 (s), 1303 (m), 1123 (m), 768 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 183 (M<sup>+</sup>, 100), 155 (82), 154 (97), 128 (31), 127 (53), 77 (18), 57 (17), 44 (17), 41 (17).

### 5.5.3 1-Phenylazetidin **194**



**194**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von Iodbenzol **184**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 0.3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 0.4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Azetidin **105** nach 10 h rühren bei Raumtemperatur und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Diethylether = 15:1 (v/v)) **194** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 98 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.31-7.28 (m, 2H), 6.81 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 6.54 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 3.95 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 2.43 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 152.4 (s), 128.9 (d), 117.4 (d), 111.4 (d), 52.6 (t), 17.1 (t).

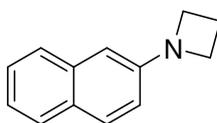
**IR (Film):**

$\tilde{\nu}$  = 3033 (m), 3002 (m), 2914 (m), 2846 (s), 1601 (s), 1502 (s), 1447 (w), 1348 (s), 1261 (w), 1236 (m), 1174 (s), 1119 (s), 1040 (m), 989 (m), 939 (m), 868 (m), 751 (s), 692 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 133 (M<sup>+</sup>, 59), 105 (100), 104 (82), 77 (42), 51 (11).

### 5.5.4 2-Azetidinonaphthalin **195**



**195**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 2-Bromnaphthalin **126**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Azetidin **105** nach 1 d rühren bei 80 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **195** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 82%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N (183,25 g/mol)		
	Ber.: C: 85.21	H: 7.15	N: 7.64
	Gef.: C: 85.13	H: 7.27	N: 7.04

**Schmelzpunkt:** 58-60 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.72-7.63 (m, 3H), 7.38 (dt,  $J$  = 8.2 Hz,  $J$  = 1.4 Hz, 1H), 7.22 (dt,  $J$  = 8.1 Hz,  $J$  = 1.3 Hz, 1H), 6.82 (dd,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 2.4 Hz, 1H), 6.69 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1H), 3.99 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 2.41 (qu,  $J$  = 7.3 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 150.4 (s), 135.1 (s), 131.1 (s), 129.2 (d), 128.2 (d), 126.7 (d), 126.3 (d), 122.4 (d), 114.9 (d), 105.3 (d), 52.9 (t), 17.4 (t).

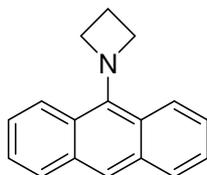
**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3050 (w), 2960 (w), 2840 (w), 1600 (s), 1472 (m), 1389 (m), 1361 (m), 1324 (s), 1189 (m), 1088 (w), 960 (w), 834 (s), 817 (m), 748 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 183 (M<sup>+</sup>, 79), 155 (100), 154 (71), 127 (31), 126 (12), 115 (8), 77 (12).

### 5.5.5 9-Azetidinoanthracen 196



196

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 9-Bromanthracen **130**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 4 mol% XantPhos

**26** mit 2 Äquiv. Azetidin **105** nach 1 d rühren bei 80 °C und anschließender Umkristallisation aus Dichormethan/Petrolether **196** in Form gelber Nadeln in einer Ausbeute von 95%.

**Elementaranalyse:** C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N (233.31 g/mol)  
Ber.: **C:** 87.52      **H:** 6.48      **N:** 6.00  
Gef.: **C:** 87.22      **H:** 6.37      **N:** 5.96

**Schmelzpunkt:** 168-169 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.12-8.05 (m, 2H), 7.96-7.84 (m, 3H), 7.45-7.35 (m, 2H), 7.31-7.20 (m, 2H), 4.66 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 2.44 (qu,  $J$  = 7.6 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 148.5 (s), 133.4 (s), 128.7 (d), 125.3 (d), 124.8 (d), 121.7 (d), 119.6 (s), 117.2 (d), 61.4 (t), 18.2 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3007 (w), 2927 (w), 2861 (w), 1615 (m), 1545 (m), 1484 (w), 1401 (s), 1354 (s), 1310 (s), 1134 (s), 1015 (m), 866 (m), 780 (w), 730 (s), 632 (s), 560 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 233 (M<sup>+</sup>, 100), 204 (86), 176 (31), 151 (15), 127 (42), 102 (16), 89 (11), 57 (24).

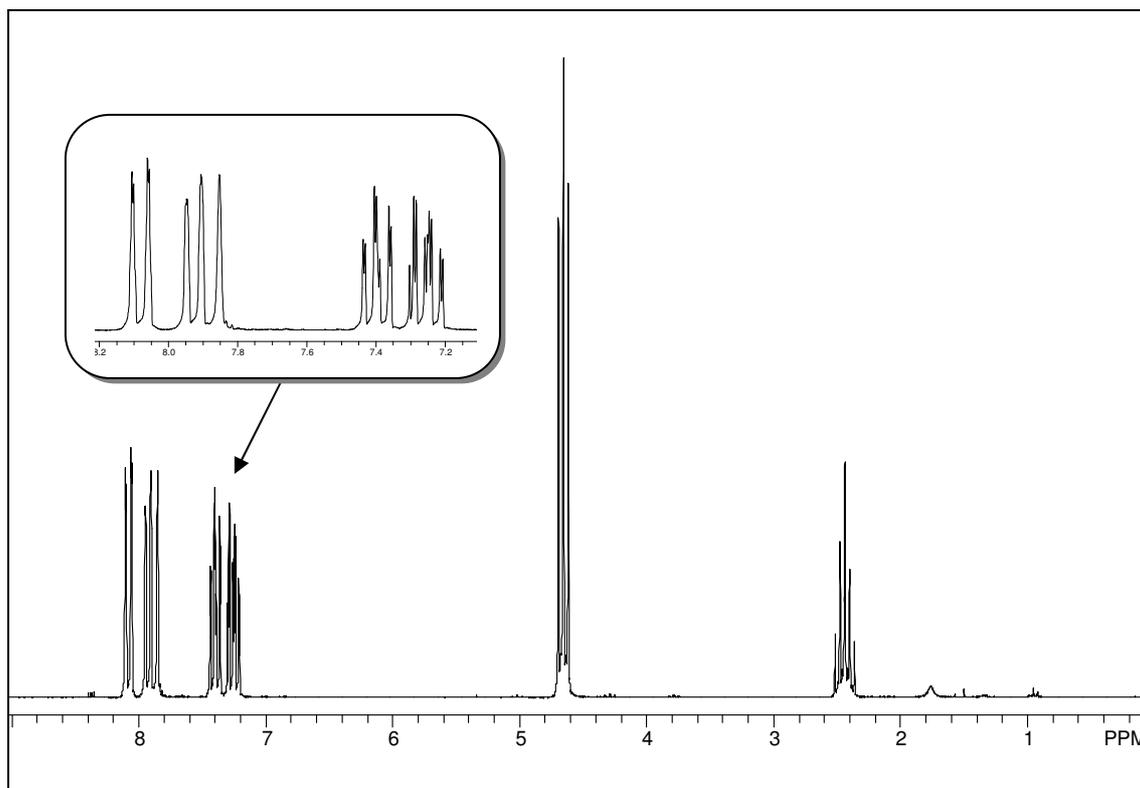
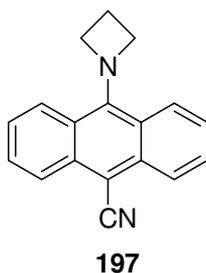


Abb. 5.10:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 9-Azetidinoanthracen **196** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 5.5.6 9-Azetidino-10-cyanoanthracen **197**



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 9-Brom-10-cyanoanthracen **132**, 1.5 Äquiv.  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  3 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Azetidin **105** nach 1 d rühren bei 80 °C und anschließender Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether **197** in Form roter Nadeln in einer Ausbeute von 96%.

<b>Elementaranalyse:</b>	$C_{18}H_{14}N_2$ (258.32 g/mol)		
	Ber.: <b>C:</b> 83.63	<b>H:</b> 5.46	<b>N:</b> 10.84
	Gef.: <b>C:</b> 83.54	<b>H:</b> 5.48	<b>N:</b> 10.86

**Schmelzpunkt:** 217-218 °C

**$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**

$\delta$  = 8.23 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 7.84 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 7.53 (ddd,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 6.4 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 2H), 7.19 (ddd,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 6.4 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 2H), 4.72 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 4H), 2.43 (qu,  $J$  = 7.8 Hz, 2H).

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

$\delta$  = 153.7 (s), 135.5 (s), 128.4 (d), 125.1 (d), 124.7 (d), 121.1 (d), 119.8 (s), 116.0 (s), 90.1 (s), 61.9 (t), 17.9 (t).

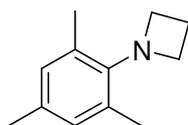
**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 2975 (w), 2868 (w), 2182 (s), 1612 (m), 1556 (s), 1493 (s), 1464 (s), 1443 (s), 1386 (w), 1360 (w), 1299 (s), 1236 (w), 1160 (m), 1033 (w), 900 (w), 775 (s), 652 (s)  $cm^{-1}$ .

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 258 ( $M^+$ , 81) 228 (54), 229 (100), 202 (20), 201 (20), 175 (11), 115 (6).

### 5.5.7 2-Azetidinomesitylen 198



198

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 2-Brommesitylen **134**, 1.5 Äquiv.  $NaO^tBu$ , 3 mol%  $Pd(OAc)_2$  und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Azetidin **105** nach 1 d rühren bei 80 °C und anschließender

Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Diethylether = 15:1 (v/v)) **198** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 90%.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 6.79 (s, 3H), 4.19 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 2.37 (s, 6H), 2.29 (s, 3H), 2.27 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 147.6 (s), 130.7 (d), 129.3 (s), 126.7 (s), (56.9 (t), 27.0 (q), 20.9 (q), 17.8 (t).

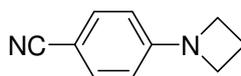
**IR (Film):**

$\tilde{\nu}$  = 2962 (s), 1610 (m), 1476 (s), 1376 (m), 1299 (s), 1267 (s), 1204 (m), 1170 (m), 1119 (m), 1060 (m), 1016 (s), 966 (m), 938 (m), 853 (s), 730 (m), 695 (w).

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 175 (M<sup>+</sup>, 56), 160 (9), 147 (37), 146 (100), 132 (23), 131 (21), 91 (8).

### 5.5.8 1-Azetidino-4-cyanobenzol **199**



**199**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1-Brom-4-cyanobenzol **136**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 3 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Azetidin **105** nach 1 d rühren bei 80 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = x:x (v/v)) **199** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 95%.

