

**Systematische Synthese neuartiger
Phenylpyridinderivate zur Verwendung
in Organischen Leuchtdioden**

Zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

im Department Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften,
der Universität Paderborn genehmigte
Dissertation

von
Sebastian Schmeding

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2005 bis August 2010 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Risch im Department Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften, der Universität Paderborn angefertigt.

Herrn Prof. Dr. N. Risch danke ich für die interessante Themenstellung, die zahlreichen Anregungen und den starken Rückhalt, der viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. G. Fels danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Weiterhin gilt mein Dank:

- Frau Prof. Dr. E. Holder für die gute Kooperation und den erfolgreichen 4-wöchigen Forschungsaufenthalt an der Bergischen Universität Wuppertal,
- Herrn Dr. U. Flörke für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen,
- Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Egold und Frau K. Stolte für die zahlreichen Aufnahmen der NMR-Spektren,
- Frau M. Zukowski für die Aufnahmen der Massenspektren,
- Frau Dr. J. Hummel für das Korrekturlesen dieser Arbeit, die vielen hilfreichen Anregungen und ihre Unterstützung,
- Frau A. Lefarth, die stets die gute Seele im Labor ist,
- Herrn Dr. A. Winter für das Korrekturlesen,
- Frau A. Wycisk für das Korrekturlesen und die Unterstützung
- Den Auszubildenden für die Hilfe im Labor

Den Mitgliedern des Departments Chemie danke ich für ihr kollegiales und freundliches Verhalten, das zu einem angenehmen Arbeitsklima beigetragen hat.

Diese Arbeit ist meiner Familie,
insbesondere meiner Frau Tina Schmeding
für die uneingeschränkte Unterstützung,
in Dankbarkeit gewidmet.

1	Einleitung	1
2	Synthese von Mono-, Bi- und Terpyridinen	6
2.1	Synthese von Pyridinderivaten	6
2.2	Synthese von polycyclischen Monopyridinen	7
2.3	Synthese von polycyclischen Bipyridinsystemen	9
2.4	Synthese von S- und U-Terpyridinen	9
3	Zielsetzung	13
4	Synthese der Edukte	15
4.1	Die Mannich Reaktion	15
4.2	Darstellung der Mannich-Basen	15
4.3	Darstellung der Enamine	17
5	Darstellung funktionalisierter C^N – Liganden	20
5.1	Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin 40	20
5.2	Darstellung substituierter Tetrahydrochinolinderivate	21
5.3	Darstellung von C ^N ^C -Liganden	25
6	Darstellung substituierter Bipyridine	33
7	Synthese S- und U-förmiger Monopyridine	35
7.1	Synthese des S-Monopyridin 67	38
7.2	Synthese des U-Monopyridins 68	38
7.3	Thiophen-substituierte Monopyridine 70	40
8	Suzuki Kupplungsreaktionen des C^N – Liganden 47f	42

9	Zusammenfassung	48
10	Ausblick	52
11	Experimenteller Teil	56
11.1	Allgemeines	56
11.2	Darstellung der Mannich-Basen ^[61]	57
11.3	Darstellung der 1,5-Diketone	62
11.4	Darstellung der C ^N -Liganden	68
11.5	Darstellung der C ^N ^C -Liganden	73
11.6	Darstellung der Bipyridine	80
11.7	Darstellung der S- und U-förmiger Monopyridine	81
11.8	Suzuki Kupplung des 4-Brom substituierten C ^N -Liganden 47f	84
12.	Röntgenstrukturanalyse	88
12.1	Dimethyl-(3-Oxo-3-(2-flourphenyl))propylammoniumchlorid 34g	88
12.2	2-(4-bromophenyl)-5H-indeno[1,2-b]pyridin 54	89
12.3	2-(4-bromophenyl)-3-methyl-5H-indeno[1,2-b]pyridin 55	91
12.4	2-(4-fluorophenyl)-5H-indeno[1,2-b]pyridin 53	93
12.5	2,3-Diphenyl-5H-indeno[1,2-b]pyridin 52	95
12.6	2-(4-Bromo-phenyl)-3-methyl-6,7-dihydro-5H-benzo[6,7]cyclohepta-[1,2-b]-pyridin 57	97
12.7	2-Phenyl-3-methyl-5,6-dihydro-benzo[h]chinolin 49	99
12.8	7,8,13,14-tetrahydrodibenzo[c,k]phenanthridin 67	101
12.9	2-(4'-Triphenylsilanyl-biphenyl-4-yl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin 72b	103

12.10	7-Thiophen-2-yl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo[<i>c,h</i>]acridin 70	106
12.11	5,6,7,9,10,11-hexahydrobis(benzo[6,7]cyclohepta)[1,2- <i>b:2',1'-e</i>]pyridin 68	108
13.	Literaturverzeichnis	110

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolut
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechnet
br	breites Signal
bzw.	beziehungsweise
d	Dublett
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq.	Äquivalent
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
ETS	Elektronen-Transportschicht
EZ	Einheitszelle
exp.	Experimenteller Wert
gef.	Gefundener Wert
HOAc	Essigsäure
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LAS	Light Absorption Sensitizer
Lit.	Literatur
LTS	Loch-Transportschicht
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multipllett
M	Metall
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MLCT	Metall-Ligand Charge Transfer
MS	Massenspektrum
NH ₄ OAc	Ammoniumacetat

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
n-BuLi	n-Butyllithium
OLED	Organic Light Emitting Devices
PLED	Polymeric Light Emitting Devices
PF	Polyfluoren
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
tert.	tertiär
TMS	Tetramethylsilan
WOLED	White Organic Light Emitting Devices

1 Einleitung

Die Anzahl an Publikationen zum Thema Organic Light Emitting Devices (OLEDs) ist in den letzten 10 Jahren rasant gestiegen. Durch die Weiterentwicklung mobiler Elektronik, wie beispielsweise Handys oder Digitalkameras^[1, 2] werden immer mehr und leistungsfähigere Displays benötigt. Gefördert wird diese Entwicklung zusätzlich durch die niedrigen Produktionskosten zur Darstellung geeigneter OLEDs, da auf schon bekannte Technologie zurückgegriffen werden kann.^[3, 4, 5, 6, 7] Durch Variation der organischen Materialien lassen sich Emissionswellenlängen vom Ultravioletten bis ins nahe Infrarot realisieren.^[8, 9, 10] Durch die Pionierarbeiten von Tang und VanSlyke^[11] konnte Kodak die ersten OLEDs auf Basis dünner Schichten vorstellen. Als organische Schicht wurde ein 8-Hydroxychinolin Aluminium-Komplex (Alq₃) verwendet.^[12]

Die Lebensdauer und die Effizienz neuer OLEDs konnte durch Einsatz phosphoreszierender und fluoreszierender Materialien gesteigert werden.^[3, 13, 14, 15, 16] Es konnte sogar vor kurzem gezeigt werden, dass weiße OLEDs (WOLEDs) die Leistungseffizienz von Leuchtstoffröhren übertreffen können.^[17]

Heutige OLEDs bestehen aus mehreren Schichten, die neben der Emitter- auch Elektronen- (ETS) sowie Loch-Transportschichten (LTS) zur Steigerung der Effizienz besitzen (**Abbildung 1**).^[2, 18]

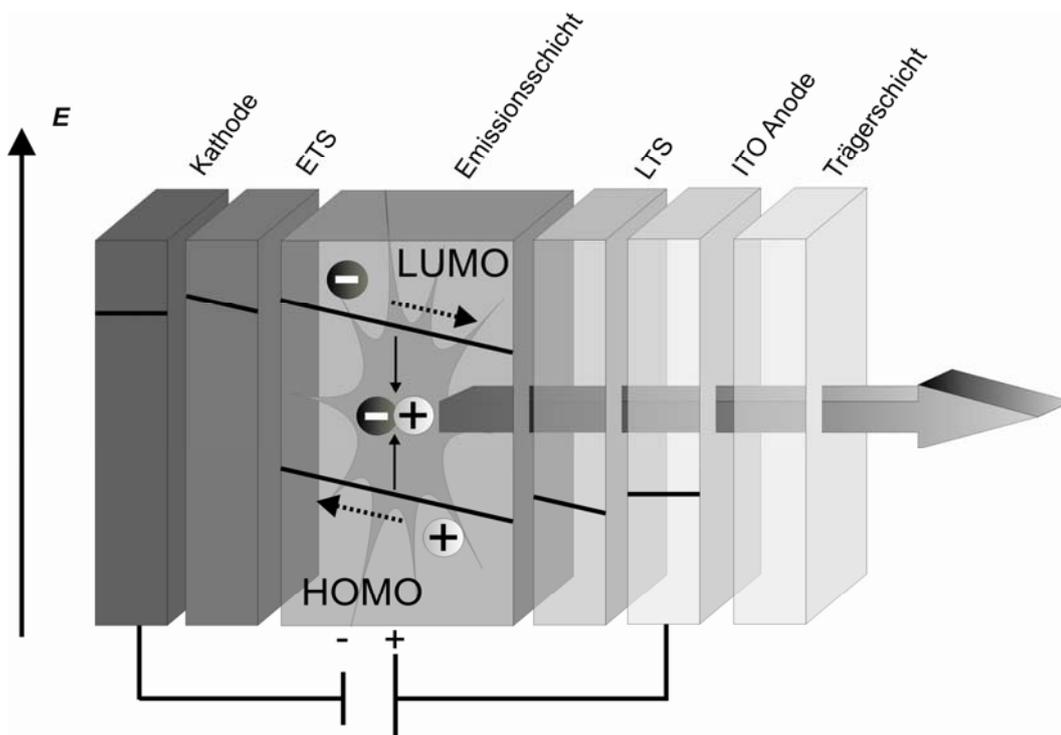


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Mehrschicht-OLED.

