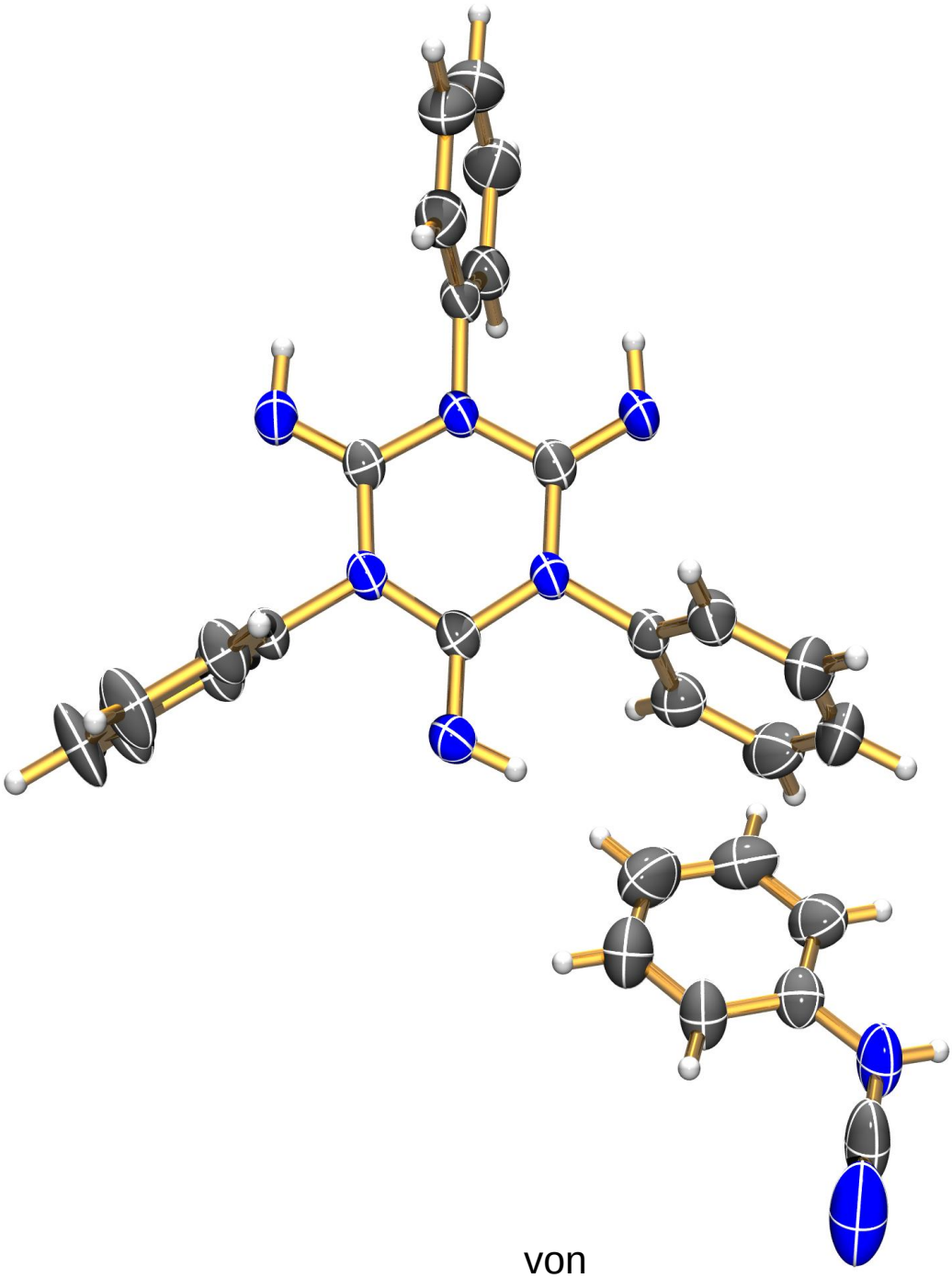
Beiträge zur Chemie der Amide



von

Alexander Jazuk

2006

Ludwig-Maximilians-Universität München

Beiträge zur Chemie der Amide

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet

Anorganische Chemie

von

cand. chem. Alexander Jazuk

geboren am 15.01.1975

in Krasnosnamenka (Kasachstan)

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der

Ludwig-Maximilians-Universität München

Datum der mündlichen Prüfung:	17.04.2006
Beginn der Diplomarbeit:	02.05.2006
Diplomarbeit beim Prüfungsausschuss eingereicht am:	09.11.2006

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anregung und Anleitung von

Prof Dr. Axel Schulz

selbstständig durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benützt habe.

München, den 09.11.2006 ……

(Unterschrift)

1. Berichterstatter:	Prof. Dr. A. Schulz
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. A. Kornath

Besonderer Dank geht an HERRN PROF. DR. AXEL SCHULZ für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, die umfassende Betreuung und unschätzbare Hilfe bei den verschiedensten Problemen theoretischer und praktischer Natur, sowie Hinweise und Anregungen bei Experimenten.

Ebenfalls besonderer Dank gilt HERRN PROF. DR. A. KORNATH für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich danken für die freundliche Aufnahme, die vielen fachlichen Hinweise, praktischen Hilfen und das angenehme Arbeitsklima.

Besonderer Dank geht dabei an HERRN DIPL.-CHEM. HARALD BRAND für die „Co-Betreuung“.

Für die Aufnahme der Röntgenstrukturen möchte ich mich bei HERRN DIPL.-CHEM. ALEXANDER VILLINGER bedanken.

Ein weiterer Dank geht an die technischen Assistenten und die Mitarbeiter der Werkstätten und Analysenlabors des Instituts für Anorganische Chemie und Organische Chemie für die gute Zusammenarbeit und die analytischen und spektroskopischen Messungen.

Сердечно благадарю мою семью за оказанную мне поддержку и понимание.

1. Einleitung und Aufgabenstellung.....1

1.1. Darstellung von Ionischen Flüssigkeiten.....1
1.2. Darstellung von Phenylcyanamidsalzen.....1
1.3. Umsetzungen von Phenylcyanamidsalzen.....2

2. Diskussion der Ergebnisse.....4

2.1. Ionische Flüssigkeiten.....4
2.2. Darstellung von Phenylcyanamidsalzen.....5
2.2.1. Kristallographische Daten von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid.....5
2.2.2. Kristallographische Daten von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff.....7

2.3. Umsetzungen von Phenylcyanamidsalzen.....9

2.3.1. Trimerisierung von Phenylcyanamid 9
2.3.2. Kristallographische Daten von Phenylcyanamid.....11
2.3.3. Kristallographische Daten von Triphenylisomelamin.....12
2.3.4. Isomerisierung von Triphenylisomelamin zu Triphenylmelamin.....14

3. Experimenteller Teil.....16

3.1. Darstellung der Ionischen Flüssigkeiten.....16

3.1.1. Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid.....16
3.1.2. Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid.....17
3.1.3. Synthese von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumdicyanamid.....17
3.1.4. Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumformylcyanamid.....18
3.1.5. Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumformylcyanamid.....19
3.1.6. Synthese von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumdiformylamid.....20

3.2. Darstellung von Phenylcyanamidsalzen.....21

3.2.1. Synthese von Phenylthioharnstoff.....21
3.2.2. Synthese von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid.....22
3.2.3. Synthese von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff.....23
3.2.4. Synthese von Kaliumphenylcyanamid.....24
3.2.5. Synthese von Natriumphenylcyanamid.....25
3.2.6. Synthese von Cäsiumphenylcyanamid.....26

3.3. Umsetzungen von Phenylcyanamidsalzen.....27

3.3.1. Synthese von Phenylcyanamid.....27
3.3.2. Trimerisierung von Phenylcyanamid.....28
3.3.3. Isomerisierung von Triphenylisomelamin zu Triphenylmelamin.....30
3.3.4. Umsetzung von Kaliumphenylcyanamid mit Cyanurchlorid.....31

4. Anhang.....33
5. Literatur.....65

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Darstellung von Ionischen Flüssigkeiten

Ein Ziel der Arbeit war neue Ionische Flüssigkeiten darzustellen. Die Ionischen Flüssigkeiten sind Salze deren Schmelzpunkt unter 100 °C liegt. Der Schmelzpunkt von Ionischen Flüssigkeiten kann durch eine geeignete Auswahl der beteiligten Kationen und Anionen drastisch gesenkt werden. Als erste Ionische Flüssigkeit tauchte im Jahr 1914 Ethylammoniumnitrat[1] mit einem Schmelzpunkt von 12 °C in der Literatur auf. Die Ionischen Flüssigkeiten verfügen über sehr gute Lösungseigenschaften für zahlreiche Substanzen. Aufgrund ihres rein ionischen Aufbaus besitzen sie auch interessante elektrochemische Eigenschaften, wie z.B. elektrische Leitfähigkeit, die oft auch von einer hohen elektrochemischen Stabilität begleitet wird. Der niedrige Partialdruck erschwert die Verdampfung von Ionischen Flüssigkeiten[2], was auch für die Anwendungen vorteilhaft ist. Man kann die Ionischen Flüssigkeiten auch als Wärmespeicher benutzen. Beim Speichervorgang nehmen die Salze die Wärme in Form von Schmelzwärme auf und geben sie bei der Nutzung wieder als Kristallisationswärme ab.

Die neuen Ionischen Flüssigkeiten sollten durch Kombination der drei Kationen – 1-Ethyl-3-methylimidazolium-, 1-Butyl-3-methylimidazolium- und 1-Hexyl-3-methylimidazoliumkation-mit den vier Anionen – Formylcyanamid-, Diformylamid-, Dicyanamid-, Nitrocyanamidanion – erhalten werden.

1.2. Darstellung von Phenylcyanamidsalzen

Als weiteres Ziel dieser Arbeit wurde die Synthese von Phenylcyanamidsalzen gesetzt. Der Syntheseweg von diesen Phenylcyanamidsalzen soll dabei ausgehend von Phenylisothiocyanat über Phenylthioharnstoff, S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid[3] zu S-Methyl-N-phenyliso-thioharnstoff führen. Aus letztgenannter Verbindung soll dann Natriumphenylcyanamid, Kaliumphenyl-cyanamid und Cäsiumphenylcyanamid erhalten werden.

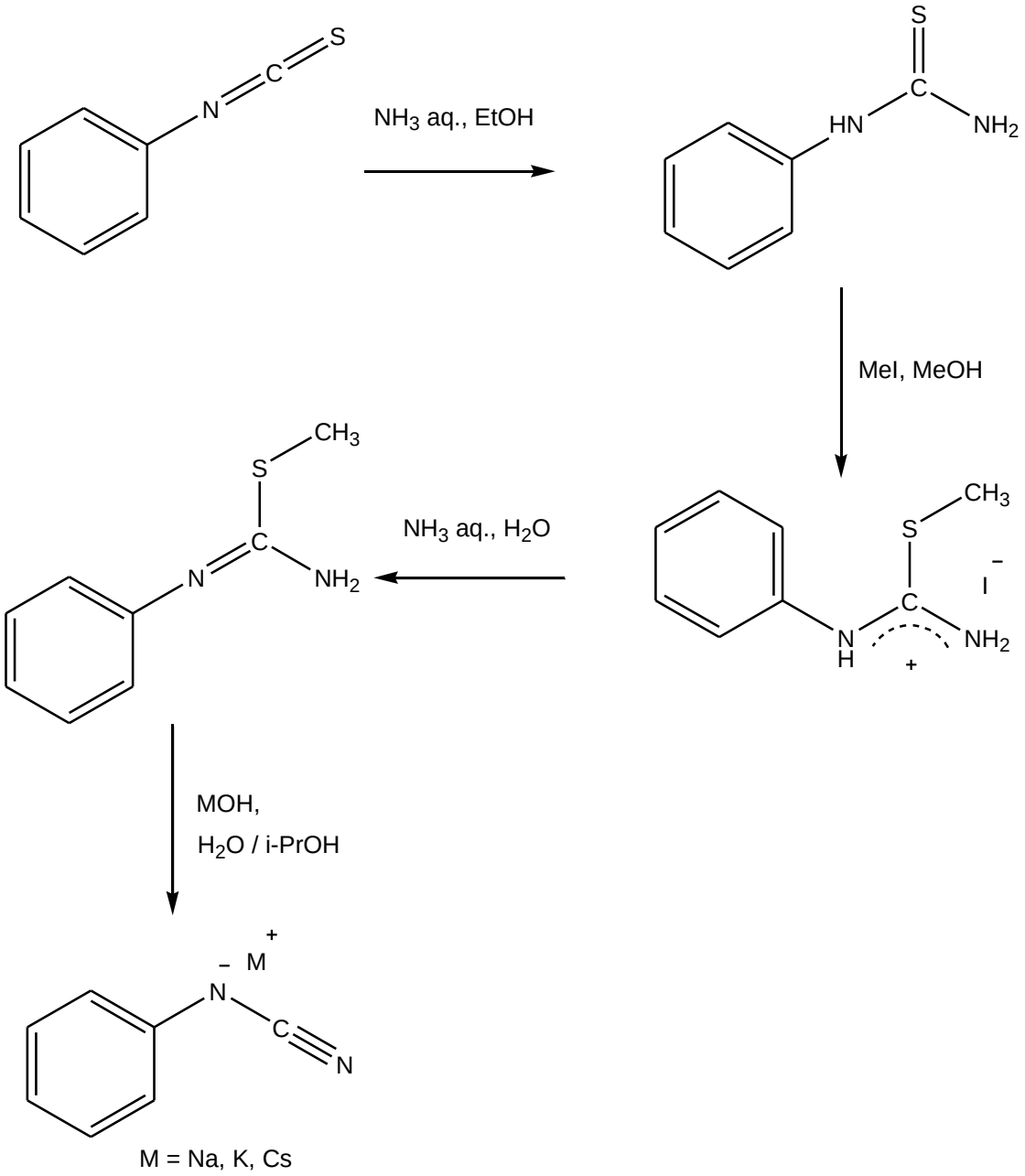


Abb. 1 Geplanter Syntheseweg von Phenylcyanamidsalzen

1.3. Umsetzungen von Phenylcyanamidsalzen

Darüber hinaus sollten in dieser Diplomarbeit auch chemische Umsetzungen mit den Phenylcyanamidsalzen durchgeführt werden (Abb. 2). Als Elektrophile sollen Protonen H^+ oder Cyanurchlorid eingesetzt werden. In erstem Fall soll Phenylcyanamid und sein Trimer erhalten werden. Bei der Umsetzung mit Cyanurchlorid soll 2,4,6-Triphenylcyanamido-1,3,5-triazin synthetisiert werden.

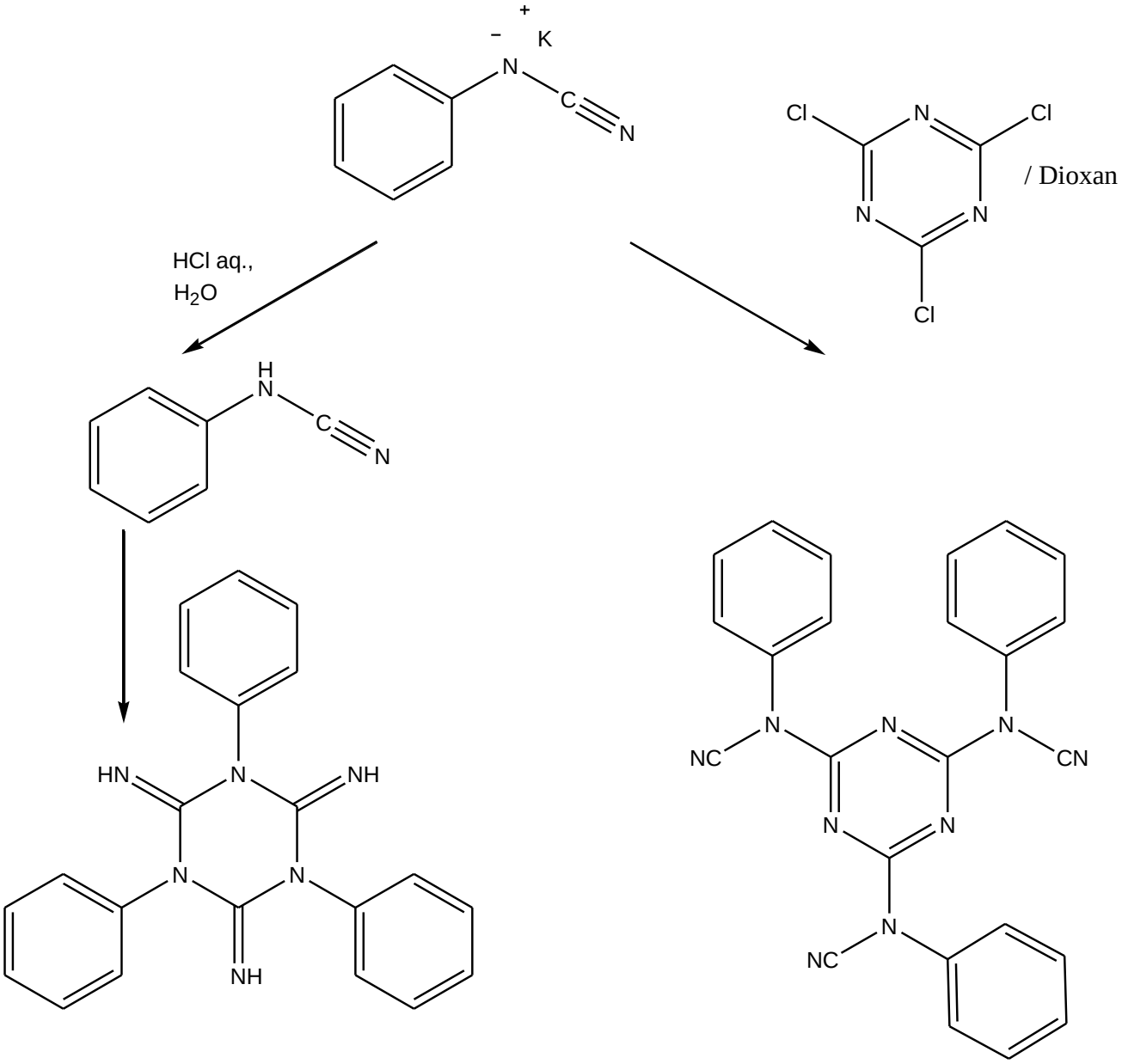
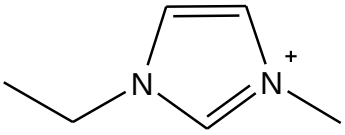
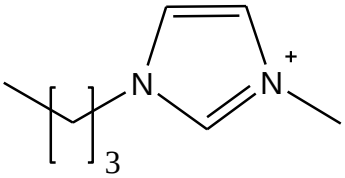
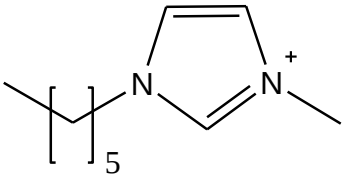


Abb. 2 Geplante Umsetzungen von Phenylcyanamidsalzen

2. Diskussion der Ergebnisse

2.1. Ionische Flüssigkeiten

Es wurden insgesamt sechs Ionische Flüssigkeiten synthetisiert (s. Tab. 1). Die drei Ionischen Flüssigkeiten, die die Formyl-Gruppe enthalten, haben bei der Elementaranalyse sehr schlechte Ergebnisse geliefert und wurden deswegen nicht weiter untersucht.

	$[N(NO_2)CN]^-$	$[N(CN)CHO]^-$	$[N(CHO)_2]^-$	$[N(CN)_2]^-$
	+	+	⊗	⊗
	+	+	⊗	⊗
	⊗	⊗	+	+

Tab. 1 Ionische Flüssigkeiten. Mit + markierte Kation/Anion-Kombinationen wurden synthetisiert.

Bei den drei anderen Ionischen Flüssigkeiten wurden DSC-Messungen durchgeführt und die Zersetzungspunkte bestimmt. Bei 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid und 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid liegen sie bei 225 °C. Bei 1-Hexyl-3-methylimidazoliumdicyanamid liegt der Zersetzungspunkt bei 240 °C. Zur Schmelzpunktbestimmung wurden verschiedenen temperierte Isopropanol-Kältebäder verwendet. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid kristallisiert bei – 13 °C, die entstandenen Kristalle schmelzen aber erst bei + 27 °C. 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid bildet bei – 36 °C Kristalle, die wiederum erst bei – 6°C schmelzen. 1-

Hexyl-3-methyl-imidazoliumdicyanamid geht bei – 48 °C in einen Glaszustand über und bildet dabei keine Kristalle. Wie zu erwarten war, schmelzen die dargestellten Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Länge einer der beiden Alkylketten des Kations um so tiefer je länger diese ist.