**Schmelzpunkt:** 108-109 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.41 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 6.32 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 3.96 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 4H), 2.42 (qu,  $J$  = 7.3 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

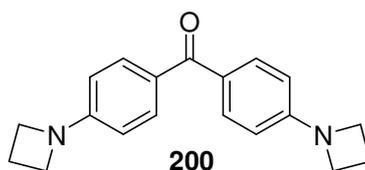
$\delta$  = 153.5 (s), 133.3 (d), 120.7 (s), 110.3 (d), 98 (s), 51.5 (t), 16.5 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 2928 (w), 2856 (w), 2215 (s), 1609 (s), 1521 (s), 1480 (m), 1168 (s), 827 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 158 (M<sup>+</sup>, 44), 131 (8), 130 (100), 129 (54), 102 (32), 76 (6), 75 (6), 41 (13), 28 (6).

**5.5.9 4,4'-Diazetidino-benzophenon 200**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 4,4'-Dibrombenzophenon **140**, 3 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Azetidin **105** nach 11 h rühren bei 80 °C und anschließender Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether **200** in Form gelber Nadeln in einer Ausbeute von 91%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (292.37 g/mol)		
	Ber.: C: 78.05	H: 6.89	N: 9.58
	Gef.: C: 77.60	H: 6.72	N: 9.53

**Schmelzpunkt:** 204-205 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 7.73$  (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H),  $6.41$  (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H),  $4.00$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 8H),  $2.43$  (qu,  $J = 7.2$  Hz, 4H).

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 194.0$  (s),  $153.9$  (s),  $131.9$ ,  $127.3$ ,  $109.5$ ,  $51.8$  (t),  $16.7$  (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} = 3004$  (w),  $2916$  (m),  $2851$  (m),  $1594$  (s),  $1544$  (m),  $1514$  (m),  $1479$  (m),  $1396$  (m),  $1356$  (m),  $1309$  (s),  $1283$  (s),  $1236$  (m),  $1167$  (s),  $1151$  (s),  $1120$  (m),  $1028$  (w),  $927$  (m),  $840$  (m),  $828$  (m),  $771$  (m),  $679$  (m),  $524$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z = 292$  ( $\text{M}^+$ , 100),  $264$  (17),  $236$  (32),  $208$  (17),  $160$  (21),  $132$  (70),  $118$  (7),  $104$  (29),  $77$  (12).

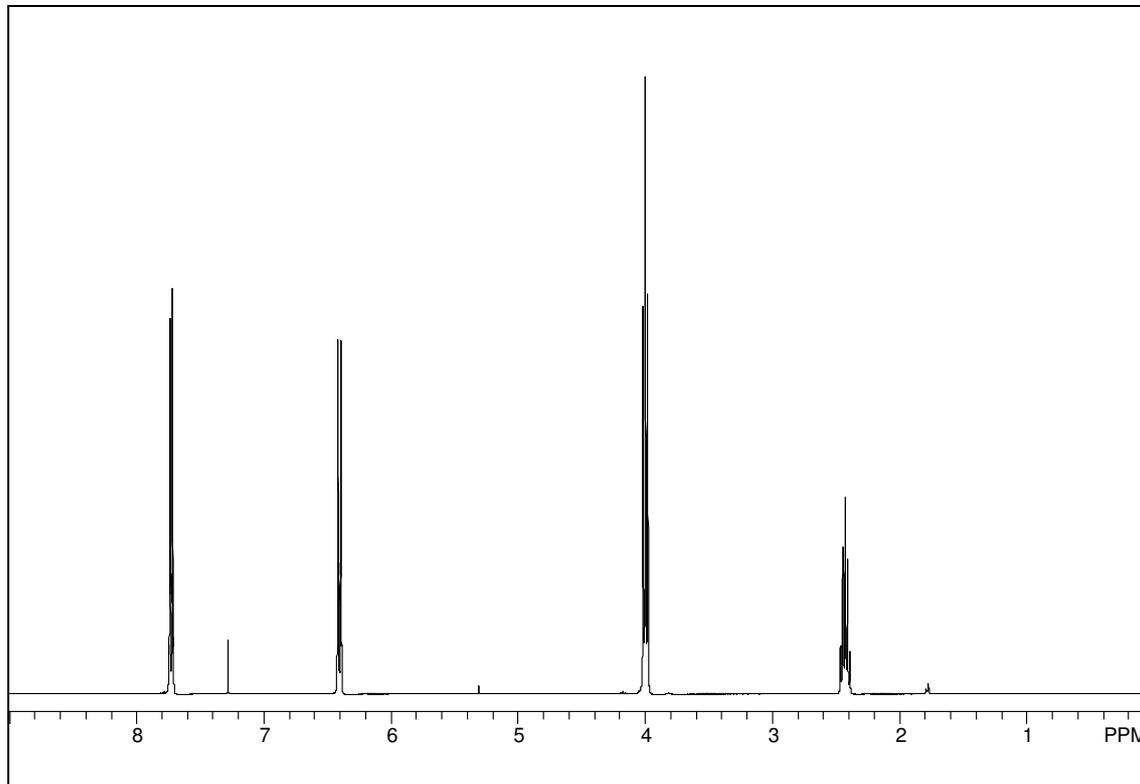
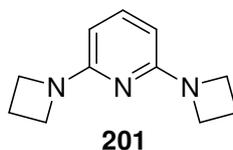


Abb. 5.11:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4,4'-Diazetidino-benzophenon **200** in  $\text{CDCl}_3$ .

**5.5.10 2,6-Diazetidinyopyridin 201**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 2,6-Dibrompyridin **142**, 3 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Azetidin **105** nach 5 h rühren bei 80 °C und anschließender Umkristallisation aus Chloroform/Petrolether **201** in Form farbloser Nadeln in einer Ausbeute von 98%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> (189.26 g/mol)				
Ber.: C:	69.81	H:	7.99	N:	22.20
Gef.: C:	69.73	H:	7.82	N:	22.08

**Schmelzpunkt:** 115-116 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.27 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 5.63 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 3.98 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 8H), 2.33 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 160.9 (s), 137.8 (d), 93.7 (d), 50.7 (t), 16.7 (t).

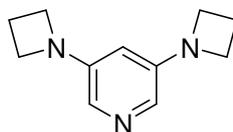
**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3010 (w), 2931 (m), 2852 (s), 1566 (s), 1439 (s), 1337 (s), 1297 (m), 1142 (s), 1077 (m), 965 (w), 777 (m), 721 (m), 554 (w), 438 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 189 (M<sup>+</sup>, 100), 161 (27), 160 (20), 146 (20), 134 (49), 133 (31), 107 (19), 106 (38), 79 (21).

### 5.5.11 3,5-Diazetidinopyridin **203**

**203**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 3,5-Dibrompyridin **202**, 3 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Azetidin **105** nach 7 h rühren bei 80 °C und anschließender Umkristallisation aus Chloroform/Petrolether **203** als farblosen, kristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 167-168 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.31 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2H), 5.73 (t,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 3.90 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 8H), 2.39 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 148.1 (s), 124.4 (d), 100.0 (d), 52.5 (t), 17.4 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 2997 (m), 2920 (m), 2859 (m), 1579 (s), 1437 (s), 1384 (m), 1292 (s), 1231 (s), 1120 (m), 1055 (m), 967 (w), 923 (w), 885 (m), 816 (s), 748 (m), 709 (m), 648 (s), 560 (w), 531 (m), 433 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 189 (M<sup>+</sup>, 77), 161 (18), 133 (100), 105 (12), 78 (6).

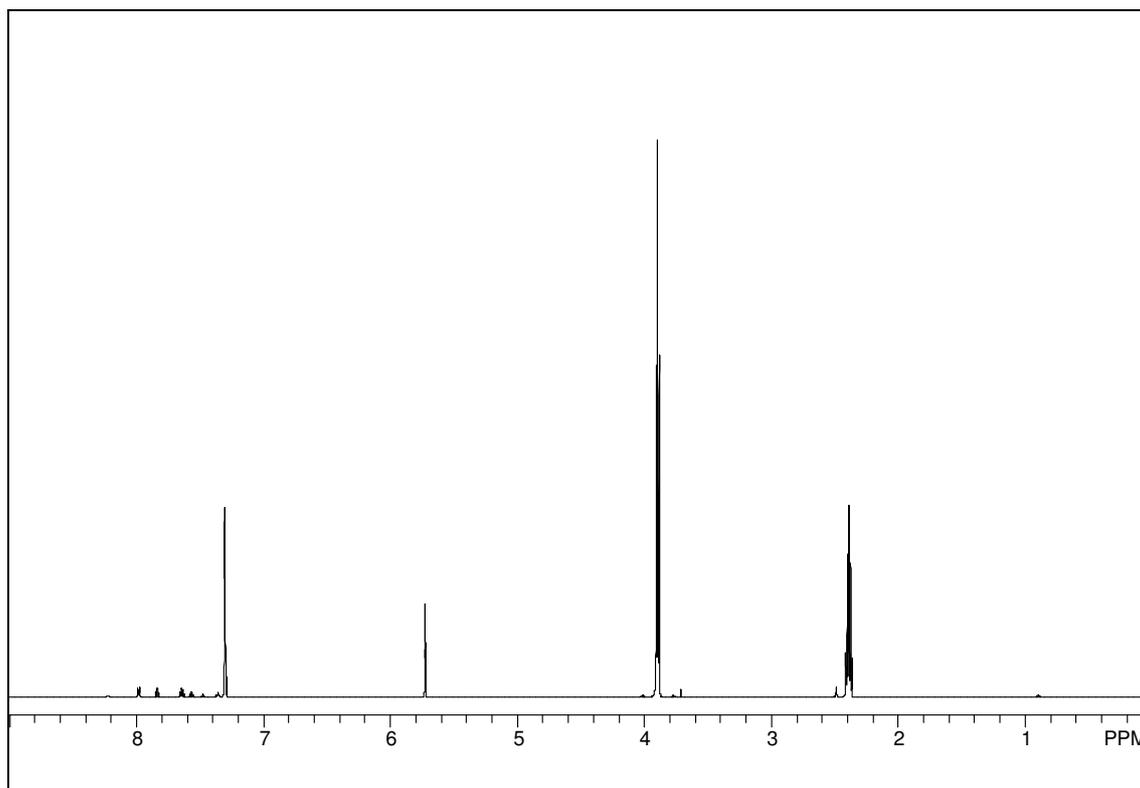


Abb. 5.12:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3,5-Diazetidino-pyridin **203** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 5.5.12 1,4-Diazetidino-benzol **204**



**204**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,4-Diodbenzol **185**, 3 Äquiv.  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ , 2 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 2.7 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Azetidin **105** nach 12 h rühren bei Raumtemperatur und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 15:1 (v/v)) **204** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 85%.