Bei eingeschaltetem Strom wird von der Kathode ein Elektron über die Elektronentransportschicht (ETS) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) der Emissionsschicht injiziert. Gleichzeitig erfolgt ein Lochtransport von der Anode durch eine oder mehrere Loch-Transportschichten (LTS) in die Emissionsschicht ins höchst besetzte Molekülorbital (HOMO). Es kommt zur Bildung eines sogenannten Exzitons durch Rekombination, welches anschließend unter Emission von Licht relaxiert.^[2, 3, 4, 5, 6, 7, 19, 20] Durch diesen mehrschichtigen Aufbau verhindert man den sogenannten „Dunkelstrom“, der entstehen kann, wenn keine Rekombination in der Emissionsschicht stattfindet.^[3] Baldo *et al.*^[21] berichteten als Erste über phosphoreszente Iridium(III)-Komplexe. Untersuchungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Iridium(III)-Komplexe haben gezeigt, dass sie hervorragende Materialien für die Herstellung von OLEDs darstellen.^[22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30] **Abbildung 2** zeigt exemplarisch einen heteroleptischen Iridium(III)-Komplex des Typs $[(C^N)_2-Ir(acac)]$.^[31]

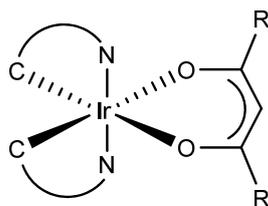


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines heteroleptischen Iridium(III)-Komplexes des Typs $[(C^N)_2-Ir(acac)]$.^[31]

Als C^N -Liganden - oft handelt es sich hierbei um Phenylpyridine - werden solche bezeichnet, die über ein Kohlenstoff- sowie ein Stickstoffatom an das Metallzentrum koordinieren. Dabei wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zur vollständigen Koordination ein Kohlenstoffatom des Phenylrings deprotoniert.

In **Abbildung 3** werden Strukturtypen diverser C^N -Liganden gezeigt.^[31]

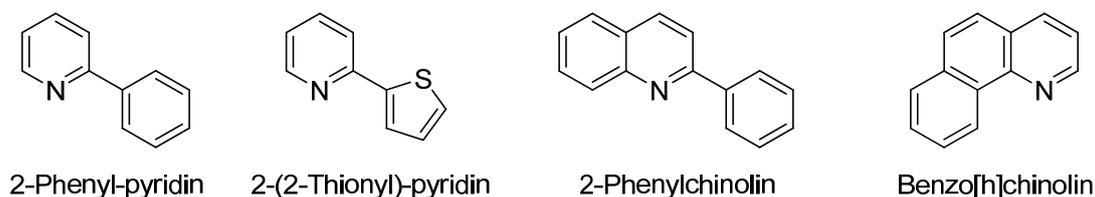
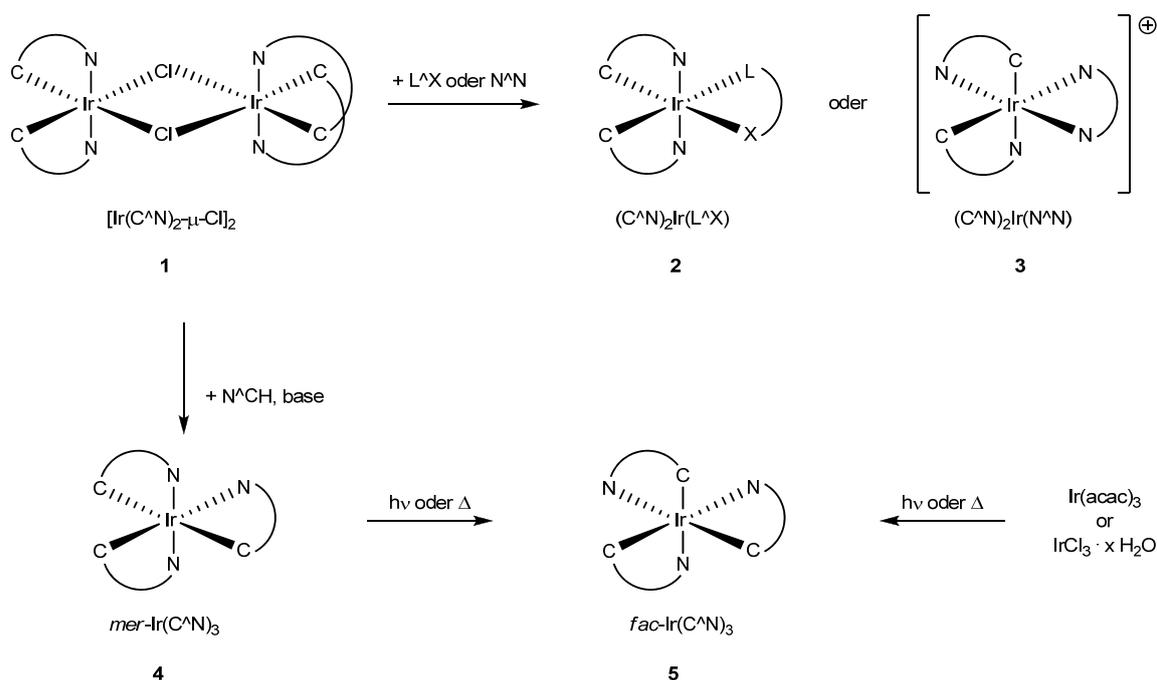


Abbildung 3: Beispiele einiger C^N -Liganden.

Durch Verwendung unterschiedlichster C^N Liganden konnten erfolgreich Elektrolumineszenzen in den Farben Rot^[26, 28], Grün^[24, 26, 32] und Blau^[26, 32, 33, 34, 35, 36, 37] realisiert werden.



Schema 1.1: Schematischer Verlauf der Synthese zur Darstellung von cyclometallierten Iridium(III)-Komplexen.^[38]

Das μ -dichloro-verbrückte Dimer **1** kann aus den entsprechenden C[^]N-Liganden und IrCl₃ · x H₂O dargestellt werden,^[28] welches nun durch Reaktion mit weiteren Liganden in neutrale oder geladene Komplexe (**2** oder **3**) gespalten wird. Durch Reaktionskontrolle kann selektiv die meridionale **4** oder auch die faciale **5** Anordnung der Liganden erreicht werden.^[39, 40, 41] Weitere Möglichkeiten zur Darstellung der *fac*-Isomere bestehen entweder aus der Überführung der *mer*-Isomere in ihre thermodynamisch bevorzugten Vertreter, oder aber durch die direkte Synthese ausgehend von Ir(acac)₃ bzw. IrCl₃ · x H₂O (**Schema 1.1**).

Neben den C[^]N Liganden werden Bipyridine als Co-Liganden in Iridium(III)-Komplexen **2** und **3** eingesetzt (**Schema 1.1**).^[22, 42, 43, 44] Bipyridin-Liganden können auch mit anderen Schwermetallkationen, wie Ruthenium(II)^[45, 46], Osmium(II)^[47, 48, 49], Europium(III)^[50] oder Rhenium(III)^[51] phosphoreszierende Komplexe bilden.

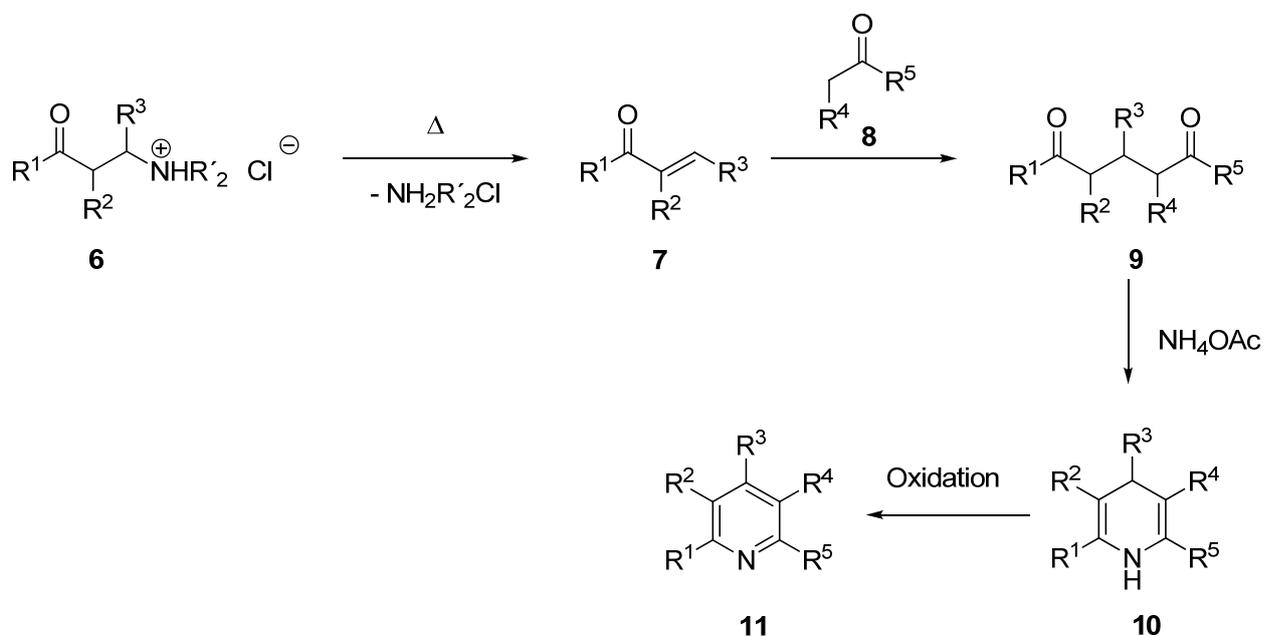
Durch die Möglichkeit ihrer vielfältigen Funktionalisierung besitzen diese Polypyridyl-Übergangsmetallkomplexe ein außerordentliches Potential. Sie finden nicht nur in OLEDs ihre Anwendung, sondern auch in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (DSSCs) oder in optischen Sensoren.^[20, 52, 53]

Mono-, Bi- und Terpyridine sind durch ihre hervorragenden Farb- und Ligandeneigenschaften in der Entwicklung von OLEDs im Focus der aktuellen Forschung.