2.2. Darstellung von Phenylcyanamidsalzen

Das Ziel wurde erreicht und die drei Phenylcyanamidsalzen – Natriumphenylcyanamid, Kaliumphenylcyanamid und Cäsiumphenylcyanamid – erhalten. Außerdem wurden die Strukturen von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid und S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Leider konnten die Kristallstrukturen der Phenylcyanamidsalze aufgrund schlechter Qualität der Kristalle nicht ermittelt werden. Beim Kaliumphenylcyanamid wurde jedoch die Zelle bestimmt: mP

$$a = 6.4 \text{ Å}; b = 30.1 \text{ Å}; c = 11.6 \text{ Å}.$$
$$\alpha = \gamma = 90.0° \beta = 95.3°$$

Der Schmelzpunkt von Cäsiumphenylcyanamid liegt bei 208.6 °C, Natriumphenylcyanamid und Kaliumphenylcyanamid zersetzen sich bei 338 °C bzw. 345 °C.

2.2.1. Kristallographische Daten von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid

Die Bindungslängen C(1)N(1) und C(1)N(2) betragen 1.335(7) bzw. 1.303(7) Å. Sie liegen zwischen den typischen Werten für eine CN-Einfach- (1.47 Å) und für eine CN-Doppelbindung (1.21 Å) [7,8]. Der N(1)C(1)N(2)-Bindungswinkel beträgt 119.0(5)°, so dass von einem sp^2-hybridisierten C-Atom ausgegangen werden kann. Das gefundene Wasserstoffatom befindet sich am N(1) Atom. Dies alles weist auf eine Delokalisierung der positiven Ladung über die drei Atome N(1), C(1) und N(2) hin. Somit ist keine N(1)C(1)-Doppelbindung vorhanden und das Wasserstoffatom befindet sich nicht am N(2) Atom (Abb. 3).

Abb. 3 Mögliche Struktur des Kations (A) und Struktur des Kations aufgrund der Röntgenstrukturanalyse (B).

Das fast planare $NHC(SCH_3)NH_2$-System steht unter einem C(1)N(1)C(3)C(8)-Torsionswinkel von 129.3(6) ° zur Phenylgruppe (Abb. 4). Die Abstände zwischen dem I^--Anion und den positiv polarisierten H-Atomen an den beiden N-Atomen liegen bei 2.773 und 3.011 Å.

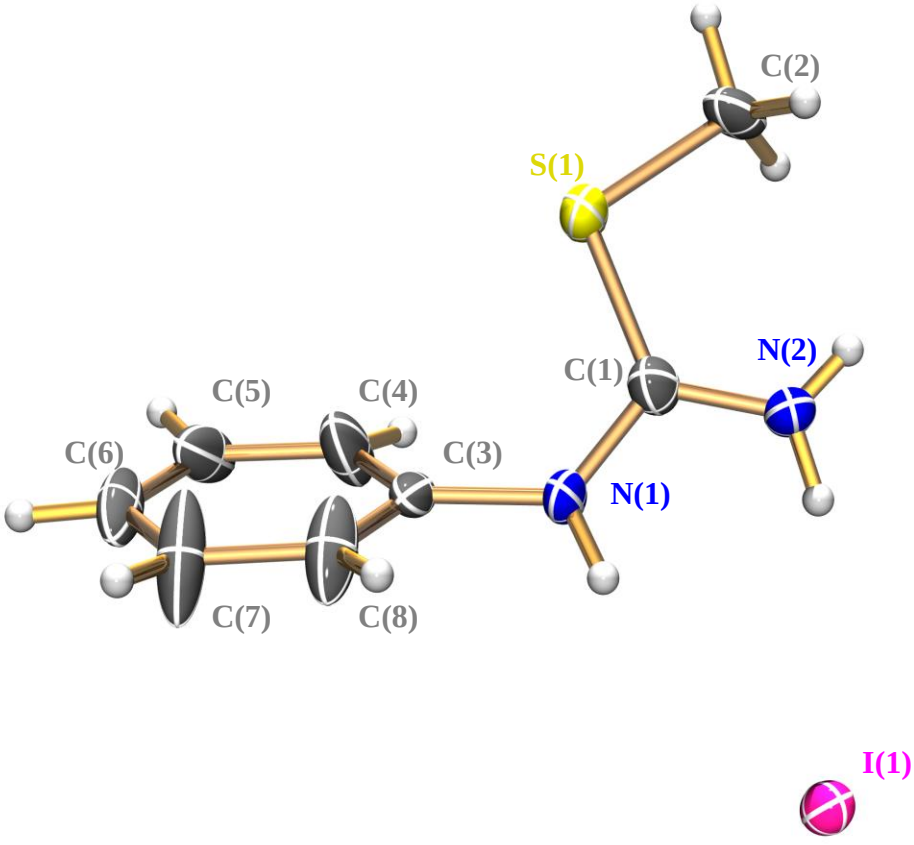


Abb. 4 S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid

S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/c mit 4 Formeleinheiten pro Einheitszelle. Die Gitterkonstanten lauten:

$$a = 4.6143(9)\ Å;\ b = 9.4387(19)\ Å;\ c = 24.420(5)\ Å.$$

$$\alpha = \gamma = 90.0\ °\quad \beta = 91.87(3)\ °$$

Atomkoordinaten und weitere Angaben finden sich im Anhang unter 4.2.1..

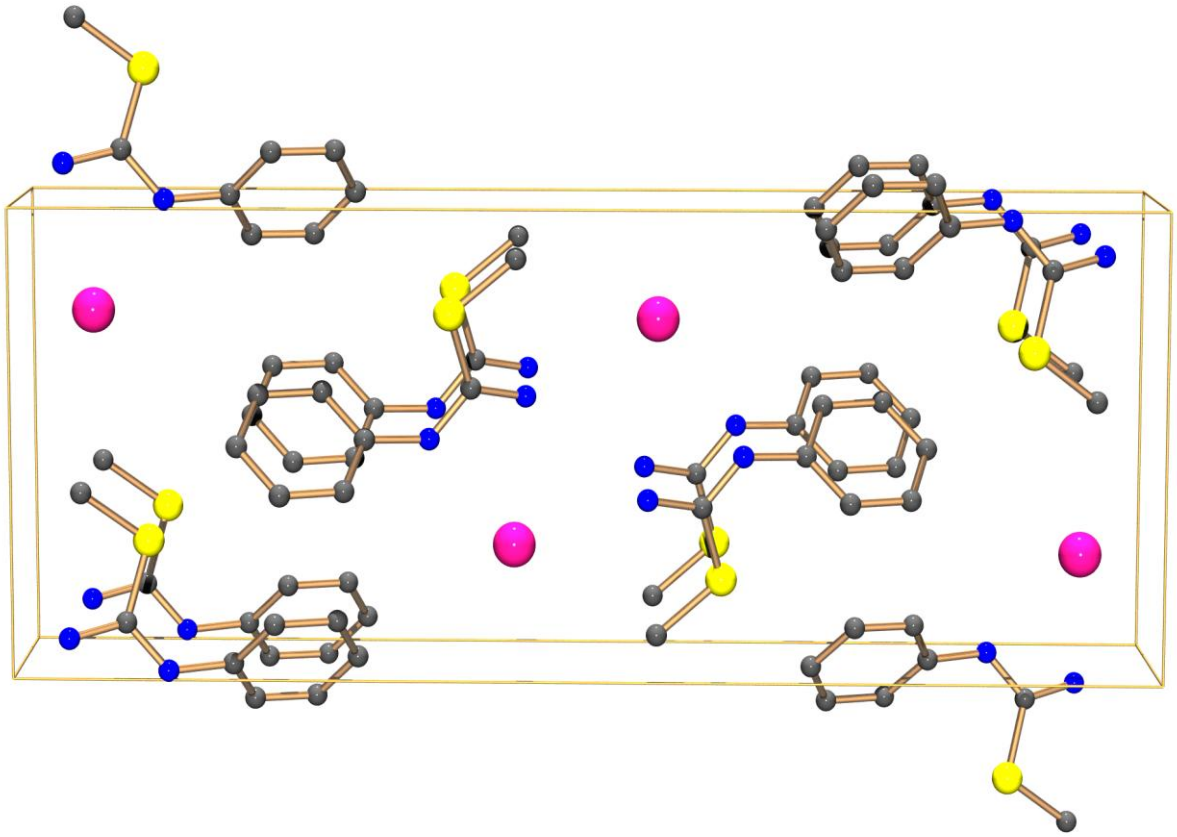


Abb. 5 Elementarzelle von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid

2.2.2. Kristallographische Daten von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff

Die Bindungslängen C(1)N(1) bzw. C(1)N(2) betragen 1.288(3) bzw. 1.346(3) Å. Die Werte passen zu einer CN-Doppelbindung (1.21 Å) bzw. einer CN-Einfachbindung (1.47 Å). Der N(2)C(1)N(1)-Winkel beträgt 127.2(2) °, so dass von einem sp^2-hybridisierten C-Atom ausgegangen werden kann.

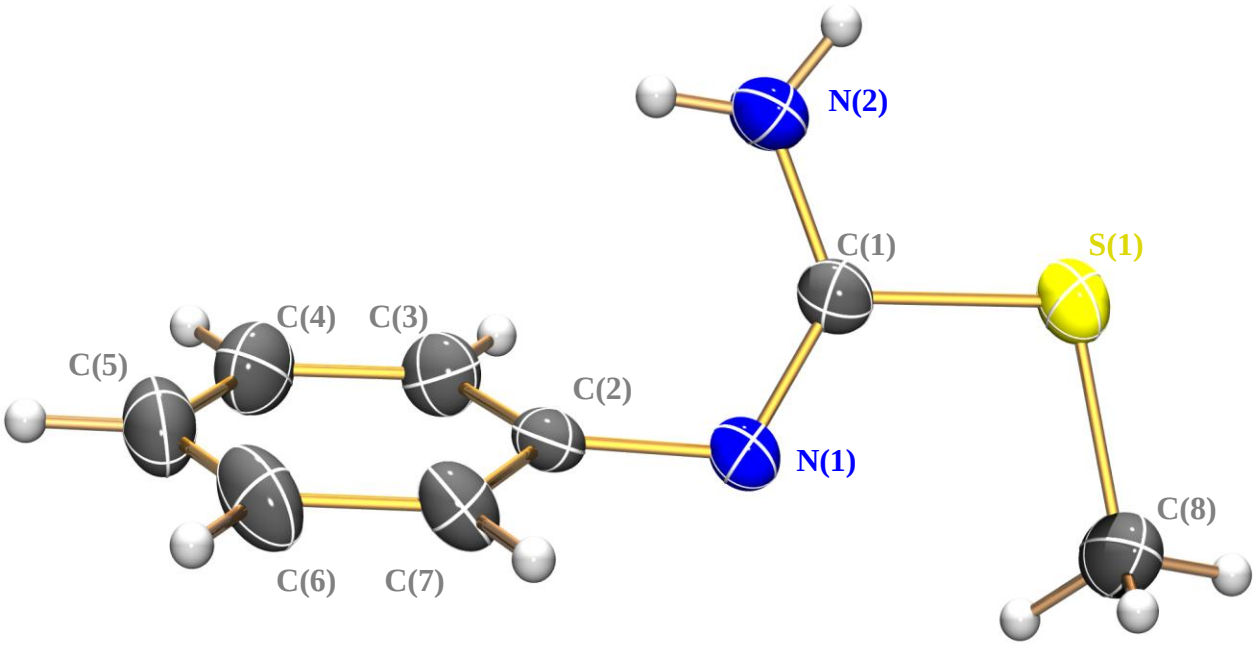


Abb. 6 S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff

S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 8 Formeleinheiten pro Einheitszelle. Die Gitterkonstanten lauten:

$$a = 16.201(3)\ \text{Å};\ b = 11.924(2)\ \text{Å};\ c = 9.850(2)\ \text{Å}.$$

$$\alpha = \gamma = 90.0°\ \beta = 115.37(3)$$

Atomkoordinaten und weitere Angaben finden sich im Anhang unter 4.2.2..

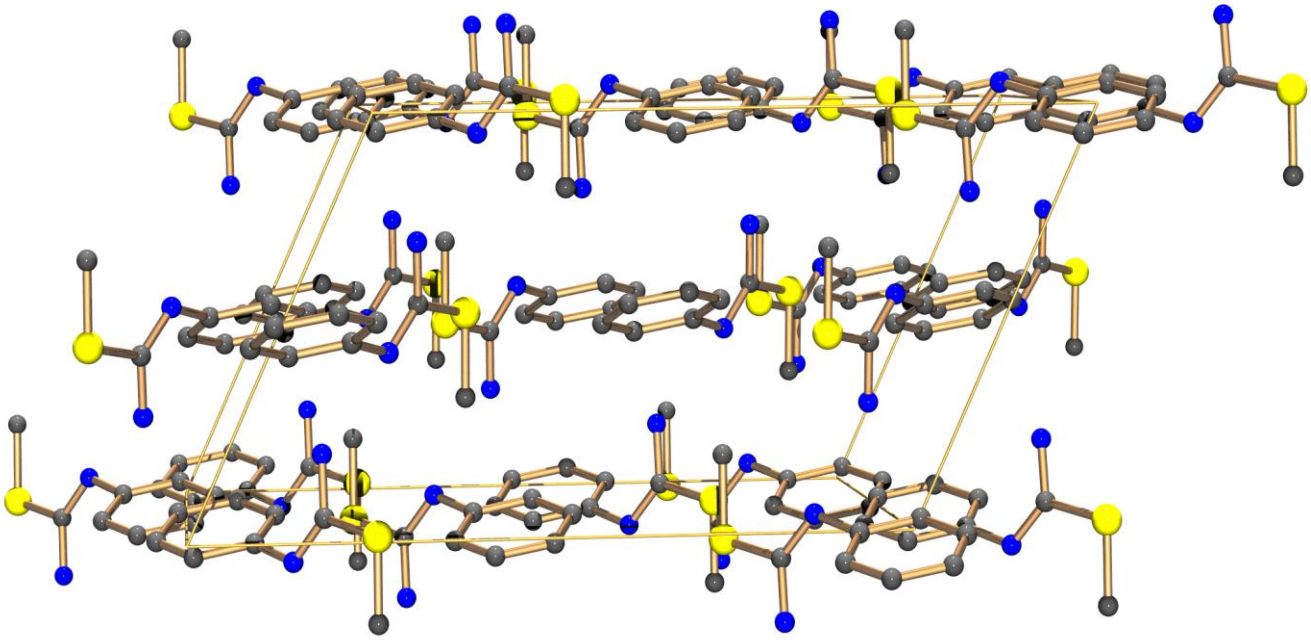


Abb. 7 Elementarzelle von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff

2.3. Umsetzungen von Phenylcyanamidsalzen

Die Ziele wurden erreicht und Phenylcyanamid, Triphenylisomelamin und 2,4,6-Triphenylcyanamido-1,3,5-triazin erhalten. Die Strukturen von Phenylcyanamid und seinem Trimer – Triphenylisomelamin – wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Außerdem wurde Triphenylmelamin ausgehend von Triphenylisomelamin synthetisiert. Die Isomerisierung wurde thermoanalytisch (DSC) untersucht, sie verläuft in der Schmelze bei 212 °C exotherm.

2.3.1. Trimerisierung von Phenylcyanamid

In der Literatur[4] wird über die Trimerisation (siehe Abb. 8, nächste Seite) von Phenylcyanamid zu Triphenylisomelamin berichtet. In Alkoholen verläuft die Trimerisation bei Raumtemperatur langsam[5]. Allerdings bilden sich bei der Trimerisierung Mischkristalle aus PhNHCN und seinem Trimer $(PhNHCN)_3$ (siehe Abb. 9, nächste Seite). Um beide Stoffe zu trennen behandelt man die Mischkristalle mit verdünnter Säure, dabei löst sich das basische Triphenylisomelamin, während Phenylcyanamid zurückbleibt, ersteres kann aus der Lösung mit wässriger Ammoniak-Lösung

wieder gefällt werden. Auch beim Erhitzen der Mischkristalle mit Wasser geht das Triphenylisomelamin in Lösung und kristallisiert beim Erkalten wieder aus, während Phenylcyanamid ungelöst bleibt.

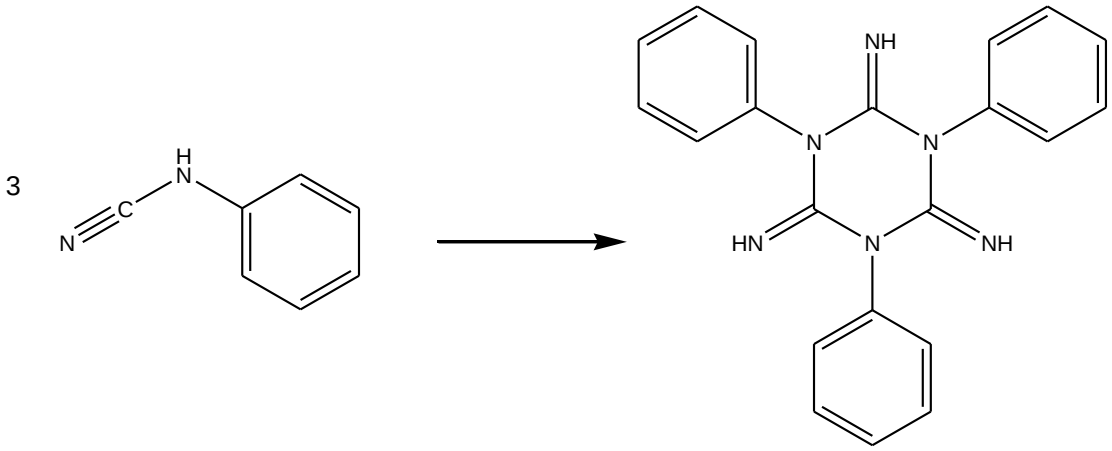


Abb. 8 Trimerisierung von Phenylcyanamid

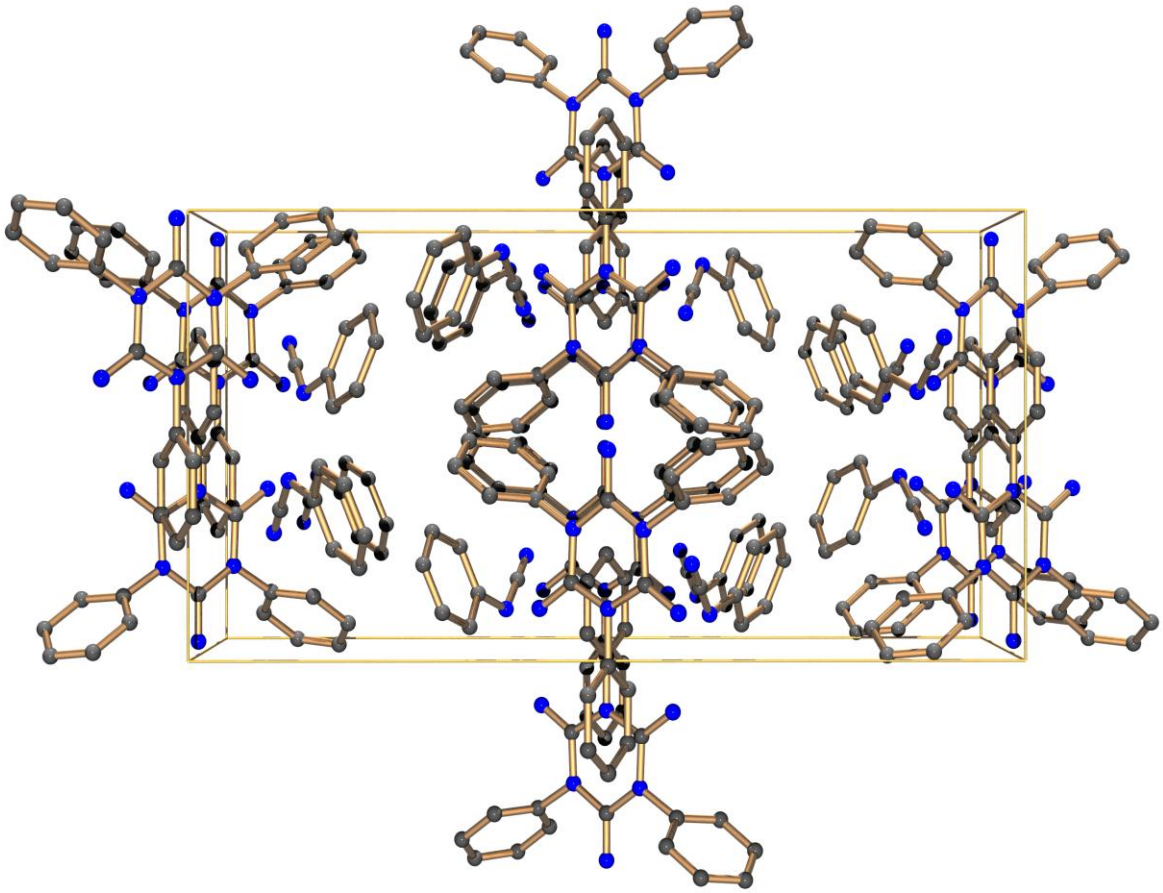


Abb. 9 Elementarzelle von Phenylcyanamid-Triphenylisomelamin-Mischkristallen.
Ein Inversionszentrum liegt in der Mitte der Zelle.