<b>Elementaranalyse:</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (188.27 g/mol)		
	Ber.: <b>C:</b> 76.55	<b>H:</b> 8.57	<b>N:</b> 14.88
	Gef.: <b>C:</b> 76.56	<b>H:</b> 8.52	<b>N:</b> 14.88

**Schmelzpunkt:** 171-172 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.28 (s, 4H), 3.81 (s br, 8H), 2.34 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 145.3 (s), 112.6 (d), 53.1 (t), 17.2 (t).

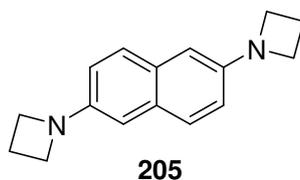
**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3028 (w), 3004 (w), 2908 (m), 2838 (m), 1510 (s), 1477 (s), 1303 (s), 1232 (m), 1124 (s), 1067 (m), 1039 (m), 1004 (w), 941 (m), 820 (s), 531 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 188 (M<sup>+</sup>, 70), 160 (47), 132 (100), 131 (30), 104 (9), 77 (8), 65 (6).

### 5.5.13 2,6-Diazetidinsonaphthalin **205**



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 2,6-Dibromnaphthalin **146**, 3 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Azetidin **105** nach 1 d rühren bei 80 °C und anschließender Umkristallisation aus Chloroform/Petrolether **205** als orangen Feststoff in einer Ausbeute von 81%.

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (238.33 g/mol)

Ber.: **C:** 80.63      **H:** 7.61      **N:** 11.75

Gef.: **C:** 80.12      **H:** 7.61      **N:** 11.44

**Schmelzpunkt:** 210-212 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.56 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 6.80 (dd,  $J$  = 8.4 Hz,  $J$  = 2.4 Hz, 2H), 6.67 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 2H), 3.95 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 2.40 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 147.9 (s), 128.5 (s), 126.9 (d), 115.2 (d), 105.8 (d), 52.8 (t), 17.1 (t).

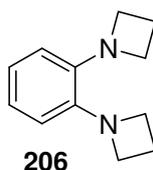
**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 2911 (m), 2840 (m), 1605 (s), 1503 (m), 1475 (m), 1398 (s), 1350 (m), 1311 (s), 1260 (m), 1186 (w), 1140 (m), 1124 (m), 1085 (s), 1027 (w), 954 (m), 905 (w), 847 (s), 815 (m), 667 (m), 511 (w), 467 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 238 (M<sup>+</sup>, 96), 210 (56), 182 (100), 154 (24), 127 (11), 119 (6), 90 (18).

### 5.5.14 1,2-Diazetidino-benzol **206**



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,2-Dibrombenzol **149**, 3 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Azetidin **105** nach 10 h rühren bei 80 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **206** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 89%.

**Schmelzpunkt:** 50-51 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (188.27 g/mol)  
Ber.: C: 76.55 H: 8.57 N: 14.88  
Gef.: C: 76.63 H: 8.56 N: 14.86

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

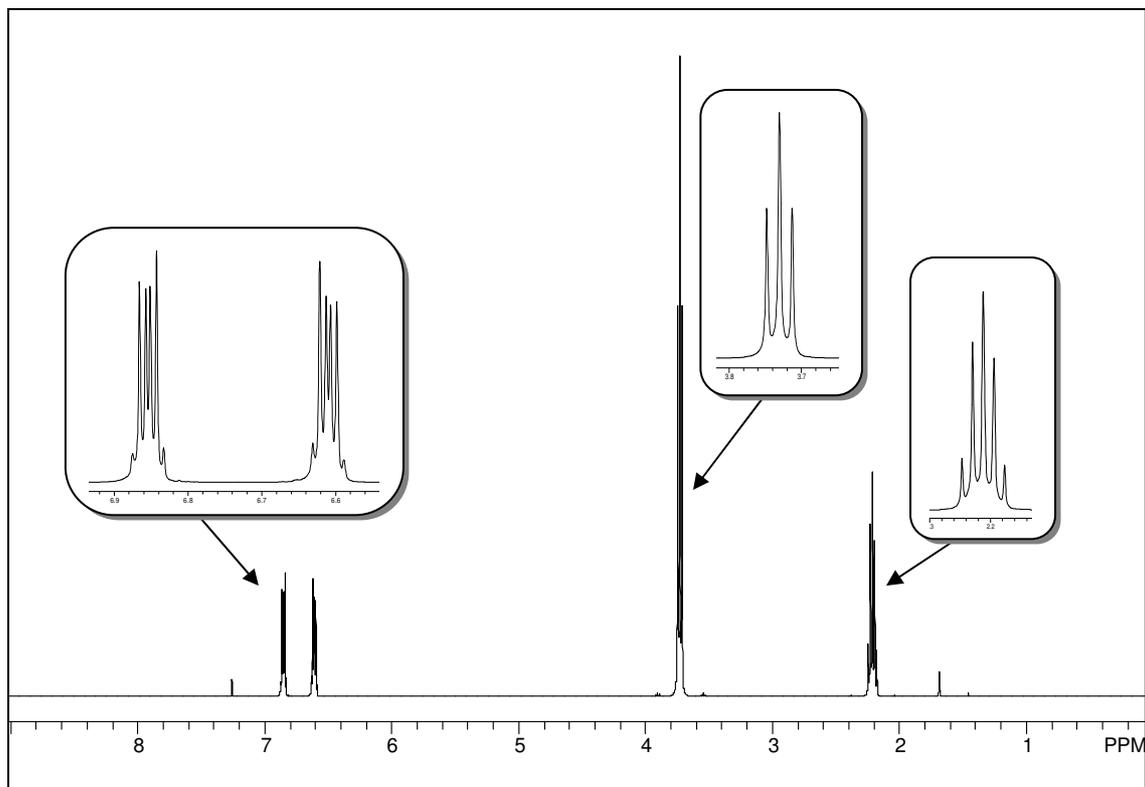
$\delta$  = 6.88-6.83 (m, 2H), 6.63-6.59 (m, 2H), 3.73 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 2.21 (qu,  $J$  = 7.0 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

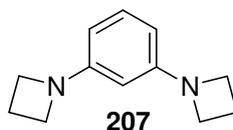
$\delta$  = 143.0 (s), 120.2 (d), 113.9 (d), 53.3 (t), 17.8 (t).

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 188 (M<sup>+</sup>, 60), 159 (27), 132 (49), 131 (100), 119 (7), 104 (10), 77 (11).



**Abb. 5.13:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,2-Diazetidino[1,2-a]benzimidazol **206** in CDCl<sub>3</sub>.

**5.5.15 1,3-Diazetidinobenzol 207**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,3-Dibrombenzol **151**, 3 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 8 mol% XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Azetidin **105** nach 8 h rühren bei 80 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **207** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 92%.

**Schmelzpunkt:** 88-89 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.09 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 5.91 (dd,  $J$  = 7.8 Hz,  $J$  = 1.8 Hz, 2H), 5.54 (t,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 3.88 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 8H), 2.35 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

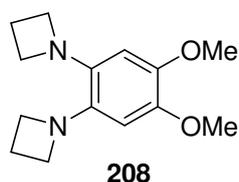
$\delta$  = 153.3 (s), 129.3 (d), 101.3 (d), 94.3 (d), 52.3 (t), 16.9 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 2954 (w), 2898 (w), 2843 (m), 1603 (s), 1575 (s), 1493 (m), 1476 (m), 1372 (m), 1308 (s), 1275 (s), 1235 (w), 1156 (m), 1106 (w), 821 (m), 759 (w), 707 (w), 687 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 188 (M<sup>+</sup>, 85), 160 (23), 132 (100), 104 (21), 77 (12), 65 (9).

**5.5.16 1,2-Diazetidino-4,5-dimethoxybenzol 208**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,2-Dibrom-4,5-dimethoxybenzol **155**, 3 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 6 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und XantPhos **26** mit 4 Äquiv. Azetidin **105** nach 1 d rühren bei 80 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 8:2 (v/v)) **208** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 90%.

**Schmelzpunkt:** 35-37 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 6.38 (s, 2H), 3.86 (s, 6H), 3.70 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 8H), 2.20 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

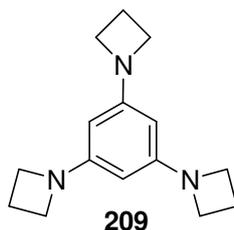
$\delta$  = 142.8 (s), 136.5 (s), 101.1 (d), 56.9 (q), 53.6 (t), 17.9 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 2958 (m), 2842 (m), 1509 (s), 1448 (m), 1399 (m), 1268 (s), 1221 (s), 1156 (m), 1034 (m), 986 (w), 949 (w), 830 (w), 781 (w), 646 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 248 (M<sup>+</sup>, 89), 233 (71), 220 (41), 205 (100), 192 (35), 191 (87), 177 (53), 163 (8), 149 (19), 135 (24), 122 (8), 106 (7).

**5.5.17 1,3,5-Triazetidino-benzol 209**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,3,5-Tribrombenzol **160**, 4.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 9 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 12 mol% XantPhos **26** mit 6 Äquiv. Azetidin **105** nach 2 d rühren bei 80 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Diethylether = 9:1 (v/v)) **209** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 81%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> (243,35 g/mol)				
Ber.: C:	74.03	H:	8.70	N:	17.27
Gef.: C:	73.96	H:	8.69	N:	17.31

**Schmelzpunkt:** > 250 °C Zersetzung

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 5.02 (s, 3H), 3.85 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 12H), 2.31 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 153.9 (s), 85.3 (d), 52.3 (t), 16.8 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 2956 (w), 2902 (m), 2838 (s), 1588 (s), 1469 (s), 1389 (w), 1305 (s), 1274 (s), 1180 (m), 1125 (m), 1059 (m), 971 (w), 896 (w), 792 (m), 714 (w), 679 (m), 620 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 243 (M<sup>+</sup>, 100), 215 (23), 187 (20), 159 (38), 131 (6), 104 (9), 79 (8).