2 Synthese von Mono-, Bi- und Terpyridinen

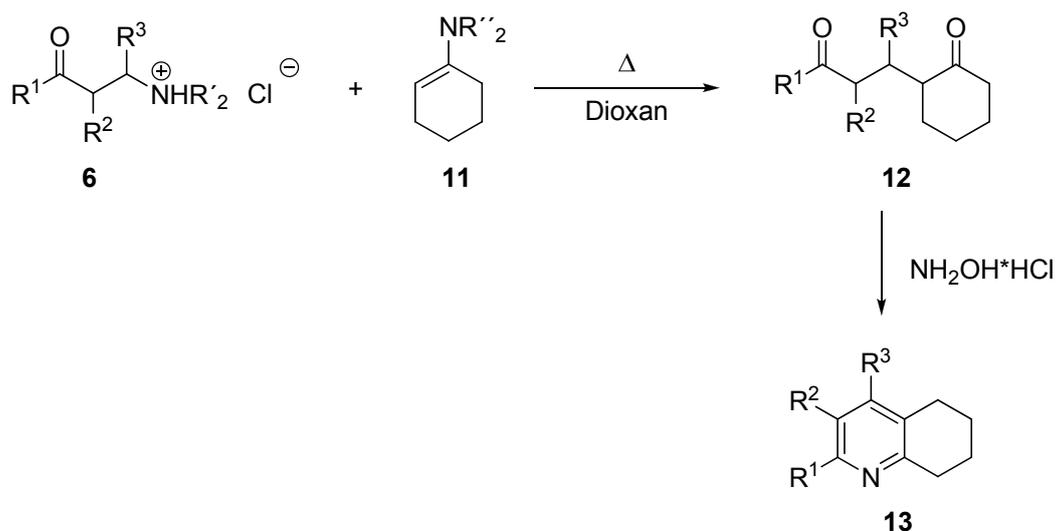
2.1 Synthese von Pyridinderivaten

Pyridinderivate sind ein Strukturelement in einer Vielzahl von Substanzklassen, was sie zu einem attraktiven Synthesziel macht. Die Arbeitsgruppe Risch entwickelte zahlreiche Syntheseverfahren zur Darstellung kondensierter Mono-, Bi- und Terpyridine.^[54, 55, 56, 57, 58,59] Im Allgemeinen werden Mannich-Basen **6**, enolisierbare Ketone **8** und Ammoniumacetat erhitzt und so substituierte Pyridinderivate **11** als Produkte erhalten. Bei dieser Reaktion deaminieren die Mannich-Basen **6** unter Wärmezufuhr zu α,β -ungesättigten Ketonen **7**. Diese reagieren als Michael-Akzeptor mit dem enolisierbaren Keton **3** zu einem 1,5 Diketon **9**, dessen Cyclisierung das Dihydropyridin **10** liefert. Eine abschließende Oxidation unter den Reaktionsbedingungen führt zum Pyridinderivat **6** (**Schema 2.1**). Diese Methode ähnelt mechanistisch dem Reaktionsverlauf der klassischen Hantzsch Synthese^[60] zur Darstellung von Pyridinderivaten. Entscheidend für die Effizienz und Eleganz des skizzierten Verfahrens ist die Tatsache, dass sämtliche Schritte in einer Ein-Topf-Reaktion ablaufen.



Schema 2.1: Synthese substitierter Pyridinderivate **11** ausgehend von Mannich-Basen **6**.

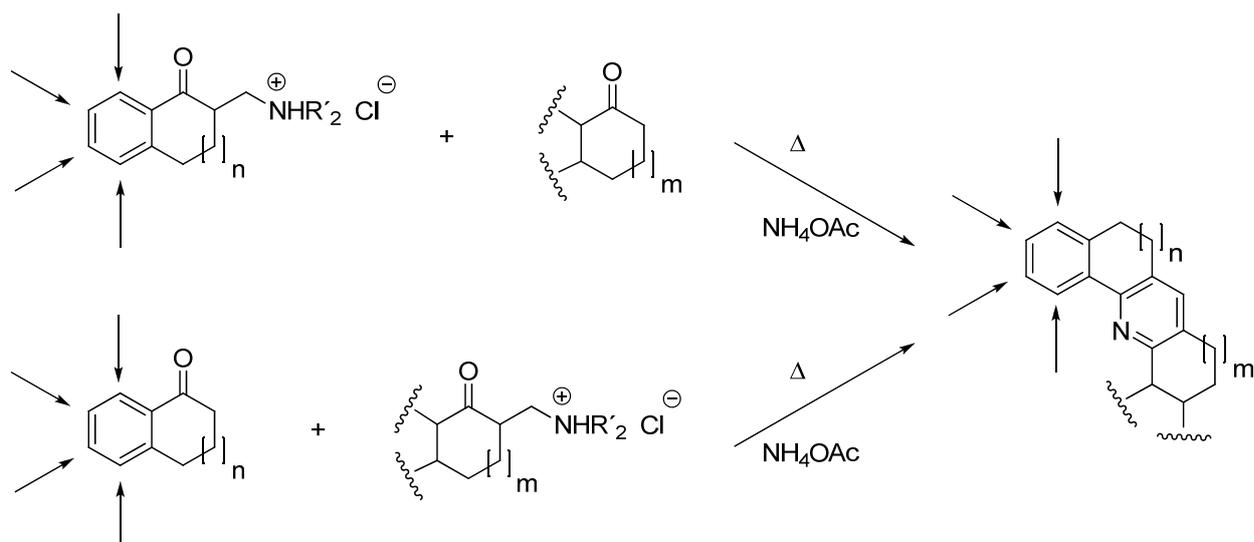
Die Synthese von substituierten 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivaten konnte von Sielemann, Keuper und Risch optimiert werden.^[57] Hierbei wird anstelle des enolisierbaren Ketons **3** das reaktivere Enamin **11** eingesetzt. Die Reaktion verläuft, wie oben beschrieben, über ein 1,5-Diketon **12** als Zwischenstufe. Die abschließende Cyclisierung zum Chinolin **13** erfolgt mit Hydroxylammoniumchlorid (**Schema 2.2**).



Schema 2.2: Synthese substituerter 5,6,7,8-Tetrahydrochinoline **13** ausgehend von Mannich-Basen **6**.

2.2 Synthese von polycyclischen Monopyridinen

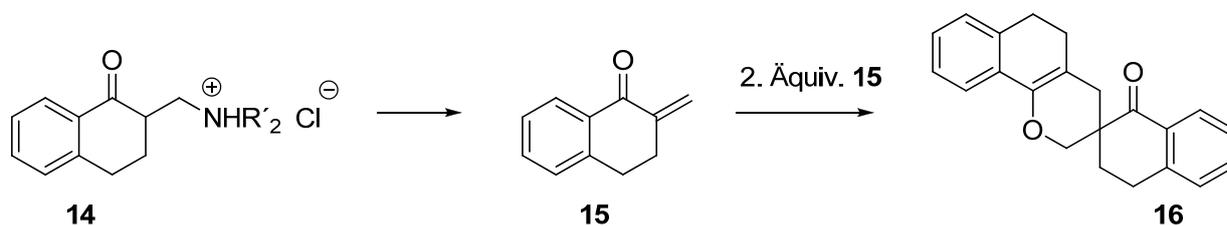
Mit Hilfe der schon bei der Synthese von Pyridinderivaten beschriebenen Methode kann analog auch eine Vielzahl von polycyclischen Monopyridinen dargestellt werden (**Schema 2.3**).^[56]



Schema 2.3: Synthese substituierter polycyclischer Pyridinderivate^[56]

