

5 Chemisch-experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Angaben

Schmelzpunkt-Bestimmung

Lindström-Gerät (unkorrigiert)

Elementaranalysen

Elementar Vario EL

IR-Spektren

Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording IR-Spectrophotometer

ATI Mattson Genesis Serie FTIR

^1H -NMR-Spektren

Bruker AC 300 und Bruker Avance/DPX 400 in den angegebenen Lösungsmitteln. Die chemische Verschiebung wird in ppm nach der δ_{TMS} -Skala angegeben. Der Austausch der aziden Protonen erfolgte mit D_2O oder durch das Lösungsmittel.

Massenspektren

EI-MS: CH-7A-Varian MAT (70eV), in Klammern die Verdampfungstemperatur.

Kratos MS 25 RF (80eV), in Klammern die Verdampfungstemperatur.

FAB-MS: CH-5-DF-MAT-Varian in den angegebenen Lösungsmitteln (Reaktandgas Xenon)

Dünnschichtchromatographie

Kieselgelfolien Alugram® SIL G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel), Schichtdicke 0.25 mm.

Säulenchromatographie

Kieselgel 63-200 μm (Fa. Merck)

5.2 Synthesevorschriften und analytische Daten

5.2.1 *N*-Hydroxyguanidine

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Nach Vorschrift von *Schantl* [50]: Zu einer Lösung von 0,5 mol Brom in 160 mL Wasser wird unter Kühlung eine wässrige Lösung von 0,5 mol Kaliumcyanid unterhalb von 8°C zugetropft. Zu dem entstandenen Bromcyan wird 1 mol Amin hinzugegeben. Nach vierstündigem Rühren wurde das ausgefallene Cyanamid abfiltriert und getrocknet.

24,1 mmol des Cyanamids werden äquimolar mit fein gepulvertem und getrocknetem Hydroxylamin HCl für 6 Stunden in 100mL abs. Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 50 mL Wasser versetzt und auf Eis gestellt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit konz. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das dabei ausfallende Rohprodukt wird abfiltriert und umkristallisiert.

4-Chlorphenyl-*N*-hydroxyguanidin (**1**)

Aus 12.7 g 4-Chloranilin (0.1 mol) und 0.3 g (1.82 mmol) Hydroxylamin. Weiße Kristalle Chloroform, Schmp. 120°C (Lit. [50]: 120°C), Ausb.: 0.5 g (88%). -C₇H₈ClN₃O (185,61) Ber. C 45.30 H 4.34 N 22.64 Gef. C 45.32 H 4.28 N 22.71. -**IR** (KBr) ν = 3481 cm⁻¹; 3339; 3283; 3179; 1663; 1590; 1535; 1491; 1404; 721. -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 5.06 (s, 2H, NH₂, austauschbar), 7.16 (dd, 2H, arom. 3-H, 5-H), 7.31 (dd, 2H, arom. 2-H, 6-H), 7.75 (s, 1H, austauschbar, NH), 8.43 (s, 1H, austauschbar, NOH), -**MS** (EI, 35°C): *m/z* (%) = 185 (34) [M⁺], 170 (13), 153 (27), 133 (13), 129 (24), 127 (100) [⁺NHC₆H₄Cl], 111 (19) [C₆H₄Cl⁺], 99 (43), 92 (30), 75 (53), 63 (61), 43 (50).

4-Chlorbenzyl-*N*-hydroxyguanidin (**3**)

Aus 0.4 g 4-Chlorbenzylamin (1.14 mmol) und 0.3 g (1.82 mmol) Hydroxylamin. Weiße Kristalle Wasser, Schmp. 121°C, Ausb.: 0.5 g (88%). -C₈H₁₀ClN₃O (199,64) Ber. C 48.13 H 5.05 N 21.05 Gef. C 48.00 H 4.15 N 20.91. -**IR** (KBr) ν = 3314 cm⁻¹; 3168; 3108; 2987; 2844; 1657; 1634; 1584; 1492; 1098. -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 4.04 (d, 2H, CH₂ nach Austausch s), 4,79 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 5.09 (s, 1H, austauschbar, NH), 7.30 (dd, 2H,

aromat. 3-H, 5-H), 7,34 (dd, 2H, aromat. 2-H, 6-H), 7.74 (s, 1H, austauschbar, NOH), -**MS** (EI, 180°C): m/z (%) = 199 (0) $[M^{+\bullet}]$, 140 (61) $[ClC_6H_4CH_2NH^{+\bullet}]$, 106 (100) $[C_6H_4CH_2NH^{+\bullet}]$, 77 (30), 36 (26).

