

7 Kernresonanz-Spektroskopische Untersuchungen

7.1 ¹H-NMR-Signale

Die ¹H-NMR-Spektroskopie liefert aufgrund der charakteristischen chemischen Verschiebung und der Spin-Kopplungen der verschiedenen Strukturelemente der Verbindungen eine gute Möglichkeit zur Identifizierung. Dabei sind nicht nur die Signallagen so markanter Strukturen wie der Ethylgruppe in der Verbindung **123** (CH_2CH_3 : 2.53 ppm, CH_2CH_3 : 0.92 ppm) für die Charakterisierung von Bedeutung, sondern auch die chemische Verschiebung einzelner Protonen an exponierten Positionen im Molekül, so z.B. das Proton in der C(5)-Position des 1*H*-Imidazolrings. Solche Protonen eignen sich besonders gut zur Beschreibung einer homologen Reihe von Verbindungen (Schema 58). Das Proton in dieser Position liefert mehr Informationen über den elektrischen Einfluss von Substituenten, als eine Ethylgruppe. So zeigen die Signale des Ethylrests im Chlorderivat **124** (CH_2CH_3 : 2.60 ppm, CH_2CH_3 : 0.93 ppm) keinen nennenswerten Unterschied zu denen der Verbindung **123**.

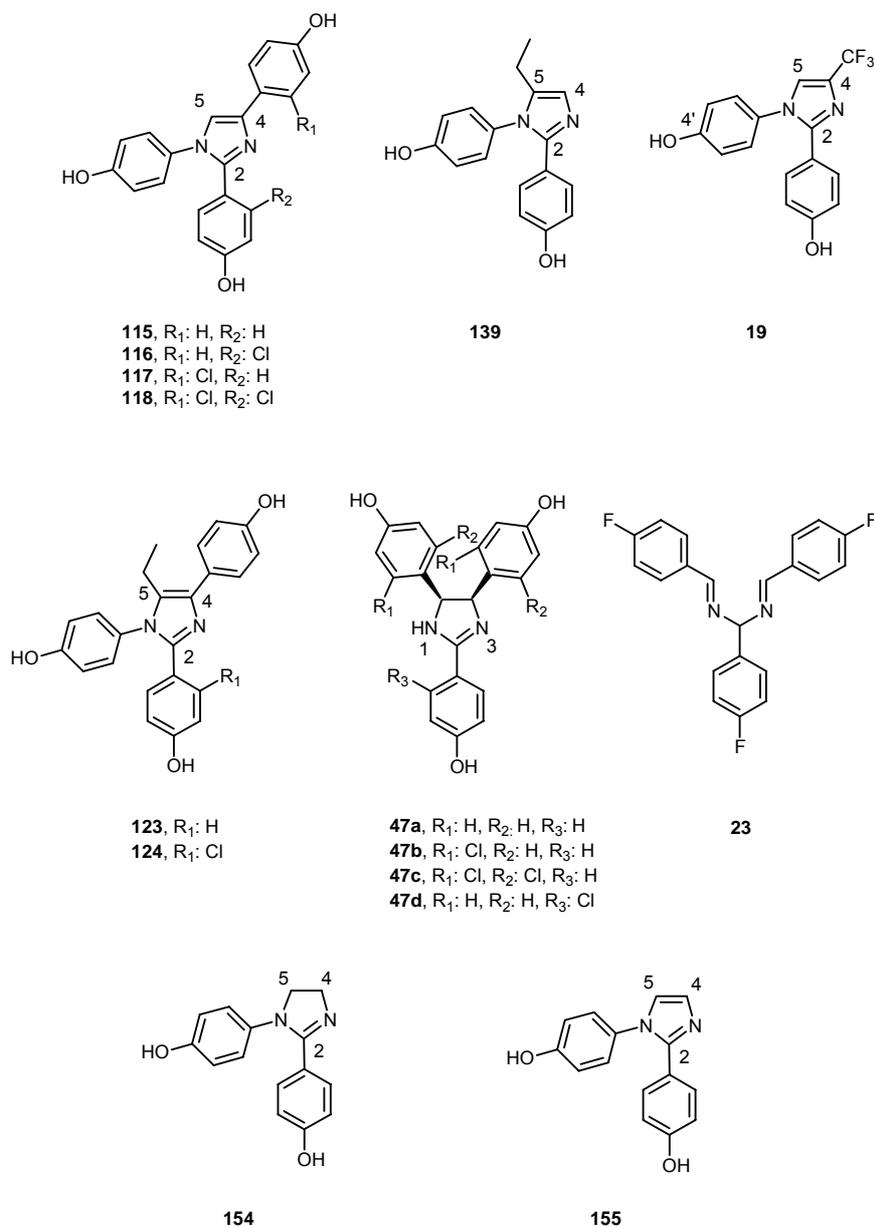
Für das H-C(5) im 1,2,4-Triaryl-1*H*-imidazol **115** wurde eine chemische Verschiebung von 7.58 ppm gemessen. Die mono-chlorierten Derivate zeigen ihrerseits eine spezifische Verschiebung zu höheren ppm-Werten (7.82 ppm (**117**), 7.72 ppm (**116**)). Im dichlorierten 1*H*-Imidazol **118** nimmt die chemische Verschiebung des Protons einen Wert von 8.02 ppm ein. Diese Ergebnisse spiegeln den Einfluss des -I-Effekts des Chloratoms wieder. Dabei ermöglicht eine solche Signallage auch die Abgrenzung zu anderen Imidazolen mit abweichendem Substitutionsmuster. So zeigt die an C(4) trifluormethylierte Verbindung **19** für dieses Proton ein Signal bei 7.01 ppm. Für das in Position C(5) ethylierte 1,2-Diaryl-1*H*-imidazol **139** wurde für H-C(4) eine chemische Verschiebung bei 6.79 ppm ermittelt.