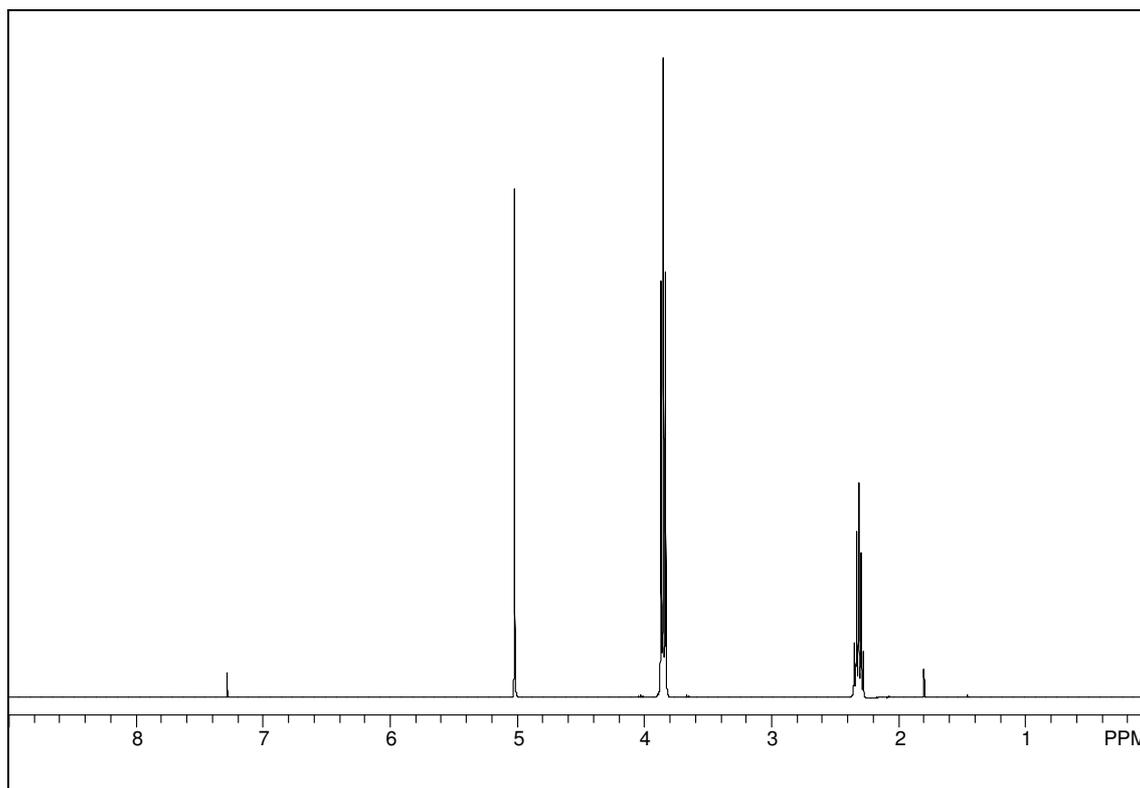
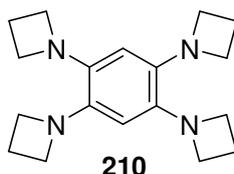


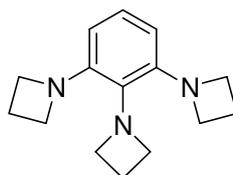
Abb. 5.14:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,3,5-Triazetidinobenzol **209** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 5.5.18 1,2,4,5-Tetraazetidinobenzol **210**



Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetraiodbenzol **186**, 6 Äquiv.  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ , 4 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 5 mol% XantPhos **26** mit 8 Äquiv. Azetidin **105** nach 1 d rühren bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Diethylether = 8:2 (v/v)) **210** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 98%.

**Schmelzpunkt:** 207-210  $^\circ\text{C}$  unter Zersetzung

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta = 5.94$  (s, 2H), 3,67 (t,  $J = 6.3$  Hz, 16H), 2.14 (qu,  $J = 6.9$  Hz, 8H).**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta = 136.2$  (s), 101.9 (d), 53.5 (t), 17.9 (t).**MS (EI, 70 eV):** $m/z = 298$  (M<sup>+</sup>, 100), 269 (12), 242 (19), 213 (75), 185 (33), 171 (11), 149 (14), 127 (23), 57 (11).**5.5.19 1,2,3-Triazetidino-benzol 211****211**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102**, 4.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 9 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 12 mol% XantPhos **26** mit 6 Äquiv. Azetidin **105** nach 3 d rühren bei 80 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **211** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 41%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> (243,35 g/mol)		
	Ber.: C: 74.03	H: 8.70	N: 17.27
	Gef.: C: 73.88	H: 8.52	N: 17.32

**Schmelzpunkt:** 165-166 °C**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta = 6.85$  (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.21 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 3.94 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 3.80

(t,  $J = 7.2$  Hz, 8H), 2.26 (qu,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 2.19 (qu,  $J = 7.2$  Hz, 2H)

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta =$  148.5 (s), 127.9 (s), 122.2 (d), 106.6 (d), 55.3 (t), 54.5 (t), 17.8 (t), 17.7 (t).

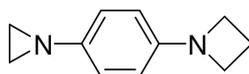
**IR (KBr):**

$\tilde{\nu} =$  2996 (m), 2839 (s), 1566 (s), 1519 (s), 1331 (m), 1285 (s), 1226 (m), 1191 (m), 1100 (s), 1041 (m), 983 (m), 894 (w), 787 (m), 775 (s), 691 (m), 628 (m), 583 (w), 552 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z =$  243 ( $\text{M}^+$ , 90), 214 (26), 186 (45), 172 (10), 160 (100), 144 (11), 131 (29), 118 (28), 104 (10), 79 (11).

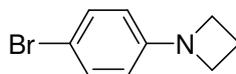
### 5.5.20 1-Aziridino-4-aztedinobenzol **216**



**216**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1-Aziridino-4-brombenzol **214**, 1.5 Äquiv.  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ , 3 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 4 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Azetidin **105** nach 12 h rühren bei 80 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **216** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 92%.

Analytik der Verbindung unter 5.4.27

**5.5.21 1-Azetidino-4-brombenzol 215****215**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1-Brom-4-iodbenzol **213**, 1.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 1 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 1.3 mol% XantPhos **26** mit 2 Äquiv. Azetidin **105** nach 1 h rühren bei Raumtemperatur und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **215** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 98%.

**Schmelzpunkt:** 70-71 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.30 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 6.33 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 3.87 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 2.38 (qu,  $J$  = 7.2 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 151.1 (s), 131.6 (d), 112.9 (d), 109.2 (s), 52.4 (t), 16.8 (t).

**IR (KBr):**

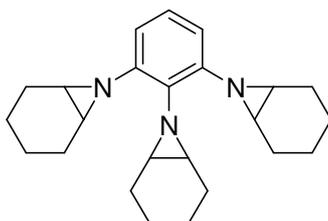
$\tilde{\nu}$  = 2962 (w), 2914 (m), 2849 (s), 1594 (s), 1493 (s), 1362 (s), 1234 (m), 1172 (m), 1124 (s), 1068 (m), 993 (w), 808 (s), 704 (w), 508 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 213 (M<sup>+</sup>, 44), 211 (M<sup>+</sup>, 45), 185 (95), 183 (100), 157 (13), 155 (13), 76 (12).

## 5.6 Umsetzung mit Cyclohexenimin **224**

### 5.6.1 1,2,3-*N,N,N*-Tricyclohexeniminobenzol **225**

**225**

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Arylaminierung liefert die Umsetzung von 1,2,3-Tribrombenzol **102**, 4.5 Äquiv. NaO<sup>t</sup>Bu, 9 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 12 mol% XantPhos **26** mit 6 Äquiv. Cyclohexenimin **224** nach 3 d rühren bei 100 °C und anschließender Säulenchromatographie (Alox III/N, Petrolether/Ethylacetat = 9:1 (v/v)) **225** in Form farbloser Nadel in einer Ausbeute von 83%.

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> (363.54 g/mol)		
	Ber.: C: 79.29	H: 9.15	N: 11.56
	Gef.: C: 79.17	H: 9.14	N: 11.55

**Schmelzpunkt:** 147-148 °C

#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 6.66 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 6.46 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 2.66-2.62 (m, 2H), 2.43-2.36 (m, 2H), 2.29-2.25 (m, 4H), 2.21-2.14 (m, 4H), 1.98-1.85 (m, 6H), 1.61-1.49 (m, 6H), 1.37-1.27 (m, 6H).

#### <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 148.8 (s), 144.2 (s), 120.9 (d), 115.1 (d), 42.4 (d), 39.9 (d), 25.4 (t), 24.6 (t), 21.0 (t), 20.7 (t).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 2991 (w), 2931 (s), 2853 (s), 1676 (s), 1454 (s), 1407 (s), 1340 (w), 1280 (m), 1227 (m), 1213 (m), 1184 (m), 1160 (w), 1142 (w), 1076 (m), 1060 (m), 996 (m), 968 (m), 907 (m), 855 (m), 800 (m), 776 (m), 752 (s), 732 (s), 679 (w), 566 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  = 363 ( $M^+$ , 100), 320 (42), 294 (23), 280 (69), 267 (20), 253 (79), 238 (89), 224 (39), 212 (54), 199 (66), 186 (47), 172 (32), 158 (28), 144 (24), 134 (20), 118 (20), 81 (38), 67 (33), 54 (23).

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146-151.
- [3] N. Miyaura, T. Tanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519.
- [4] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-523.
- [5] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470.
- [6] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516-4563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442-4489.
- [7] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612.
- [8] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-1459; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348-1350.
- [9] L. Jiang, S. L. Buchwald, in: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [10] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852-860.
- [11] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154-2177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046-2067.
- [12] S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805-818.
- [13] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125-146.
- [14] A. R. Muci, S. L. Buchwald, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 131-209.
- [15] D. Prim, J. M. Campagne, D. Joseph, B. Andrioletti, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2041-2075.
- [16] J. F. Hartwig, in: *Modern Arene Chemistry*, (Ed.: A. Didier), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 107-168.
- [17] J. F. Hartwig, in: *Handbook of Organopalladium Chemistry*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, **2002**, S. 1051-1096.
- [18] B. Schlummer, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599-1626.
- [19] R. Vilar, U. Christmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 370-378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366-374.
- [20] a) M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, 927-928; b) M. Kosugi, M. Kameyama, H. Sano, T. Migita, *Nippon Kagaku Kaishi* **1985**, *3*, 547-551.
- [21] a) D. L. Boger, J. S. Panek, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3175-3178; b) D. L. Boger, S. R. Duff, J. S. Panek, M. Yasuda, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5782-5789; c) D. L. Boger, S. R. Duff, J. S. Panek, M. Yasuda, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5790-5795.

- [22] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970.
- [23] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902.
- [24] X. Tao, Y. Zhao, D. Shen, *Synlett* **2004**, 359-361.
- [25] S. L. Wiskur, A. Korte, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 82-83.
- [26] G. Zou, Z. Wang, J. Zhu, J. Tang, Y. M. He, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2003**, *206*, 193-198.
- [27] J. G. de Vries, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1086-1092.
- [28] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4708-4709.
- [29] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8232-8245.
- [30] J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7010-7011.
- [31] J. P. Wolfes, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215-7216.
- [32] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217-7218.
- [33] S. Wagaw, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8451-8458.
- [34] M. Watanabe, M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Specialty Chemicals* **1998**, *18*, 445-450.
- [35] M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617-620.
- [36] T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367-2370.
- [37] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722-9723.
- [38] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2570-2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2413-2416.
- [39] J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158-1174.
- [40] X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653-6655.
- [41] E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13978-13980.
- [42] J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162-1163.
- [43] S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1907-1912; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1871-1876.
- [44] U. Christmann, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2004**, 1294-1295.
- [45] S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423-1426.
- [46] W. A. Herrmann, K. Öfele, D. v. Preysing, S. K. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229-248.
- [47] G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7729-7737.