5.2.2 Arylazoamidoxime

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Diese bisher unbekanntenen Verbindungen wurden nach einer Vorschrift von *Longo* [48] synthetisiert: 40 mmol des aromatischen Amins werden in 50 mL 10%iger Salzsäure gelöst oder fein suspendiert und unter 5°C mit 40 mmol Natriumnitrit diazotiert. Der Ansatz wird mit Natriumcarbonatlösung auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Nach Zugabe des gleichen Volumens Diethylether werden dem Zweiphasensystem 36 mmol Kaliumcyanid hinzugegeben. Die beiden Phasen werden intensiv vermennt, bis keine Farbverschiebung mehr festzustellen ist (ca 30 min). Die etherische Phase wird mit einer wässrigen Lösung von 36 mmol Hydroxylamin-HCl und 63 mmol Natriumhydroxid gegengeschüttelt. Eine Trennung der Phasen erfolgt, nachdem keine Farbverschiebung mehr festzustellen ist (20 -60 min). Die wäßrige Phase wird ausgeethert und anschließend mit Eisessig angesäuert. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und umkristallisiert.

3-Chlorphenylazoamidoxim-semihydrat (7)

Aus 5.1 g 3-Chloranilin (40 mmol) und 2,50 g (36 mmol) Hydroxylamin HCl. Gelbe Kristalle (Ethylacetat/ n-Hexan), Schmp. 162°C, Ausb.: 2,3 g (29%). $-C_7H_7ClN_4O \times 1/2 H_2O$ (207,61) Ber. C 40.50 H 3.88 N 26.99 Gef. C 40.53 H 3.81 N 26.54 **-IR** (KBr) $\nu = 3481\text{ cm}^{-1}$; 3359; 3073; 2819; 1681; 1552; 1475; 1451; 1414; 1020; 979; 780. **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 5.91 (s, 2H, NH_2 , austauschbar), 7.62 (dd, 1H, arom. 4-H), 7.64 (t, 1H, arom. 5-H), 7.77 (s, 1H, 2-H), 7.80 (dd, 1H, 6-H), 11.35 (br. s, 1H, austauschbar, NOH), **-MS** (EI, 200°C): m/z (%) = 198 (8) $[\text{M}^+]$, 168 (56) $[\text{M}^+-\text{NO}]$, 139 (6), 111 (73) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^+]$, 75 (31), 59 (100) $[\text{C}^+(\text{=NOH})\text{NH}_2]$, 44 (23).

2-Chlorphenylazoamidoxim-semihydrat (8)

Aus 5.1 g 2-Chloranilin (40 mmol) und 2.5g (36 mmol) Hydroxylamin HCl. Braune Kristalle (Chloroform), Schmp. 179°C, Ausb.: 2.1 g (26%). $-C_7H_7ClN_4O \times 1/2 H_2O$ (207,61) Ber. C 40.50 H 3.88 N 26.99 Gef. C 40.77 H 3.59 N 26.96 **-IR** (KBr) $\nu = 3491\text{ cm}^{-1}$; 3382; 3162; 2853; 1662; 1582; 1537; 1463; 1094; 1059; 1014; 766. **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 5.81 (s, 2H, NH_2 , austauschbar), 7.23 (t, 1H, arom. 4-H), 7,57 (t, 1H, arom. 5-H), 7.61 (d, 1H, 3-H), 7.83 (d, 1H, 6-H), 11.52 (s, 1H, austauschbar, NOH), **-MS** (EI, 175°C): m/z (%) = 198 (8) $[\text{M}^+]$, 168 (63) $[\text{M}^+-\text{NO}]$, 139 (13), 111 (85) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^+]$, 75 (45), 59 (100) $[\text{C}^+(\text{=NOH})\text{NH}_2]$, 44 (29).