Ein ähnliches Bild zeigt sich für die benzyllischen Protonen (H-C(4), H-C(5)) in den triarylierten 2-Imidazolinen. Mit zunehmender Anzahl an Chloratomen in den Arylringen an C(4) und C(5) steigt die Signallage von 5.69 ppm (**47a**) über 6.06 ppm (**47b**) auf 6.37 ppm für das tetrachlorierte 2-Imidazolin **47c** an. Für das 2-Imidazolin **47d** mit einem Chlorsubstituenten in ortho-Position am C(2)-Arylring wurde das Signal dagegen bei einer niedrigeren Resonanzfrequenz (5.57 ppm) gemessen.

Das benzyllische Proton sowie das Proton in der Iminfunktion im *N,N'*-Bis(4-fluorbenzyliden)-4-fluorphenylmethandiamin (**23**) zeigen für das jeweilige Strukturelement eine typische Verschiebung von 6.02 ppm (*CHPh*) und 8.64 ppm (*N=CH*). Sie ist für die jeweilige

Verbindung charakteristisch, steht aber auch mit identischen Strukturen der anderen Verbindungen im Kontext.

Für das 1,2-Diaryl-1*H*-imidazol **155** wurden zwei Protonensignale bei 7.26 ppm und 7.04 ppm gemessen. Es wurden Dupletts mit Kopplungskonstanten von $^3J = 1.3$ Hz und $^3J = 1.5$ Hz detektiert. Das analoge 1,2-Diaryl-2-imidazol **154**, das auch als 4,5-Dihydro-1*H*-imidazol aufgefasst werden kann, zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei charakteristische Triplets bei deutlich höherem Feld von 4.37 ppm und 4.02 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 10.5$ Hz für beide Methylengruppen.

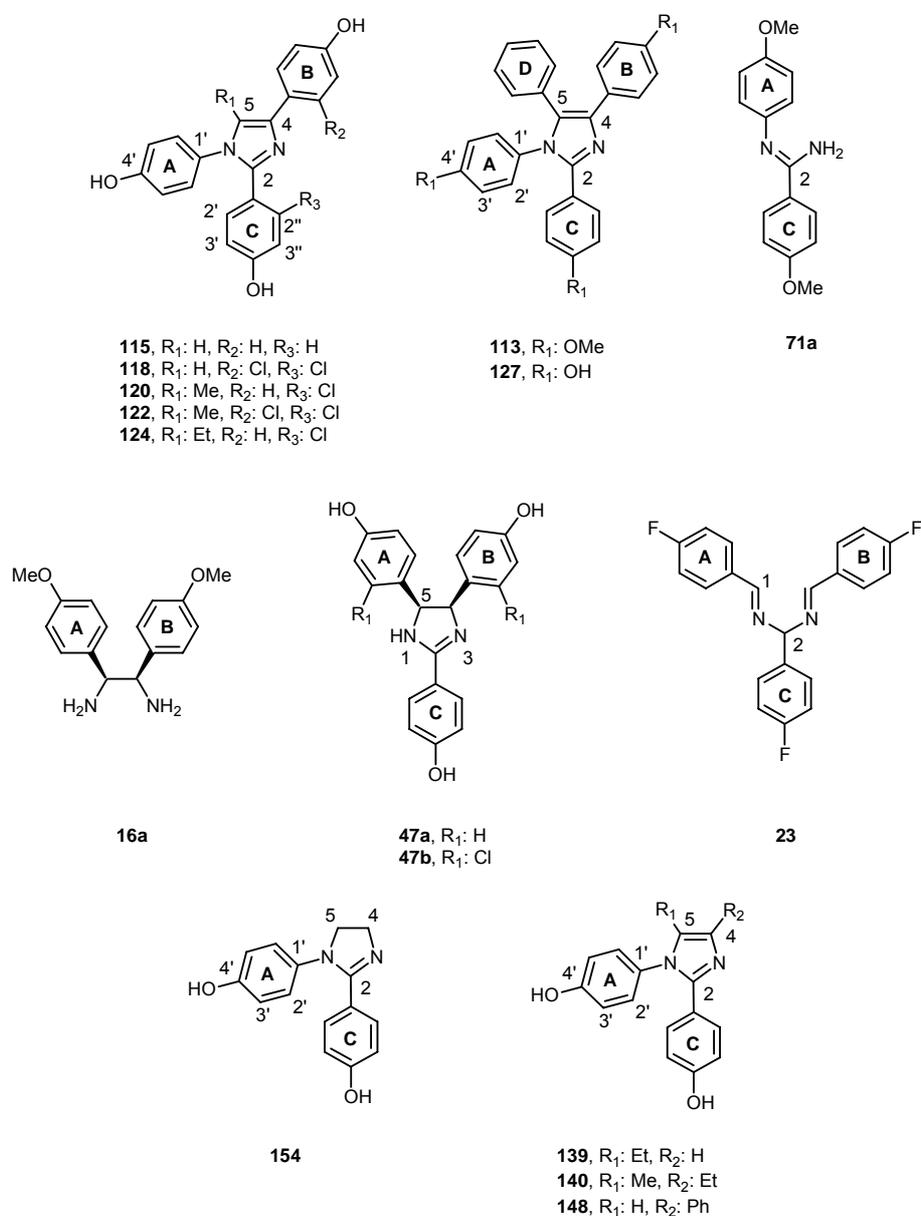


Schema 58

Eine Beschreibung der Verbindungen anhand der Signale im aromatischen Bereich gestaltet sich bei unsubstituierten 1,2-Diaryl-, 1,2,4-Triaryl- und 1,2,4,5-Tetraaryl-1*H*-imidazolen aufgrund der großen Ähnlichkeit der Phenole und der Signaldichte schwierig. Zumal bei tetrasubstituierten Heterocyclen keine Protonen am 1*H*-Imidazolring zur Charakterisierung zur Verfügung stehen. Zur Untersuchung dieser Verbindungen, aber auch zur generellen Verifizierung des Einflusses von Substituenten auf die elektronischen Verhältnisse im Molekül, kann die ^{13}C -NMR-Spektroskopie herangezogen werden.