- [48] J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307-1309.
- [49] M. Viciu, R. M. Kissling, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2229-2231.
- [50] Y. Guari, G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, J. N. H. Reek, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 475-482.
- [51] J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6043-6048.
- [52] J. Yin, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1101-1104.
- [53] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 35-37.
- [54] S. Wagaw, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10251-10263.
- [55] S. Cacchi, G. Fabrizi, A. Goggiamani, G. Zappia, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2539-2541.
- [56] G. A. Artamkina, A. G. Sergeev, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4381-4384.
- [57] P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 895-904.
- [58] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1443-1452.
- [59] F. Bachechi, L. Zambonelli, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *60*, 2815-2823.
- [60] F. C. March, R. Mason, K. M. Thomas, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 584-585.
- [61] N. W. Alcock, J. M. Brown, J. C. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 829-830.
- [62] S. Urgaonkar, M. Nagarajan, J. G. Verkade, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 815-818.
- [63] S. Urgaonkar, J.-H. Xu, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8416-8423.
- [64] S. Urgaonkar, M. Nagarajan, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 452-459.
- [65] R. A. Singer, S. Caron, R. E. McDermott, P. Arpin, N. M. Do, *Synthesis* **2003**, 1727-1731.
- [66] F. Rataboul, A. Zapf, R. Jackstell, S. Harkal, T. Riermeier, A. Monsees, U. Dingerdissen, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2983-2990.
- [67] C. A. Parrish, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3820-3827.
- [68] A. Ehrentraut, A. Zapf, M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, *182-183*, 515-523.
- [69] X. Bei, T. Uno, J. Norris, H.W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, *Organometallics* **1999**, *18*, 1840-1853.
- [70] X.-X. Zhang, M. C. Harris, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1799-1805.
- [71] E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16194-16195.
- [72] M. Beller, T. H. Riermeier, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2073-2074.

- [73] G. Y. Li, G. Zheng, A. F. Noonan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8677-8681.
- [74] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, *GB Patent 2376946 A*, 29.6.2001.
- [75] M. Thommen, H.-U. Blaser, *Specialty Chemicals* **2002**, *22*, 38-39.
- [76] A. Schnyder, A. F. Indolese, M. Studer, H.-U. Blaser, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3820-3823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3668-3671.
- [77] J. P. Stambuli, R. Kuwano, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4940-4942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4746-4748.
- [78] D. Zim, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2413-2415.
- [79] R. Kuwano, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6479-6486.
- [80] S. Urgaonkar, J. G. Verkade, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 611-616.
- [81] K. W. Anderson, M. Mendez-Perez, J. Priego, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9563-9573.
- [82] D. W. Old, M. C. Harris, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1403-1406.
- [83] M. P. Wentland, W. Duan, D. J. Cohen, J. M. Bidlack, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 3558-3565.
- [84] K. Yamazaki, Y. Nakamura, Y. Kondo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 2137-2138.
- [85] B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7369-7370.
- [86] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1995**, *14*, 3030-3039.
- [87] S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7240-7241.
- [88] J. Yin, M. M. Zhao, M. A. Huffman, J. M. McNamara, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3481-3484.
- [89] M. W. Hooper, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2861-2873.
- [90] M. Watanabe, T. Yamamoto, M. Nishiyama, *Chem. Commun.* **2000**, 133-134.
- [91] I. C. F. R. Ferreira, M.-J. R. P. Queiroz, G. Kirsch, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 975-981.
- [92] J. Kosmrlj, B. U. W. Maes, G. L. F. Lemièrè, A. Haemers, *Synlett* **2000**, 1581-1584.
- [93] B. U. W. Maes, J. Kosmrlj, G. L. F. Lemièrè, *J. Heterocycl. Chem.* **2002**, *39*, 535-543.
- [94] G. J. Tanoury, C. H. Senanayake, R. Hett, A. M. Kuhn, D. W. Kessler, S. A. Wald, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6845-6848.
- [95] T. Eomoto, N. Kubosaki, Y. Yamagiwa, T. Kamikawa, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 355-358.
- [96] Y. P. Hong, G. J. Tanoury, H. S. Wilkinson, R. P. Bakale, S. A. Wald, C. H. Senanayake, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5663-5666.
- [97] R. S. Coleman, W. Chen, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1141-1144.
- [98] T. Suzuki, S. T. Suzuki, I. Yamada, Y. Koashi, K. Yamada, N. Chida, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2874-2880.
- [99] a) J. P. Wolfe, J. Åhmann, J. P. Sadighi, R. A. Singer, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6367-6370; b) R. A. Singer, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**,

- 40, 1095-1098.
- [100] L. Wessjohann, G. McGaffin, A. deMeijere, *Synthesis* **1989**, 359-363.
- [101] K.-J. Fasth, G. Antoni, B. Långström, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 3081-3084.
- [102] M. J. O'Donnell, J. M. Boniece, S. E. Earp, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2641-2644.
- [103] B. M. Mathes, S. A. Filla, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 725-728.
- [104] T. Mase, Y. Kato, M. Kawasaki, F. Lang, J. Lee, J. Lynch, P. Maligres, A. Molina, T. Nemoto, S. Okada, R. Reamer, J. Z. Song, D. Tschaen, T. Wada, D. Zewge, R. P. Volante, P. J. Reider, K. Tomimoto, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6775-6786.
- [105] a) S. Wagaw, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6621-6622; b) S. Wagaw, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10251-10263.
- [106] D. L. Hughes, *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, 25, 607-632.
- [107] M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, 14, 3081-3089.
- [108] M. Kranenburg, J. G. P. Delis, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, N. Veldman, A. L. Speck, K. Goubitz, J. Fraanje, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1839-1849.
- [109] Y. Guari, D. S. van Es, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3789-3790.
- [110] M. H. Block, S. Boyer, W. Brailsford, D. R. Brittain, D. Carroll, S. Chapman, D. S. Clarke, G. S. Donald, K. M. Foote, L. Godfrey, A. Ladner, P. R. Marsham, D. J. Masters, C. D. Mee, M. R. O'Donovan, J. E. Pease, A. G. Pickup, J.W. Rayner, A. Roberts, P. Schofield, A. Suleman, A. V. Turnbull, *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 3509-3523.
- [111] T. Kanbara, K. Izumi, Y. Nakadani, T. Narise, K. Hasegawa, *Chem. Lett.* **1997**, 1185-1186.
- [112] R. A. Singer, J. S. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 213-214.
- [113] N. Spetseris, R. E. Ward, T. Y. Meyer, *Macromolecules* **1998**, 31, 3158-3161.
- [114] T. Kanbara, A. Honma, K. Hasegawa, *Chem. Lett.* **1996**, 1135-1136.
- [115] X. X. Zhang, J. P. Sadighi, T. W. Mackewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7606-7607.
- [116] J. Louie, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11695-11696.
- [117] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1144-1157.
- [118] L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4618-4630.
- [119] E. Galardon, S. Ramdeehul, J. M. Brown, A. Cowley, K. K. Hii, A. Jutand,

- Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1838-1841; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1760-1763.
- [120] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314-321.
- [121] L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12905-12906.
- [122] a) R. A. Wiedenhoefer, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1996**, *15*, 3534-3542; b) R. A. Wiedenhoefer, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1996**, *15*, 2755-2763; c) R. A. Wiedenhoefer, H. A. Zhong, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1996**, *15*, 2745-2754.
- [123] J. Louie, F. Paul, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, *15*, 2794-3005.
- [124] G. Mann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13109-13110.
- [125] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1997**, *16*, 5706-5715.
- [126] R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986** *98*, 270-271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 268-269.
- [127] T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2489-2496.
- [128] R. F. Heck, S. Nesbitt, W. Tao, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 63-69.
- [129] K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 200-202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 177-179.
- [130] J. E. Anthony, S. I. Kahn, Y. Rubin, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3499-3502.
- [131] Y. Tobe, K. Kubota, K. Naemura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3430-3431.
- [132] J. D. Tovar, N. Jux, T. Jarrosson, S. I. Kahn, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3432-3433.
- [133] W. B. Wan, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3893-3901.
- [134] J. Feng, G. Szeimies, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4249-4252.
- [135] a) A. de Meijere, F. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473-2506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2379-2411; b) A. de Meijere, S. Bräse, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 88-100; c) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066; d) B. Stulgies, P. Prinz, J. Magull, K. Rauch, K. Meindl, S. Rühl, A. de Meijere, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 308-320.
- [136] B. Witulski, S. Senft, A. Thum, *Synlett* **1998**, 504-506.
- [137] a) H. J. Backer, S. van der Baan, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1937**, *56*, 1175-1186; b) R. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 589-592; c) J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. P. Toscano, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3226-3232.
- [138] a) R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6453-6454; b) J. S. Thomaidis, P. Maslak, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3970-3979.
- [139] a) J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, C. Vazquez, P. J. Krusic, M. D. Ward, E. Wasserman, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 381-398; b) M. Dietrich, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5142-5145; c) R. B. Upasani, L. Y. Chiang, D. P. Goshorn, P. Tindall, *Mol. Cryst.* **1990**, *190*, 35-43; d) B. Speiser, M. Würde, C. Maichle-Mössmer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 222-223; e) J. J. Wolff, A. Zietsch, B.

- Nuber, F. Gredel, B. Speiser, M. Würde, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2769-277.
- [140] O. C. Dermer, G. E. Ham, *Ethylenimine and other Aziridines – Chemistry and Application*, Academic Press, New York, **1969**.
- [141] a) T. Ibuka, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *27*, 145-154; b) M. Kasai, M. Kono, *Synlett* **1992**, 778-790; c) D. Tanner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 625-646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 599-619; d) H. M. I. Osborn, J. Sweeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1693-1715; e) C. M. Rayner, *Synlett* **1997**, 11-21.
- [142] a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871; b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138; c) R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- [143] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789; b) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [144] a) C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-622; b) M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503-506; c) S. Saebo, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 83-89; d) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275-280; e) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 281-289; f) M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 122-128.
- [145] a) *Gaussian 98, Revision A.9*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**; b) *Gaussian 03, Revision B.02*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J.

- Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [146] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261; b) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294-301; c) M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3269.
- [147] S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem.* **1984**, *13*, 695-808.
- [148] E. Vayner, D. W. Ball, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *496*, 175-183.
- [149] H. K. Hall Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5441-5444.
- [150] H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 907-960.
- [151] J. Bonet, *Forschungspraktikum* **2002**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [152] M. Sasaki, S. Dalili, A. K. Yudin, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2045-2047.
- [153] a) K. Rotkiewicz, K. H. Grellman, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315-318; b) Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899-4031.
- [154] R. Wortmann, U. Roesch, Technische Universität Kaiserslautern, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [155] a) J. Košmrlj, B. U. W. Maes, G. L. F. Lemièrre, A. Haemers, *Synlett* **2000**, 1581-1584; b) M. Watanabe, M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 481-483; c) C. Meyers, B. U. W. Maes, K. T. J. Loones, G. Bal, G. L. F. Lemièrre, R. A. Dommissie, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6010-6017;
- [156] U. Bergsträßer, *Persönliche Mitteilung*, Technische Universität Kaiserslautern.
- [157] K. Bergander, *Persönliche Mitteilung*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.
- [158] K. Marat, *SpinWorks*, University of Manitoba, **1999-2005**.
- [159] M. Oki, *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1985**.
- [160] a) C. Roussel, A. Lidén, M. Chanon, J. Metzger, J. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2847-2852; b) U. Berg, C. Roussel, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7848-7853; c) L. D. Iroff, *J. Comp. Chem.* **1980**, 76-80.
- [161] J. H. Brady, B. J. Wakefield, *Synthesis* **1984**, 33-34.
- [162] E. P. Serjeant, B. Dempsey, *Ionization Constants of Organic Acids in Solution*, Pergamon Press, Oxford, **1979**.
- [163] F. Mongin, E. Marzi, M. Schlosser, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2771-277.

- [164] a) R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1212-1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1167-1169; b) R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1420-1422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1361-1363; c) R. Schwesinger, H. Schlemper, C. Hasenfratz, J. Willaredt, T. Dambacher, T. Breuer, C. Ottaway, M. Feltschinger, J. Boele, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 1055-1081.
- [165] C. Palomo, M. Oiarbide, R. López, E. Gómez-Bengoa, *Chem Commun.* **1998**, 2091-2092.
- [166] a) T. Koopmans, *Physica* **1933**, *1*, 104-113; b) J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **1961**, *123*, 420-424.
- [167] Fujitsu Limited, *WinMOPAC 2.0*, **1997-1998**.
- [168] M. Kotzian, N. Rösch, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *81*, 201.
- [169] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [170] a) G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin, **1961**; b) R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London, **1969**.
- [171] A. Zweig, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 506-508.
- [172] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-847.
- [173] D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry – Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH, New York, **1993**.
- [174] H. Kelm, *Persönliche Mitteilung*, Technische Universität Kaiserslautern.
- [175] A. Zweig, W. G. Hodgson, W. H. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4124-4129.
- [176] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551-554.
- [177] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [178] a) B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551-556; b) C. A. L. Mahaffy, P. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 154-158.
- [179] F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 333-355.
- [180] S. V. Kolotuchin, P. A. Thiessen, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmermann, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2537-2547.
- [181] E. Díez-Barra, J. C. García-Martínez, S. Merino, R. Del Rey, J. Rodríguez-López, P. Sánchez-Verdú, J. Tejeda, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5664-5670.
- [182] H. B. Jansen, P. Ros, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 140-143.

- [183] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Weinheim, **1998**.
- [184] a) S. Simon, M. Duran, and J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024-11031; b) S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553-566.
- [185] a) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, **1960**; b) M. D. Joesten, L. J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Dekker Inc., New York, **1974**.
- [186] D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3051-3053.
- [187] V. S. Mastryukov, O. V. Dorofeeva, L. V. Vilkow, *J. Mol. Struct.* **1976**, *34*, 99-???
- [188] A. Hassner, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds – Small Ring Heterocycles Part 2*, Wiley, New York, **1983**.
- [189] D. Klamann, *Methoden der Organischen Chemie – Organische Stickstoffverbindungen III*, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1992**. Ringspannung
- [190] D. J. Koza, Y. A. Nsiah, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5025-5027.
- [191] K. Kobayashi, N. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2487-2497.
- [192] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5<sup>th</sup> Edition, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2003**.
- [193] a) E. R. Cohen, B. N. Taylor, *The 1986 Adjustment of the Fundamental Physical Constants*, Pergamon, Elmsford, New York, Vol. 63, **1986**; b) *Pure and Applied Chemistry* **1979**, *51*, 1.
- [194] T. Eicher, L.-F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Thieme, Stuttgart, **1993**, S.135-138.
- [195] a) P. A. Leighton, W. A. Perkins, M. L. Renquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1540; b) C. F. H. Allen, F. W. Spangler, E. R. Webster, *Org. Synth., Coll. Vol. IV* **1963**, 433-435.
- [196] D. H. Wadsworth, *Org. Synth.* **1973**, *53*, 13-16.
- [197] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3534-3543.
- [198] J. Christoffers, Y. Schulze, J. Pickhardt, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1765-1769.

## 7 Anhang

### A Kristallstrukturdaten von Hexaaziridinobenzol 169

Tab. A.1: Bindungslängen und –winkel von 169.

Bindung	[Å]	Bindungswinkel	[°]
C(2)–C(3)	1.402(4)	C(3)–C(2)–C(1)	118.8(2)
C(2)–C(1)	1.406(3)	C(3)–C(2)–N(2)	121.2(2)
C(2)–N(2)	1.428(3)	C(1)–C(2)–N(2)	119.8(2)
N(1)–C(11)	1.437(4)	C(11)–N(1)–C(1)	117.5(2)
N(1)–C(1)	1.440(3)	C(11)–N(1)–C(12)	60.43(19)
N(1)–C(12)	1.445(4)	C(1)–N(1)–C(12)	115.9(2)
N(3)–C(31)	1.432(4)	C(31)–N(3)–C(32)	60.15(18)
N(3)–C(32)	1.437(3)	C(31)–N(3)–C(3)	116.2(2)
N(3)–C(3)	1.451(3)	C(32)–N(3)–C(3)	115.6(2)
C(3)–C(1)#1	1.383(3)	C(1)#1–C(3)–C(2)	120.68(19)
N(2)–C(22)	1.448(4)	C(1)#1–C(3)–N(3)	120.2(2)
N(2)–C(21)	1.448(4)	C(2)–C(3)–N(3)	119.0(2)
C(1)–C(3)#1	1.383(3)	C(2)–N(2)–C(22)	116.8(2)
C(32)–C(31)	1.438(4)	C(2)–N(2)–C(21)	117.2(2)
C(12)–C(11)	1.450(4)	C(22)–N(2)–C(21)	60.45(19)
C(22)–C(21)	1.458(4)	C(3)#1–C(1)–C(2)	120.1(2)
		C(3)#1–C(1)–N(1)	121.86(19)
		C(2)–C(1)–N(1)	117.9(2)
		N(3)–C(32)–C(31)	59.77(19)
		N(1)–C(12)–C(11)	59.52(19)
		N(1)–C(11)–C(12)	60.05(18)
		N(2)–C(22)–C(21)	59.78(18)
		N(2)–C(21)–C(22)	59.77(17)
		N(3)–C(31)–C(32)	60.1(2)

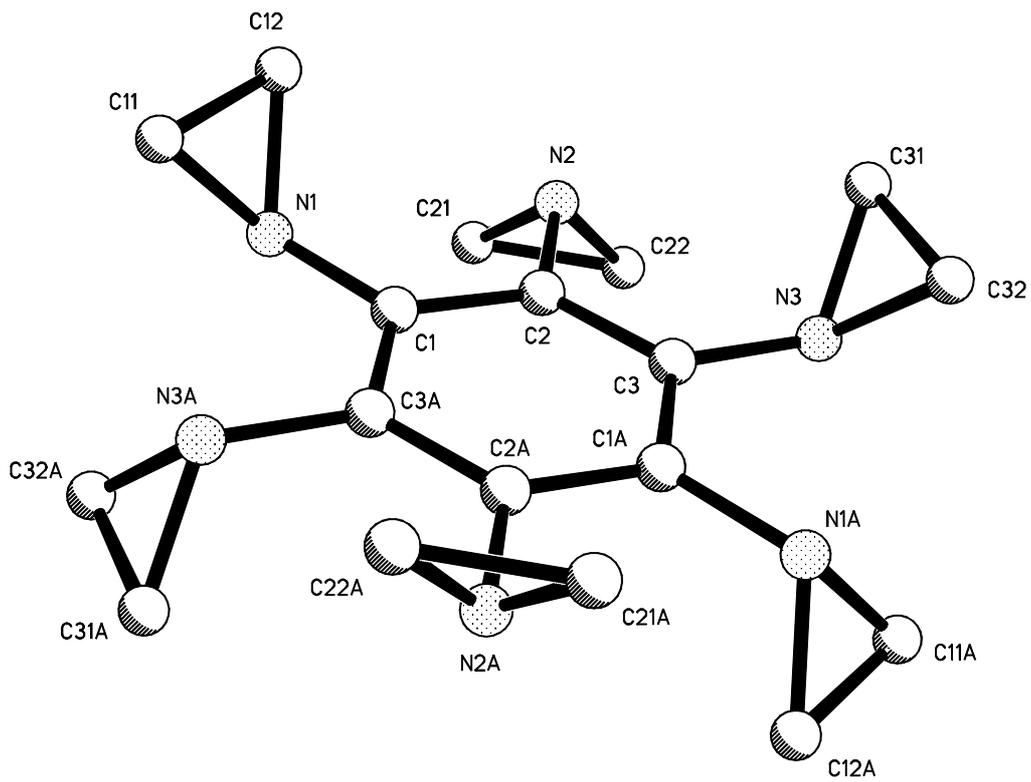


Abb. A.1: Röntgenstruktur von Hexaaziridinobenzol 169.