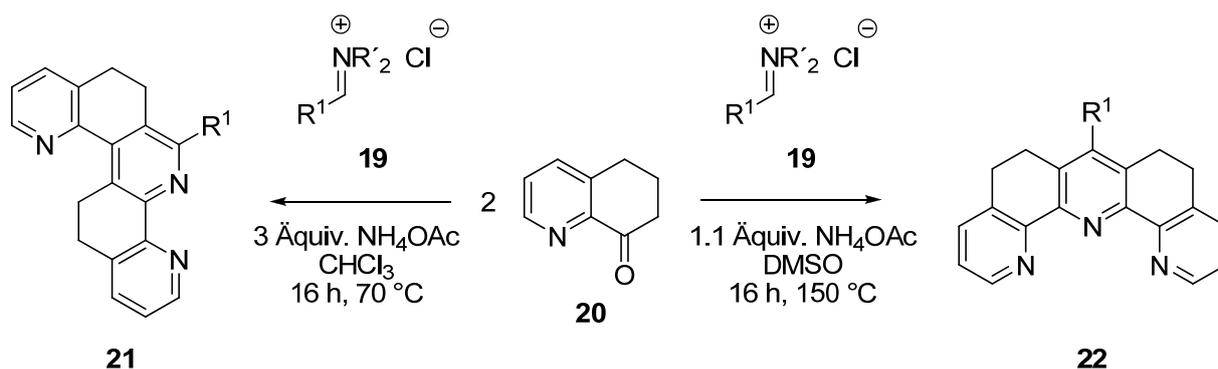
Als Ketokomponenten werden hauptsächlich cyclische Ketone wie beispielsweise Cyclohexanon, α -Tetralon- oder 1-Indanon-derivate eingesetzt. Die Mannich-Basen werden aus den cyclischen Ketoverbindungen, wie von Kinast und Tietze^[61] beschrieben, durch eine Aminomethylierung dargestellt.

Auf Grund der sterisch gehinderten Ketoverbindung und ihrer geringen CH-Acidität kann es bei dieser Reaktion zu einer von Tramontini^[62] beschriebenen Hetero-Diels-Alder-Reaktion kommen, die zur Bildung der spirocyclischen Verbindungen **16** führt (**Schema 2.4**).



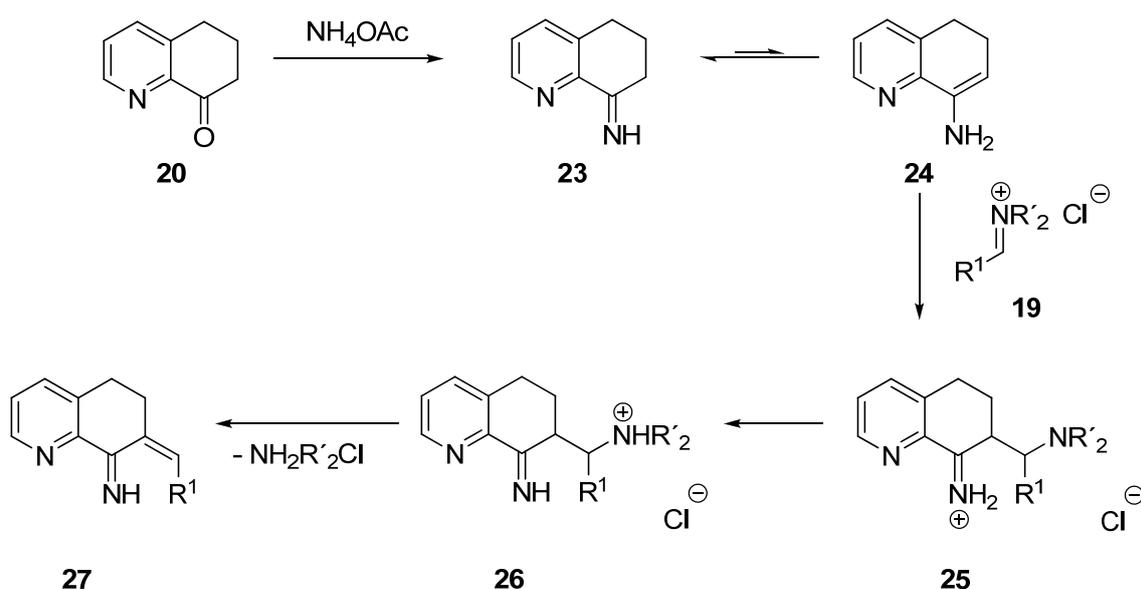
Schema 2.4: Nebenreaktion zur Bildung der Spiroverbindung 16.

Diese Nebenreaktion stellt eine Konkurrenzreaktion zur Domino-Sequenz dar und erklärt die zum Teil niedrigen Ausbeuten in früheren Arbeiten.



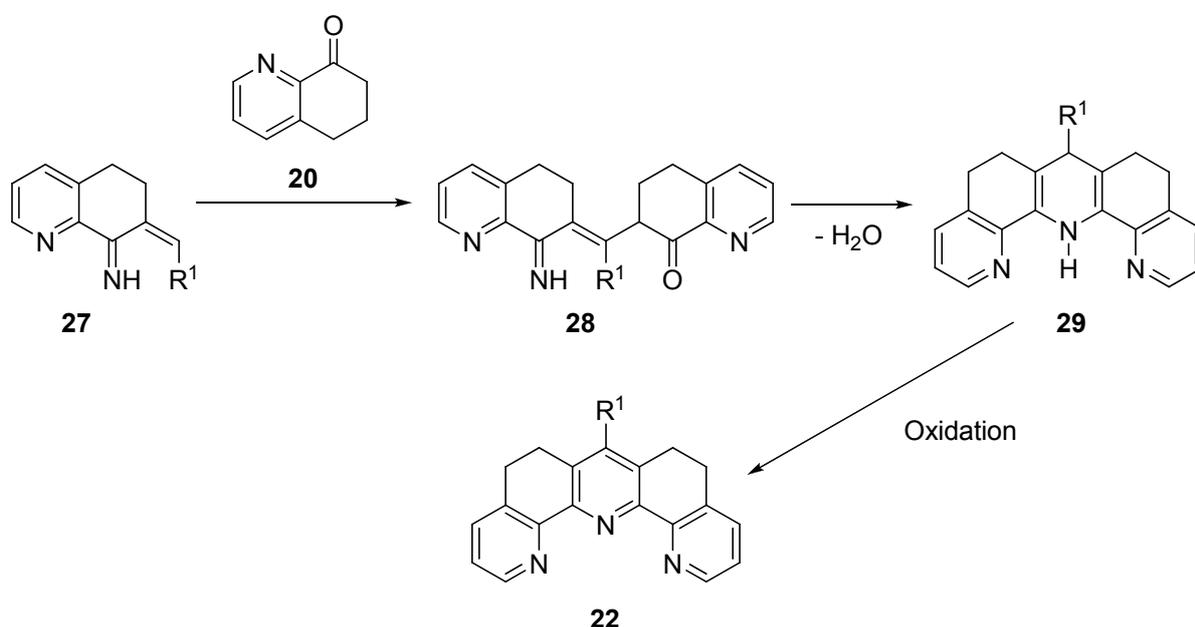
Schema 2.6: Darstellung substituierter U- und S-förmiger Terpyridine **21** und **22**.

In dem von der Arbeitsgruppe Risch postulierten Mechanismus beginnt die Dominosequenz mit der Reaktion von 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-8-on **20** und Ammoniumacetat zum Imin **23**, welches in einem tautomeren Gleichgewicht mit seinem Enamin **24** steht.^[70] Dieses Nukleophil reagiert *in situ* mit dem vorgeformten ternären Iminiumsalz **19** zum Zwischenprodukt **25**. Deprotonierung der Iminiumfunktion und Protonierung der sekundären Aminogruppe führt zum Hydrochlorid der Mannich-Base **26**. Eine anschließende Deaminierung liefert den Michael-Akzeptor **27** (Schema 2.7). Zur Zwischenstufe **25** analoge Verbindungen konnten in der Arbeitsgruppe Risch gezielt von Merla^[71] synthetisiert und isoliert werden. Für die Darstellung der U- bzw. S-Terpyridine verläuft dieser erste Teil des postulierten Mechanismus gleich.



Schema 2.7: Bildung des Michael-Akzeptors **27**.