7.2 Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale

Zur Bestimmung der ^{13}C -Signallagen wurden von den $1H$ -Imidazolen **115** (Kap. 5.6.3.1) und **124** HMBC-Spektren (Abb. 21 - 23) für verschiedene Resonanzfrequenzen aufgenommen. Anhand dieser gewonnenen Daten, der $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -COSY-Spektren des C,N -Diarylamidins **71a**, 1,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-imidazolin (**154**), Ethan-1,2-diamin **16a**, N,N' -Bis(4-fluorbenzyliden)-4-fluorphenylmethandiamin (**23**), des triarylierten $1H$ -Imidazols **148** und des tetraarylierten $1H$ -Imidazols **113** sowie von Inkrementberechnungen [285] wurden die Signale der di- und triarylierten $1H$ -Imidazole **118**, **120**, **122**, **139** und **140**, des tetraarylierten $1H$ -Imidazols **127** und der 2-Imidazoline **47a** und **47b** tentativ zugeordnet (Schema 59).



Schema 59

Daneben sind die ^{13}C -NMR-Signale des Isomerengemischs **149a/149b** (Kap. 5.6.10) aufgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 - 6 zusammengefasst.

7.2.1 Zweidimensionale $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -„Long-Range“, „Heteronucleare Multiple-Bond Correlation“- (HMBC) Spektroskopie von 1,2,4-Tris(4-hydroxyphenyl)-1H-imidazol

In Kapitel 5.6.3.1 lassen sich in dem HMBC-Spektrum (≈ 2 Hz) der Verbindung **115** in Abbildungen 12 neben den zu erwartenden ^3J - und ^4J -Kopplungen (**2**: $^3\text{J} [\text{C}(\text{B}_{1'}) \text{H-C}(5)]$, **4**: $^3\text{J} [\text{C}(2) \text{H-C}(5)]$, **3**: $^3\text{J} [\text{C}(\text{A}_{1'}) \text{H-C}(5)]$, **1**: $^4\text{J} [\text{C}(\text{C}_{1'}) \text{H-C}(5)]$) auch ^2J -Kopplungen erkennen, die die Zuordnung der Protonen in Position 3' zu den Kohlenstoffatomen in der Position 4' ermöglicht. Daneben treten weitere ^2J -Kopplungen zwischen $\text{C}(\text{B}_{3'})$ und $\text{H-C}(\text{B}_{2'})$, $\text{C}(\text{A}_{1'})$ und $\text{H-C}(\text{A}_{2'})$ und $\text{C}(\text{C}_{3'})$ und $\text{H-C}(\text{C}_{2'})$ auf. In den ^{13}C -entkoppelten Spektren treten aber auch, durch die Messtechnik bedingt, „ ^1J -Kopplungen“ auf, deren wahre Resonanzfrequenzen typischerweise um 150 - 170 Hz liegen (z.B. zwischen $\text{C}(5)$ und $\text{H-C}(5)$), $\text{C}(\text{C}_{3'})$ und $\text{H-C}(\text{C}_{3'})$, $\text{C}(\text{A}_{3'})$ und $\text{H-C}(\text{A}_{3'})$, $\text{C}(\text{A}_{2'})$ und $\text{H-C}(\text{A}_{2'})$, $\text{C}(\text{C}_{2'})$ und $\text{H-C}(\text{C}_{2'})$, $\text{C}(\text{B}_{2'})$ und $\text{H-C}(\text{B}_{2'})$). Die „ ^1J -Kopplungen“ an symmetrischen Molekülteilen sind bei der entsprechenden Resonanzfrequenz noch von einer ^3J -Kopplung überlagert, so z.B. zwischen $\text{C}(\text{C}_{3''})$ und $\text{H-C}(\text{C}_{3''})$, $\text{C}(\text{A}_{3''})$ und $\text{H-C}(\text{A}_{3''})$, $\text{C}(\text{A}_{2''})$ und $\text{H-C}(\text{A}_{2''})$, $\text{C}(\text{C}_{2''})$ und $\text{H-C}(\text{C}_{2''})$ und $\text{C}(\text{B}_{2''})$ und $\text{H-C}(\text{B}_{2''})$ sowie die spiegelbildlichen Kopplungen ($\text{C}(\text{C}_{3'})$ und $\text{H-C}(\text{C}_{3''})$, $\text{C}(\text{A}_{3'})$ und $\text{H-C}(\text{A}_{3''})$, $\text{C}(\text{A}_{2'})$ und $\text{H-C}(\text{A}_{2''})$, $\text{C}(\text{C}_{2'})$ und $\text{H-C}(\text{C}_{2''})$ und $\text{C}(\text{B}_{2'})$ und $\text{H-C}(\text{B}_{2''})$). Im Spektrum bei 4 Hz (Abb. 13) treten vormals starke Kopplungssignale nicht mehr auf oder werden deutlich schwächer, vormals schwache Signale z.B. $^3\text{J} [\text{C}(\text{A}_{3''}) \text{H-C}(\text{A}_{3''})]$ und $^3\text{J} [\text{C}(\text{C}_{3''}) \text{H-C}(\text{C}_{3''})]$ sowie die komplementären Kopplungen $^3\text{J} [\text{C}(\text{A}_{3'}) \text{H-C}(\text{A}_{3''})]$ und $^3\text{J} [\text{C}(\text{C}_{3'}) \text{H-C}(\text{C}_{3''})]$ und/oder die dazu entsprechenden ^1J -Kopplungen wachsen in ihrer Intensität an und neue Kopplungen ($^3\text{J} [\text{C}(4) \text{H-C}(\text{B}_{2'})]$ (**5**), $^3\text{J} [\text{C}(2) \text{H-C}(\text{C}_{2'})]$ (**6**) treten hinzu.