2.3.2. Kristallographische Daten von Phenylcyanamid

Die C(1)N(1)-Bindungslänge beträgt 1.331(5) Å, damit liegt sie zwischen den typischen Werten für eine CN-Einfach- (1.47 Å) und eine CN-Doppelbindung (1.21 Å). Dagegen weist die C(1)N(2)-Bindungslänge mit 1.136(5) Å auf eine CN-Dreifachbindung (1.16 Å) hin**.** Der N(1)C(1)N(2)-Bindungswinkel beträgt 178.0(5) ° und somit liegen die drei Atome auf einer Linie.

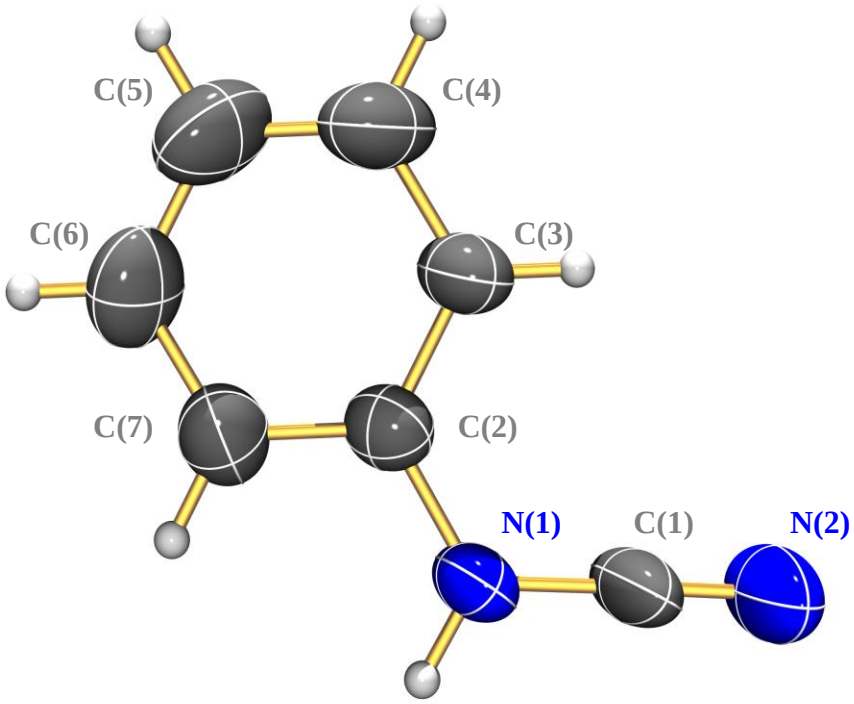


Abb. 10 Phenylcyanamid

Phenylcyanamid kristallisiert zusammen mit Triphenylisomelamin in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn mit 8 Formeleinheiten pro Einheitszelle. Die Gitterkonstanten lauten:

$$a = 23.391(5)\ Å;\ b = 11.832(2)\ Å;\ c = 11.317(2)\ Å.$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90.0°$$

Atomkoordinaten und weitere Angaben finden sich im Anhang unter 4.2.3..

2.3.3. Kristallographische Daten von Triphenylisomelamin

Das planare $(C_3N_3)N_3$-System steht orthogonal zu den drei Phenylringen. Die drei exocyclischen CN-Bindungen mit Bindungslängen im Bereich 1.263(3) bis 1.269(2) Å entsprechen CN-Doppelbindungen (1.21 Å). Die CN-Bindungslängen im Triazinanring liegen, weisen mit Werten von 1.394(2), 1.398(2) und 1.399(2) Å auf CN-Einfachbindungen (1.47 Å) hin.

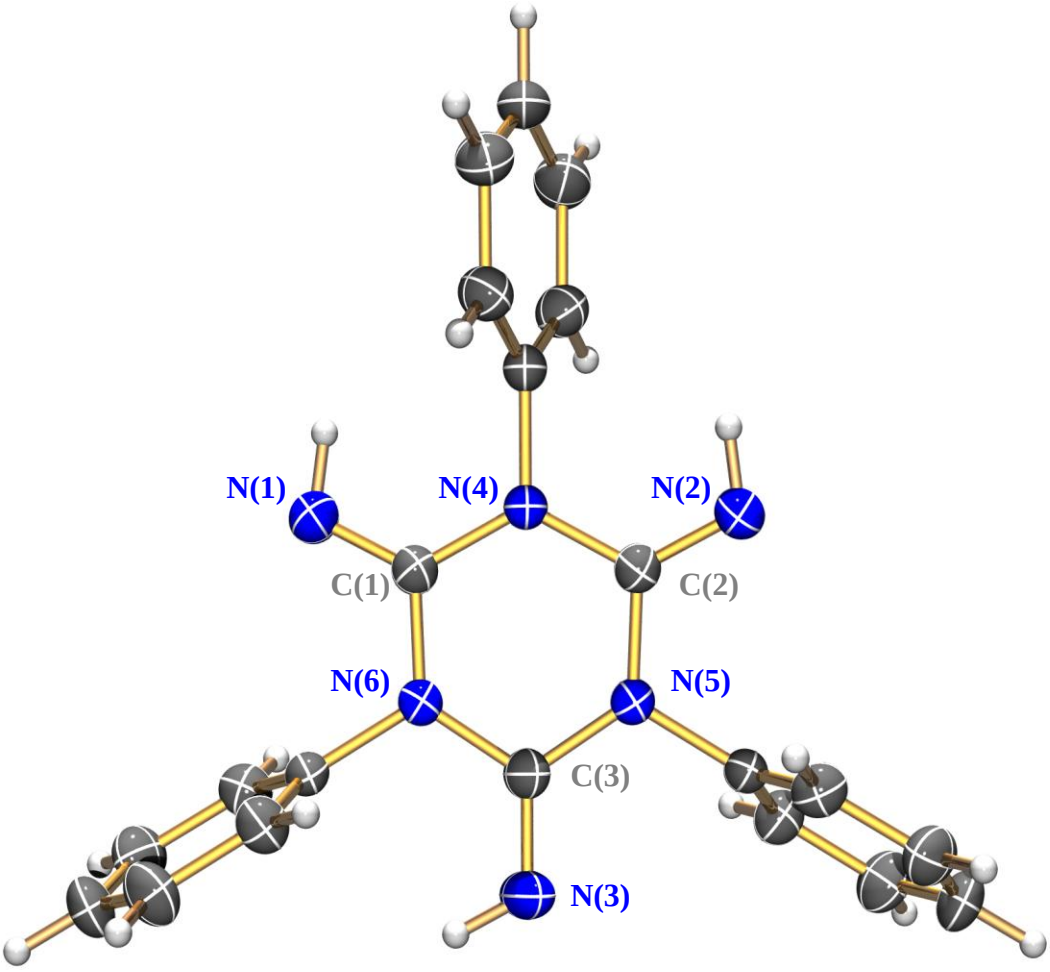


Abb. 11 Triphenylisomelamin

Triphenylisomelamin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 4 Formeleinheiten pro Einheitszelle. Die Gitterkonstanten lauten:

$$a = 15.674(3)\ Å;\ b = 14.061(3)\ Å;\ c = 9.6597(19)\ Å.$$

$$\alpha = \gamma = 90.0°;\ \beta = 125.12(2)°$$

Wie man in der Abb. 12 sieht, liegen die Moleküle übereinander um 180° gedreht. Somit ergibt sich eine C_2−Achse, die durch das Zentrum der Moleküle geht.

Atomkoordinaten und weitere Angaben finden sich im Anhang unter 4.2.4..

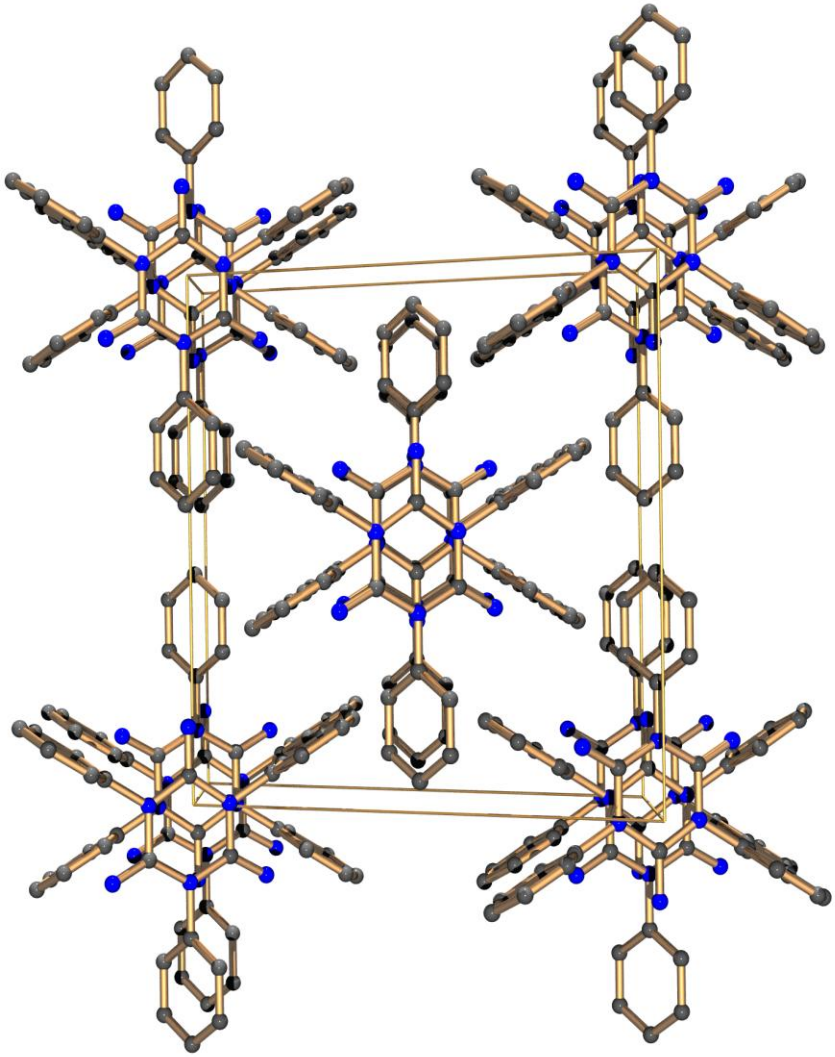


Abb. 12 Elementarzelle von Triphenylisomelamin

2.3.4. Isomerisierung von Triphenylisomelamin zu Triphenylmelamin

Die Tatsache, dass strukturell verschiedene Verbindungen die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen (Isomerie), hat in der Vergangenheit oft zu falschen Aussagen geführt. Das von uns synthetisierte Triphenylisomelamin ($C_{21}H_{18}N_6$: C 71.17%; H 5.12%; N 23.71%) wurde in der Vergangenheit[3] irrtümlicherweise als Triphenylmelamin ($C_{21}H_{18}N_6$: C 71.17%; H 5.12%; N 23.71%) bezeichnet. Sehr interessant ist, dass sich Triphenylisomelamin zu Triphenylmelamin isomerisieren läßt[5].

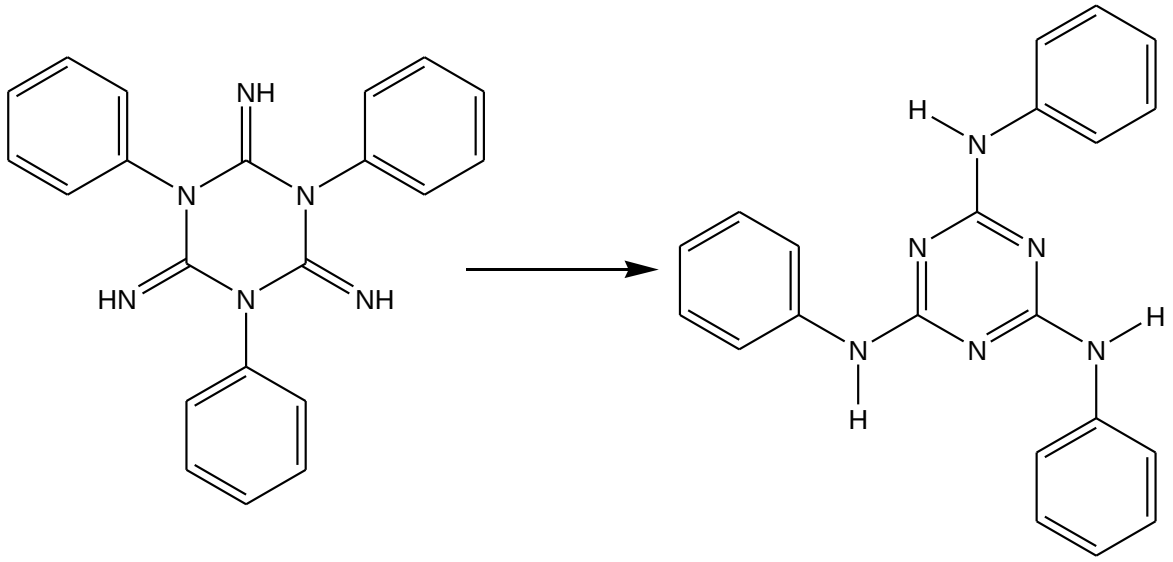
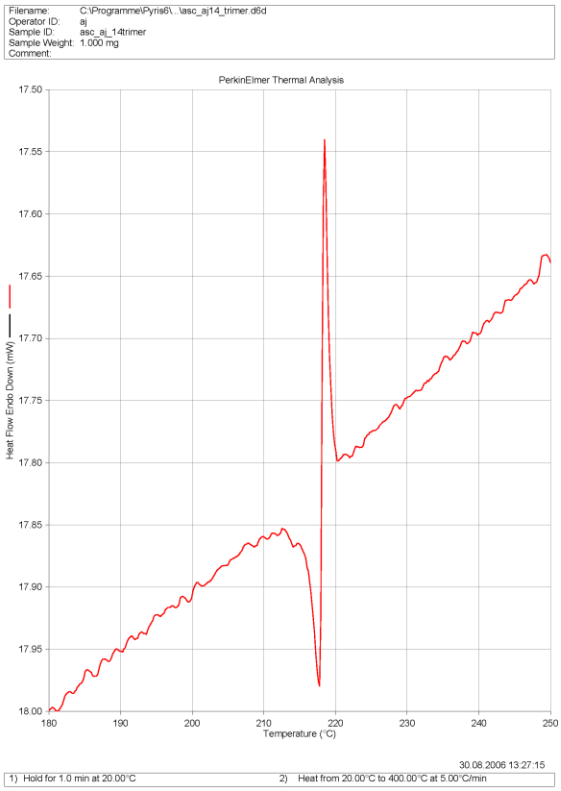


Abb. 13 Isomerisierung von Triphenylisomelamin zu Triphenylmelamin

Bei 212 °C beginnt Triphenylisomelamin zu schmelzen, gleichzeitig findet die Isomerisierung zu Triphenylmelamin statt[1]. Die exotherme Reaktion verläuft sehr schnell, sie ist in 1.5 Minuten vollständig beendet (siehe Abb. 14, nächste Seite). Die Phenylringe wandern von den Ring-stickstoffatomen auf die exocyclischen Stickstoffatome. Dabei geht das Triazinangerüst in das Triazingerüst über. Die frei werdende Resonanzenergie und die Abnahme der sterischen Hinderung sind die Triebkräfte der Isomerisierung.



Aufheizrate: 5.00 °C/min

Schmelzpunkt bei 212 °C und unmittelbar darauf folgende exotherme Isomerisierung

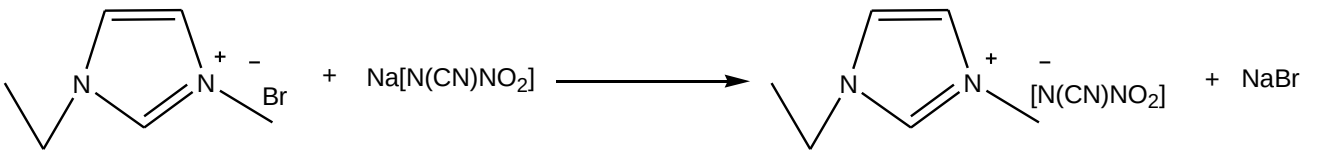
Abb. 14 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC = *Differential Scanning Calorimetry*) von Triphenylisomelamin auf Pyris6-Gerät

Man beobachtet im Massenspektrum von Triphenylisomelamin (Molekülpeak 353.3; 12 %) $C_6H_5^+$-Fragmente mit m/z 77.1 und 100 % Intensität, dagegen findet man im Massenspektrum von Triphenylmelamin (Molekülpeak 353.3; 100 %) die $C_6H_5^+$-Fragmente nur in einer Intensität 10 %. Dies weist auf eine relativ leichte Abspaltbarkeit von $C_6H_5^+$-Fragmenten beim Triphenylisomelamin hin.

3. Experimenteller Teil

3.1. Darstellung der Ionischen Flüssigkeiten

3.1.1. Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid



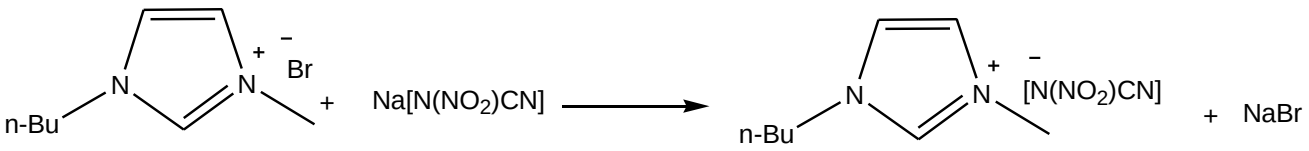
191.07 109,02 197,19 102.89 g/mol

1.77 g (9.26 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid wird in 50 ml Aceton suspendiert, dann fügt man 1.03 g (9.48 mmol) Natriumnitrocyanamid hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man mit einer Fritte (P3) und zieht das Lösungsmittel ab. Dann wird mit 20 ml Dichlormethan extrahiert und wieder mit einer Fritte (P4) abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel ab und trocknet im HV.

Ausbeute: 1.71 g (93.4 %)
Schmelzpunkt: 27 °C
Zersetzung: 225 °C

Raman (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3171 (18), 2988 (45), 2962 (64), 2945 (55), 2171 (100), 1570 (14), 1450 (36), 1426 (64), 1386 (27), 1335 (27), 1259 (18), 1153 (55), 1089 (36), 1023 (46), 953 (59), 762 (82), 704 (14), 598 (46), 502 (18), 210 (64), 156 (27).
IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3150 (w), 3110 (m), 2986 (w), 2168 (s), 1572 (m), 1424 (s), 1258 (vs), 1166 (s), 1152 (m), 951 (vw), 842 (vw), 760 (vw), 701 (w), 647 (w), 621 (w).
Elementaranalyse, gef. [%]: N 33.35, C 41.76, H 5.69; ber. [%]: N 35.51, C 42.64, H 5.62.

3.1.2. Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid



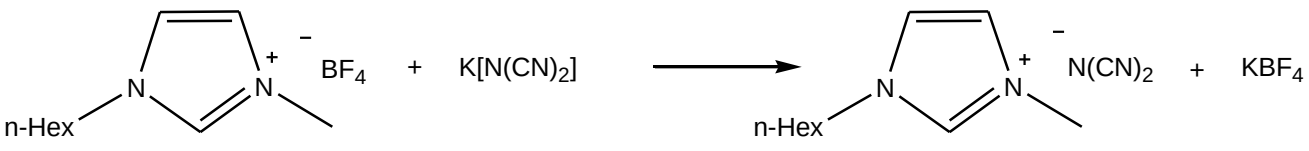
219.12 109.02 225.25 102.89 g/mol

1,00 g (4.54 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid wird in 50 ml Aceton gelöst, dann fügt man 0.50 g (4.45 mmol) Natriumnitrocyanamid hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man mit einer Fritte (P3) und zieht das Lösungsmittel ab. Dann wird mit 20 ml Dichlormethan extrahiert und wieder mit einer Fritte (P4) abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel ab und trocknet im HV.

Ausbeute: 0.90 g (91.9 %)
Schmelzpunkt: - 6 °C
Zersetzung: 225 °C

Raman (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3164 (17), 3122 (13), 2962 (73), 2941 (58), 2914 (45), 2876 (39), 2172 (100), 1566 (11), 1447 (26), 1418 (44), 1387 (19), 1341 (17), 1265 (12), 1153 (27), 1116 (13), 1024 (40), 953 (45), 763 (53), 625 (9), 592 (29), 502 (7), 328 (7), 211 (38).
IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3460 (w), 3149 (m), 3109 (m), 2961 (m), 2936 (m), 2875 (m), 2169 (s), 1572 (m), 1425 (s), 1260 (vs), 1165 (s), 950 (w), 844 (w), 760 (w), 650 (vs), 622 (s).
Elementaranalyse, gef. [%]: N 29.91, C 47.44, H 6.72; ber. [%]: N 31.09, C 47.99, H 6.71.