3-Fluorphenylazoamidoxim-semihydrat (9)

Aus 4.44 g 2-Chloranilin (40 mmol) und 2.5 g (36 mmol) Hydroxylamin HCl. Braune Kristalle (Ethylacetat/ n-Hexan), Schmp. 176°C, Ausb.: 1.84 g (24%). -C₇H₇FN₄O x 1/2 H₂O (197,16) Ber. C 43.98 H 4.22 N 29.31 Gef. C 44.21 H 4.02 N 29.50 -**IR** (KBr) ν = 3484 cm⁻¹; 3363; 3075; 2825; 1681; 1598; 1475; 1433; 1239; 1021; 981; 792. -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 5.92 (s, 2H, NH₂, austauschbar), 7.41 (dt, 1H, arom. 5-H), 7.54 (dd, 1H, arom. 4-H), 7.64 (dd, 1H, 6-H), 7.71 (d, 1H, 6-H), 11.47 (s, 1H, austauschbar, NOH), -**MS** (EI, 200°C): m/z (%) = 182 (38) [M⁺], 152 (83) [M⁺-NO], 123 (9), 95 (100) [C₆H₄F⁺], 75 (31), 59 (100) [⁺C(=NOH)NH₂], 44 (32).

2-Fluorphenylazoamidoxim (10)

Aus 4.44 g 2-Fluoranilin (40 mmol) und 2.5g (36 mmol) Hydroxylamin HCl. Gelbe Kristalle (Ethylacetat/ n-Hexan), Schmp. 176°C, Ausb.: 2.20 g (29%). -C₇H₇FN₄O (188) Ber. C 46.16 H 3.87 N 30.76 Gef. C 46.28 H 4.21 N 30.32 -**IR** (KBr) ν = 3487 cm⁻¹; 3369; 3090; 2850; 1682; 1553; 1484; 1228; 1106; 1020; 763. -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 5.83 (s, 2H, NH₂, austauschbar), 7.31 (t, 1H, arom. 4-H), 7.48 (t, 1H, arom. 5-H), 7.64 (m, 2H, 3-H, 6-H), 11.44 (s, 1H, austauschbar, NOH), -**MS** (EI, 35°C): m/z (%) = 182 (12) [M⁺], 152 (77) [M⁺-NO], 123 (14), 110 (32), 95 (96) [C₆H₄F⁺], 75 (37), 59 (100) [⁺C(=NOH)NH₂], 44 (30).

4-Trifluorphenylazoamidoxim (12)

Aus 6.44 g 4-Trifluoranilin (40 mmol) und 2.5 g (36 mmol) Hydroxylamin HCl. Gelbe Kristalle (Ethylacetat/ n-Hexan), Schmp. 152°C, Ausb.: 4.15 g (45%). -C₈H₇F₃N₄O (232,2) Ber. C 41.39 H 3.04 N 24.13 Gef. C 41.34 H 3.11 N 23.79 -**IR** (KBr) ν = 3470 cm⁻¹; 3385; 3086; 2827; 1668; 1542; 1409; 1323; 1176; 1133; 1066, 1011, 850. -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 5.99 (s, 2H, NH₂, austauschbar), 7.97 (dd, 4H, arom. 2-H, 3-H, 5-H, 6-H), 11.61 (s, 1H, austauschbar, NOH), -**MS** (EI, 90°C): m/z (%) = 232 7 [M⁺], 202 (59) [M⁺-NO], 160 (8), 145 (99) [C₆H₄CF₃⁺], 95 (12), 75 (8), 59 (100) [⁺C(=NOH)NH₂], 44 (20), 28 (23).

4-Biphenylazoamidoxim (21)

Aus 2,5 g 4-Biphenylanilin (14.8 mmol) und 0.97 g (14.0 mmol) Hydroxylamin HCl. Gelbe Kristalle (Ethylacetat/ n-Hexan), Schmp. 148°C, Ausb.: 1.2 g (13%). -C₁₃H₁₂N₄O (240.26) Ber. C 64.99 H 5.03 N 23.32 Gef. C 65.26 H 5.31 N 22.98 -**IR** (KBr) ν = 3465 cm⁻¹; 3370; 3064; 2830; 1654; 1599; 1551; 1483; 1405; 1006; 849, 767, 695. -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 5.89 (s, 2H, NH₂, austauschbar), 7.41 (t, 1H, arom. 4'-H), 7.51 (t, 2H, arom. 3'-H, 5'-H), 7.76 (d, 2H, arom. 2'-H, 6'-H) 7.92 (m, 4H, arom. 2-H, 3-H, 5-H, 6-H), 11,24 (s, 1H, austauschbar, NOH), -**MS** (EI, 90°C): m/z (%) = 240 (13) [M⁺•], 210 (51) [M⁺•-NO], 181 (4), 168 (55), 153 (100) [⁺C₁₂H₉], 59 (100) [⁺C(=NOH)NH₂], 43 (15), 28 (10).