7.2.2 Zweidimensionale $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -„Long-Range“, „Heteronucleare Multiple-Bond Correlation“- (HMBC) Spektroskopie von 2-(2-Chlor-4-hydroxyphenyl)-5-ethyl-1,4-bis(4-hydroxyphenyl)-1H-imidazol

Zur Zuordnung der ^{13}C -Signale wurden von Verbindung **124** ^{13}C -entkoppelte HMBC-Spektren in einem Resonanzbereich von ≈ 4 Hz (Abb. 21) und 8 Hz (Abb. 22 und 23) aufgenommen. Abbildung 21 zeigt einen Ausschnitt von 6.6 - 10.5 ppm im ^1H -Spektrum mit dem Bereich von 110 - 240 ppm im ^{13}C -Spektrum. In dem Spektrum treten eine Reihe von

Signalen auf, die „ ^1J -Kopplungen“ zugeordnet werden. So z.B. die Signale **1 - 4**, die die Zuordnung der Kohlenstoffatome in den Positionen 3' bzw. 3'' ermöglicht, aber auch im oberen Bereich des Kreuzpeaks bei **7** ($^1\text{J} [\text{C}(\text{C}_2) \text{H}-\text{C}(\text{C}_2)]$). In symmetrischen para-substituierten Aromaten sind die „ ^1J -Kopplungen“ von ^3J -Kopplungen zwischen einem Proton mit dem Bindungskohlenstoff seines spiegelsymmetrischen Äquivalents, überlagert. Daneben findet man auch ^2J -Kopplungen bei **5** ($^2\text{J} [\text{C}(\text{A}_1) \text{H}-\text{C}(\text{A}_2)]$), **8** ($^2\text{J} [\text{C}(\text{C}_2) \text{H}-\text{C}(\text{C}_3)]$) und **14** ($^2\text{J} [\text{C}(\text{A}_4) \text{H}-\text{C}(\text{A}_3)]$), $^2\text{J} [\text{C}(\text{B}_4) \text{H}-\text{C}(\text{B}_3)]$, $^2\text{J} [\text{C}(\text{C}_4) \text{H}-\text{C}(\text{C}_3)]$, $^2\text{J} [\text{C}(\text{C}_4) \text{H}-\text{C}(\text{C}_3)]$). Darüber hinaus wurden erwartungsgemäß auch charakteristische ^3J - und ^4J -Kopplungen gemessen (**6** ($^3\text{J} [\text{C}(4) \text{H}-\text{C}(\text{B}_2)]$)), **7** ($^3\text{J} [\text{C}(\text{C}_2) \text{H}-\text{C}(\text{C}_2'')]$), **9** ($^3\text{J} [\text{C}(2) \text{H}-\text{C}(\text{C}_2)]$), **11** ($^3\text{J} [\text{C}(\text{C}_4) \text{H}-\text{C}(\text{C}_2)]$), **12** ($^3\text{J} [\text{C}(\text{B}_4) \text{H}-\text{C}(\text{B}_2)]$), **13** ($^3\text{J} [\text{C}(\text{C}_4) \text{H}-\text{C}(\text{C}_2)]$), **10** ($^4\text{J} [\text{C}(2) \text{H}-\text{C}(\text{C}_3'')]$) sowie der rechte Kreuzpeak bei Signal **8** ($^4\text{J} [\text{C}(\text{C}_2) \text{H}-\text{C}(\text{C}_3)]$).