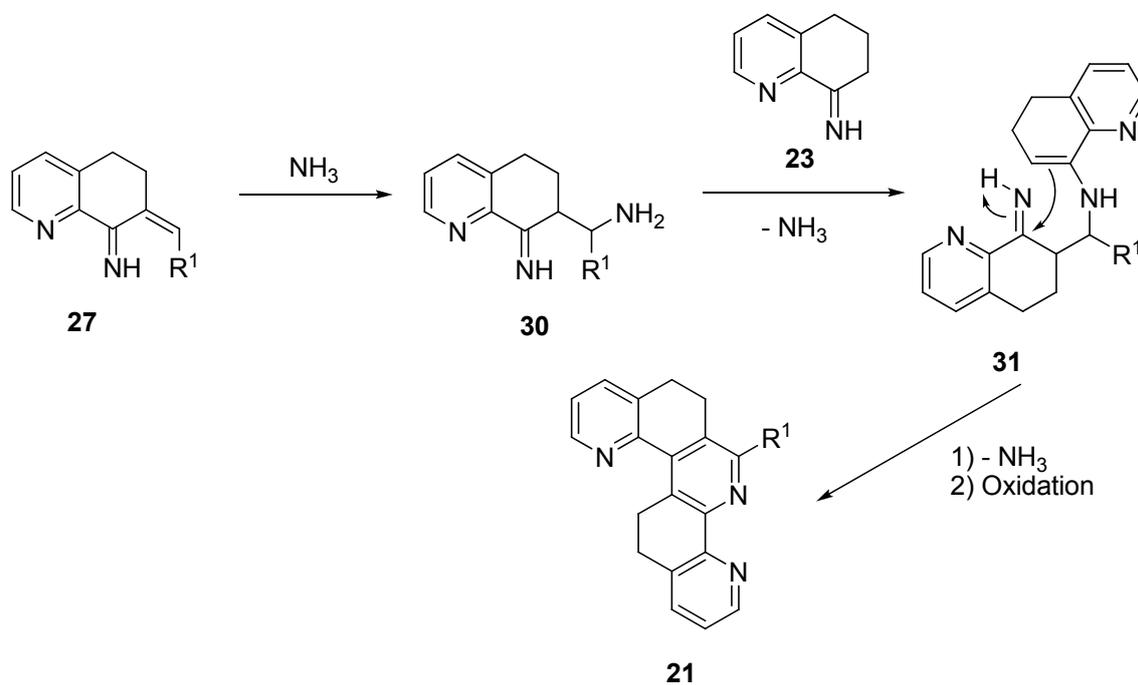
Unter den optimierten Reaktionsbedingungen zur Synthese des U-Isomers reagiert der Michael-Akzeptor **27** mit einem weiteren Äquivalent des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **20**. Das dabei gebildete Addukt **28** cyclisiert anschließend zum 1,4-Dihydropyridinderivat **29** (**Schema 2.8**). Einige dieser Zwischenprodukte konnten von Keuper^[68] säulenchromatographisch isoliert und charakterisiert werden. Diese 1,4-Dihydropyridine sind in der Regel sehr oxidationsempfindlich, so dass sie schon mit Luftsauerstoff zu den U-förmigen Terpyridinen **22** oxidieren.



Schema 2.8: Postulierter Mechanismus zur Bildung des U-Isomers **22** nach Sielemann und Risch.^[63]

Bei der Synthese des S-Isomers entsteht ebenfalls zunächst der Michael-Akzeptor **27**. Durch den Einsatz eines deutlichen Überschusses an Ammoniumacetat wird nun Ammoniak an den Michael-Akzeptor **27** addiert und die Mannich-Base **30** gebildet. Ein weiteres Äquivalent 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-8-on **20** reagiert mit Ammoniumacetat zum Imin **23**, welches mit der Mannich-Base **30** das Intermediat **31** bildet. Die Cyclisierung findet durch einen intramolekularen nucleophilen Angriff

unter Abspaltung von Ammoniak statt. Das S-Terpyridin **21** entsteht durch abschließende Oxidation des neu gebildeten Ringes (**Schema 2.9**).



Schema 2.9: Postulierter Mechanismus zur Bildung des S-Isomers 21 nach Sielemann und Risch.^[63]

3 Zielsetzung

Grundlage der hier vorliegenden Arbeit sind die in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Risch untersuchten und entwickelten Methoden zur Darstellung diverser Oligopyridinderivate.^[54, 55, 63, 67, 68, 69, 72] Hierbei dienen die synthetisierten Mannich-Basen als Schlüsselbausteine zur Darstellung einer Vielzahl kondensierter Mono-, Bi- und Terpyridine.

Im Speziellen sollen gezielt sogenannte C^N- bzw. N^N-Liganden im Rahmen des DFG-Projektes *“Red Phosphorescent OLEDs: New, Bipolar Materials, Photophysical Characterization, Charge Transport and OLED Optimization“* synthetisiert werden. Diese Liganden sollen anschließend in Zusammenarbeit unserer Kooperationspartner mit Übergangsmetallen komplexiert und in einer geeigneten Matrix zum Testen in *Organic Light Emitting Diodes* (OLEDs) eingeführt werden.

I.) **Darstellung substituierter 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivate**

Die substituierten 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivate sind als potentielle C^N-Liganden besonders interessant für Iridium(III)-Komplexe. Die Synthese erfolgt über die Mannich-Basen, die mit Enaminen zu 1,5-Diketonen reagieren. Die anschließende Cyclisierung liefert die substituierten 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivate. Hierbei sollen möglichst viele unterschiedliche Substitutionsmuster realisiert werden, um gezielt Liganden mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften darzustellen. Dieses kann durch die Vielfalt der einsetzbaren Mannich-Basen erreicht werden. Die Koordination dieser Liganden an Metallzentren wie beispielsweise an Iridium bzw. Osmium führt dann zu phosphoreszierenden Komplexen.

II.) **Darstellung einseitig fixierter C^N^C-Liganden**

Bei den einseitig fixierten C^N^C-Liganden ist eine freie Rotation des Phenylringes nicht möglich, da der Phenylring durch CH₂-Gruppen an den Pyridinring fixiert ist. Durch Variation der Anzahl der Brückenatome ((CH₂)_n, mit n=1, 2, 3), kann der Torsionswinkel bzw. der Chelatwinkel verändert werden. Dies bietet eine zusätzliche Möglichkeit, den C^N^C-Liganden gezielt zu variieren. In der

vorliegenden Arbeit sollen einseitig fixierte C^NC-Liganden mit n=1, 2, 3 Brückenatomen synthetisiert und unterschiedliche Substituenten wie Brom oder Fluor eingeführt werden. In den vorherigen Arbeiten im Arbeitskreis Risch wurden bisher solche Systeme noch nicht dargestellt.

III.) **Darstellung S- und U-förmiger Monopyridine**

Die im Arbeitskreis Risch entwickelte Dominoreaktion, ausgehend von 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-8-on und entsprechenden Iminiumsalzen, führt zu den beiden S- und U-förmigen Isomeren. In vorhergehenden Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass es möglich ist, durch Variation der Reaktionsbedingungen, gezielt das U- oder S-förmige Isomer zu synthetisieren. Diese Dominoreaktion soll nun auf das kommerziell erhältliche α -Tetralon bzw. 1-Benzosuberone als Keton übertragen werden. Erste Vorarbeiten hierzu wurden bereits von Keuper durchgeführt,^[56] in denen das Edukt zumeist quantitativ zurückerhalten wurde. Mit den nun optimierten Reaktionsbedingungen sollte es gelingen, die Monopyridine darzustellen. Die so darzustellenden Monopyridine sind interessante Verbindungen zu ihren Analoga, den S- und U-förmigen Terpyridinen, die von Hummel^[65] und Winter^[69] erfolgreich dargestellt wurden.

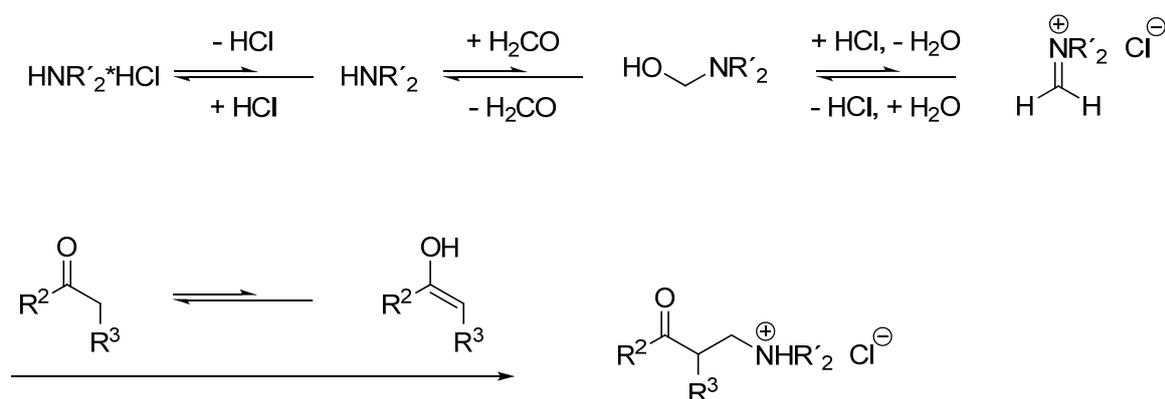
IV.) **Suzuki-Kupplungsreaktionen**

Mit modernen Methoden der metallkatalysierten Kupplungsreaktionen^[73] ist es möglich, C^N-Liganden gezielt mit Elektronen-Donor- wie auch Elektronen-Akzeptor-Einheiten zu koppeln. Im Arbeitskreis Risch konnten schon erfolgreich Brom-substituierte Oligopyridine zur Kupplung mittels der Suzuki-Reaktion eingesetzt werden.^[63] In dieser Arbeit soll die Suzuki-Reaktion zusätzlich im Mikrowellenreaktor und unter Einsatz verschiedener Katalysatoren untersucht werden.