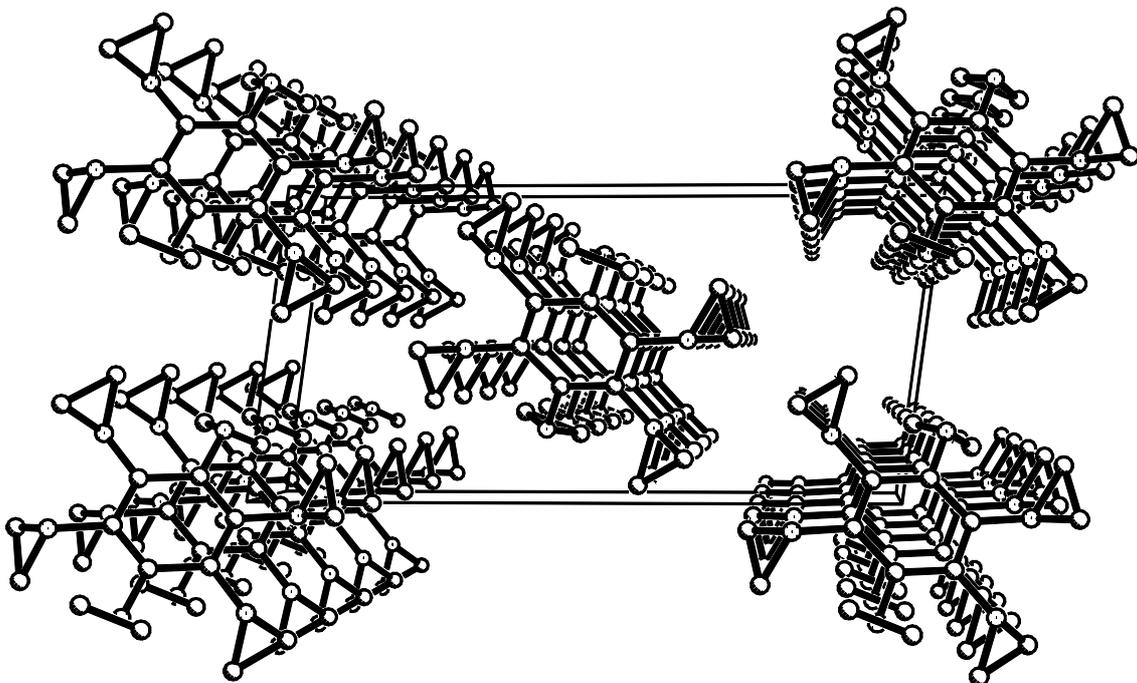


Abb. A.2: Blick auf die Elementarzelle von Hexaaziridinobenzol 169.

## B Geometrie der stationären Punkte aus den Rechnungen

### Aziridin 104 / MP2 6-311++G(d,p):

```
1|1|UNPC-UNK|FOpt|RMP2-FC|6-311++G(d,p)|C2H5N1|PCUSER|07-Oct-2005|0||#
OPT RMP2/6-311++G(D,P) GEOM=CONNECTIVITY||Aziridin MP2 6-311++G(d,p)|
|0,1|C,0.0903201158,-0.3910707186,-0.7426075976|C,0.0903201149,-0.3910
707141,0.7426076|H,1.0516426779,-0.3855220229,-1.2470826638|H,-0.71596
05067,-0.8796327762,-1.2771576061|H,1.0516426765,-0.3855220154,1.24708
26673|H,-0.7159605082,-0.8796327685,1.2771576105|N,-0.3157766357,0.819
8979151,-0.0000000026|H,0.4552307262,1.483872774,-0.0000000042||Versio
n=x86-Win32-G03RevB.02|State=1-A'|HF=-133.0763537|MP2=-133.5552642|RMS
D=6.095e-009|RMSF=4.852e-005|Dipole=0.6944119,-0.3005881,0.|PG=CS [SG(
H1N1),X(C2H4)]||@
```

### Azetidin 105 / MP2 6-311++G(d,p):

```
1|1|UNPC-UNK|FOpt|RMP2-FC|6-31++G(d,p)|C3H7N1|PCUSER|21-Sep-2005|0||#
OPT MP2/6-31++G(D,P) GEOM=CONNECTIVITY||Azetidin MP2 6-31G++(d,p)||0,1
|C,-0.7264525264,-0.1101013476,-0.7522890456|C,-0.7332074509,-0.074103
0509,0.7877850272|C,0.8024216344,-0.1101013545,0.6706650433|H,-0.78639
06787,-1.1409902071,-1.1212713656|H,-1.4383183956,0.5119964667,-1.2946
852041|H,-1.2249816292,-0.888062747,1.316165271|H,-1.0840789971,0.8846
554967,1.1647743142|H,1.1747509569,-1.140990216,0.7040028009|H,1.39444
4722,0.5119964538,1.3418246962|N,0.6581697129,0.4257854392,-0.70716172
24|H,1.3008160888,0.0467311965,-1.3976446051||Version=x86-Win32-G03Rev
B.02|State=1-A'|HF=-172.0946155|MP2=-172.6985502|RMSD=9.410e-009|RMSF=
4.380e-005|Dipole=-0.0559134,-0.5800103,0.0600754|PG=CS [SG(C1H3N1),X(
C2H4)]||@
```

### 1,2,3-Triaziridinobenzol 164 / B3LYP 6-311++G(d,p):

```
1|1|UNPC-UNK|FOpt|RB3LYP|6-311++G(d,p)|C12H15N3|PCUSER|19-Oct-2005|0||#
OPT=GDIIS RB3LYP/6-311++G(D,P) GEOM=CONNECTIVITY||1,2,3-Triazridinob
enzen||0,1|C,-1.218973721,-0.1341801457,0.6175555618|C,-1.2179180743,-
0.1386145768,2.0165172406|C,-0.0183091001,-0.1420698513,2.7196227109|C
,1.1910742154,-0.0995728142,2.0347746034|C,1.2131837206,-0.094762953,0
.6359884895|C,0.0036552941,-0.1838146021,-0.0892313591|N,-2.4355267415
,-0.1616834164,-0.1058526482|N,0.0148515166,-0.2132845181,-1.503513172
7|N,2.4408110316,-0.0826541799,-0.0688956733|C,2.8006306529,1.07745866
24,-0.8835161581|C,0.7800739802,-1.2609276326,-2.1902718341|C,-2.82036
3399,0.9863610213,-0.9261167624|C,-0.705528118,-1.2850043075,-2.201530
9721|C,3.5335072076,0.7693812026,0.3791789435|C,-3.5619216936,0.654387
8705,0.325403836|H,-2.1706011524,1.8559997209,-0.9019176926|H,-3.24302
06976,0.7502960691,-1.8965798894|H,-3.415979942,1.3142160781,1.1764503
545|H,-4.5332118712,0.17371126,0.2757016183|H,-1.2034264818,-2.0303354
26,-1.5920158145|H,-1.250265811,-0.9729362622,-3.0860446488|H,1.292568
7715,-1.9898836344,-1.5730990704|H,1.3277539949,-0.9311551251,-3.06650
62539|H,2.1227386714,1.9255804974,-0.8693791648|H,3.2453719247,0.85545
13597,-1.8474054116|H,3.353382694,1.4239249592,1.2277542586|H,4.520504
2592,0.3204419229,0.3443182679|H,2.1282562464,-0.0776144474,2.57770734
84|H,-0.0262482363,-0.1590248456,3.8034194732|H,-2.1634388045,-0.14716
85676,2.545181286||Version=x86-Win32-G03RevB.02|State=1-A'|HF=-630.582
5696|RMSD=6.312e-009|RMSF=1.789e-005|Dipole=-0.0056008,0.446323,-0.215
4133|PG=CS [SG(C2H1N1),X(C10H14N2)]||@
```

**Hexaaziridinobenzol 169 mit D3d Symmetrie / MP2 6-31++G(d,p):**

```
1\1\GINC-AIXHP5\FOpt\RMP2-FC\6-31++G(d,p)\C18H24N6\ROOT\07-Oct-2005\0\
\#P OPT=GDIIS RMP2/6-31++G(D,P)\Hexaziridinobenzol (Pu nktgruppe D3d)
MP2 6-31++G(d,p)\0,1\C,-1.2161119293,-0.095882269,-0.7052708119\C,-1
.2175153313,-0.0760134939,0.7052708126\C,0.0067725066,-0.0958822689,1.
4058055612\C,1.2161119293,0.095882269,0.7052708119\C,1.2175153313,0.07
60134939,-0.7052708126\C,-0.0067725066,0.0958822689,-1.4058055612\N,2.
4443185177,0.1734169954,1.4159841825\N,0.0122490609,-0.1734169952,2.82
48104683\N,-2.4444262004,-0.1718924594,1.4159841838\N,-2.4443185177,-0
.1734169954,-1.4159841825\N,-0.0122490609,0.1734169952,-2.8248104683\N
,2.4444262004,0.1718924594,-1.4159841838\C,2.6811561766,-0.8957701497,
-2.4100954131\C,0.6467525705,1.3682515064,-3.3925155021\C,-2.528621203
5,-1.263755285,-2.4100954117\C,-3.4245532264,0.8957701497,1.1267624163
\C,-0.6467525705,-1.3682515064,3.3925155021\C,3.2646373122,1.368251506
5,1.1267624146\C,-0.8326605881,1.2637552848,-3.3925155018\C,3.42455322
64,-0.8957701497,-1.1267624163\C,2.5286212035,1.263755285,2.4100954117
\C,0.8326605881,-1.2637552848,3.3925155018\C,-2.6811561766,0.895770149
7,2.4100954131\C,-3.2646373122,-1.3682515065,-1.1267624146\H,-1.643845
4169,-1.8759266152,-2.5364935553\H,-3.0533767398,-1.0057348226,-3.3206
578042\H,-2.8814181739,-2.0516315698,-0.3786359534\H,-4.3309949299,-1.
1871252458,-1.0929761523\H,-1.3824868046,1.8759266151,-2.6878909104\H,
-1.3614690768,1.0057348224,-4.3007301381\H,1.1050693774,2.0516315697,-
2.687890911\H,1.2065795563,1.1871252456,-4.3007301388\H,1.8912154022,-
1.6262326765,-2.5364935562\H,3.1644327306,-0.5665487898,-3.3206578058\
H,3.1411988272,-1.6262326764,-0.378635955\H,4.4548631736,-0.5665487897
,-1.0929761546\H,2.8814181739,2.0516315698,0.3786359534\H,4.3309949299
,1.1871252458,1.0929761523\H,1.6438454169,1.8759266152,2.5364935553\H,
3.0533767398,1.0057348226,3.3206578042\H,1.3614690768,-1.0057348224,4.
3007301381\H,1.3824868046,-1.8759266151,2.6878909104\H,-1.2065795563,-
1.1871252456,4.3007301388\H,-1.1050693774,-2.0516315697,2.687890911\H,
-4.4548631736,0.5665487897,1.0929761546\H,-3.1411988272,1.6262326764,0
.378635955\H,-3.1644327306,0.5665487898,3.3206578058\H,-1.8912154022,1
.6262326765,2.5364935562\Version=IBM64-G03RevC.02\HF=-1022.0199305\MP
2=-1025.5637639\RMSD=1.110e-09\RMSF=6.328e-05\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03D
[3SGD(C2N2),X(C12H24)]\@
```