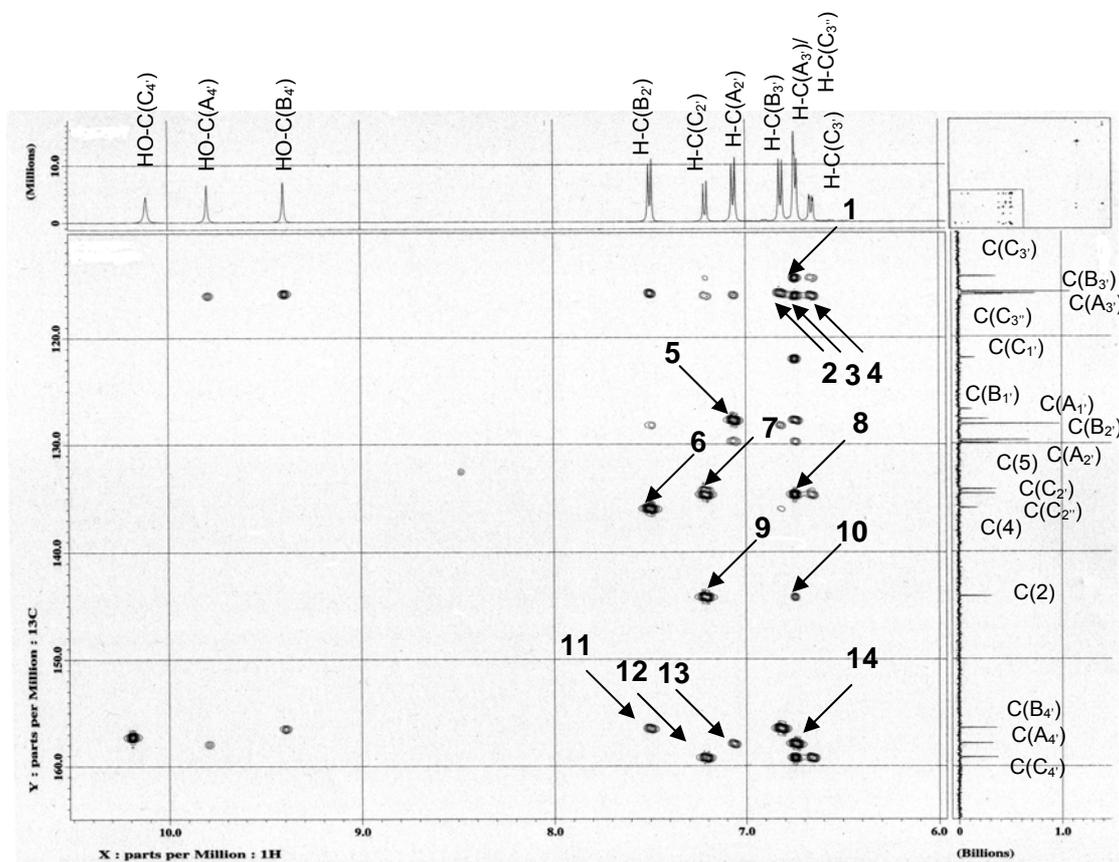


Abbildung 21. HMBC-Spektrum (≈ 4 Hz) von 1,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-(2-chlor-4-hydroxyphenyl)-5-ethyl-1*H*-imidazol (**124**) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (310 K). Charakteristische ^1J - (**1 - 4, 7**) bzw. ^3J -Kopplungen für symmetrische Molekülteile wie den phenolischen Protonen an para-substituierten Aromaten, ^2J - (**5, 8, 14**), ^3J - (**6, 7, 9, 11 - 13**) und ^4J -Kopplungen (**10**).

Abbildung 22 zeigt einen ähnlichen Spektrenausschnitt wie Abbildung 21. Das Spektrum wurde für eine Frequenz um 8 Hz aufgenommen. Die „ ^1J -Kopplungen“ aus Abbildung 21 sind bis auf Signal **1** nicht mehr zu detektieren. Dagegen tritt die Kopplung zwischen $\text{C}(\text{B}_2)$ und $\text{H-C}(\text{B}_2)$ (**3**) stärker in Erscheinung. Auch die ^4J -Kopplungen bei **8** und **10** (Abb. 21) treten nicht mehr auf. Die ^3J -Kopplungen $^3\text{J}[\text{C}(\text{4}) \text{H-C}(\text{B}_2)]$ (**8**), $^3\text{J}[\text{C}(\text{C}_2') \text{H-C}(\text{C}_2'')]$ (**7**) und $^3\text{J}[\text{C}(\text{2}) \text{H-C}(\text{C}_2'')]$ (**9**) bleiben erhalten. Die ^3J -Kopplung zwischen $\text{C}(\text{C}_1')$ und $\text{H-C}(\text{C}_3')$ (**2**) verliert an Intensität. Zwischen den Protonen in der Position 3' und den Kohlenstoffatomen in Position 1' der Ringe **A** (**5**) und **B** (**4**) verstärkt sich das Signal der ^2J -Kopplung. Auch die ^2J -Kopplung $^2\text{J}[\text{C}(\text{C}_2'') \text{H-C}(\text{C}_3'')]$ (**6**) gewinnt an Intensität.