3.1.3. Synthese von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumdicyanamid



254.08 105.14 233.31 125.90 g/mol

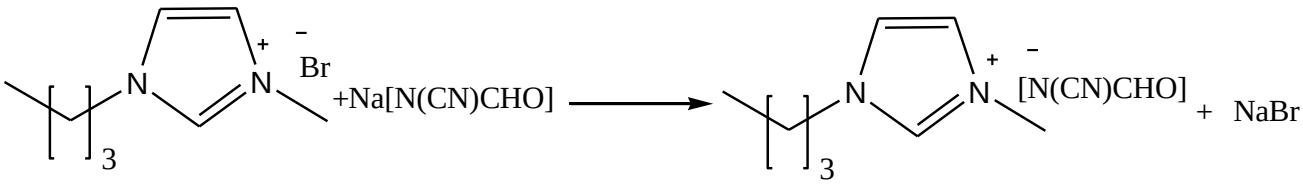
2.30 g (9.04 mmol) 3-Hexyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat wird in 50 ml Aceton gelöst dann fügt man 0.7 g (9.22 mmol) Kaliumdicyanamid hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man mit einer Fritte (P3) und zieht das Lösungsmittel ab. Dann wird mit 20 ml Dichlormethan extrahiert und wieder mit einer Fritte (P4) abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel ab und trocknet im HV.

Ausbeute: 1.95 g (97.5 %)

Schmelzpunkt: - 48 °C
Zersetzung: 240 °C

Raman (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3090 (14), 2958 (55), 2935 (48), 2873 (38), 2192 (100), 2135 (7), 1570 (7), 1441 (24), 1418 (34), 1387 (14), 1340 (13), 1311 (7), 1115 (7), 1023 (28), 896 (8), 665 (2176), 183 (9).
IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3490 (sw), 3147 (w), 3100 (w), 2956 (w), 2931 (w), 2860 (w), 2228 (s), 2192 (s), 2125 (vs), 1572 (m), 1466 (w), 1305 (m), 1166 (m), 753 (vw), 651 (vw), 622 (vw).
Elementaranalyse, gef. [%]: N 29.77, C 61.38, H 7.89; ber. [%]: N 30.02, C 61.77, H 8.21.

3.1.4. Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumformylcyanamid

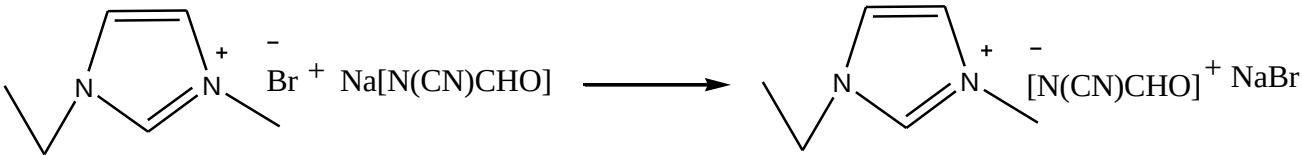


1.03 g (4.71 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid wird in 50 ml Methanol gelöst dann fügt man 0.44 g (4.81 mmol) Natriumformylcyanamid hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man mit einer Fritte (P3) und zieht das Lösungsmittel ab. Dann wird mit 20 ml Dichlormethan extrahiert und wieder mit einer Fritte (P4) abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel ab und trocknet im HV.

Ausbeute: 0.91 g (92.7 %)

Elementaranalyse, gef. [%]: N 13.95, C 44.28, H 7.06; ber. [%]: N 26.19, C 57.67, H 7.74.

3.1.5. Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumformylcyanamid



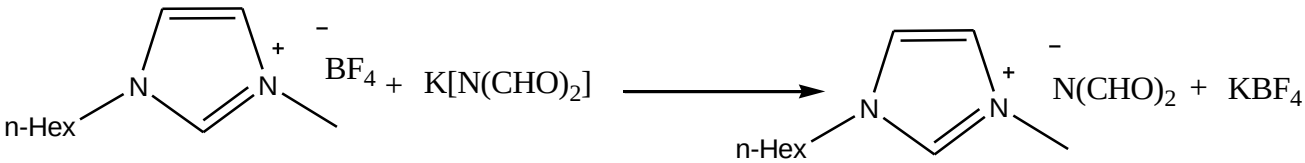
191.07 92.03 180.21 102.89 g/mol

1.04 g (5.43 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid wird in 50 ml Aceton gelöst, dann fügt man 0.50 g (5.43 mmol) Natriumformylcyanamid hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man mit einer Fritte (P3) und zieht das Lösungsmittel ab. Dann wird mit 20 ml Dichlormethan extrahiert und wieder mit einer Fritte (P4) abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel ab und trocknet im HV.

Ausbeute: 0.87 g (89.3 %)

Elementaranalyse, gef. [%]: N 15.78, C 53.32, H 6.71; ber. [%]: N 31.09, C 53.32, H 6.71.

3.1.6. Synthese von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumdiformylamid



254.08 111.14 239.31 125.90 g/mol

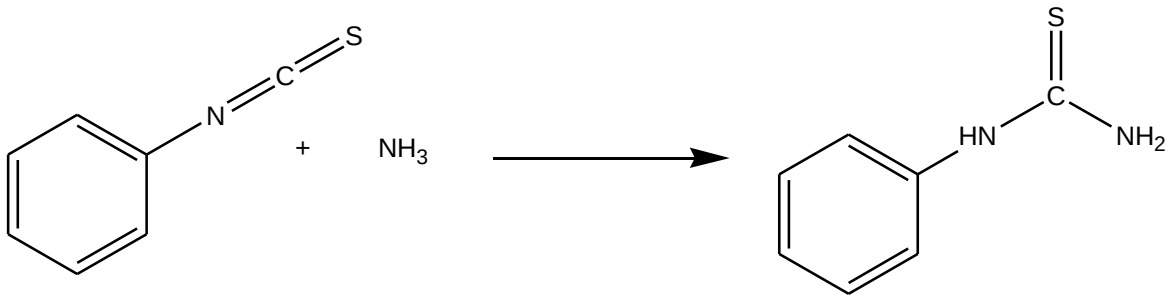
2.21 g (8.70 mmol) 1-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat wird in 50 ml MeCN gelöst dann fügt man 1.00 g (9.00 mmol) Kaliumdiformylamid hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man mit einer Fritte (P3) und zieht das Lösungsmittel ab. Dann wird mit 20 ml Dichlormethan extrahiert und wieder mit einer Fritte (P4) abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel ab und trocknet im HV.

Ausbeute: 1.81 g (86.7 %)

Elementaranalyse, gef. [%]: N 13.20, C 48.76, H 8.08; ber. [%]: N 17.56, C 60.23, H 8.84.

3.2. Darstellung von Phenylcyanamidsalzen

3.2.1. Synthese von Phenylthioharnstoff



125.19 17.03 122 g/mol

5.00 g (37.0 mmol) Phenylisothiocyanat werden in 50 ml Ethanol gelöst und langsam unter Rühren zu einer Mischung aus 3.80 g (74.0 mmol) NH_3-Lösung (aq., 33 %) in 50 ml Ethanol bei RT getropft. Nach 40 min Rühren bei RT erhitzt man das Reaktionsgemisch 30 min zum Rückfluss. Am Rotationsverdampfer wird das Reaktionsgemisch eingeengt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.50 g (97.7 %)

IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3650 (m), 3423 (vs), 3274 (vs), 3175 (vs), 2999 (vs), 1609 (vs), 1588 (s), 1519 (vs), 1485 (s), 1460 (s), 1444 (vs), 1317 (s), 1296 (s), 1260 (s), 1230 (s), 1169 (m), 1154 (m), 1073 (m), 1059 (s), 1024 (m), 998 (m), 981 (m), 915 (w), 857 (w), 809 (m), 748 (s), 712 (m), 693 (vs), 638 (m), 613 (m), 603 (m), 497 (vs), 462 (s), 413 (w).
Raman (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3424 (4), 3280 (24), 3186 (19), 3066 (100), 3012 (92), 1595 (24), 1505 (10), 1447 (20), 1314 (16), 1298 (13), 1258 (14), 1232 (56), 1167 (30), 1157 (23), 1074 (19), 1024 (20), 1003 (78), 920 (8), 857 (63), 807 (27), 751 (28), 702 (9), 685 (10), 639 (5), 621 (19), 606 (13), 592 (11), 500 (13), 457 (27), 414 (11), 393 (11), 295 (43), 272 (27), 142 (19), 124 (18).
Elementaranalyse, gef. [%]: N 18.16, C 54.93, H 5.33; ber. [%]: N 18.40, C 55.23, H 5.30.
^{1}H-NMR (d^6-DMSO, 25 °C, 400.2 MHz): δ = 3.28 (s, 1 H, PhNH), 7.31 (m, 5.0 H, CH von Ph), 9.67 (s, 2H, RNH_2). ^{13}C-NMR (d^6-DMSO, 25 °C, 100.6 MHz): δ = 123.6 (C, Ph), 124.96 (C, Ph), 129.2 (C, Ph),139.7 (C, Ph), 181.7 (C=S).

3.2.2. Synthese von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid

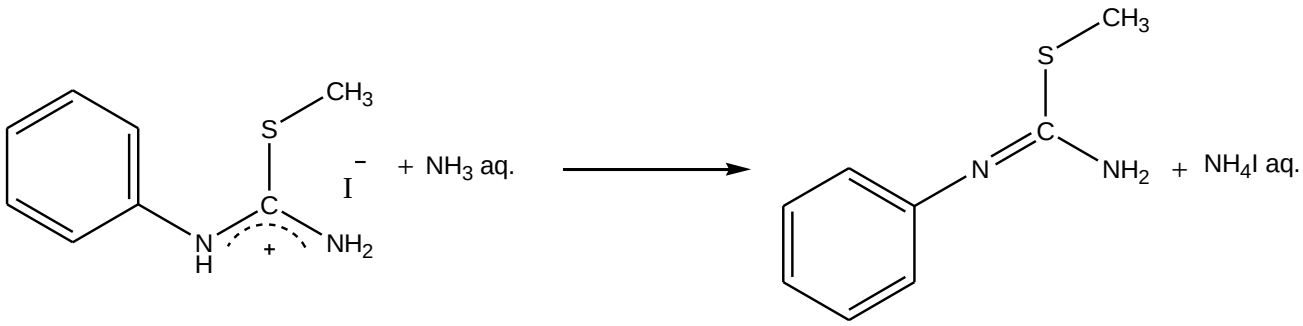
152.22 141.94 294.16 g/mol

1.00 g (6.57 mmol) Phenylthioharnstoff wird in 7 ml Methanol gelöst. Dann fügt man 0.93 g (6.57 mmol) Methyliodid bei RT unter Rühren hinzu. Nach 20 Stunden zieht man das Lösungsmittel ab und trocknet im HV.

Ausbeute: 1.81 g (93.5 %) (Lit.[3] 94 %)
Schmelzpunkt: 139.5 °C

Raman (200 mW, 25°C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3066 (100), 3047 (26), 2992 (37), 2975 (19), 2910 (8), 1636 (73), 1597 (55), 1574 (8), 1491 (19), 1450 (20), 1412 (14),
IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3343 (w), 1646 (m), 1619 (vs), 1541 (vw), 1491 (s), 1428 (vs), 1285 (m), 1254 (vw), 1217 (w), 1198 (m), 1178 (m), 1166 (m), 1158 (m), 1094 (vw), 1074 (w), 1058 (s), 1025 (w), 1003 (vw), 928 (vw), 800 (m), 752 (s), 740 (m), 718 (m), 692 (s), 614 (m).
Elementaranalyse, gef. [%]: N 9.49, C 32.67, S 10.90, H 3.74; ber. [%]: N 9.52, C 32.66, S 10.90, H 3.77.
^{1}H-NMR (d^6-DMSO, 25 °C, 400.2 MHz): δ = 2.70 (s, 3 H, CH_3), 7.34 (d, 2 H, CH von Ph), 7.42 (t, 1H, CH von Ph), 7.52 (t, 2H, CH von Ph), 9.33 (br, 1H, NH). ^{13}C-NMR (d^6-DMSO, 25 °C, 100.6 MHz): δ = 14.1 (CH_3), 125.5 (CH, Ph), 128.2 (CH, Ph), 129.8 (CH, Ph), 134.7 (C, Ph), 169.2 (NH*C*NH_2). ^{14}N-NMR (d^6-DMSO, 25 °C, 28.89 MHz): δ = –352 (s, HN=CNH_3), – 243 (br, HN=CNH_3).
MS (DEI$^+$) *m/z*: 167.23 (100) [M^+].
Röntgenstrukturanalyse: s. Anhang 4.2.1

3.2.3. Synthese von S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff



294.16 17,03 l 166.24 144.94 g/mol

10.00 g (34.00 mmol) S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid werden in 150 ml Wasser gelöst und im Eisbad auf 0 °C gebracht. Dann fügt man eine Lösung von 1.99 ml (34.0 mmol) wäss. NH_3-Lösung in 50 ml Wasser hinzu. Danach bringt man das Reaktionsgemisch tropfenweise zusätzlicher NH_3-Lösung auf pH = 9 . Das Produkt setzt sich in Form von farblosen Flüssigkeitstropfen an den Wänden und dem Boden fest. Man rührt noch 20 Minuten bei 0 °C, dabei kristallisiert das Produkt. Man filtriert das weiße Produkt ab und wäscht mit wenig Eiswasser.

Ausbeute: 4.03 g (71.3 %)
Schmelzpunkt: 71.5 °C

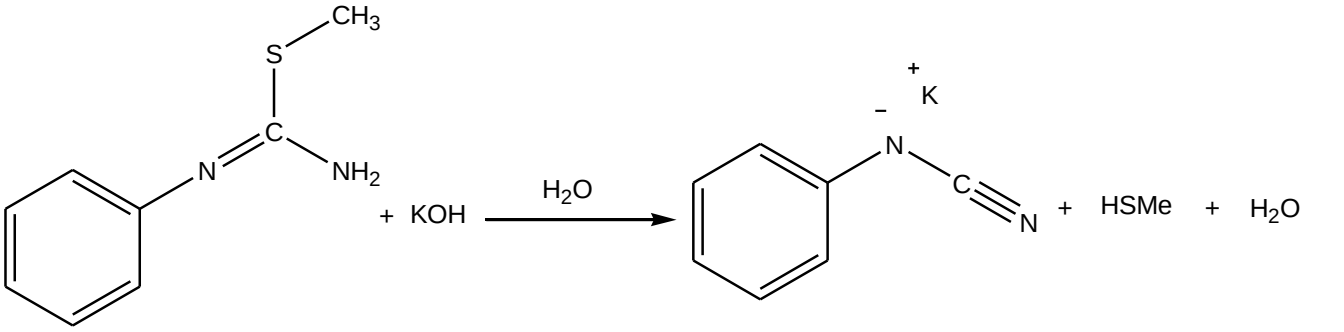
Raman (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3066 (53), 3047 (22), 3000 (8), 2930 (34), 1597 (19), 1572 (94), 1287 (19), 1236 (28), 1176 (6), 1157 (19), 1083 (4), 1024 (19), 999 (100), 829 (9), 796 (13), 722 (38), 619 (9), 518 (6), 433 (9), 356 (9), 285 (25), 206 (16), 154 (9).
IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3431 (s), 3260 (s), 3062 (w), 3026 (w), 2929 (w), 2844 (w), 2686 (w), 2397 (w), 2182 (m), 1798 (w), 1613 (m), 1566 (vs), 1481 (vs), 1434 (w), 1414 (vw), 1339 (vw), 1282 (vs), 1274 (vs), 1229 (w), 1173 (w), 1074 (vw), 1023 (vw), 963 (vw), 906 (vw), 827 (m), 788 (vw), 741 (m), 717 (vs), 696 (m).
Elementaranalyse, gef. [%]: N 16.74, C 57.40, S 19.76, H 6.04; ber. [%]: N 16.85, C 57.80, S 19.29, H 6.06.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 25°C, 400.2 MHz): δ = 2.45 (s, 3 H, CH_3), 3.6-5.0 (br, 2 H, NH_2), 6.92 (d, 2H, CH von Ph), 7.03 (t, 1H, CH von Ph), 7.30 (d, 2H, CH von Ph). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 25 °C, 100.6 MHz):

δ = 13.6 (s, CH_3), 121.8 (s, Ph), 123.1 (s, Ph), 129.4 (s, Ph), 155.4 (s, CS). ^{14}N-NMR ($CDCl_3$, 25 °C,28.89 MHz): δ = – 66 (s, NPh), -309 (br, NH_2)

MS (DEI^+) *m*/*z*:166 (72) [M^+], 150 (7) [$(PhNCSCH_3)^+$], 119 (100) [$(PhNCNH_2)^+$], 93 (49) [$(PhNH_2)^+$], 77 (49) [$(C_6H_5)^+$], 51 (17) [$(C_4H_3)^+$], 18 (60) [$(NH_3)^+$].

Röntgenstrukturanalyse: s. Anhang 4.2.2.

3.2.4. Synthese von Kaliumphenylcyanamid



166.24 56.11 156.23 48.11 18.02 g/mol

9.59 g (57.7 mmol) S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff wird in 30 ml Isopropanol gelöst, 3.24 g (57.7 mmol) Kaliumhydroxid wird in 10 ml dest. Wasser gelöst. Beide Mischungen werden miteinander vereinigt und 10 min zum Sieden erhitzt. Danach zieht man das Lösungsmittel im HV ab. Das trockene Produkt fällt man aus Aceton um. Das Produkt erhält man in Form von dünnen, weißen, glitzernden Plättchen.

Ausbeute: 6.42 g (71.2 %)

Zersetzungspunkt: 345 °C

Raman (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3065 (36), 3054 (32), 3028 (14), 2090 (28), 2077 (19), 1598 (100), 1575 (10), 1357 (8), 1330 (42), 1280 (7), 1177 (13), 1158 (19), 1113 (3), 1028 (19), 995 (68), 811 (10), 750 (4), 676 (13), 616 (4), 483 (3), 417 (29), 395 (16), 258 (28), 176 (29).

IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3536 (w), 3392 (m), 3260 (m), 3188 (m), 3063 (w), 3026 (vw), 3017 (vw), 2998 (vw), 2425 (vw), 2225 (vw), 2181 (w), 2128 (w), 2069 (vs), 2036 (s), 1923 (vw), 1590 (s), 1574 (m),

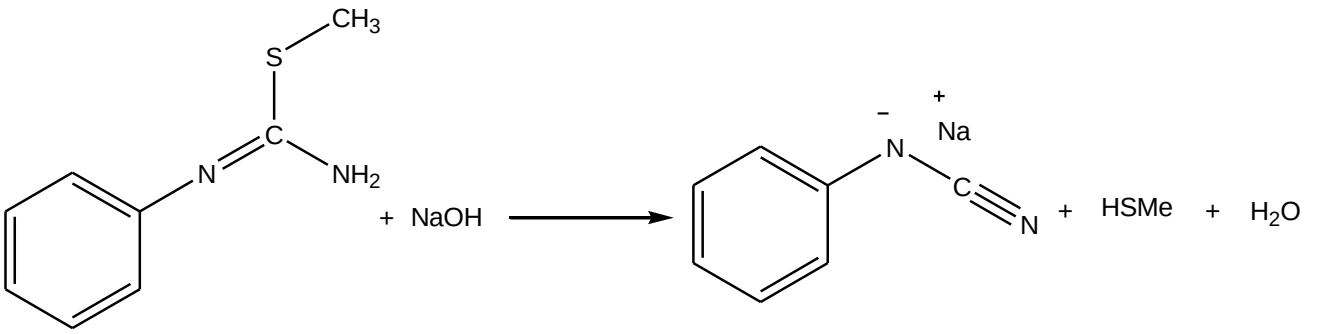
1479 (m), 1452 (vw), 1354 (vw), 1322 (m), 1312 (s), 1292 (m), 1173 (w), 1158 (w), 1146 (w), 1113 (m), 1075 (w), 1020 (w), 877 (w), 810 (w), 758 (w), 745 (m), 690 (m), 674 (m).

Elementaranalyse, gef. [%]: N 17.74, C 53.27, H 3.29; ber. [%]: N 17.93, C 53.82, H 3.23.

^{1}H-NMR (d^{6}-DMSO, 400.2 MHz, 25 °C): δ = 6.36 (t, 1H, CH von Ph), 6.61 (d, 2H, CH von Ph), 6.92 (t, 2H, CH von Ph).^{13}C-NMR (d^{6}-DMSO, 100.6 MHz, 25 °C): δ = 114.3 (s, Ph), 118.2 (s, Ph), 126.6 (s, Ph), 128.4 (s, Ph), 155.1 (s, NCN). ^{14}N-NMR ($CDCl_3$, 28.89 MHz, 25 °C): δ = – 212 (br, CN), – 180 (br, PhN).

MS (FAB–) *m*/*z*: 117 (100) [M$^-$].