4 Synthese der Edukte

4.1 Die Mannich Reaktion

Die klassische Mannich-Reaktion ist eine Kondensation von CH-aciden Verbindungen mit Formaldehyd und Ammoniak oder Aminen bzw. deren Salzen.^[62] Diese Reaktion wird aufgrund der Einführung einer Aminomethylgruppe bzw. Aminoalkylgruppe auch Aminomethylierung^[74] bzw. Aminoalkylierung^[75] genannt. Die entstandenen Produkte sind β -Aminocarbonylverbindungen, die als Mannich-Basen bezeichnet werden. Wie in **Schema 4.1** beschrieben, wird das Amin zunächst nucleophil an Formaldehyd addiert. Nach Wasserabspaltung entsteht ein Iminium- bzw. Carbenium-Ion, welches als Elektrophil fungierend mit der Enolform der CH-aciden Carbonylverbindung zum Hydrochlorid der Mannich-Base reagiert.^[76]

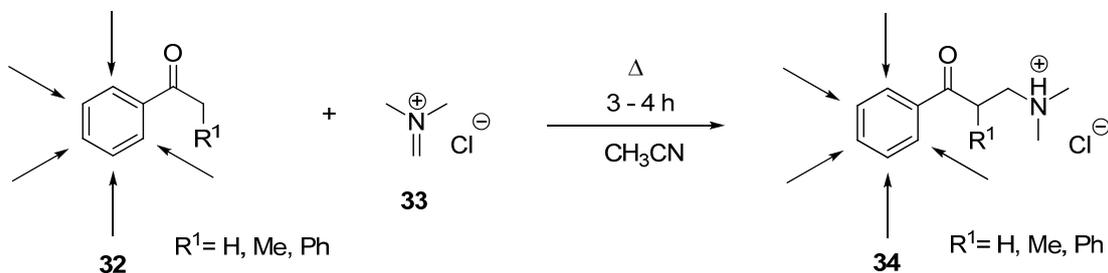


Schema 4.1: Vereinfachter Mechanismus der klassischen Mannich-Reaktion.

4.2 Darstellung der Mannich-Basen

Mannich-Basen können in hohen Ausbeuten durch die Umsetzung von Phenylketonen **32** mit *N,N*-Dimethyl-methyleniminiumchlorid **33** dargestellt werden (**Schema 4.2**). Hierzu werden die Edukte in Acetonitril suspendiert und 2-3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mannich-Basen **34** fallen nach dem Abkühlen kristallin als Hydrochloride aus. Um die Ausbeute zu erhöhen, lässt man die Mannich-Basen im

Kühlschrank kristallisieren und filtriert kalt ab. Diese Variante der Aminomethylierung geht auf Arbeiten von Kinast und Tietze^[61] zurück.



Schema 4.2: Darstellung der Mannich-Basen 34.

Ausgehend von dieser effizienten Methode konnten im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl von Verbindungen synthetisiert werden, welche in **Tabelle 4.1** aufgeführt sind. Die hier gezeigten Hydrochloride der Mannich-Basen **34** werden als elementare Bausteine zum Aufbau von polycyclischen Pyridin-Systemen benötigt.

Tabelle 4.1: Darstellung der Mannich-Basen 34a-34s.

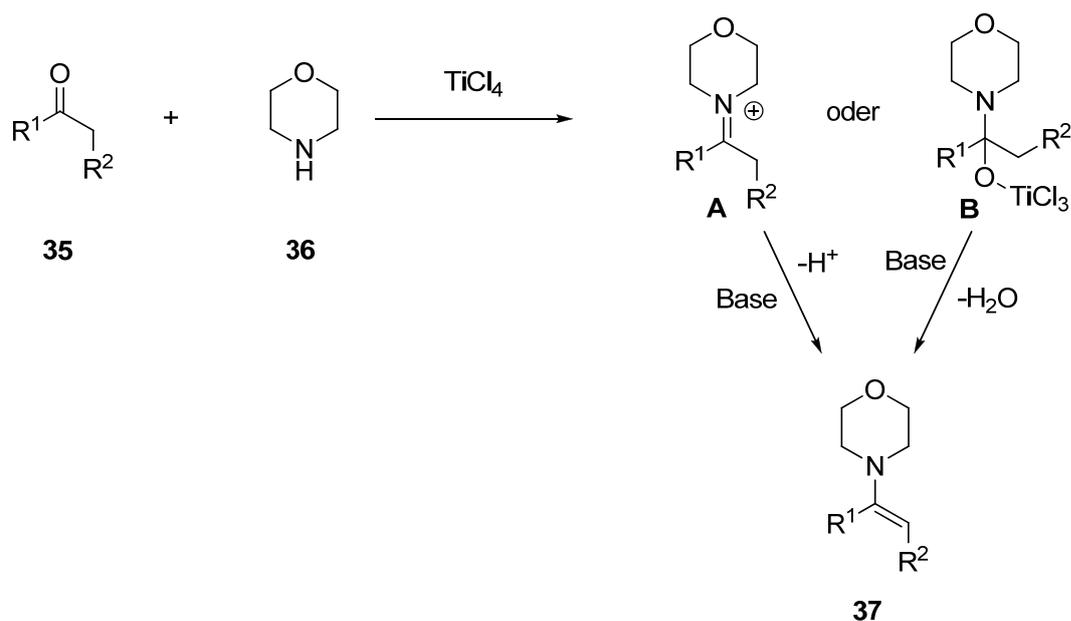
Nr.	Mannich-Base	Ausb. [%]	Nr.	Mannich-Base	Ausb. [%]
34a		62	34b		72
34c		89	34d		54
34e		58	34f		58
34g		57	34h		24

Nr.	Mannich-Base	Ausb. [%]	Nr.	Mannich-Base	Ausb. [%]
34i		56	34j		60
34k		43	34l		52
34m		86	34n		76
34o		46	34p		90
34q		42	34r		78
34s		42			

4.3 Darstellung der Enamine

Die in dieser Arbeit dargestellten Enamine wurden nach zwei Methoden synthetisiert. Die erste Methode ist die Synthese nach Herr und Heyl,^[77] bei der Morpholin mit dem Keton am Wasserabscheider gekocht wird. Dieses Verfahren ist sehr gut geeignet, um große Mengen des Enamins zu synthetisieren. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese der Enamine ist die sogenannte Titantetrachlorid-Methode.^[78, 79, 80, 81, 82] Hierbei dient das Titantetrachlorid sowohl als Katalysator wie

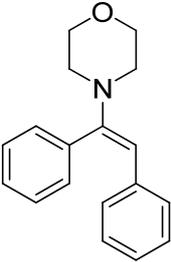
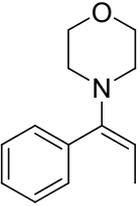
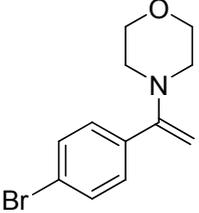
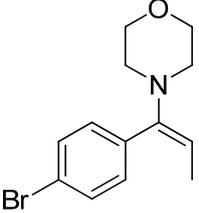
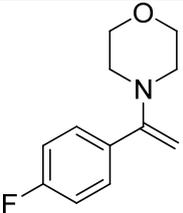
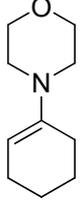
auch als Wasserbinder. Sie eignet sich sehr gut zur Synthese kleinerer Mengen Enamin. Bei den hier durchgeführten Reaktionen wurde ausschließlich Morpholin **36** als sekundäres Amin eingesetzt (**Schema 2.1**). Zunächst reagiert das Keton **35** mit einem Titan-tetrachlorid/Amin-Komplex zu einem Iminium-Ion **A** oder einem an Titan koordinierten Carbinolamin **B**, welches dann durch Deprotonierung bzw. Eliminierung von Wasser das Enamin **37** bildet.^[80]



Schema 4.3: Darstellung von Enaminen **37** mit Titan-tetrachlorid.^[78]

In **Tabelle 4.1** sind die Enamine aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und für weitere Reaktionen verwendet wurden. Die Enamine **37a** - **37f** wurden nach der Titan-tetrachlorid-Methode dargestellt, während Enamin **37f** nach der Methode von Herr und Heyl synthetisiert wurde.

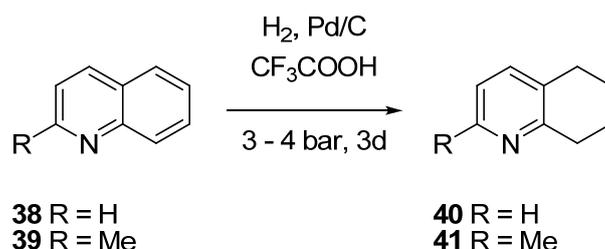
Tabelle 4.2: Darstellung der Enamine 37a – 37f

Nr.	Enamine	Ausb. [%]	Nr.	Enamine	Ausb. [%]
37a		48	37b		78
37c		90	37d		65
37e		51	37f		92

5 Darstellung funktionalisierter C^N – Liganden

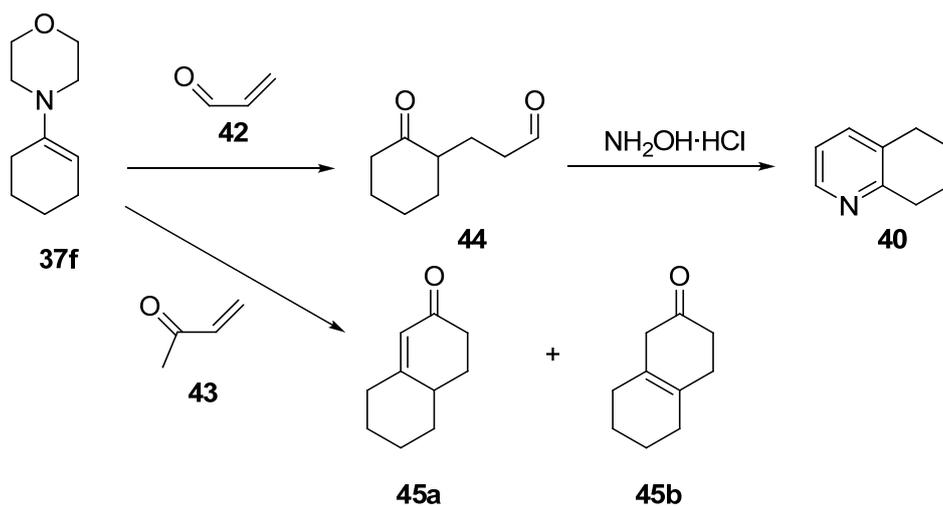
5.1 Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin 40

Das 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin **40** ist eine Vorstufe des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-8-ons **20**, das als Schlüsselbaustein in der Synthese von polycyclischen Pyridinen verwendet wird.^[65, 69, 83] Eine sehr effiziente Methode zur Darstellung des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolins **40** ist die selektive Hydrierung des Chinolins **38** (**Schema 5.1**). Diese Palladium katalysierte Variante wurde von Vierhapper und Elie^[84] beschrieben. Ferner gelang es mit dieser Methode auch, das 2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **41** ausgehend von Quinaldin **39** in guten Ausbeuten herzustellen.