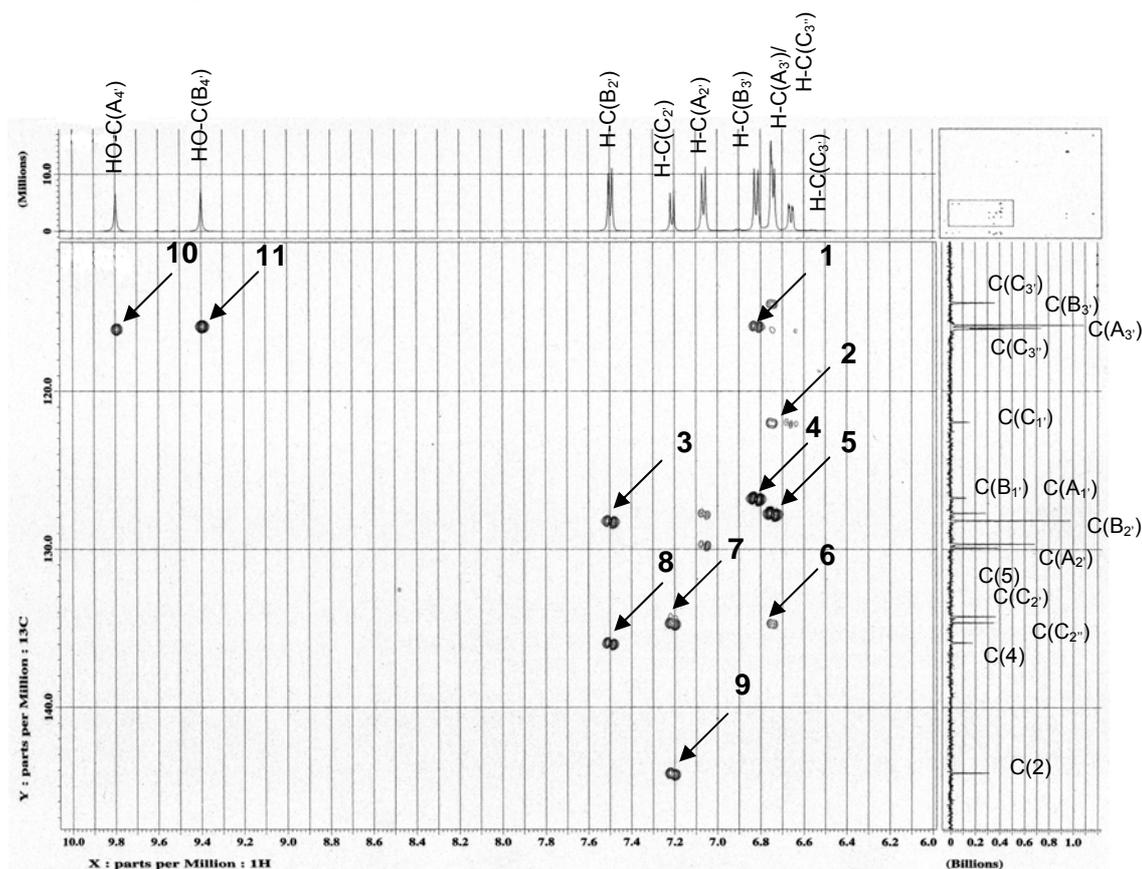


Abbildung 22. HMBC-Spektrum (≈ 8 Hz) von 1,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-(2-chlor-4-hydroxyphenyl)-5-ethyl-1*H*-imidazol (**124**) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (310 K). Charakteristische ^1J - (**1**, **3**), ^2J - (**4** - **6**) ^3J -Kopplungen (**2**, **7** - **9**). Daneben zeigen die Signale **10** und **11** die Kopplung der Protonen der Hydroxylgruppen an den Ringen **A** und **B** mit den Kohlenstoff in Position 3'.

Charakteristische ^2J - (**4** - **6**) und ^3J -Kopplungen (**1** - **3**) zwischen der $\text{C}(4')$ -Positionen der Ringe **A**, **B** und **C** mit den Protonen an $\text{C}(3')$ und $\text{C}(2')$ finden sich in Abbildung 23. Die ^2J -Kopplungen zeigen eine deutlich stärkere Intensität. Die hydroxylischen Protonen der Ringe **A** und **B** zeigen bei einer Frequenz um 8 Hz eine schwache Kopplung mit $\text{C}(\text{B}_4')$ (**7**)

und C(A₄) (**8**). Der Methylen- und Methylgruppe des Ethylsubstituenten an C(5) wurden die ¹³C-Signale bei 13.8 ppm und 17.3 ppm zugeordnet. Die vollständige Zusammenstellung aller Werte zeigt Tabelle 4.

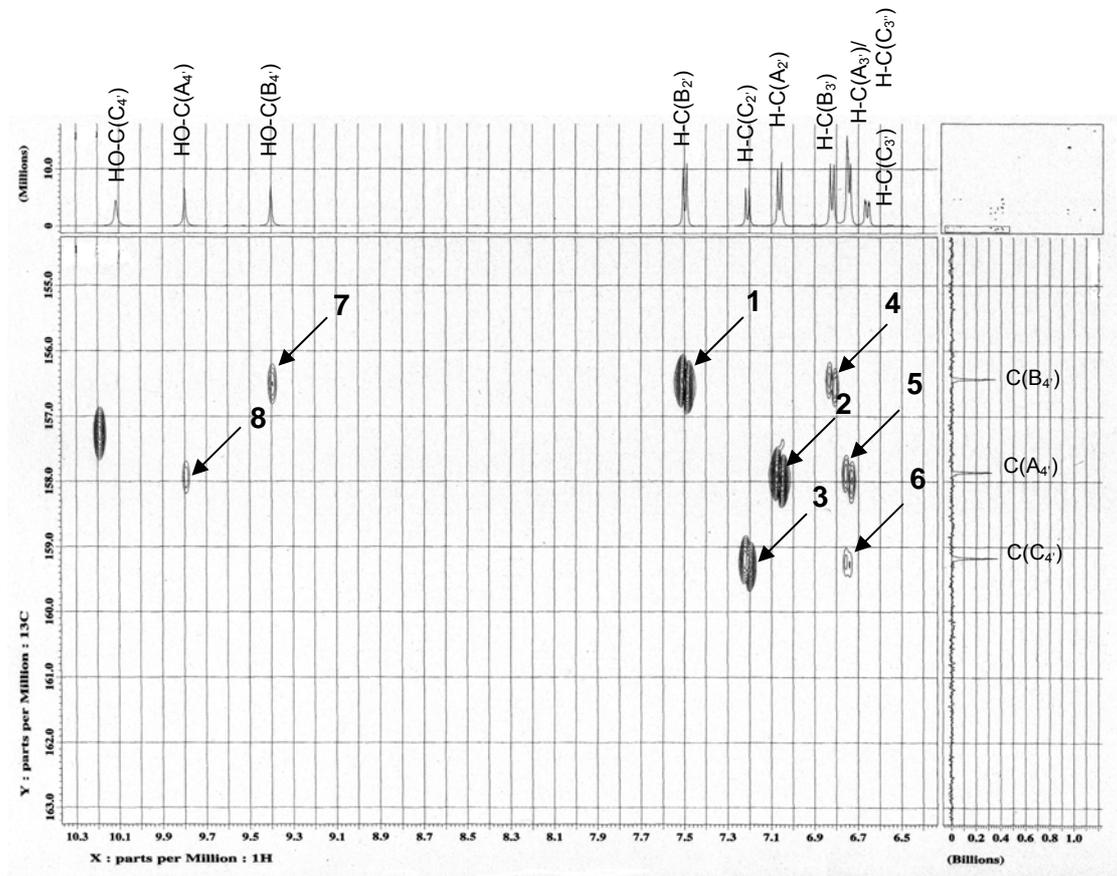


Abbildung 23. HMBC-Spektrum (≈ 8 Hz) von 1,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-(2-chlor-4-hydroxyphenyl)-5-ethyl-1*H*-imidazol (**124**) aufgenommen in [D₆]DMSO (310 K). Es treten ²J- (**4** - **6**) und ³J-Kopplungen (**1** - **3**) auf. Daneben wurden Kopplungen zwischen den para-ständigen hydroxyliischen Protonen der Ringe **A** und **B** mit C(B₄) (**7**) und C(A₄) (**8**) gefunden.