3.2.5. Synthese von Natriumphenylcyanamid



166.24 40.00 140.12 48.11 18.01 g/mol

1.46 g (8.77 mmol) S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff wird in 40 ml Isopropanol gelöst. 0.35 g (8.77 mmol) Natriumhydroxid wird in 5 ml Wasser gelöst. Beide Mischungen werden miteinander vereinigt und 10 min zum Sieden erhitzt. Danach zieht man das Lösungsmittel ab und erhält ein weißes Pulver.

Ausbeute: 0.99 g (80.8 %)

Zersetzungspunkt: 338 °C

Raman (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3060 (37), 2114 (10), 2091 (10), 1600 (100), 1577 (13), 1324 (30), 1177 (20), 1155 (21), 1118 (6), 1027 (33), 997 (83), 820 (10), 681 (20), 617 (10), 398 (22), 249 (13), 194 (25), 157 (14).

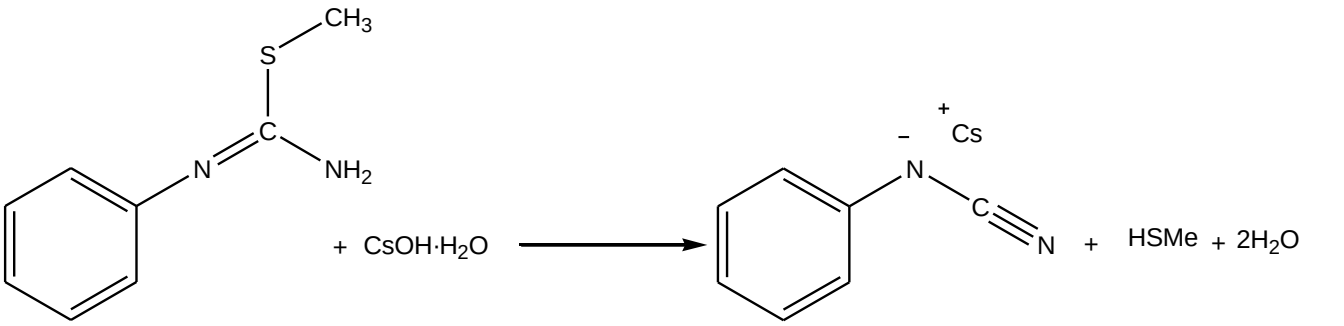
IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3561 (w), 3399 (w), 3354 (w), 3262 (m), 3225 (m), 3060 (m), 3038 (w), 2406 (w), 2231 (w), 2182 (m), 2105 (w), 2070 (vs), 1593 (s), 1580 (m), 1529 (vw), 1485 (m), 1453 (vw), 1360 (vw), 1309 (m), 1288 (s), 1177 (w), 1146 (vw), 1116 (w), 1075 (w), 1024 (vw), 882 (w), 818 (vw), 746 (m), 692 (m), 678 (w).

Elementaranalyse, gef. [%]: N 19.22, C 58.25, H 3.87; ber. [%]: N 19.99, C 60.00, H 3.60.

^{1}H-NMR (d^{6}-DMSO, 400.2 MHz, 25 °C): δ = 6.36 (t, 1H, CH von Ph), 6.61 (d, 2H, CH von Ph), 6.92 (t, 2H, CH von Ph).^{13}C-NMR (d^{6}-DMSO, 100.6 MHz, 25 °C): δ = 114.3 (s, Ph), 118.2 (s, Ph), 126.6 (s, Ph), 128.4 (s, Ph), 155.1 (s, NCN). ^{14}N-NMR ($CDCl_3$, 28.89MHz, 25°C): δ = – 212 (br, CN), – 180 (br, PhN).

MS (FAB –) *m*/*z*: 117 (100) [M^-].

3.2.6. Synthese von Cäsiumphenylcyanamid



166.24 167.93 250,03 48.11 18.02 g/mol

0.52 g (3.10 mmol) S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff wird in 10 ml Isopropanol gelöst. 0.52 g (3.10 mmol) Cäsiumhydroxid-Monohydrat wird in 2.5 ml Wasser gelöst. Beide Mischungen werden miteinander vereinigt und 10 min zum Sieden erhitzt. Danach zieht man das Lösungsmittel ab und erhält ein weißes Pulver

Ausbeute: 0.65 g (83.9 %)

Schmelzpunkt: 208.6 °C

Raman (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059 (26), 3041 (36), 3023 (21), 2126 (11), 2111 (14), 2095 (14), 1596 (100), 1566 (14), 1328 (24), 1319 (21), 1174 (16), 1157 (19), 1152 (16), 1030 (14), 1020 (17), 989 (61), 810 (15), 676 (19), 616 (6), 390 (40), 246 (16), 188 (33),

IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3479 (s), 3401 (m), 3262 (m), 3057 (w), 3012 (w), 2988 (vw), 2408 (vw), 2203 (w), 2180 (w), 2122 (m), 2087 (vs), 2055 (s), 1675 (vw), 1585 (s), 1566 (m), 1493 (w), 1476 (m), 1447 (vw), 1401 (vw), 1351 (w), 1326 (w), 1304 (m), 1292 (m), 1218 (vw), 1168 (w), 1155 (w), 1101 (w), 1075 (w), 1016 (w), 988 (w), 978 (w), 888 (vw), 834 (vw), 808 (w), 752 (m), 745 (m), 701 (m), 674 (w).

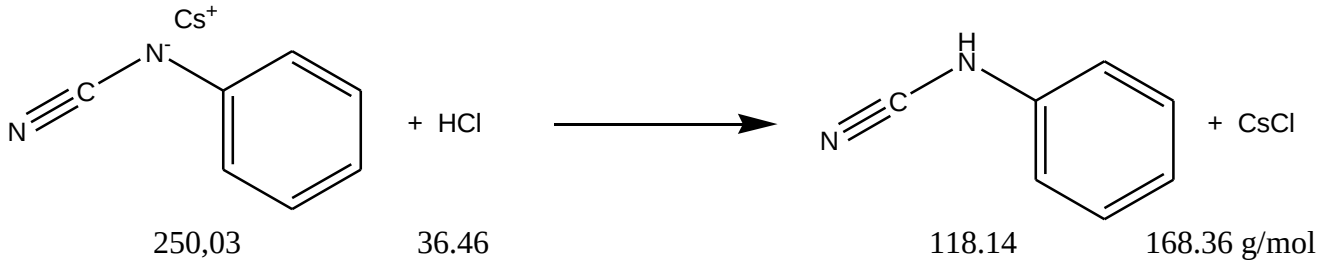
Elementaranalyse, gef. [%]: N 11.06, C 32.96, H 2.09; ber. [%]: N 11.20, C 33.63, H 2.02.

^{1}H-NMR (d^{6}-DMSO, 400.2 MHz, 25 °C): δ = 6.36(t, 1H, CH von Ph), 6.61 (d, 2H, CH von Ph), 6.92 (t, 2H, CH von Ph).^{13}C-NMR (d^{6}-DMSO, 100.6 MHz, 25 °C): δ = 114.3 (s, Ph), 118.2 (s, Ph), 126.6 (s, Ph), 128.4 (s, Ph), 155.1 (s, NCN). ^{14}N-NMR ($CDCl_3$, 28.89 MHz, 25 °C): δ = – 212 (br, CN), – 180 (br, PhN).

MS (FAB –) *m*/*z*: 117 (100) [M^-].

3.3. Umsetzungen von Phenylcyanamidsalzen

3.3.1. Synthese von Phenylcyanamid



250,03 36.46 118.14 168.36 g/mol

1.53 g (6.12 mmol) Cäsiumphenylcyanamid wird in 10 ml Isopropanol und 2.5 ml Wasser gelöst. Man bringt die Lösung mit 2 M HCl-Lösung auf pH = 7. Zieht dann die Lösungsmittel ab und extrahiert mit Dichlormethan. Danach filtriert man mit einer Fritte (P4) und zieht das Lösungsmittel ab. Das Produkt erhält man in Form einer farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 0.68 g (94.1 %)

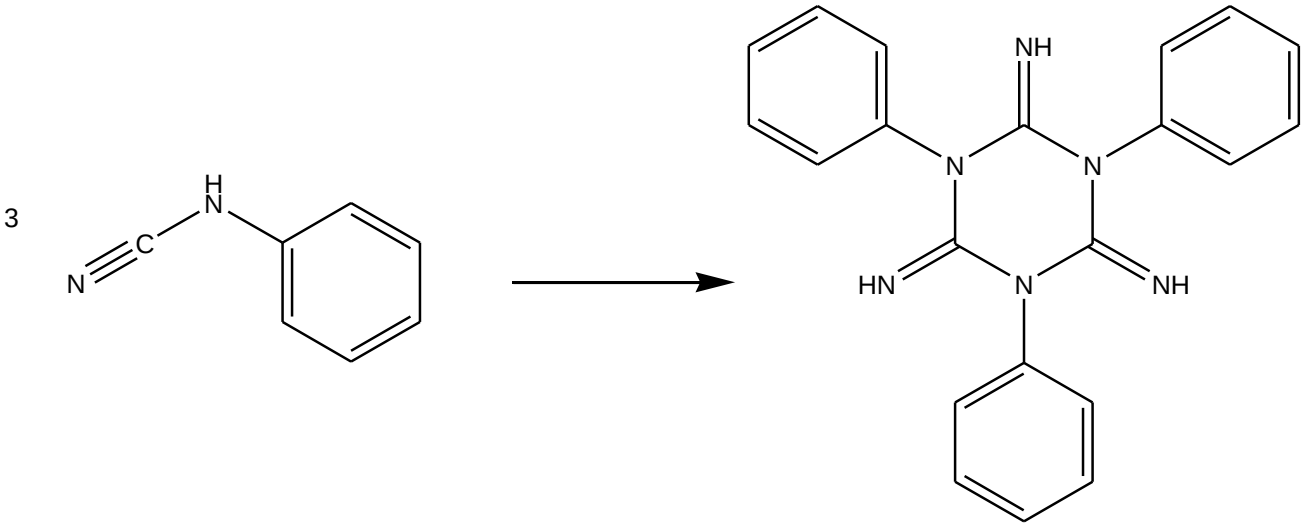
Das Raman-Spektrum konnte aus technischen Gründen nicht aufgenommen werden. Später war das Phenylcyanamid leider trimerisiert.

IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3164 (m), 3099 (m), 2986 (m), 2918 (m), 2867 (vw), 2222 (s), 1599 (s), 1498 (s),1434 (m),1302 (w), 1247 (m),1176 (vw), 1075 (vw), 1028 (vw), 890 (vw),829 (vw), 745 (m), 688 (m).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$,400.2 MHz, 25 °C): δ = 5.29 (s, 1H, NH), 6.74 (d, 2H, Ph), 6.97(t, 1H, Ph), 7.22 (t, 2H, Ph). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz , 25 °C) δ = 149.0 (NC), 130.6 (Ph), 130.0 (Ph), 129.3 (Ph), 122.0 (Ph).

Röntgenstrukturanalyse: s. Anhang 4.2.3.

3.3.2. Trimerisierung von Phenylcyanamid



118.14 354.41 g/mol

Beim 7-tägigen Stehen einer isopropanolischen Lösung von Phenylcyanamid bilden sich Kristalle, welche bei 169 °C schmelzen. Sie bestehen aus Phenylcyanamid und Triphenylisomelamin. Beim Erhitzen der Mischkristalle mit Wasser geht das Triphenylisomelamin in Lösung und kristallisiert beim Erkalten wieder aus, während Phenylcyanamid ungelöst bleibt. Um die Wasserlöslichkeit von Triphenylisomelamin herabzusetzen wird die Lösung mit Eiswasser auf 0 °C abgekühlt.

Schmelzpunkt: 169.5 °C (Triphenylisomelamin + Phenylcyanamid)

Schmelzpunkt: 212 °C Triphenyl-isomelamin

Raman (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3343 (6), 3061 (53), 2210 (6), 1664 (47), 1599 (38), 1304 (6), 1259 (7), 1176 (9), 1158 (10), 1029 (12), 997 (100), 698 (6), 661 (12), 618 (12), 455 (6), 370 (5), 302 (5), 241 (13), 162 (10).

IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3344 (m), 1646 (m), 1619 (vs), 1541 (w), 1491 (s), 1428 (vs), 1285 (m), 1254 (w), 1217 (w), 1198 (m), 1178 (m), 1166 (m), 1158 (m), 1094 (w), 1074 (w), 1058 (w), 1025 (s), 1002 (w), 928 (vw), 799 (w), 752 (vs), 740 (m), 717 (m), 692 (vs), 614 (w).

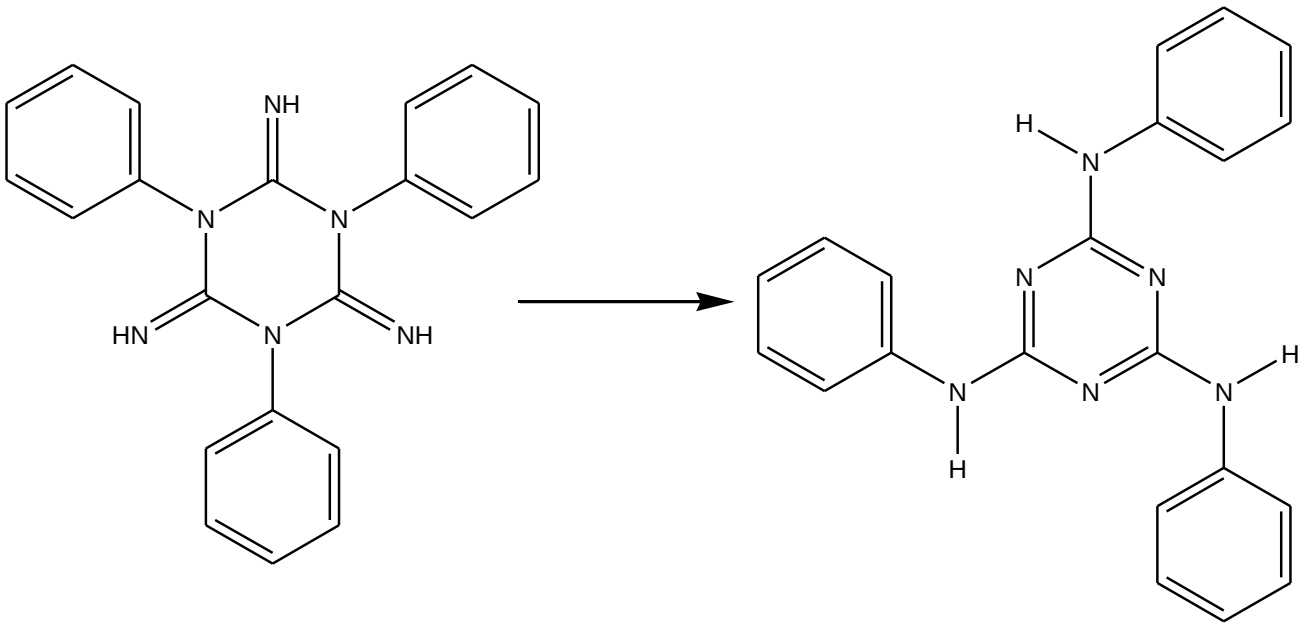
Elementaranalyse, gef. [%]: N 23.82, C 71.10, H 5.17; ber. [%]: N 23.71, C 71.17, H 5.12.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$,400.2 MHz, 25 °C): δ = 5.65 (br, 3H, NH), 7.46 (d, 9H, Ph), 7.54 (t, 6H, Ph).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$,100.6 MHz, 25 °C): δ = 115.3 (NHCN), 130.0 (Ph), 129.6 (Ph), 129.4 (Ph), 129.3 (Ph), 122.0 (Ph). ^{14}N-NMR ($CDCl_3$, 28.89 MHz, 25 °C): δ = – 66 (s, NPh), – 343 (br, NH).MS (DEI^+) *m*/*z*: 353 (13) [$(M - H)^+$], 153 (62), 136 (44), 133 (16) [$(PhNHCN_2H)^+$], 107 (40), 89 (89), 77 (100) [$(C_6H_5)^+$], 51 (27), 45 (80).

Röntgenstrukturanalyse: s. Anhang 4.3.4.

3.3.3. Isomerisierung von Triphenylisomelamin zu Triphenylmelamin



354.41 354.41 g/mol

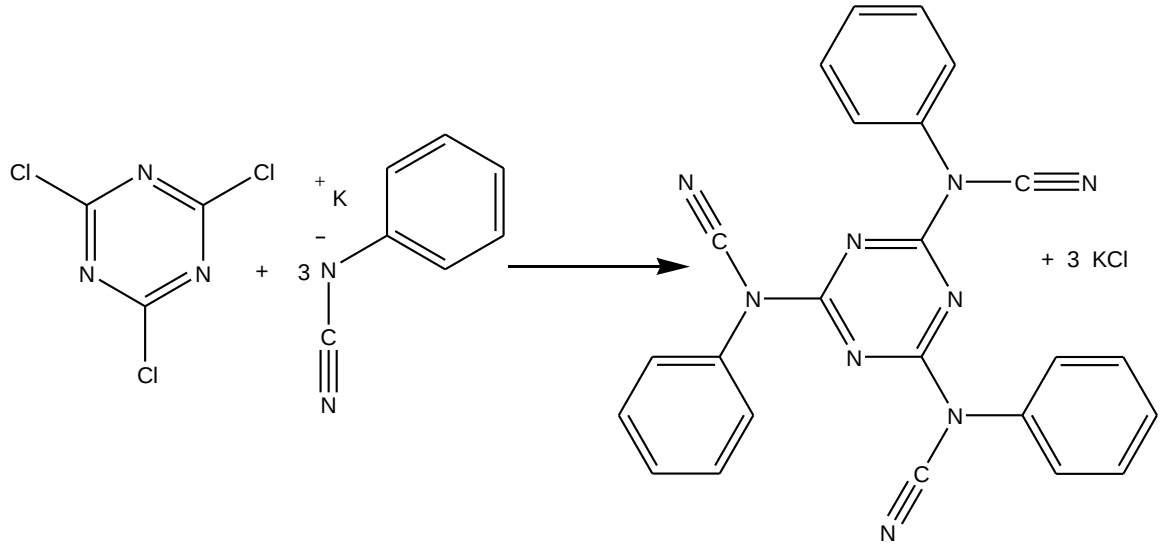
0.32 g (0.91 mmol) Triphenylisomelamin wurde im Rundkolben zum Schmelzen gebracht. Nach 2 min wurde das Produkt abgekühlt.

Ausbeute: 0.32 g (99.8 %)

Raman (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3063 (29), 1641 (28), 1603 (93), 1500 (17), 1442 (18), 1367 (20), 1299 (20), 1237 (33), 1179 (16), 1157 (16), 1031 (25), 1000 (100), 980 (23), 649 (8), 618 (9), 503 (5), 412 (8), 364 (8), 261 (9), 243 (9), 195 (9).
IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3395 (m), 3272 (w), 3056 (w), 2170 (vw), 1595 (s), 1573 (s), 1552 (s), 1483 (vs), 1435 (vs), 1415 (vs), 1354 (vs), 1232 (s), 1177 (vw), 1155 (vw), 1070 (w), 1027 (vw), 902 (vw), 806 (vw), 749 (m), 729 (vw), 687 (m).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$,400.2 MHz, 25 °C): δ = 2.17 (s, 3H, NH), 7.08 (t, 1H, Ph), 7.32 (t, 2H, Ph), 7.57 (d, 2H, Ph).^{13}C-NMR ($CDCl_3$,100.6 MHz, 25 °C): δ = 120.8 (Ph), 123.4 (Ph), 128.8 (Ph), 138.5 (Ph), 164.5 (C_3N_3).^{14}N-NMR ($CDCl_3$, 28.89 MHz, 25 °C): δ = –□ 66 (br, C_3N_3), – 286 (s, NPh)
Elementaranalyse, gef. [%]: N 23.82, C 71.10, H 5.17; ber. [%]: N 23.71, C 71.17, H 5.12.

MS (DEI$^+$) *m/z*: 353 (91) [(M – H)$^+$], 235 (19) [(2PhNHCN – H)$^+$], 177 (12) [(2PhNHCN – H)$^+$], 133 (38) [(PhNHCN$_2$H)$^+$], 89 (70), 45 (100).

3.3.4. Umsetzung von Kaliumphenylcyanamid mit Cyanurchlorid[12]



184.41 156.23 429.44 74.55 g/mol

Eine Lösung von 0.39 g (2.13 mmol) Cyanurchlorid in 4.3 ml Dioxan wird zu 4.3 ml Eiswasser gegeben. Dieser Mischung wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.00 g (6.40 mmol) Kaliumphenylcyanamid in 3 ml Wasser innerhalb 3 Minuten zugetropft. Dann werden 5 ml Aceton zugegeben. Der Niederschlag hat sich gelöst und nach 5 Minuten fällt ein weißer Niederschlag. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung 16 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird mit reinem Chloroform säulenchromatographiert. Das Produkt ist ein weißes Pulver und kristallisiert aus Aceton in farblosen Nadeln.