2,6-Dichlorphenylazoamidoxim (22)

Aus 6.48 g 2,6-Dichloranilin (40 mmol) und 2.5 g (36 mmol) Hydroxylamin HCl. Rote Kristalle (Ethylacetat/ n-Hexan), Schmp. 180°C, Ausb.: 5.0 g (54%). -C₇H₆Cl₂N₄O (232) Ber. C 36.08 H 2.59 N 24.04 Gef. C 36.16 H 2.79 N 24.09 -**IR** (KBr) ν = 3465 cm⁻¹; 3365; 3078; 2849; 1668; 1559; 1451; 1432; 1347; 1092; 1027; 792. -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 6.01 (s, 2H, NH₂, austauschbar), 7.41 (t, 1H, arom. 4-H), 7.62 (d, 2H, arom. 3-H, 5-H), 11.54 (s, 1H, austauschbar, NOH), -**MS** (EI, 90°C): m/z (%) = 232 (1) [M⁺•], 202 (15) [M⁺•-NO], 187 (12), 173 (14), 160 (28), 145 (48) [C₆H₃Cl₂⁺], 124 (10), 109 (25), 75 (12), 59 (100) [⁺C(=NOH)NH₂], 44 (24), 28 (9).

5.2.3 1-Amidino-2-arylhydrazine

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Diese bisher unbekanntenen Verbindungen wurden nach einer modifizierten Vorschrift von *Ohuchida* [52] synthetisiert: 26 mmol des aromatischen Hydrazinhydrochlorids werden jeweils äquimolar mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxidlösung und S-Methylisothiuroniumhydrogensulfat versetzt. Der Ansatz wird bei 80-90°C für 4-6 h gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel Wasser unter Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit 100mL abs. Ethanol gekocht und heiß abfiltriert. Das Filtrat wird eingeeengt und umkristallisiert.

1-Amidino-2-(4-Chlorphenyl)-hydrazin-monohydrat (14a)

Aus 3,29 g 4-Chlorphenylhydrazin HCl (18,6 mmol) und 2 g (10,7 mmol) S-Methylisothiuroniumhydrogensulfat. Beige Kristalle (H₂O), Schmp. 213°C, Ausb.: 1.3 g (66%). -C₇H₁₁ClN₄O (202). Ber. C 41.49 H 5.47 N 27.65 Gef. C 40.94 H 5.01 N 27.23 -IR (KBr) ν = 3465 cm⁻¹; 3357; 3199; 3118; 3001; 2857; 1881; 1674; 1647; 1589; 1492; 1435; 1260; 1088; 825. -¹H-NMR / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 6.76 (d, J = 8.7 Hz, 2H, arom. 2-H, 6-H), 7.23 (d, J = 8.7 Hz, 2H, arom. 3-H, 5-H), 7.44 (br. s, 1H, austauschbar, ClC₆H₄NHNH), 7.69 (br. s, 1H, austauschbar, ClC₆H₄NH), 8.23 (s, 2H, austauschbar, -NH₂), 9.61 (s, 1H, austauschbar, =NH), -MS (EI, 210°C): m/z (%) = 184 (86) [M⁺•], 167(44) [M⁺•-NH₃], 142 (18), 132 (27), 125 (100) [ClC₆H₄N⁺], 111 (21) [C₆H₄Cl⁺], 99 (18), 90 (25), 43 (37) [⁺C(=NH)NH₂], 36 (53), 28 (11).