7.2.3 ¹³C-NMR-Daten von 1*H*-Imidazolen, 2-Imidazolinen, C,N-Diarylamidin 71a, 1,2-Diarylethan-1,2-diamin 16a und N,N'-Dibenzylidenarylmethandiamin 23

Die Chlorierung in der 2'-Position führt bei Verbindung **124** zu einer charakteristischen Tieffeldverschiebung von 4.0 ppm bei C(C_{2'}) und 4.3 ppm bei C(C_{2''}) im Vergleich zum unchlorierten 1*H*-Imidazol **115**. Bei den Verbindungen **120** und **122** erfährt am Ring **C** der direkt substituierte Kohlenstoff eine Verschiebung zu höheren ppm-Werten (**120**: $\Delta\delta = 3.9$ ppm, C(C_{2'}), **122**: $\Delta\delta = 4.1$ ppm, C(C_{2''})). Analog verhält es sich im Ring **B** der Verbindung **118** ($\Delta\delta = 5.5$ ppm, C(B_{2''})). Im Ring **B** von Verbindung **122** tritt hingegen für C(B_{2'}) und C(B_{2''}) eine Verschiebung von 1.7 ppm bzw. 7.4 ppm auf.

Der Kohlenstoff C(5) erfährt bei Ethylierung eine Tieffeldverschiebung von 11.6 ppm (117.8 ppm (**115**) → 129.4 ppm (**124**)) und bei Methylierung eine Verschiebung von 5.6 – 8.1 ppm (117.8 ppm (**115**) → 123.4 ppm (**120**), 117.8 ppm (**115**) → 125.9 ppm (**122**)). Erfolgt die Ethylierung in Abwesenheit eines Phenylrings **B** an der Position C(4), so verringert sich die Verschiebung auf $\Delta\delta = 4.2$ ppm (**139**). Für das in Position C(4) ethylierte und in Position C(5) methylierte 1*H*-Imidazol **140** wurden chemische Verschiebungen von 136.8 ppm (C(4)) und 121.4 ppm (C(5)) gemessen. Eine Arylierung in Position C(5) führt zu ppm-Werten von 130.9 ppm (**127**) und 130.7 ppm (**113**).

Beim 1,2-diarylierten 2-Imidazolin **154**, das auch als 1,2-Diaryl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol aufgefasst werden kann, wurden die Kohlenstoffatome in den Positionen 4 und 5 bei hohem Feld von 42.3 ppm C(4) und 54.3 ppm C(5) gemessen. Das ¹³C-NMR-Signal von C(2) wurde bei höheren ppm-Wert (157.2 ppm) als bei den 1*H*-Imidazolen gemessen. Ähnliche Werte wurden für die triarylierten 2-Imidazoline **47a** und **47b** ermittelt. Da für beide Verbindungen nur ein einfacher Signalsatz gemessen wurde, kann von einem schnellen Protonenaustausch zwischen N(1) und N(3) ausgegangen werden. Darüber hinaus führen die Chloratome an C(2') in den Phenylringen **A** und **B** an C(4) und C(5) nicht zu einer Rotationsbarriere. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Untersuchungen an 4,5-diarylierten 2-Imidazolinen [216]. Dagegen wurden für die Verbindung mit 2,6-Dichlor-4-hydroxyphenylsubstituenten in den Positionen C(4) und C(5) im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulets für die aromatischen Protonen gemessen, sodass hier von einer Rotationseinschränkung ausgegangen werden muss. Diese Beobachtung wurde auch bereits am analogen diaryliertem 2-Imidazolin gemacht [216].

Tabelle 4. ^{13}C -NMR-Daten ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, wurden variabel gemessen bei 299 - 310 K) [ppm].

	115	124	139	148	140	71a ¹⁾	118	154
C(2)	146.0	143.6	146.2	146.4	144.4	143.7	144.7	157.2
C(4)	139.8	135.3	135.5	139.5	136.8	-	136.9	42.3
C(5)	117.8	129.4	122.0	119.4	121.4	-	118.9	54.3
C(A ₁)	129.8	127.2	128.2	129.6	128.4	154.2	129.1	128.6
C(A ₂)	127.3	129.1	129.0	127.2	128.9	128.4	127.4	127.1
C(A ₃)	115.9	115.5	115.9	115.7	115.9	113.1	115.9	116.0
C(A ₄)	157.2	157.3	157.1	157.1	157.0	160.6	157.5	161.9
C(B ₁)	125.1	126.4	-	134.2	-	-	126.7	-
C(B ₂)	125.8	127.6	-	124.3	-	-	119.9	-
C(B ₂ '')	-	-	-	-	-	-	131.3	-
C(B ₃)	115.0	115.4	-	128.4	-	-	116.0	-
C(B ₃ '')	-	-	-	-	-	-	116.9	-
C(B ₄)	156.3	155.9	-	126.3	-	-	155.9	-
C(C ₁)	121.1	121.4	123.9	121.2	123.9	128.0	120.2	112.4
C(C ₂)	129.7	133.7	129.0	129.5	129.0	122.4	129.5	131.5
C(C ₂ '')	-	134.0	-	-	-	-	-	-
C(C ₃)	115.4	115.3	114.7	114.9	114.7	114.5	115.1	115.5
C(C ₃ '')	-	115.5	-	-	-	-	-	-
C(C ₄)	157.6	158.6	157.0	157.5	157.3	153.3	157.9	163.9
CH ₃ CH ₂ -C(5)	-	13.8	12.5	-	-	-	-	-
CH ₃ CH ₂ -C(5)	-	17.3	17.6	-	-	-	-	-
CH ₃ CH ₂ -C(4)	-	-	-	-	14.3	-	-	-
CH ₃ CH ₂ -C(4)	-	-	-	-	19.7	-	-	-
CH ₃ -C(5)	-	-	-	-	8.9	-	-	-
MeO	-	-	-	-	-	55.1	-	-
MeO	-	-	-	-	-	55.0	-	-

¹⁾ Der Ring **A** entspricht dem *N*-arylierten Ring, Ring **C** dem C-4-Methoxyphenylsubstituenten.