Schema 5.1: Hydrierung von Chinolinderivaten.

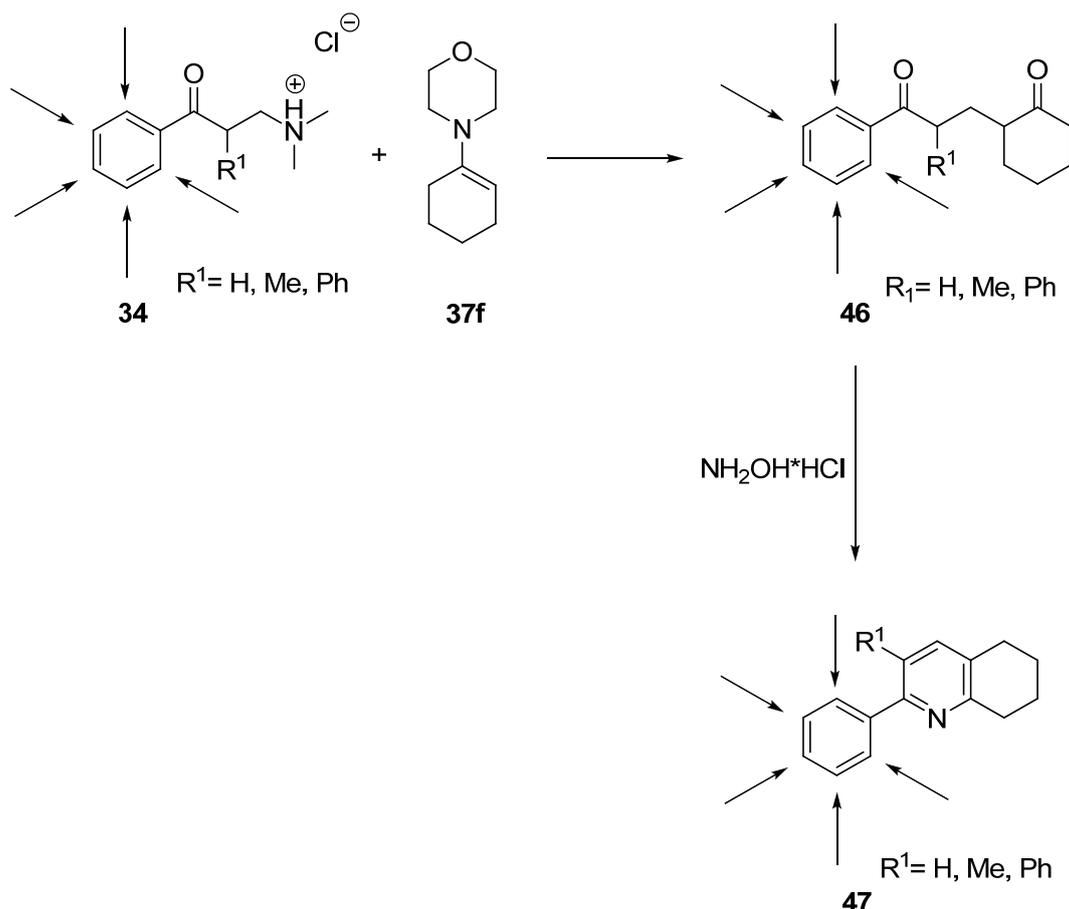
Eine weitere Methode zur Synthese von **40**, beschrieben von Thummel und Crabb, ist in **Schema 5.2** dargestellt.^[83, 85] Hierbei wird Acrolein **42** mit 1-Morpholinocyclohexen **37f** umgesetzt, und das dabei gebildete 1,5-Diketon **44** anschließend mit Hydroxylaminhydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) zum 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin **40** cyclisiert. Werden hingegen ungesättigte Ketone mit α -ständigen Wasserstoffatomen **43** eingesetzt, bilden sich sofort die Aldol-Kondensationsprodukte^[86] **45a** und **45b** (**Schema 5.2**).



Schema 5.2: Darstellung von 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin 40.^[83, 85]

5.2 Darstellung substituierter Tetrahydrochinolinderivate

Die in **Tabelle 4.1** gezeigten Mannich-Basen **34a** - **34s** bilden bei Wärmezufuhr *in situ* α,β -ungesättigte Ketone, welche als Michael-Akzeptoren mit Ketonen bzw. deren reaktiveren Enaminen **37f** zu 1,5-Diketonen **46a** - **46o** reagieren. Mit Hydroxylammoniumchlorid als Ammoniakquelle werden die 1,5-Diketone **46a** - **46o** zu den Tetrahydrochinolinderivaten **47a** - **47o** cyclisiert.



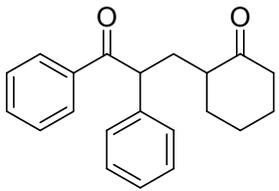
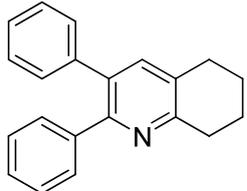
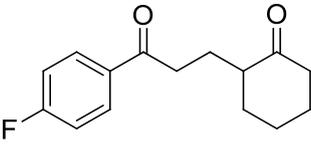
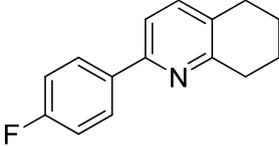
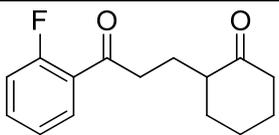
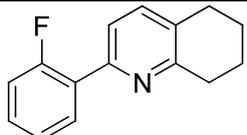
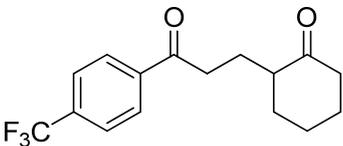
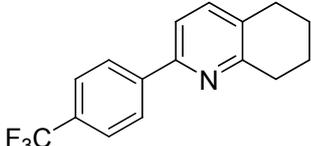
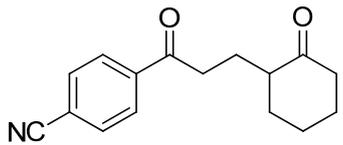
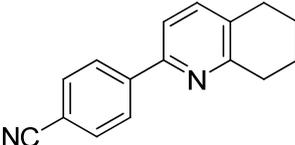
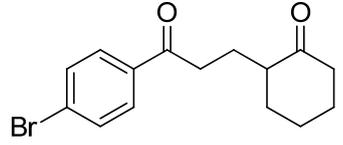
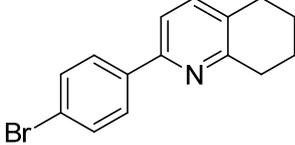
Schema 5.3: Darstellung substituierter 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivate 47.