Ausbeute: 0.76 g (82.5 %)

IR (RT): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3300 (m), 3063 (m), 2240 (m), 1597 (m), 1563 (m), 1491 (m), 1458 (m), 1423 (m), 1375 (m), 1297 (m), 1263 (m), 1195 (m), 1075 (m), 1023 (m), 1004 (m), 981 (m), 904 (m), 802 (m), 752 (m), 687 (m), 660 (m).

Elementaranalyse, gef. [%]: N 29.35, C 67.12, H 3.52; ber. [%]: N 26.46, C 64.12, H 3.70.

MS (DEI$^+$); *m*/*z*: 429 (51) [M^+], 404 (100) [$(M + H - CN)^+$], 379 (42) [$(M + 2H - 2CN)^+$], 354 (66) [$(M + 3H - 3CN)^+$], 312 (31) [$(C_3N_3N_2Ph_2(CN)_2)^+$], 287 (27) [$(C_3N_3N_2HPh_2CN)^+$], 278 (13) [$(C_3N_3N_3H_4Ph_2)^+$], 277 (12) [$(C_3N_3N_3H_3Ph_2)^+$], 262 (13) [$(C_3N_3N_2H_2Ph_2)^+$], 220 (15), 194 (17), 169 (36) [$(C_3N_3NPh)^+$ o. $(NHPh_2)^+$], 144 (36) [$(PhNH(CN)_2)^+$], 118 (46) [$(PhNHCN)^+$], 93 (27) [$(PhNH_2)^+$], 92 (12) [$(PhNH)^+$], 91 (29) [$(PhN)^+$], 77 (92) [$(C_6H_5)^+$], 65 (23), 58 (10), 51 (20), 43 (33), 27 (10) [HCN^+].[13]

4. Anhang

4.1. Thermoanalyse (DSC)

4.1.1. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid

4.1.2. 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid

4.1.3. 1-Hexyl-3-methylimidazoliumdicyanamid

4.1.4. Isomerisierung von Triphenyl-isomelamin zu Triphenylmelamin

4.2. Kristallographische Daten

4.2.1. S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid

4.2.2. S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff

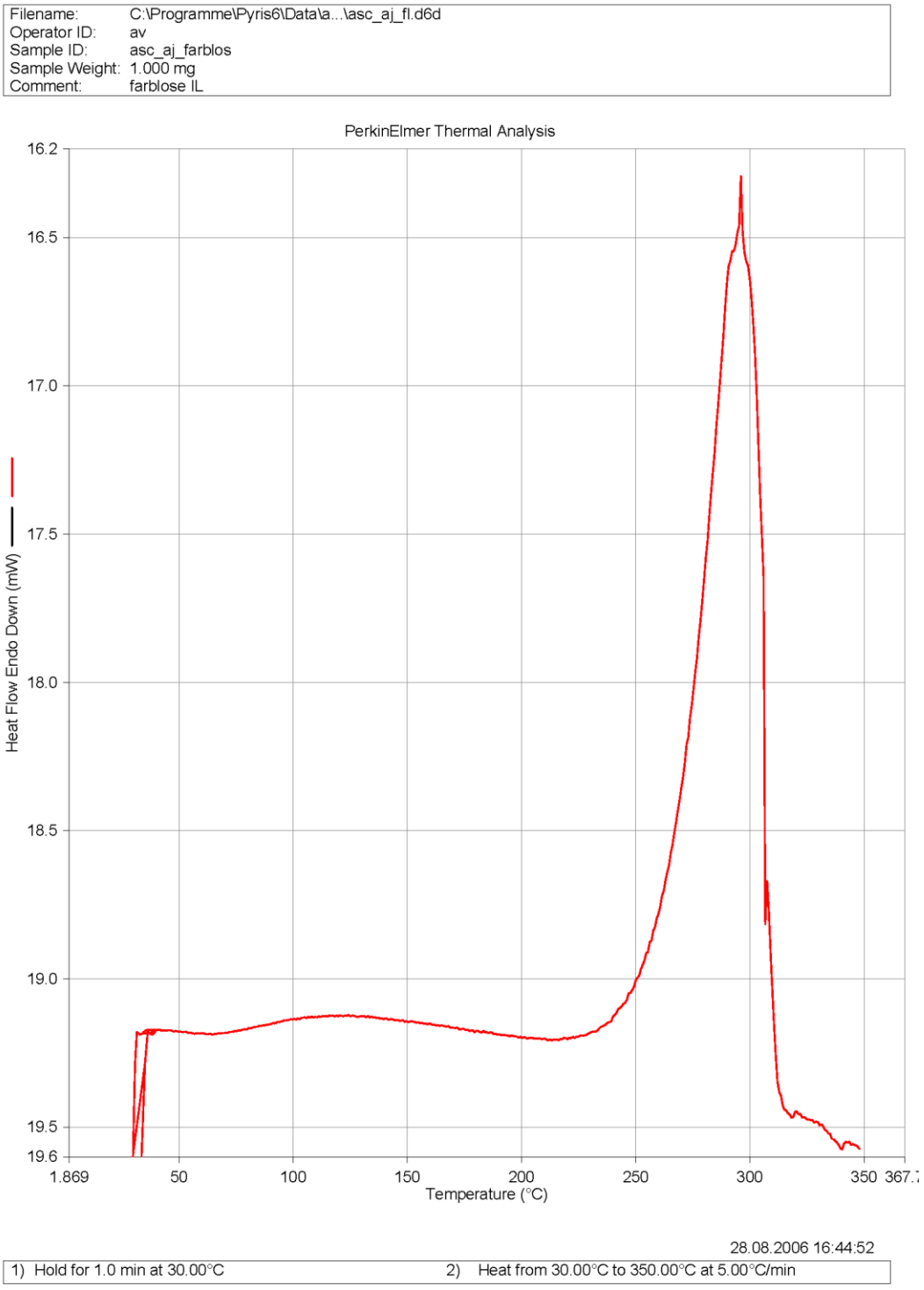
4.2.3. Phenylcyanamid

4.2.4. Triphenylisomelamin

4. Anhang

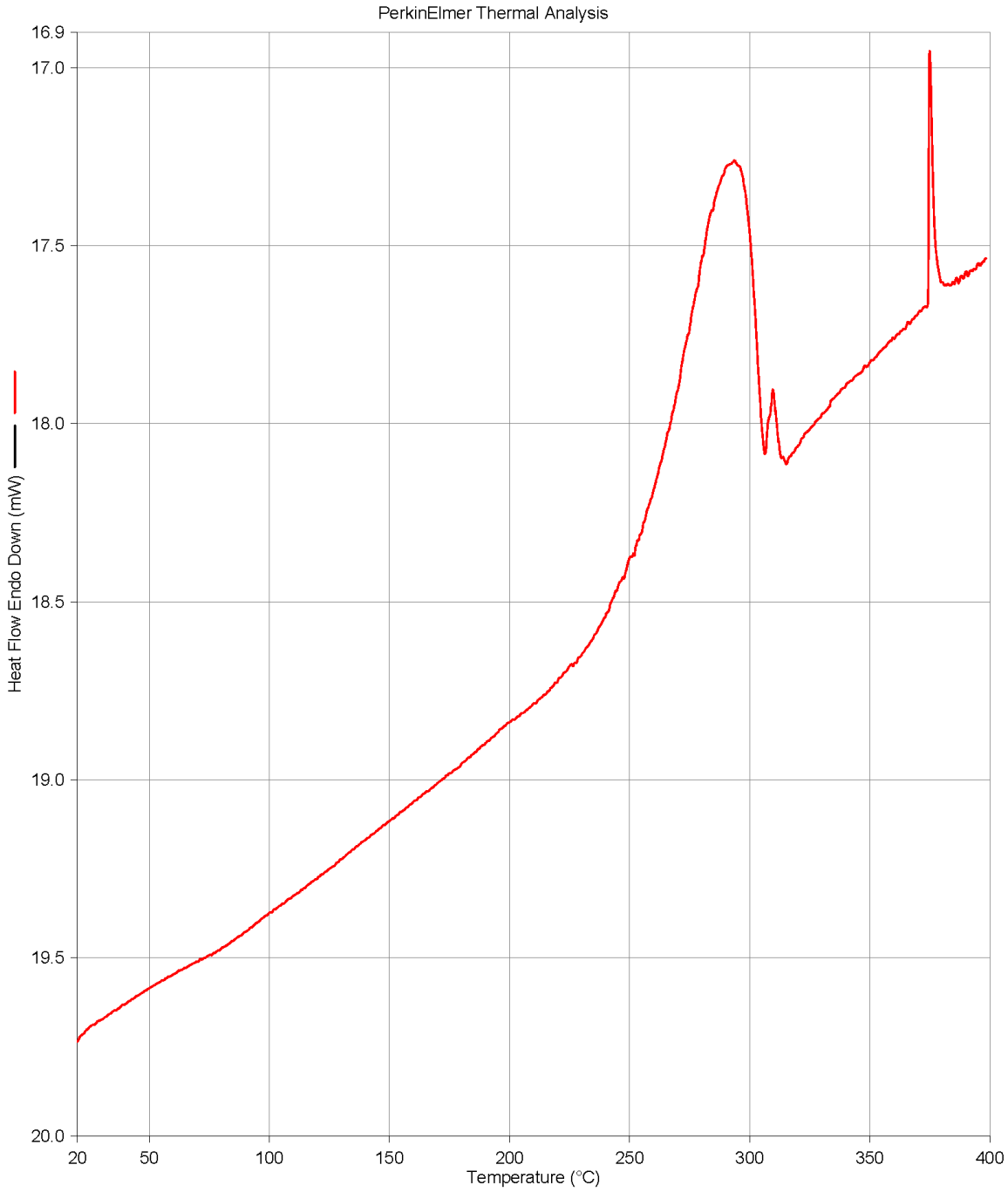
4.1. Thermoanalyse (DSC)

4.1.1. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid



4.1.2. 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid

Filename:	C:\Programme\Pyris6\Dat...\MeHTz_5deg_3.d6d
Operator ID:	aj
Sample ID:	IL5
Sample Weight:	1.000 mg
Comment:	



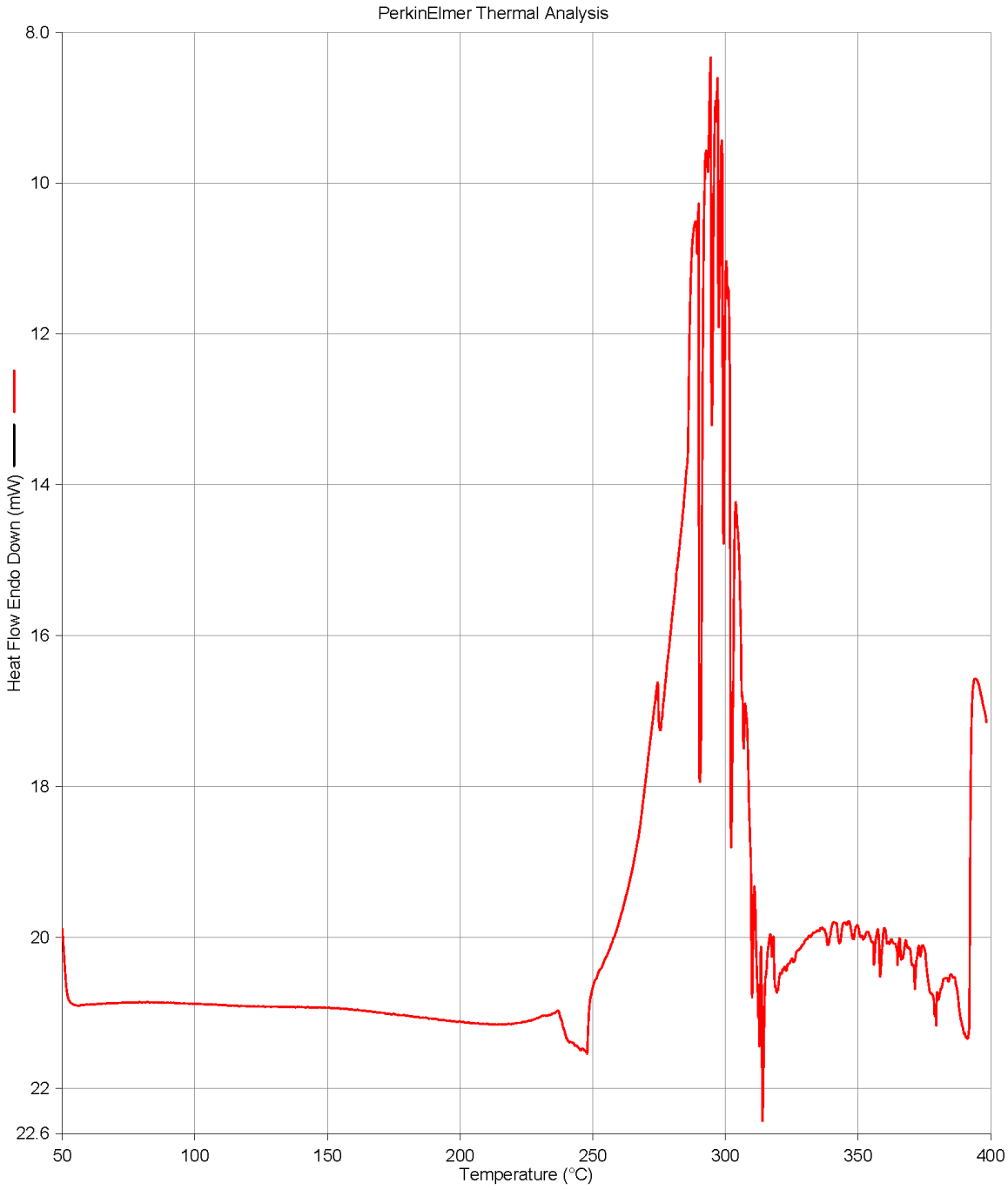
05.10.2006 12:30:32

1) Hold for 1.0 min at 15.00°C

2) Heat from 15.00°C to 400.00°C at 5.00°C/min

4.1.3. 1-Hexyl-3-methylimidazoliumdicyanamid

Filename:	C:\Programme\Pyris6\Da...\asc_aj_N_IL_2.d6d
Operator ID:	aj
Sample ID:	asc_aj_N_IL_2
Sample Weight:	1.000 mg
Comment:	

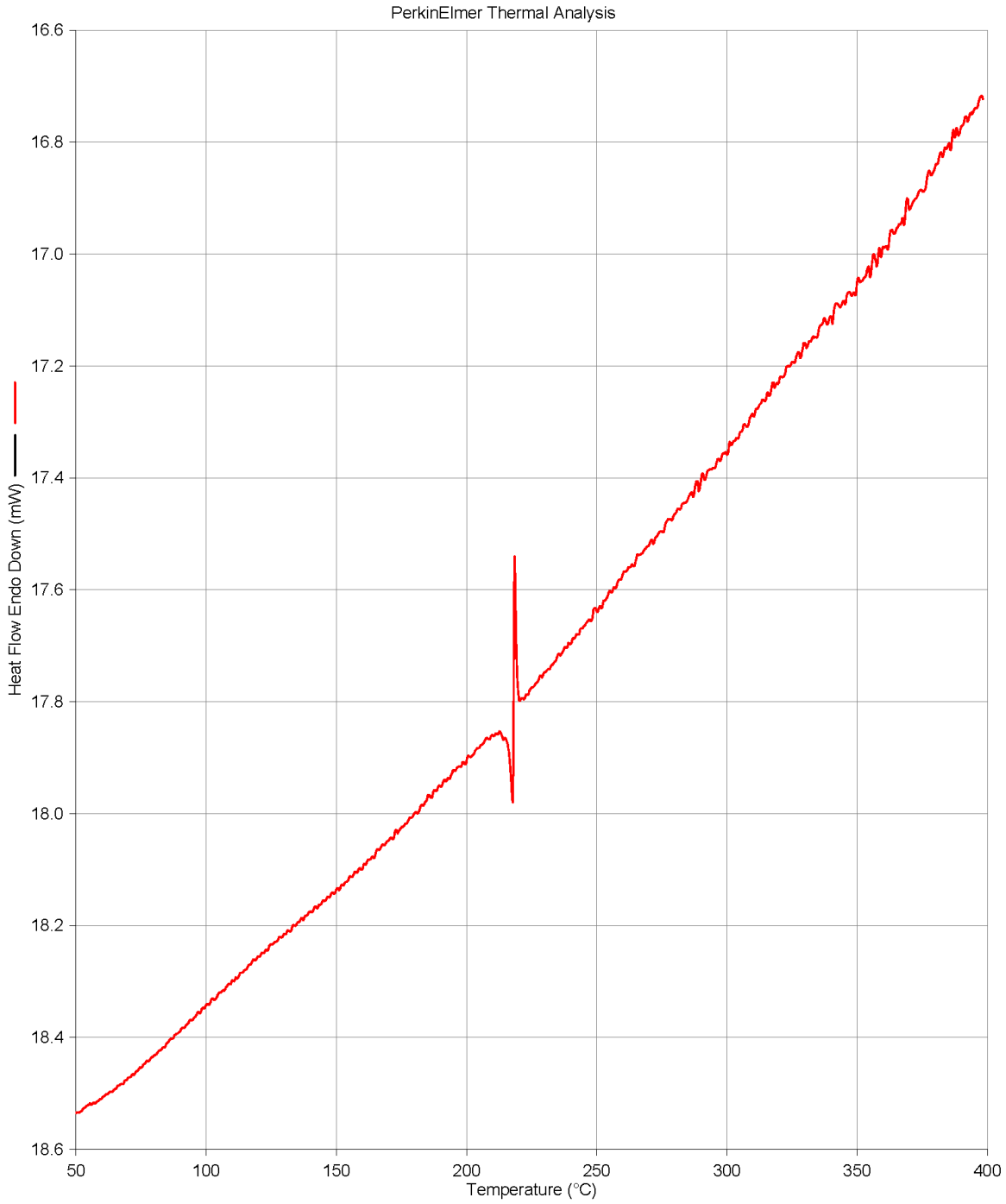


31.08.2006 17:01:37

1) Hold for 3.0 min at 50.00°C
2) Heat from 50.00°C to 400.00°C at 5.00°C/min

4.1.4. Isomerisierung von Triphenyl-isomelamin zu Triphenylmelamin

Filename:	C:\Programme\Pyris6\...\asc_aj14_trimer.d6d
Operator ID:	aj
Sample ID:	asc_aj_14trimer
Sample Weight:	1.000 mg
Comment:	



30.08.2006 13:29:34

1) Hold for 1.0 min at 20.00°C

2) Heat from 20.00°C to 400.00°C at 5.00°C/min

4.2 Kristallographische Daten

4.2.1 S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff-hydroiodid

Tab. 2 Kristalldaten und Datensammlung
Tab. 3 Lösen der Kristallstruktur und Verfeinerung
Tab. 4 Atomkoordinaten und äquivalente isotropische Auslenk-Parameter
Tab. 5 Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel
Tab. 6 Anisotropische Auslenk-Parameter

Tab. 2 Kristalldaten und Datensammlung

Empirical formula	$C_8H_{11}N_2SI$
Formula weight	294.15
Temperature	140(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoklin
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 4.6143(9) Å α = 90.00° b = 9.4387(19) Å β = 91.87(3)° c = 24.420(5) Å γ = 90.00°
Volume	1063.0(4) $Å^3$
Z	4
Density (calculated)	1.838 Mg/m^3
Absorption coefficient	3.161 mm^{-1}
F(000)	568
Crystal size	—
Theta range for data collection	4.32° to 22.50°
Index ranges	$-4 \le h \le 4, -10 \le k \le 10, -26 \le l \le 26$
Reflections collected	1369
Independent reflections	1280 [R(int) = 0.0312]
Max. and min. transmission	0.993

Tab. 3 Lösen der Kristallstruktur und Verfeinerung

Structure solution program	SHELXL-97
Data / restraints / parameters	1369 / 0 / 122
Goodness-of-fit on F_2	1.155
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0591
R indices (all data)	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0613
Extinction coefficient	—
Refinement details:	
Program used	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Tab. 4 Atomkoordinaten und äquivalente isotropische Auslenk-Parameter

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
S(1)	0.8698(4)	0.21181(14)	0.38246(6)	0.0427(4)
N(1)	0.9837(11)	0.4818(5)	0.36409(18)	0.0371(12)
N(2)	1.1432(11)	0.4004(6)	0.4473(2)	0.0369(13)
C(3)	0.8674(12)	0.4756(5)	0.3091(2)	0.0323(13)
C(8)	0.6576(13)	0.5698(8)	0.2929(2)	0.0531(18)
H(11)	0.5667	0.6274	0.3193	0.064
C(7)	0.5546(13)	0.5721(10)	0.2394(3)	0.071(2)
H(10)	0.3864	0.6254	0.2295	0.086
C(4)	0.9769(17)	0.3822(6)	0.2715(2)	0.0564(19)
H(7)	1.1466	0.3301	0.2816	0.068
C(5)	0.8682(17)	0.3829(6)	0.2177(2)	0.0541(19)
H(8)	0.9195	0.3109	0.1926	0.065
C(6)	0.6594(12)	0.4777(7)	0.2017(2)	0.0469(17)
H(9)	0.5925	0.4823	0.1646	0.056
C(1)	1.0134(12)	0.3760(5)	0.4001(2)	0.0319(13)
C(2)	0.9923(13)	0.1021(5)	0.4391(2)	0.0396(15)
H(5)	1.2042	0.1069	0.4429	0.059