Tabelle 5. ^{13}C -NMR-Daten ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, wurden variabel gemessen bei 299 - 310 K) [ppm].

	127	113	120	122	149a	149b	23
C(2)/C(1) ¹⁾	146.0	145.8	143.2	143.4	146.4	146.4	90.3
C(4)/C(2) ¹⁾	136.4	136.2	133.8	134.2	139.9	139.8	159,6
C(5)	130.9	130.7	123.4	125.9	118.4	118.4	-
C(A ₁)	129.3	129.9	128.7	128.7	126.4	126.7	132.3
C(A ₂)	127.6	127.5	128.7	128.7	120.7	129.6	130.6
C(A ₂ ^o)	-	-	-	-	158.1	134.3	-
C(A ₃)	114.8	113.5	115.4	116.1	120.1	115.1	115.7
C(A ₃ ^o)	-	-	-	-	113.2	113.4	-
C(A ₄)	157.0	158.7	157.1	157.6	128.6	158.0	163.8
C(B ₁)	125.5	126.1	127.6	132.9	126.1	126.1	132.3
C(B ₂)	128.1	128.3	127.6	127.5	125.7	125.6	130.6
C(B ₂ ^o)	-	-	-	133.2	-	-	-
C(B ₃)	114.8	113.5	115.4	115.8	113.9	113.9	115.7
C(B ₃ ^o)	-	-	-	114.5	-	-	-
C(B ₄)	155.4	157.8	155.7	157.3	154.8	154.8	163.8
C(C ₁)	121.5	122.8	127.0	127.5	123.1	123.0	138.4
C(C ₂)	129.7	129.8	133.6	132.9	128.6	128.6	129.0
C(C ₂ ^o)	-	-	133.6	133.8	-	-	-
C(C ₃)	114.8	113.5	115.1	115.7	113.3	113.6	115.1
C(C ₃ ^o)	-	-	113.8	115.8	-	-	-
C(C ₄)	157.3	159.0	158.6	158.8	159.2	159.1	161.5

¹⁾ Zählweise für *N,N'*-Bis(4-fluorbenzyliden)-4-fluorphenylmethandiamin **23** (Schema 60).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des *N,N'*-Dibenzylidenarylmethandiamins **23** wurden $^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ -Kopplungen mit für para-fluorierten Aryle typischen Kopplungskonstanten gemessen. Für die ^1J [C(C₄) F-(C₄)] in den Ringen **A** und **B** wurde eine Kopplungskonstante von 248.9 Hz, für ^2J [C(C₃) F-(C₄)] von 22.1 Hz, für ^3J [C(C₂) F-(C₄)] von 9.1 Hz und für ^4J [C(C₄) F-(C₄)] von 2.8 Hz ermittelt. Für den Ring **C** wurden analoge Werte ermittelt (^1J [C(C₄) F-(C₄)]: 243.6 Hz, ^2J [C(C₃) F-(C₄)]: 21.2 Hz, ^3J [C(C₂) F-(C₄)]: 8.0 Hz, ^4J [C(C₄) F-(C₄)]: 2.8 Hz). Die

chemische Verschiebung der Iminfunktion wurde mit 90.3 ppm, die der Methangruppe mit 159.6 ppm bestimmt.

Tabelle 5. Fortsetzung.

	127	113	120	122	149a	149b	23
C(D _{1'})	127.8	128.0	-	-	-	-	-
C(D _{2'})	114.8	114.5	-	-	-	-	-
C(D _{3'})	129.5	129.5	-	-	-	-	-
C(D _{4'})	131.0	131.1	-	-	-	-	-
MeO	-	55.1	-	-	55.2	56.2	-
MeO	-	55.0	-	-	55.0	55.0	-
MeO	-	-	-	-	55.0	55.0	-
Me-C(5)	-	-	10.7	11.0	-	-	-

Die ¹³C-NMR-Signale des Isomerengemischs aus **149a** und **149b** zeigen für die Chlorierung in Position 2' und 4' typische Signallagen (Kap. 5.6.10).

Tabelle 6. ¹³C-NMR-Daten ([D₆]DMSO, wurden variabel gemessen bei 299 - 310 K) [ppm].

	16a	47a	47b		16a	47a	47b
C(2)	-	163.5	163.5	C(B _{2'})	128.1	128.6	132.7
C(2)/C(4)	61.5	63.8	60.2	C(B _{2''})	-	-	131.2
C(1)/C(5)	61.5	63.8	60.2	C(B _{3'})	113.0	114.8	114.0
C(A _{1'})	135.8	131.1	130.9	C(B _{3''})	-	-	115.4
C(A _{2'})	128.1	126.8	131.2	C(B _{4'})	157.9	156.9	157.9
C(A _{2''})	-	-	132.7	C(C _{1'})	-	111.9	112.1
C(A _{3'})	113.0	114.8	114.0	C(C _{2'})	-	125.1	122.4
C(A _{3''})	-	-	115.4	C(C _{3'})	-	116.1	116.1
C(A _{4'})	157.9	156.9	157.9	C(C _{4'})	-	164.0	164.3
C(B _{1'})	135.8	131.1	130.9	MeO	54.9	-	-