1-Amidino-2-(3-Chlorphenyl)-hydrazin (15a)

Aus 3.29 g 3-Chlorphenylhydrazin HCl (18.6 mmol) und 2 g (10.7 mmol) S-Methylisothiuroniumhydrogensulfat. Beige Kristalle (Ethylacetat), Schmp. 164°C, Ausb.: 1.2 g (61%). -C₇H₉ClN₄ (202) Ber. C 41.49 H 5.47 N 27.65 Gef. C 41.26 H 5.33 N 27.87 -IR (KBr) ν = 3435 cm⁻¹; 3215; 3156; 3054; 1672; 1644; 1598; 1502; 1476; 1415; 685. -¹H-NMR / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 6.75 (m, 2H, arom. 2-H, 6-H), 6.89 (d, 1H, arom. 4-H), 7.27 (t, 1H, arom. 5-H), 8.13 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 8.43 (s, 1H, austauschbar, =NH), 10.01 (s, 2H, austauschbar, NH-NH)-MS (EI, 330°C): m/z (%) = 184 (100) [M⁺•], 167 (46) [M⁺•-NH₃], 142 (23), 132 (57) [M⁺•-NH₃, Cl], 125 (69) [C₆H₄ClN⁺•], 111 (23) [C₆H₄Cl⁺], 90 (30) [C₆H₄N⁺], 75 (16), 43 (72) [⁺C(=NH)NH₂], 36 (80).

1-Amidino-2-(4-Fluorphenyl)hydrazin-dihydrat (17a)

Aus 4.9 g 4-Fluorphenylhydrazin HCl (30 mmol) und 4.2 g (30 mmol) S-Methylisothiuroniumhydrogensulfat. Beige Kristalle (THF), Schmp. 165°C, Ausb.: 3.0 g (60%). -C₇H₁₃FN₄O₂ (204,2) Ber. C 41.44 H 6.42 N 27.44 Gef. C 40.86 H 6.23 N 27.25 -**IR** (KBr) ν = 3443 cm⁻¹; 3380; 3290; 3200; 3136; 3009; 1668; 1644; 1511; 1212; 829; 631. -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 6.75 (dd, J = 9.0/ 6.8 Hz, 2H, arom. 2-H, 6-H), 7.08 (t, J = 8.8 Hz, 2H, arom. 3-H, 5-H), 7.44 (br. s, 1H, austauschbar, FC₆H₄NHNH), 7.67 (br. s, 1H, austauschbar, FC₆H₄NHNH), 8.11 (s, 2H, austauschbar, -NH₂), 9.64 (s, 1H, austauschbar, =NH), -**MS** (EI, 80°C): m/z (%) = 168 (0) [M⁺], 126 (100) [FC₆H₄NHNH₂⁺], 110 (71) [126-NH₂], 95 (17) [C₆H₄F⁺], 83 (74), 57 (39), 43(33) [⁺C(=NH)NH₂], 36 (82), 28 (51).

5.2.4 Arylazoamidine

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Diese bisher unbekanntes Verbindungen wurden nach modifizierten Vorschriften von *Ohuchida* [52] und *Henrion* [51] synthetisiert: 26 mmol des aromatischen Hydrazinhydrochlorids werden jeweils äquimolar mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxidlösung und S-Methylisothiuronium-hydrogensulfat versetzt. Der Ansatz wird bei 80-90°C für 4-6 h gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel Wasser unter Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit 100mL abs. Ethanol gekocht und heiß abfiltriert. Das Filtrat wird eingengt und umkristallisiert.

Nach modifizierter Vorschrift von *Henrion* [51]: 10 mmol des entstandenen 1-Amino-2-Arylhydrazins werden in 20 mL Methanol gelöst und für 60 min mit 20 mmol frisch gefälltem Silberoxid bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Filtration wird das Filtrat scharf abrotiert und der Rückstand als Hydrochlorid oder Maleat gefällt.

4-Chlorphenylazoamidin HCl (**14**)

Aus 1.24 g **14a** (6.7 mmol) und 3.11 g (13.44 mmol) Silberoxid. rote Kristalle, Schmp. 152°C, Ausb.: 0.5 g (34%). -C₇H₈Cl₂N₄ (219,07) Ber. C 38.38 H 3.68 N 25.37 Gef. C 38.13 H 3.82 N 25.01 -**IR** (KBr) ν = 3282 cm⁻¹; 3142; 3089; 1720; 1485; 1447; 1407; 1281; 1165; 1153; 1088, 1014, 922. -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 7.81 (d, 2H, arom. 3-H, 5-H), 8.00 (d, 2H, arom. 2-H, 6-H), 9.65 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 9.78 (s, 2H, austauschbar, NH₂⁺)-**MS** (EI, 50°C): m/z (%) = 183(0) [M⁺], 167 (1) [M⁺-NH₂], 140 (3), 111 (11) [C₆H₄Cl⁺], 75 (8), 43 (100) [⁺C(=NH)NH₂], 28 (6).