H(4)	0.9327	0.0039	0.4322	0.059
H(6)	0.9067	0.1360	0.4728	0.059
I(1)	0.53101(7)	0.24291(3)	0.063584(13)	0.02970(15)
H(1)	1.017(12)	0.566(6)	0.377(2)	0.044(17)
H(2)	1.166(10)	0.341(6)	0.471(2)	0.020(15)
H(3)	1.219(11)	0.480(6)	0.453(2)	0.026(15)

Tab. 5 Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [º] und Torsionswinkel [º]

A	**B**	**Bond distances (Angstroms)**
C(1)	S(1)	1.734(5)
C(1)	N(1)	1.335(7)
C(1)	N(2)	1.303(7)
C(2)	S(1)	1.803(5)
C(2)	H(5)	0.9800
C(2)	H(4)	0.9800
C(2)	H(6)	0.9800
C(3)	C(8)	1.363(8)
C(3)	C(4)	1.380(8)
C(3)	N(1)	1.430(7)
C(4)	C(5)	1.391(8)
C(4)	H(7)	0.9500
C(5)	C(6)	1.363(9)
C(5)	H(8)	0.9501
C(6)	H(9)	0.9500
C(6)	C(7)	1.379(9)
C(7)	C(8)	1.377(8)
C(7)	H(10)	0.9500
C(8)	H(11)	0.9500
N(1)	H(1)	0.86(6)
N(2)	H(2)	0.81(5)
N(2)	H(3)	0.84(6)

A	B	C	Bond angles (degrees)
C(1)	S(1)	C(2)	102.4 (3)
C(1)	N(1)	C(3)	127.9(5)
C(1)	N(1)	H(1)	116(4)
C(1)	N(2)	H(2)	124(4)
C(1)	N(2)	H(3)	119(4)
C(3)	C(4)	C(5)	119.8(6)
C(3)	C(4)	H(7)	118.3
C(3)	N(1)	H(1)	116 (4)
C(3)	C(8)	C(7)	120.3(6)
C(3)	C(8)	H(11)	120.1
C(4)	C(3)	N(1)	121.1(5)
C(4)	C(5)	H(8)	121.1
C(5)	C(4)	H(7)	121.1
C(5)	C(6)	C(7)	119.5(5)
C(5)	C(6)	H(9)	120.6
C(6)	C(7)	H(10)	118.3
C(6)	C(5)	C(4)	120.3(6)
C(6)	C(5)	N(8)	118.3
C(7)	C(8)	H(11)	119.2
C(7)	C(6)	H(9)	119.8
C(8)	C(3)	N(1)	119.1(5)
C(8)	C(7)	C(6)	120.4(7)
C(8)	C(7)	H(10)	120.3
C(8)	C(3)	C(4)	119.7(5)
N(2)	C(1)	N(1)	119.0(5)
N(2)	C(1)	S(1)	122.6(4)
N(1)	C(1)	S(1)	118.4(4)
S(1)	C(2)	H(5)	109.5
S(1)	C(2)	H(4)	109.5
S(1)	C(2)	H(6)	109.5
H(2)	N(2)	H(3)	118(5)
H(5)	C(2)	H(4)	109.5
H(5)	C(2)	H(6)	109.5
H(4)	C(2)	H(6)	109.5

A	B	C	D	Torsion angles (degrees)
C(1)	N(1)	C(3)	C(8)	129.3(6)
C(1)	N(1)	C(3)	C(4)	-54.8(9)
C(2)	S(1)	C(1)	N(2)	-7.0(6)
C(2)	S(1)	C(1)	N(1)	174.5(5)
C(3)	C(8)	C(7)	C(6)	1.0(11)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	1.6(10)
C(3)	N(1)	C(1)	N(2)	175.3(6)
C(3)	N(1)	C(1)	S(1)	-6.1(8)
C(4)	C(3)	C(8)	C(7)	0.0(10)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	-0.7(10)
C(8)	C(3)	C(4)	C(5)	-1.3(9)
C(8)	C(7)	C(6)	C(6)	-0.7(11)
N(1)	C(3)	C(8)	C(7)	175.9(6)
N(1)	C(3)	C(4)	C(5)	-177.2(6)

Symmetrietransformationen, die zur Bildung äquivalenter Atome verwendet wurden:

x, y, z
-x, y+1/2, -z+1/2
-x, -y, -z'
x, -y-1/2, z-1/2

Tab. 6 Anisotropische Auslenk-Parameter

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.0726(11)	0.0285(8)	0.0262(8)	0.0001(6)	-0.0132(7)	-0.0131(7)
N(1)	0.068(4)	0.023(3)	0.020(3)	-0.002(2)	-0.011(2)	-0.009(2)
N(2)	0.059(4)	0.022(3)	0.029(3)	0.002(2)	-0.011(3)	-0.011(3)
C(3)	0.050(4)	0.029(3)	0.017(3)	0.003(2)	-0.001(3)	-0.018(3)
C(8)	0.030(3)	0.105(6)	0.024(3)	-0.010(3)	0.000(3)	0.003(4)
C(7)	0.032(4)	0.159(8)	0.023(4)	-0.013(4)	-0.005(3)	0.017(4)

C(4)	0.114(6)	0.031(3)	0.023(4)	0.001(3)	-0.011(4)	0.006(4)
C(5)	0.111(6)	0.030(3)	0.021(4)	-0.005(3)	0.001(4)	-0.019(4)
C(6)	0.041(4)	0.084(5)	0.016(3)	0.006(3)	0.000(3)	-0.026(4)
C(1)	0.044(3)	0.028(3)	0.024(3)	0.000(2)	0.001(3)	-0.001(3)
C(2)	0.066(4)	0.020(3)	0.033(3)	0.005(2)	0.006(3)	-0.005(3)
I(1)	0.0319(2)	0.0256(2)	0.0313(2)	0.00055(15)	-.00350(15)	0.00144(16)

4.2.2 S-Methyl-N-phenylisothioharnstoff

Tab. 7 Kristalldaten und Datensammlung
Tab. 8 Lösen der Kristallstruktur und Verfeinerung
Tab. 9 Atomkoordinaten und äquivalente isotropische Auslenk-Parameter
Tab. 10 Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel
Tab. 11 Anisotropische Auslenk-Parameter

Tab. 7 Kristalldaten und Datensammlung

Empirical formula	$C_8H_{10}N_2S$
Formula weight	166.24
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoklin
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 16.201(3) Å α = 90.00° b = 11.924(2) Å β = 115.37(3)° c = 9.851(2) Å γ = 90.00°
Volume	1719.5(6) $Å^3$
Z	8
Density (calculated)	1.284 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.311 mm^{-1}
F(000)	704
Crystal size	—
Theta range for data collection	4.11° to 22.48°
Index ranges	$-17 \le h \le 17, -12 \le k \le 12, -10 \le l \le 10$
Reflections collected	1119
Independent reflections	1057 [R(int) = 0.0303]
Max. and min. transmission	0.994

Tab. 8 Lösen der Kristallstruktur und Verfeinerung

Structure solution program	SHELXL-97
Data / restraints / parameters	1119 / 0 / 109
Goodness-of-fit on F_2	1.139
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0794
R indices (all data)	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0812
Extinction coefficient	—
Refinement details:	
Program used	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Tab. 9 Atomkoordinaten und äquivalente isotropische Auslenk-Parameter

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
C(8)	0.30211(18)	0.0998(2)	0.6753(3)	0.0551(7)
H(8A)	0.2609	0.1408	0.7069	0.083
H(8B)	0.3600	0.1406	0.7081	0.083
H(8C)	0.3137	0.0249	0.7207	0.083
H(2)	0.1464(16)	-0.019(2)	0.238(3)	0.046(7)
H(1)	0.0974(17)	-0.109(2)	0.272(3)	0.042(7)
S(1)	0.25065(4)	0.08705(5)	0.47509(6)	0.0372(2)
N(1)	0.15911(11)	-0.06896(14)	0.55197(18)	0.0302(4)
C(1)	0.17343(13)	-0.02595(17)	0.4440(2)	0.0284(5)
C(3)	0.02171(14)	-0.15452(18)	0.5479(2)	0.0351(5)
H(3)	0.0095	-0.0867	0.5865	0.042
N(2)	0.13396(15)	-0.0557(2)	0.2982(2)	0.0435(5)
C(2)	0.09864(13)	-0.16242(17)	0.5192(2)	0.0284(5)
C(4)	-0.03702(15)	-0.24480(19)	0.5206(3)	0.0431(6)
H(4)	-0.0895	-0.2380	0.5398	0.052
C(5)	-0.02030(15)	-0.34434(19)	0.4659(3)	0.0424(6)
H(5)	-0.0611	-0.4058	0.4465	0.051

C(7)	0.11539(15)	-0.26357(18)	0.4657(2)	0.0359(5)
H(7)	0.1679	-0.2711	0.4467	0.043
C(6)	0.05659(16)	-0.35359(19)	0.4398(3)	0.0424(6)
H(6)	0.0693	-0.4223	0.4036	0.051

Tab. 10 Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [º] und Torsionswinkel [º]

A	B	Bond distances (Angstroms)
C(1)	N(1)	1.288(3)
C(1)	N(2)	1.346(3)
C(1)	S(1)	1.774(2)
C(2)	C(7)	1.389(3)
C(2)	C(3)	1.394(3)
C(2)	N(1)	1.427(3)
C(3)	C(4)	1.385(3)
C(4)	C(5)	1.378(3)
C(5)	C(6)	1.380(3)
C(6)	C(7)	1.384(3)
C(8)	S(1)	1.789(2)

A	B	C	Bond angles (degrees)
C(1)	S(1)	C(8)	102.46(11)
C(1)	N(1)	C(2)	118.26(17)
C(3)	C(2)	N(1)	119.23(18)
C(4)	C(3)	C(2)	120.5(2)
C(4)	C(5)	C(6)	119.1(2)
C(5)	C(4)	C(3)	120.8(2)
C(5)	C(6)	C(7)	120.5(2)
C(6)	C(7)	C(2)	120.5(2)
C(7)	C(2)	C(3)	118.20(19)
C(7)	C(2)	N(1)	122.50(18)
N(1)	C(1)	N(2)	127.2(2)
N(1)	C(1)	S(1)	121.54(16)

N(2)	C(1)	S(1)	111.22(16)

A	B	C	D	Torsion angles (degrees)
C(1)	N(1)	C(2)	C(7)	61.4(3)
C(1)	N(1)	C(2)	C(3)	-121.5(2)
C(2)	C(7)	C(6)	C(5)	0.3(3)
C(2)	N(1)	C(1)	N(2)	3.5(3)
C(2)	N(1)	C(1)	S(1)	-177.67(14)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	0.6(3)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	0.6(3)
C(3)	C(2)	C(7)	C(6)	0.8(3)
C(4)	C(3)	C(2)	C(7)	-1.3(3)
C(4)	C(3)	C(2)	N(1)	-178.46(19)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	-1.0(3)
C(8)	S(1)	C(1)	N(1)	7.1(2)
C(8)	S(1)	C(1)	N(2)	-173.91(17)
N(1)	C(2)	C(7)	C(6)	177.91(19)

Symmetrietransformationen, die zur Bildung äquivalenter Atome verwendet wurden:

x, y, z
-x, y, -z+1/2
x+1/2, y+1/2, z
-x+1/2, y+1/2, -z+1/2
-x, -y, -z
x, -y, z-1/2
-x+1/2, -y+1/2, -z
x+1/2, -y+1/2, z-1/2

Tab. 11 Anisotropische Auslenk-Parameter

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(8)	0.0625(17)	0.0652(18)	0.0385(15)	-0.0089(12)	0.0226(13)	-0.0295(14)

S(1)	0.0406(4)	0.0381(4)	0.0389(4)	0.0002(2)	0.0228(3)	-0.0083(2)
N(1)	0.0333(10)	0.0332(10)	0.0286(10)	-0.0001(8)	0.0174(8)	-0.0045(8)
C(1)	0.0266(11)	0.0326(12)	0.0293(12)	0.0015(9)	0.0151(10)	0.0020(9)
C(3)	0.0392(13)	0.0324(13)	0.0401(13)	0.0073(10)	0.0230(11)	0.0018(10)
N(2)	0.0497(13)	0.0544(14)	0.0286(12)	0.0009(10)	0.0189(10)	-0.0179(11)
C(2)	0.0304(12)	0.0331(12)	0.0216(11)	0.0044(9)	0.0112(9)	-0.0011(9)
C(4)	0.0341(13)	0.0470(15)	0.0545(15)	0.0127(12)	0.0252(12)	0.0003(11)
C(5)	0.0380(14)	0.0390(14)	0.0481(15)	0.0044(11)	0.0166(12)	-0.0081(11)
C(7)	0.0305(12)	0.0427(14)	0.0372(13)	-0.0007(10)	0.0170(10)	-0.0010(10)
(C6)	0.0475(15)	0.0355(13)	0.0444(14)	-0.0034(11)	0.0199(12)	-0.0031(11)

4.2.3. Phenylcyanamid/Triphenylisomelamin

Tab. 12 Kristalldaten und Datensammlung
Tab. 13 Lösen der Kristallstruktur und Verfeinerung
Tab. 14 Atomkoordinaten und äquivalente isotropische Auslenk-Parameter
Tab. 15 Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel
Tab. 16 Anisotropische Auslenk-Parameter

Tab. 12 Kristalldaten und Datensammlung

Empirical formula	½($C_{21}H_{18}N_6$)/$C_7H_6N_2$
Formula weight	295.35
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombisch
Space group	Pbcn
Unit cell dimensions	a = 23.391(5) Å α = 90.00° b = 11.832(2) Å β = 90.00° c = 11.317(2) Å γ = 90.00°
Volume	3132.1(10) $Å^3$
Z	8
Density (calculated)	1.189 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.076 mm^{-1}
F(000)	1120
Crystal size	—
Theta range for data collection	3.86° to 23.10°
Index ranges	$-25 \le h \le 25$, $-13 \le k \le 13$, $-12 \le l \le 12$
Reflections collected	2191
Independent reflections	2106 [R(int) = 0.0923]
Max. transmission	0.991

Tab. 13 Lösen der Kristallstruktur und Verfeinerung

Structure solution program	SHELXL-97
Data / restraints / parameters	2191 / 0 / 218
Goodness-of-fit on F_2	1.424
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0923, wR2 = 0.1559
R indices (all data)	R1 = 0.0979, wR2 = 0.1586
Extinction coefficient	—
Refinement details:	
Program used	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Tab. 14 Atomkoordinaten und äquivalente isotropische Auslenk-Parameter

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
N(1)	0.04040(10)	0.20162(18)	0.1886(2)	0.0366(6)
N(2)	0.0000	0.3734(3)	0.2500	0.0360(8)
N(4)	0.0000	0.0312(3)	0.2500	0.0519(11)
N(5)	0.08010(12)	0.3772(2)	0.1320(2)	0.0449(7)
C(1)	0.0000	0.1382(3)	0.2500	0.0396(11)
C(2)	0.04254(13)	0.3186(2)	0.1868(2)	0.0356(7)
C(4)	0.08455(13)	0.1389(2)	0.1269(3)	0.0377(8)
C(5)	0.07082(14)	0.0861(2)	0.0221(3)	0.0487(9)
H(5)	0.0336	0.0941	-0.0105	0.058
C(6)	0.11117(18)	0.0221(3)	-0.0347(4)	0.0690(11)
H(6)	0.1020	-0.0150	-0.1066	0.083
C(7)	0.16482(19)	0.0117(3)	0.0127(4)	0.0788(13)
H(7)	0.1926	-0.0333	-0.0267	0.095
C(8)	0.17927(16)	0.0660(3)	0.1172(4)	0.0720(12)
H(8)	0.2168	0.0593	0.1485	0.086
C(9)	0.13823(14)	0.1303(3)	0.1759(3)	0.0514(9)
H(9)	0.1471	0.1673	0.2480	0.062

C(16)	0.0000	0.4961(3)	0.2500	0.0371(10)
C(17)	0.02362(14)	0.5534(2)	0.3442(3)	0.0487(9)
H(17)	0.0398	0.5132	0.4087	0.058
C(18)	0.02338(17)	0.6704(3)	0.3433(3)	0.0656(11)
H(18)	0.0395	0.7108	0.4077	0.079
H(19)	0.0000	0.8087	0.2500	0.088
C(19)	0.0000	0.7284(4)	0.2500	0.0736(17)
N(50)	0.3999(2)	0.2165(3)	-0.0588(3)	0.1165(17)
N(25)	0.37572(14)	0.0980(3)	0.1134(3)	0.0658(9)
C(85)	0.3892(2)	0.1630(3)	0.0216(4)	0.0783(13)
C(86)	0.34227(14)	0.1378(3)	0.2083(3)	0.0546(9)
C(87)	0.33300(15)	0.0667(3)	0.3028(3)	0.0663(11)
H(87)	0.3484	-0.0076	0.3021	0.080
C(88)	0.30150(17)	0.1032(4)	0.3985(4)	0.0802(12)
H(88)	0.2956	0.0545	0.4642	0.096
C(89)	0.27851(19)	0.2106(5)	0.3987(5)	0.0922(15)
H(89)	0.2566	0.2358	0.4642	0.111
C(90)	0.28741(19)	0.2814(4)	0.3036(4)	0.0856(13)
H(90)	0.2713	0.3550	0.3033	0.103
C(91)	0.31987(16)	0.2451(3)	0.2085(3)	0.0643(10)
H(91)	0.3266	0.2943	0.1437	0.077
H(1)	0.1049(14)	0.335(3)	0.094(3)	0.060(11)
H(2)	-0.031(2)	-0.002(5)	0.284(5)	0.034(16)
H(3)	0.3925(16)	0.031(4)	0.120(4)	0.086(13)

Tab. 15 Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [º] und Torsionswinkel [º]

A	B	Bond distances (Angstroms)
N(1)	C(2)	1.385(3)
N(1)	C(1)	1.393(3)
N(1)	C(4)	1.451(4)
N(2)	C(2)	1.386(3)
N(2)	C(2)	1.386(3)

N(2)	C(16)	1.452(5)
N(4)	C(1)	1.266(5)
N(4)	H(2)	0.90(5)
N(5)	C(2)	1.280(4)
N(5)	H(1)	0.88(3)
C(1)	N(1)	1.393(3)
C(4)	C(9)	1.376(4)
C(4)	C(5)	1.378(4)
C(5)	C(6)	1.370(4)
C(5)	H(5)	0.9500
C(6)	C(7)	1.370(5)
C(6)	H(6)	0.9500
C(7)	C(8)	1.388(6)
C(7)	H(7)	0.9500
C(8)	C(9)	1.393(5)
C(8)	H(8)	0.9500
C(9)	H(9)	0.9500
C(16)	C(17)	1.379(3)
C(17)	C(18)	1.384(4)
C(17)	H(17)	0.9500
C(18)	C(19)	1.373(4)
C(18)	H(18)	0.9500
C(19)	C(18)	1.373(4)
C(19)	H(19)	0.9500
N(25)	C(85)	1.331(5)
N(25)	C(86)	1.409(4)
N(25)	H(3)	0.89(4)
N(50)	C(85)	1.136(5)
C(86)	C(91)	1.373(4)
C(86)	C(87)	1.379(5)
C(87)	C(88)	1.379(5)
C(87)	H(87)	0.9500
C(88)	C(89)	1.380(6)
C(88)	H(88)	0.9500
C(89)	C(90)	1.379(6)

C(89)	H(89)	0.9500
C(90)	C(91)	1.385(5)
C(90)	H(90)	0.9500
C(91)	C(91)	0.9500

A	B	C	Bond angles (degrees)
C(2)	N(1)	C(1)	124.8(3)
C(2)	N(1)	C(4)	118.6(2)
C(1)	N(1)	C(4)	116.6(2)
C(2)	N(2)	C(2)	124.3(3)
C(2)	N(2)	C(16)	117.87(16)
C(1)	N(4)	H(1)	115(3)
C(2)	N(5)	H(1)	112(2)
N(4)	C(1)	N(1)	122.62(17)
N(1)	C(1)	N(1)	114.8(3)
N(5)	C(2)	N(1)	125.0(3)
N(5)	C(2)	N(2)	119.3(3)
N(1)	C(2)	N(2)	115.7(3)
C(9)	C(4)	C(5)	121.7(3)
C(9)	C(4)	N(1)	119.6(3)
C(5)	C(4)	N(1)	118.7(3)
C(6)	C(5)	C(4)	119.6(3)
C(6)	C(5)	H(5)	120.2
C(4)	C(5)	H(5)	120.2
C(7)	C(6)	C(5)	119.8(4)
C(7)	C(6)	H(6)	120.1
C(5)	C(6)	H(6)	120.1
C(6)	C(7)	C(8)	121.0(4)
C(6)	C(7)	H(7)	119.5
C(8)	C(7)	H(7)	119.5
C(7)	C(8)	C(9)	119.4(4)
C(7)	C(8)	H(8)	120.3
C(9)	C(8)	H(8)	120.3
C(4)	C(9)	C(8)	118.5(3)
C(4)	C(9)	H(9)	120.7

