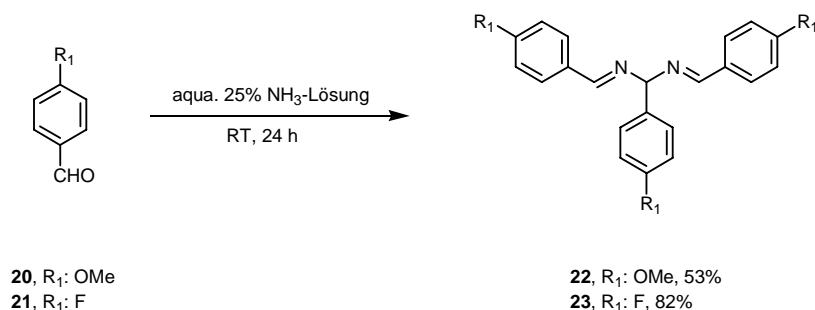


### 3 Synthese von *N,N'*-Bis(benzyliden)arylmethandiaminen

Lange Zeit wurde davon ausgegangen, dass bei Umsetzung von Benzaldehyden mit gasförmigen und flüssigen Ammoniak bei Raumtemperatur [218] „Hydrobenzamid“ - Benzaldimin ( $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}=\text{NH}$ ) entsteht. Dieses Hydrobenzamid wurde von mehreren Autoren [219 - 221] zur Darstellung von *meso*-, (*1R,2R*)- und (*1S,2S*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diaminen über die Zwischenprodukte des „Amarins“ (2,4,5-Triphenyl-3-imidazolin) und des „iso-Amarins“ (*rac*-2,4,5-Triphenyl-2-imidazolin) eingesetzt. Corey [222] zeigte 1997 jedoch, dass bei der Reaktion von Benzaldehyd mit Ammoniak *N,N'*-Bis(benzyliden)phenylmethandiamin entsteht. Darüber hinaus identifizierte er das vermeintliche 2,4,5-Triphenyl-3-imidazolin (Amarin) als *meso*-2,4,5-Triphenyl-2-imidazolin. Zuvor wurde aber von einer anderen Arbeitsgruppe [223] über die Isolierung von *meso*- und *rac*-2,4,5-trisubstituierten 2-Imidazolininen aus alkalischen und nicht-alkalischen Schmelzen von „Hydrobenzamid“ berichtet. Unabhängig davon stellte Takajo [224 - 229] verschiedene substituierte *N,N'*-Bis(benzyliden)arylmethandiamine her und setzte sie zur Synthese von hoch substituierten heteroatomaren Mono-, Bi- und Tricyclen sowie von 1,2,3,6-Tetrahydropyrimidinen ein.

#### 3.1 Darstellung von *N,N'*-Bis(4-methoxybenzyliden)-4-methoxyphenylmethandiamin und *N,N'*-Bis(4-fluorbenzyliden)-4-fluorphenylmethandiamin

4-Methoxybenzaldehyd (**20**) und 4-Fluorbenzaldehyd (**21**) wurden jeweils in 25%iger wässriger Ammoniaklösung emulgiert und 2 h bei Raumtemperatur gerührt (Schema 11). Das Rühren wurde beendet und die Suspension 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. In diesem Zeitraum wurde die Suspension 5-mal kräftig aufgeschüttelt.

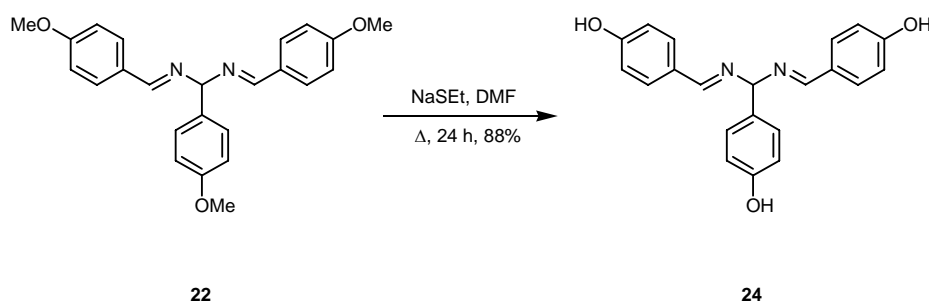


Schema 11

Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Beide Verbindungen wurden als farblose Substanzen aus Ethanol auskristallisiert. Es wurden Ausbeuten von 53% (**22**) und 82% (**23**) erzielt.

### 3.2 Entschützung von *N,N'*-Bis(4-methoxybenzyliden)-4-methoxyphenylmethandiamin mit Natriumethanthiolat

Zur Entfernung der Methylgruppen wurde Ethanthiol mit Natriumhydrid unter  $N_2$ -Atmosphäre und Kühlung mit Eiswasser in trockenem DMF in das Natriumthiolat überführt [230]. Zu dieser Lösung wurde Verbindung **22** gegeben und der Ansatz 24 h unter Rückfluss gekocht (Schema 12). Der Reaktionsansatz wurde mit Wasser verdünnt und mit 2 N HCl auf pH 7 eingestellt. Das Phasengemisch wurde mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert und der gewonnene Rückstand aus der organischen Phase an Kieselgel chromatographiert. Nach dem Eindampfen der Hauptfraktion erhielt man Verbindung **24** als farblose Substanz mit einer Ausbeute von 88%. Das Thiolat lag bei vollständiger Umsetzung des Ethanthiols im 12.5-fachen Überschuss vor.



Schema 12