3-Chlorphenylazoamidin Maleat (**15**)

Aus 3.0 g **15a** (16.2 mmol) und 8.0 g (34.5 mmol) Silberoxid. Beiges Pulver, Schmp. 131°C, Ausb.: 0.1 g (2%). -C₁₁H₁₃ClN₄O₄ (300,7) Ber. C 43.94 H 4.36 N 18.63 Gef. C 43.67 H 4.55 N 18.35 -**IR** (KBr) ν = 3343 cm⁻¹; 3072; 1731; 1623; 1573; 1475; 1388; 1361; 1195; 1071; 863. -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 6.16 (s, 2H, Maleat.), 7.85 (t, 1H, arom. 5-H), 7.97 (d, 1H arom. 4-H), 8.02 (s, 1H, arom. 2-H), 8.08 (d, 1H, arom. 6-H), 9,78 (m, 4H, austauschbar, NH₂, NH₂⁺), -**MS** (EI, 90°C): m/z (%) = 184(2) [M⁺], 139 (2), 111 (13) [C₆H₄Cl⁺], 99 (14) [Maleinsäure -OH], 75 (10), 72 (96) [Maleinsäure -CO₂], 43 (100) [⁺C(=NH)NH₂], 55 (31), 27 (49).

4-Fluorphenylazoamidin Maleat (17)

Aus 2.97 g **17a** (17.7 mmol) und 6.0 g (26.0 mmol) Silberoxid. Gelbes Pulver, Schmp. 159°C, Ausb.: 0.5 g (6%). -C₁₁H₁₁FN₄O₄ (282,2) Ber. C 40.12 H 4.92 N 17.02 Gef. C 40.43 H 4.79 N 16.76 -**IR** (KBr) ν = 3433 cm⁻¹; 1720; 1630; 1504; 1367; 1237; 1141; 852; 794 -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 5.95 (s, 2H, Maleinsäure), 7.53 (t, 2H, arom. 3-H, 5-H), 8.01 (dd, 2H, arom. 2-H, 6-H), 9.62 (m, 4H, austauschbar, NH₂, NH₂⁺) -**MS** (EI, 90°C): m/z (%) = 166 (0) [M⁺], 123 (1), 95 (10) [C₆H₄F⁺], 75 (6), 72 (13) [Maleinsäure -CO₂], 43 (100) [⁺C(=NH)NH₂], 27 (8).

5.2.5 Arylazocarboxamide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Synthese der Arylazocarboxamide erfolgte nach einer von *Hantzsch* [107] beschriebenen Hydrolyse. das entsprechende Arylazonitril wurde nach der Vorschrift von *Longo* [48] hergestellt. Um das Arylazonitril zu fällen, wurde die etherische Lösung mit 0,1M NaOH und anschließend mit 0,1M HCl gewaschen. Das Azonitril kristallisiert in orangen Nadeln aus. Das Arylazonitril wurde mit 75 Teilen Wasser und 5 Teilen Ethanol ca. 2 h vorsichtig gekocht, um möglichst wenig harzige Nebenprodukte zu erhalten. Nach Abdekantieren fällt das Amid aus.

4-Chlorphenylazocarboxamid (**26**)

Aus 1.0 g 4-Chlorphenylazonitril (5.4 mmol). Orange Kristalle, Schmp. 182°C, Ausb.: 0.1 g (10%). -C₇H₆ClN₃O (183,6) Ber. C 45.79 H 3.29 N 22.89 Gef. C 45.71 H 3.45 N 22.68 -**IR** (KBr) ν = 3449 cm⁻¹; 3232; 1738; 1502; 1349; 1090; 840 -**¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 7.68 (dd, 2H, arom. 3-H, 5-H), 7.85 (dd, 2H, arom. 2-H, 6-H), -**MS** (EI, 60°C): m/z (%) = 183 (0) [M⁺], 140 (69) [ClC₆H₄N=NH], 111 (100) [C₆H₄Cl⁺], 75 (48), 44 (36) [⁺C(=O)NH₂], 28 (49).