C(8)	C(9)	H(9)	120.7
C(17)	C(16)	C(17)	121.1(4)
C(17)	C(16)	N(2)	119.47(18)
C(16)	C(17)	C(18)	119.0(3)
C(16)	C(17)	H(17)	120.5
C(18)	C(17)	H(17)	120.5
C(19)	C(18)	C(17)	120.4(3)
C(19)	C(18)	H(18)	119.8
C(17)	C(18)	H(18)	119.8
C(18)	C(19)	C(18)	120.1(4)
C(18)	C(19)	H(19)	120.0
C(85)	N(25)	C(86)	122.2(3)
C(85)	N(25)	H(3)	118(3)
C(86)	N(25)	H(3)	119(3)
N(50)	C(85)	N(25)	178.0(5)
C(91)	C(86)	C(87)	120.2(3)
C(91)	C(86)	N(25)	121.5(3)
C(87)	C(86)	N(25)	118.3(3)
C(86)	C(87)	C(88)	120.2(4)
C(86)	C(87)	H(87)	119.9
C(88)	C(87)	H(87)	119.9
C(87)	C(88)	C(89)	119.8(4)
C(87)	C(88)	H(88)	120.1
C(89)	C(88)	H(88)	120.1
C(90)	C(89)	C(88)	119.9(4)
C(90)	C(89)	H(89)	120.0
C(88)	C(89)	H(89)	120.0
C(89)	C(90)	C(91)	120.1(4)
C(89)	C(90)	H(90)	120.0
C(91)	C(90)	H(90)	120.0
C(86)	C(91)	C(90)	119.8(4)
C(86)	C(91)	H(91)	120.1
C(90)	C(91)	H(91)	120.1

A	B	C	D	Torsion angles (degrees)
C(2)	N(1)	C(1)	N(4)	-179.32(18)
C(4)	N(1)	C(1)	N(4)	-2.2(3)
C(2)	N(1)	C(1)	N(1)	0.68(18)
C(4)	N(1)	C(1)	N(1)	177.8(3)
C(1)	N(1)	C(2)	N(5)	178.8(2)
C(4)	N(1)	C(2)	N(5)	1.8(4)
C(1)	N(1)	C(2)	N(2)	-1.3(3)
C(4)	N(1)	C(2)	N(2)	-178.3(2)
C(2)	N(2)	C(2)	N(5)	-179.5(3)
C(16)	N(2)	C(2)	N(5)	0.5(3)
C(2)	N(2)	C(2)	N(1)	0.60(16)
C(16)	N(2)	C(2)	N(1)	-179.40(16)
C(2)	N(1)	C(4)	C(9)	75.6(3)
C(1)	N(1)	C(4)	C(9)	-101.7(3)
C(2)	N(1)	C(4)	C(5)	-106.5(3)
C(1)	N(1)	C(4)	C(5)	76.2(3)
C(9)	C(4)	C(5)	C(6)	0.8(5)
N(1)	C(4)	C(5)	C(6)	-177.0(3)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	-0.5(5)
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	-0.5(6)
C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	1.1(6)
C(5)	C(4)	C(9)	C(8)	-0.2(5)
N(1)	C(4)	C(9)	C(8)	177.6(3)
C(7)	C(8)	C(9)	C(4)	-0.8(5)
C(2)	N(2)	C(16)	C(17)	81.7(2)
C(2)	N(2)	C(16)	C(17)	-98.3(2)
C(2)	N(2)	C(16)	C(17)	-98.3(2)
C(2)	N(2)	C(16)	C(17)	81.7(2)
C(17)	C(16)	C(17)	C(18)	0.0(2)
N(2)	C(16)	C(17)	C(18)	-180.0(2)
C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	-0.1(5)
C(17)	C(18)	C(19)	C(18)	0.0(2)
C(86)	N(25)	C(85)	N(50)	-116(14)
C(85)	N(25)	C(86)	C(91)	2.6(6)

C(85)	N(25)	C(86)	C(87)	-176.4(4)
C(91)	C(86)	C(87)	C(88)	-0.4(5)
N(25)	C(86)	C(87)	C(88)	178.7(3)
C(86)	C(87)	C(88)	C(89)	1.0(6)
C(87)	C(88)	C(89)	C(90)	-0.4(7)
C(88)	C(89)	C(90)	C(91)	-0.6(7)
C(87)	C(86)	C(91)	C(90)	-0.7(6)
N(25)	C(86)	C(91)	C(90)	-179.7(4)
C(89)	C(90)	C(91)	C(86)	1.2(6)

Symmetrietransformationen, die zur Bildung äquivalenter Atome verwendet wurden:

x, y, z
-x+1/2, -y+1/2, z+1/2
x+1/2, -y+1/2, -z
-x, y, -z+1/2
-x, -y, -z
x-1/2, y-1/2, -z-1/2
-x-1/2, y-1/2, z
x, -y, z-1/2

Tab. 16 Anisotropische Auslenk-Parameter

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
N(1)	0.0433(15)	0.0257(13)	0.0407(15)	-0.0007(11)	0.0071(12)	0.0003(11)
N(2)	0.045(2)	0.0266(18)	0.037(2)	0.000	0.0025(17)	0.000
N(4)	0.060(3)	0.026(2)	0.070(3)	0.000	0.024(2)	0.000
N(5)	0.0519(18)	0.0353(15)	0.0475(17)	0.0008(13)	0.0093(14)	-0.0052(14)
C(1)	0.048(3)	0.032(3)	0.038(2)	0.000	0.003(2)	0.000
C(2)	0.0434(18)	0.0312(17)	0.0322(17)	-0.0002(13)	-0.0025(14)	-0.0017(14)
C(4)	0.0458(19)	0.0280(16)	0.0395(18)	0.0036(14)	0.0054(15)	0.0032(13)
C(5)	0.055(2)	0.0408(18)	0.050(2)	-0.0026(16)	0.0047(17)	-0.0005(16)

C(6)	0.076(3)	0.056(2)	0.076(3)	-0.019(2)	0.026(2)	-0.002(2)
C(7)	0.072(3)	0.056(2)	0.109(4)	-0.010(2)	0.037(3)	0.010(2)
C(8)	0.044(2)	0.064(3)	0.108(4)	0.021(3)	0.007(2)	0.0091(19)
C(9)	0.051(2)	0.050(2)	0.054(2)	0.0079(16)	-0.0022(17)	0.0002(17)
C(16)	0.049(3)	0.026(2)	0.036(3)	0.000	0.000(2)	0.000
C(17)	0.067(2)	0.0378(19)	0.0411(19)	0.0006(15)	-0.0109(16)	0.0008(16)
C(18)	0.104(3)	0.0344(19)	0.059(2)	-0.0076(17)	-0.025(2)	-0.0038(19)
C(19)	0.125(5)	0.021(3)	0.076(4)	0.000	-0.024(4)	0.000
N(25)	0.092(2)	0.0481(19)	0.057(2)	0.0049(16)	0.0055(18)	0.0270(18)
N(50)	0.210(5)	0.084(3)	0.055(2)	0.019(2)	0.031(3)	0.064(3)
C(85)	0.129(4)	0.056(2)	0.051(3)	0.003(2)	0.008(2)	0.042(2)
C(86)	0.055(2)	0.053(2)	0.056(2)	-0.0018(18)	-0.0062(18)	0.0077(17)
C(87)	0.053(2)	0.068(3)	0.077(3)	0.013(2)	0.005(2)	0.0033(19)
C(88)	0.061(3)	0.096(4)	0.083(3)	0.013(3)	0.012(2)	-0.011(2)
C(89)	0.084(3)	0.097(4)	0.095(4)	-0.021(3)	0.032(3)	-0.012(3)
C(90)	0.089(3)	0.065(3)	0.104(4)	-0.019(3)	0.019(3)	0.009(2)
C(91)	0.080(3)	0.051(2)	0.061(3)	-0.0075(18)	0.000(2)	0.015(2)

4.2.4. Triphenylisomelamin

Tab. 17 Kristalldaten und Datensammlung
Tab. 18 Lösen der Kristallstruktur und Verfeinerung
Tab. 19 Atomkoordinaten und äquivalente isotropische Auslenk-Parameter
Tab. 20 Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel
Tab. 21 Anisotropische Auslenk-Parameter

Tab. 17 Kristalldaten und Datensammlung

Empirical formula	$C_{21}H_{18}N_6$
Formula weight	354.41
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoklin
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 15.674(3) Å α = 90.00° b = 14.061(3) Å β = 125.12(3)° c = 9.6597(19) Å γ = 90.00°
Volume	1741.4(6) $Å^3$
Z	4
Density (calculated)	1.352 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.085 mm^{-1}
F(000)	744
Crystal size	—
Theta range for data collection	4.30° to 24.00°
Index ranges	$-17 \le h \le 17, -16 \le k \le 16, -11 \le l \le 11$
Reflections collected	1353
Independent reflections	1182 [R(int) = 0.0434]
Max. and min. transmission	0.993

Tab. 18 Lösen der Kristallstruktur und Verfeinerung

Structure solution program	SHELXL-97
Data / restraints / parameters	1353 / 0 / 133
Goodness-of-fit on F_2	1.125
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.1068
R indices (all data)	R1 = 0.0539, wR2 = 0.0998
Extinction coefficient	—
Refinement details:	
Program used	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Tab. 19 Atomkoordinaten und äquivalente isotropische Auslenk-Parameter

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
H(1)	0.1523(18)	0.1904(18)	0.511(3)	0.065(7)
H(2)	-0.060(3)	-0.183(3)	0.173(6)	0.058(13)
N(2)	0.0000	0.13319(13)	0.2500	0.0300(5)
N(1)	0.08626(10)	-0.01163(10)	0.37205(17)	0.0296(4)
C(2)	0.08631(12)	0.08713(12)	0.3884(2)	0.0296(4)
N(3)	0.16259(12)	0.12708(12)	0.5198(2)	0.0448(5)
C(1)	0.0000	-0.06485(17)	0.2500	0.0328(6)
C(8)	0.0000	0.23651(17)	0.2500	0.0307(6)
C(3)	0.17893(13)	-0.06381(11)	0.5007(2)	0.0294(4)
N(4)	0.0000	-0.15470(17)	0.2500	0.0600(8)
C(12)	0.19974(14)	0.07706(13)	-0.6584(2)	0.0356(5)
H(12)	0.1541	-0.0534	0.6822	0.043
C(4)	0.24527(14)	-0.09990(13)	0.4628(2)	0.0361(5)
H(4)	0.2311	-0.0911	0.3560	0.043
C(7)	0.28824(15)	-0.12536(13)	0.7814(2)	0.0424(5)
H(7)	0.3028	-0.1336	0.8886	0.051
C(9)	0.06331(14)	0.28536(13)	0.2175(2)	0.0391(5)

H(9)	0.1054	0.2523	0.1948	0.047
H(5)	0.3777	-0.1747	0.5617	0.052
C(5)	0.33305(15)	-0.14932(14)	0.5862(3)	0.0434(5)
C(10)	0.06359(15)	0.38377(14)	0.2188(3)	0.0468(5)
H(10)	0.1067	0.4170	0.1987	0.056
C(6)	0.35496(15)	-0.16127(14)	0.7452(3)	0.0446(5)
H(6)	0.4149	-0.1936	0.8280	0.053
C(11)	0.0000	0.43262(19)	0.2500	0.0463(7)
H(11)	0.0000	0.4988	0.2500	0.056

Tab. 20 Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [º] und Torsionswinkel [º]

A	**B**	**Bond distances (Angstroms)**
N(2)	C(2)	1.399(2)
N(2)	C(8)	1.453(3)
N(1)	C(1)	1.394(2)
N(1)	C(2)	1.398(2)
N(1)	C(3)	1.455(2)
C(2)	N(3)	1.269(2)
N(3)	H(1)	0.90(2)
C(1)	N(4)	1.263(3)
C(1)	N(1)	1.394(2)
C(8)	C(9)	1.383(2)
C(8)	C(9)	1.384(2)
C(3)	C(12)	1.375(2)
C(3)	C(4)	1.383(2)
N(4)	H(2)	0.89(5)
C(12)	C(7)	1.379(3)
C(12)	H(12)	0.9300
C(4)	C(5)	1.382(3)
C(4)	H(4)	0.9300
C(7)	C(6)	1.376(3)
C(7)	H(7)	0.9300

C(9)	C(10)	1.384(3)
C(9)	H(9)	0.9300
C(5)	C(6)	1.378(3)
C(5)	H(5)	0.9300
C(10)	C(11)	1.379(2)
C(10)	H(10)	0.9300
C(6)	H(6)	0.9300
C(11)	C(10)	1.379(2)
C(11)	H(11)	0.9300

A	**B**	**C**	**Bond angles (degrees)**
C(2)	N(2)	C(2)	124.84(19)
C(2)	N(2)	C(8)	117.58(10)
C(1)	N(1)	C(2)	124.48(14)
C(1)	N(1)	C(3)	117.24(15)
C(2)	N(1)	C(3)	117.98(13)
N(3)	C(2)	N(1)	119.47(15)
N(3)	C(2)	N(2)	126.01(17)
N(1)	C(2)	N(2)	114.49(14)
C(2)	N(3)	H(1)	109.3(15)
N(4)	C(1)	N(1)	122.46(10)
N(4)	C(1)	N(1)	122.46(10)
N(1)	C(1)	N(1)	115.1(2)
C(9)	C(8)	C(9)	120.5(2)
C(9)	C(8)	N(2)	119.76(12)
C(9)	C(8)	N(2)	119.76(12)
C(12)	C(3)	C(4)	120.58(16)
C(12)	C(3)	N(1)	119.94(15)
C(4)	C(3)	N(1)	119.48(15)
C(1)	N(4)	H(2)	117(3)
C(3)	C(12)	C(7)	120.10(17)
C(3)	C(12)	H(12)	120.0
C(7)	C(12)	H(12)	120.0
C(5)	C(4)	C(3)	118.91(17)
C(5)	C(4)	H(4)	120.5

C(3)	C(4)	H(4)	120.5
C(6)	C(7)	C(12)	119.77(18)
C(6)	C(7)	H(7)	120.1
C(12)	C(7)	H(7)	120.1
C(8)	C(9)	C(10)	119.54(18)
C(8)	C(9)	H(9)	120.2
C(10)	C(9)	H(9)	120.2
C(6)	C(5)	C(4)	120.58(18)
C(6)	C(5)	H(5)	119.7
C(4)	C(5)	H(5)	119.7
C(11)	C(10)	C(9)	120.1(2)
C(11)	C(10)	H(10)	120.0
C(9)	C(10)	H(10)	120.0
C(7)	C(6)	C(5)	120.04(17)
C(7)	C(6)	H(6)	120.0
C(5)	C(6)	H(6)	120.0
C(10)	C(11)	C(10)	120.3(3)
C(10)	C(11)	H(11)	119.9

A	**B**	**C**	**D**	**Torsion angles (degrees)**
C(1)	N(1)	C(2)	N(3)	168.14(14)
C(3)	N(1)	C(2)	N(3)	-5.4(2)
C(1)	N(1)	C(2)	N(2)	-13.7(2)
C(3)	N(1)	C(2)	N(2)	172.72(12)
C(2)	N(2)	C(2)	N(3)	-175.7(2)
C(8)	N(2)	C(2)	N(3)	4.3(2)
C(2)	N(2)	C(2)	N(1)	6.35(9)
C(8)	N(2)	C(2)	N(1)	-173.65(9)
C(2)	N(1)	C(1)	N(4)	-172.61(11)
C(3)	N(1)	C(1)	N(4)	0.98(14)
C(2)	N(1)	C(1)	N(1)	7.39(11)
C(3)	N(1)	C(1)	N(1)	-179.02(14)
C(2)	N(2)	C(8)	C(9)	-105.71(12)
C(2)	N(2)	C(8)	C(9)	74.29(12)
C(2)	N(2)	C(8)	C(9)	74.29(12)

C(2)	N(2)	C(8)	C(9)	-105.71(12)
C(1)	N(1)	C(3)	C(12)	-99.89(17)
C(2)	N(1)	C(3)	C(12)	74.1(2)
C(1)	N(1)	C(3)	C(4)	79.95(18)
C(2)	N(1)	C(3)	C(4)	-106.04(18)
C(4)	C(3)	C(12)	C(7)	1.0(3)
N(1)	C(3)	C(12)	C(7)	-179.12(15)
C(12)	C(3)	C(4)	C(5)	-0.2(3)
N(1)	C(3)	C(4)	C(5)	179.99(16)
C(3)	C(12)	C(7)	C(6)	-0.8(3)
C(9)	C(8)	C(9)	C(10)	0.47(13)
N(2)	C(8)	C(9)	C(10)	-179.53(13)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	-0.9(3)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	-0.9(3)
C(12)	C(7)	C(6)	C(5)	-0.3(3)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	1.2(3)
C(9)	C(10)	C(11)	C(10)	0.47(13)

Symmetrietransformationen, die zur Bildung äquivalenter Atome verwendet wurden:

x, y, z
-x, y, -z+1/2
x+1/2, y+1/2, z
-x+1/2, y+1/2, -z+1/2
-x, -y, -z
x, -y, z-1/2
-x+1/2, -y+1/2, -z
x+1/2, -y+1/2, z-1/2

Tab. 21 Anisotropische Auslenk-Parameter

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
N(2)	0.0265(11)	0.0232(11)	0.0308(12)	0.000	0.0110(9)	0.000

N(1)	0.0265(7)	0.0252(8)	0.0307(8)	-0.0002(6)	0.0127(7)	0.0008(6)
C(2)	0.0283(9)	0.0290(10)	0.0300(10)	-0.0002(7)	0.0159(8)	0.0007(7)
N(3)	0.0405(10)	0.0323(10)	0.0401(10)	-0.0055(7)	0.0108(8)	0.0010(8)
C(1)	0.0264(13)	0.0295(14)	0.0373(15)	0.000	0.0152(12)	0.000
C(8)	0.0270(12)	0.0263(13)	0.0294(14)	0.000	0.0108(11)	0.000
C(3)	0.0257(9)	0.0234(9)	0.0318(10)	0.0004(7)	0.0124(8)	-0.0017(7)
N(4)	0.0344(15)	0.0275(14)	0.082(2)	0.000	0.0128(15)	0.000
C(12)	0.0375(10)	0.0347(10)	0.0389(11)	0.0023(8)	0.0245(9)	0.0016(8)
C(4)	0.0359(10)	0.0374(11)	0.0347(11)	0.0029(8)	0.0201(9)	0.0044(8)
C(7)	0.0470(12)	0.0414(11)	0.0322(11)	0.0060(8)	0.0190(10)	0.0024(9)
C(9)	0.0355(10)	0.0339(10)	0.0462(12)	0.0027(8)	0.0225(9)	0.0021(8)
C(5)	0.0367(11)	0.0466(12)	0.0471(13)	0.0055(9)	0.0243(10)	0.0112(9)
C(10)	0.0428(11)	0.0352(11)	0.0534(13)	0.0064(9)	0.0225(11)	-0.0057(9)
C(6)	0.0337(11)	0.0435(12)	0.0394(12)	0.0085(9)	0.0110(9)	0.0093(9)
C(11)	0.0417(16)	0.0267(14)	0.0483(18)	0.000	0.0129(14)	0.000

5. Literatur

[1] P. Walden, *Bull. Acad. Sci*. **1914**, 405-22.

[2] G. Clavel, J. Larionova, Y. Guari, C. Guerin, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3798-3804.

[3] C. R. Rasmussen, F. J. Villani Jr., B. E. Reynolds, J. N. Plampin, A. R. Hood, L.r. Hecker, S.O. Nortey, A. Hanslin, M. J. Constanzo, R. M. Howse, Ir., A. J. Molinari; *Synthesis*, **1988,** 460.

[4] F. Arndt, *Justus Liebigs Ann. Chem*. **1911**, *1384*, 350-1.

[5] V. V. Korshak, D. F. Kutepov, V. A. Pankratov, N. P. Antsiferova, S. V. Vinogradova, *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva im. D. I. Mendeleeva* **1974**, *19(4)*, 472-3.

[6] V. V. Korshak, D. F. Kutepov, V. A. Pankratov, N. P. Antsiferova, S. V. Vinogradova, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* **1973**, *(6)*, 1408-10.

[7] R. Niwa, H. Kamada, E. Shitara, J. Horiuchi, N. Kibushi, T. Kato, Chem. Pharm. Bull. **1996**, *44(12)*, 2314-7.

[8] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 789-793, 873-876.

[9] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 487-9, 528.

[10] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Chemie der Nichtmetalle*, VCH, Weinheim, **1994**, 325-7.

[11] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**, 241-7

[12] Seltzer, USA 3 960 783, **1976**.

[13] M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**, 203.