**Hexaaziridinobenzol 169 mit C6h Symmetrie / MP2 6-31++G(d,p):**

```
1\1\GINC-AIXHP6\FOpt\RMP2-FC\6-31++G(d,p)\C18H24N6\ROOT\06-Oct-2005\0\
\#P OPT=GDIIS MP2/6-31++G(D,P)\Hexaziridinobenzol (Punktgruppe C6h) M
P2 6-31++G(d,p)\0,1\C,-1.2274843277,0.,-0.7059679801\C,-1.2251283689,
0.,0.7100486205\C,0.0023559589,0.,1.4160166006\C,1.2274843277,0.,0.705
9679801\C,1.2251283689,0.,-0.7100486205\C,-0.0023559589,0.,-1.41601660
06\N,-2.535768717,0.,-1.2818802098\N,-2.3780251848,0.,1.5551000221\N,0
.1577435322,0.,2.8369802319\N,2.535768717,0.,1.2818802098\N,2.37802518
48,0.,-1.5551000221\N,-0.1577435322,0.,-2.8369802319\C,3.6108758429,-0
.7442458759,-1.2611911316\H,3.6960976057,-1.2252194888,-0.297314934\H,
4.0076884086,-1.2823135452,-2.1154105666\C,3.6108758429,0.7442458759,-
1.2611911316\H,3.6960976057,1.2252194888,-0.297314934\H,4.0076884086,1
.2823135452,-2.1154105666\C,2.8976614804,-0.7442458759,2.4965146441\H,
2.1055310886,-1.2252194888,3.0522569544\H,3.8358434944,-1.2823135452,2
.413054689\C,-0.7132143625,0.7442458759,3.7577057757\H,-0.1718449142,1
.2823135452,4.5284652556\H,-1.5905665171,1.2252194888,3.3495718884\C,-
0.7132143625,-0.7442458759,3.7577057757\H,-0.1718449142,-1.2823135452,
4.5284652556\H,-1.5905665171,-1.2252194888,3.3495718884\C,-3.610875842
9,-0.7442458759,1.2611911316\H,-3.6960976057,-1.2252194888,0.297314934
\H,-4.0076884086,-1.2823135452,2.1154105666\C,-3.6108758429,0.74424587
59,1.2611911316\H,-4.0076884086,1.2823135452,2.1154105666\H,-3.6960976
057,1.2252194888,0.297314934\C,-2.8976614804,-0.7442458759,-2.49651464
```

```
41\H,-2.1055310886,-1.2252194888,-3.0522569544\H,-3.8358434944,-1.2823
135452,-2.413054689\C,-2.8976614804,0.7442458759,-2.4965146441\H,-3.83
58434944,1.2823135452,-2.413054689\H,-2.1055310886,1.2252194888,-3.052
2569544\C,2.8976614804,0.7442458759,2.4965146441\H,2.1055310886,1.2252
194888,3.0522569544\H,3.8358434944,1.2823135452,2.413054689\C,0.713214
3625,-0.7442458759,-3.7577057757\H,1.5905665171,-1.2252194888,-3.34957
18884\H,0.1718449142,-1.2823135452,-4.5284652556\C,0.7132143625,0.7442
458759,-3.7577057757\H,1.5905665171,1.2252194888,-3.3495718884\H,0.171
8449142,1.2823135452,-4.5284652556\Version=IBM64-G03RevC.02\State=1-A
G\HF=-1021.9790682\MP2=-1025.5070966\RMSD=7.140e-09\RMSF=9.283e-05\Dip
ole=0.,0.,0.\PG=C06H [SGH(C6N6),X(C12H24)]\@
```

### 9-Azetidino-10-cyanoanthracen 197 / B3LYP 6-31++G(d,p):

```
1|1|UNPC-UNK|FOpt|RB3LYP|6-31++G(d,p)|C18H14N2|PCUSER|26-Nov-2005|0||#
OPT=GDIIS B3LYP/6-31++G(D,P) GUESS=SAVE GEOM=CONNECTIVITY||9-Azetidin
o-10-cyanoanthracen||0,1\C,-2.8610226286,0.1717200092,-2.6171256381\C,
-2.8617632971,0.1625150752,-1.2441653363\C,-1.6429120795,0.159639299,-
0.499075421\C,-0.3965877942,0.0771361731,-1.2159467086\C,-0.4427001693
,0.1350122816,-2.6429400966\C,-1.6337694762,0.191482949,-3.3278007121|
C,-1.6398813273,0.2615144107,0.9150006603\C,0.832244441,-0.0226947872,
-0.4788679567\C,0.8322716667,0.3568968676,0.9064804271\C,-0.4193087775
,0.4382033826,1.6142735292\C,-0.3964485213,0.7237657274,3.0138081299|H
,-1.3397947669,0.7497980931,3.5495649001\C,0.7782915415,1.0002419779,3
.6685232874\C,2.0034090929,1.0195187293,2.9541597059\C,2.0241486382,0.
6966121697,1.6176828756|H,-3.8018518607,0.1936223657,-3.1591097626|H,-
3.7991186153,0.1899113284,-0.6980613237|H,0.4798615277,0.1953995395,-3
.2037395663|H,-1.6330473247,0.2630544336,-4.4111119547|H,0.7653365897,
1.233383098,4.7291191275|H,2.9231305419,1.3003085093,3.458099983|H,2.9
627090972,0.7606416868,1.0845157005\C,-2.8726715271,0.2665128531,1.628
1123177|N,-3.8830174385,0.2676250321,2.2129436965\C,3.1411726289,-1.12
99514861,-0.4233802336\C,2.0741343486,-1.3728721616,-2.2663175858\C,3.
3159460678,-2.0527833004,-1.6493115624|H,2.8648225021,-1.6332038313,0.
5090448411|H,3.9821213232,-0.4577726633,-0.2299746548|H,1.1932958162,-
2.0137416238,-2.3779358992|H,2.2568151032,-0.8505538411,-3.2098408277|
H,3.1940381549,-3.1167014789,-1.4384915191|H,4.2424465445,-1.900043484
1,-2.2058769463|N,1.983291496,-0.4688997681,-1.0864951521||Version=x86
-Win32-G98RevA.11.4|State=1-A'|HF=-803.8583389|RMSD=3.074e-009|RMSF=1.
299e-005|Dipole=2.8025857,-0.6878736,-1.5319932|PG=CS [SG(C4H2N2),X(C1
4H12)]||@
```

### Cyclohexenimin 224 / B3LYP 6-31++G(d,p):

```
1|1|UNPC-UNK|FOpt|RB3LYP|6-31++G(d,p)|C6H11N1|PCUSER|06-Oct-2005|0||#
OPT B3LYP/6-31++G(D,P) GEOM=CONNECTIVITY||Cyclohexenimin B3LYP 6-31++g
(d,p)||0,1\C,-1.0756275051,0.1815729465,-0.7445704476\C,-1.0749055015,
0.1750040857,0.7504021399\C,0.2310137083,0.1993552004,1.522985115\C,1.
4290138079,-0.2533396629,0.6710249797\C,1.4623315364,0.5003875549,-0.6
665303768\C,0.2284232822,0.1918889189,-1.5364645353|N,-1.3751612568,-1
.0603095803,0.0050061584|H,-1.9222585264,0.6685790109,-1.2282494901|H,
-1.9117325641,0.6701317468,1.2449455612|H,0.1372843498,-0.4269829246,2
.4198807782|H,0.4016469561,1.2290186645,1.8687818668|H,1.3601124606,-1
.331879388,0.4859935012|H,2.3572475556,-0.0798561985,1.2282559338|H,2.
3741045918,0.2546370643,-1.2238779815|H,1.5025919088,1.5801624043,-0.4
621183775|H,0.3463573118,-0.7893260147,-2.0131614673|H,0.1546722596,0.
9308506861,-2.3435494095|H,-2.3753934762,-1.2523822494,0.0069747258||V
ersion=x86-Win32-G03RevB.02|State=1-A|HF=-290.0053222|RMSD=4.545e-009|
RMSF=9.342e-006|Dipole=-0.3257262,0.5110749,-0.0017305|PG=C01 [X(C6H11
N1)]||@
```

## Dank

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

**Herrn Prof. Dr.-Ing. Jens Hartung** ohne dessen freundliche Unterstützung und Hilfe die Fertigstellung dieser Arbeit an der TU Kaiserslautern nicht möglich gewesen wäre.

**Herrn Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg** für die Unterstützung bei den Arbeiten in der Physikalischen Chemie der TU Kaiserslautern

**Herrn Dr. Uwe Bergsträßer** für die Messung und Auswertung der Röntgenstruktur sowie für unzähligen Diskussionen und Hilfen.

**Herrn Dr. Klaus Bergander** für die Aufnahme der temperaturabhängigen NMR Spektren und die Linienformanalyse.

**Herrn Torsten Schweikert** für die gute Zusammenarbeit im Labor und auch die nette Zeit ausserhalb des Labors.

**Herrn Axel Zimmermann** für die Durchführung der Massenspektrometrie und viele fruchtbare Diskussionen.

**Frau Bárbara Menéndez Pérez** für die Messungen zahlreicher Analysen und Durchführung der GC/MS Messungen an der TU Kaiserslautern.

**Frau Christiane Dahler** für das Messen zahlreicher NMR-Spektren an der TU Kaiserslautern

**Herrn Ulrich Rösch** für die Hilfe bei diversen Rechnungen, die im RHRK der TU Kaiserslautern durchgeführt wurden.

**Herrn Mark Goebel** für viele Ratschläge und das geduldige Korrektur lesen der Arbeit.

Und natürlich auch den Forschungspraktikanten die an diesem Projekt involviert waren: **Jordi Bonet**, **Oliver Jost** und **Daniela Pfiffi** sowie sämtlichen Serviceabteilungen der TU Kaiserslautern und der WWU Münster.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name: Jan Lumtscher  
Geburtsdatum: 23. August 1974  
Geburtsort: Wipperfürth  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### Schulbildung:

1981-1985 Gemeinschaftsgrundschule Marienheide  
1985-1995 Grotenbach Gymnasium Gummersbach

### Zivildienst:

10/95-10/96 Johanniter Unfallhilfe in Wiehl

### Studium:

10/96 Beginn des Chemiestudiums an der Universität  
Kaiserslautern  
04/00-08/00 ERASMUS Aufenthalt an der Universität Odense in  
Dänemark  
01.07.2002 Diplom-Hauptprüfung  
01.07.2002 Beginn der Promotion an der Technischen Universität  
Kaiserslautern  
04/04-03/05 Experimentelle Arbeiten an der Westfälischen Wilhelms-  
Universität Münster  
02.11.2005 Eröffnung des Promotionsverfahrens an der Technischen  
Universität Kaiserslautern