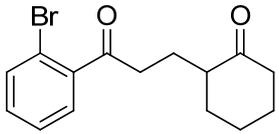
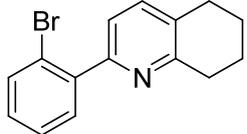
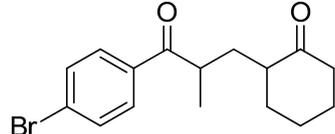
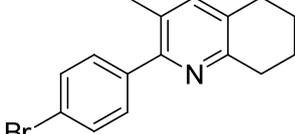
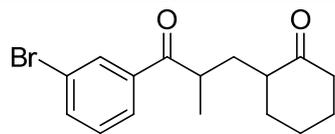
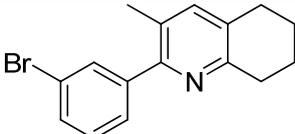
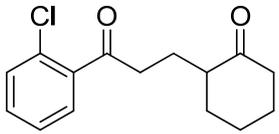
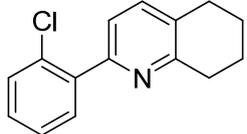
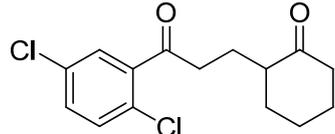
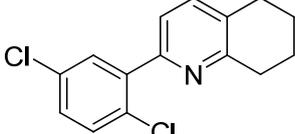
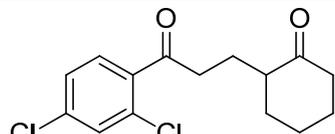
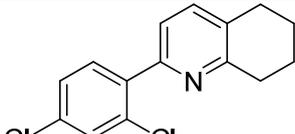
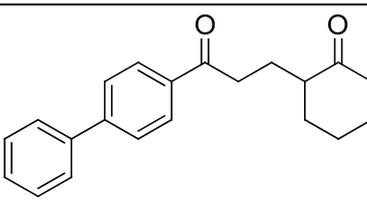
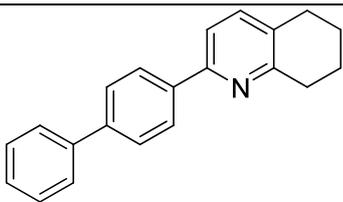
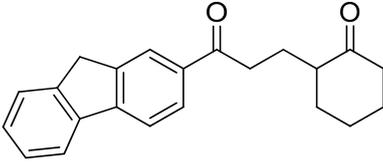
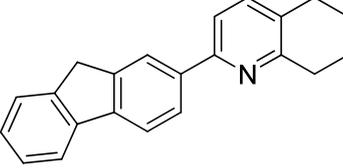
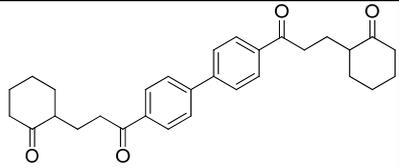
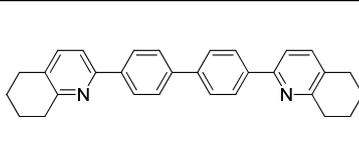
Durch geeignete Wahl der Phenylketone **32** lassen sich variationsreich substituierte C^N-Liganden realisieren. Wie in Abschnitt 1 schon beschrieben, können diese Phenylpyridine in sogenannten OLEDs eingesetzt werden, weshalb an dieser Stelle besonderes Augenmerk auf ihre Synthese gelegt werden soll.^[30] Besonders die Halogen-substituierten C^N-Liganden **47b-47l** sind von großem Interesse, da mittels (Pd(0)-katalysierten) Kupplungsreaktionen Elektronen- oder Lochtransporteinheiten (z.B.: Oxadiazole, Triphenylamine, Carbazole) in das System eingebracht werden können.^[42, 87] Durch die Wahl der Liganden sowie deren Substitutionsmustern ist es möglich, deren Emissionsfarbe zu variieren.^[24 – 37, 88] Des Weiteren wurden noch sterisch anspruchsvolle Strukturtypen wie **47a** und **47m-47o** synthetisiert, wobei der Fluoren-Baustein **47n** von besonderem Interesse ist, da er in den sogenannten Polymeric Light-Emitting Devices (PLED) bekanntermaßen die Glasübergangstemperatur erhöht.^[89, 90, 91, 92] Durch diesen Fluoren-Baustein ist der vom Ligand gebildete Komplex besser in den Polymeren PMMA

(Polymethylmethacrylat) oder PF (Polyfluoren), die für die unterschiedlichen Schichten eines OLEDs verwendet werden, löslich.

Weiterhin ist es gelungen aus der Bis-Mannich-Base **34p** den Bis-C^N-Ligand **47o** mittels des in **Schema 5.3** dargestellten Reaktionsverlaufs darzustellen; er fällt bereits ohne weiteres Zutun aus der Reaktionslösung aus. Diese Unlöslichkeit könnte zu Schwierigkeiten bei anschließenden Umsetzungen führen, dennoch ist dieser Ligand höchst interessant, da er die Möglichkeit einer Zweifachkoordination bietet. In **Tabelle 5.1** sind die Chinolinderivate **47a-47o**, sowie die 1,5-Diketone **46a-46o** als deren Vorstufe, dargestellt.

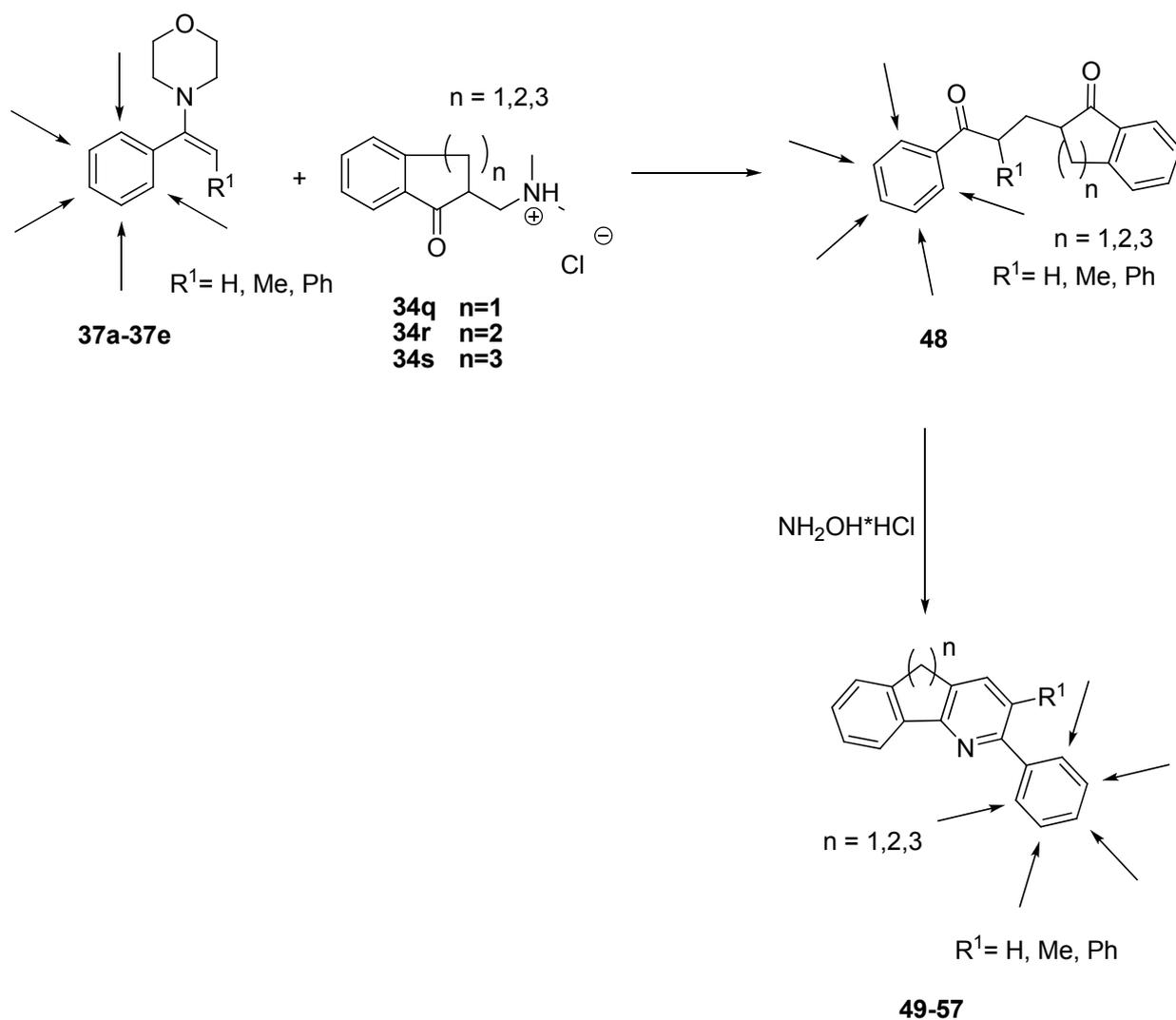
Tabelle 5.1: Darstellung der 1,5-Diketone 46a - 46o und 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivate 47a - 47o

Nr.	Diketon	Ausb. [%]	Nr.	Chinolinderivate	Ausb. [%]
46a		75	47a		65
46b		20	47b		52
46c		80	47c		73
46d		34	47d		50
46e		77	47e		40
46f		51	47f		45

Nr.	Diketon	Ausb. [%]	Nr.	Chinolinderivate	Ausb. [%]
46g		83	47g		59
46h		44	47h		79
46i		81	47i		49
46j		87	47j		84
46k		74	47k		62
46l		69	47l		92
46m		71	47m		55
46		80	47n		39
46o		95	47o		84

5.3 Darstellung von C^N^C-Liganden

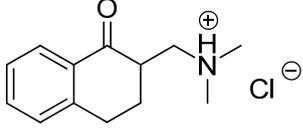
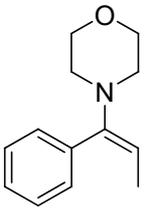
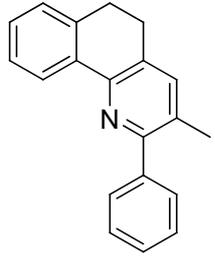
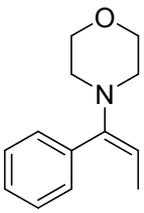
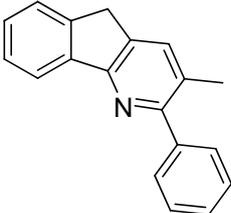
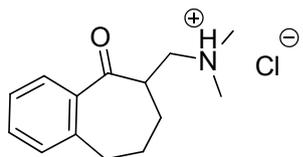
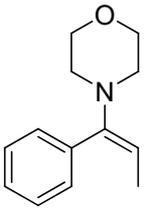
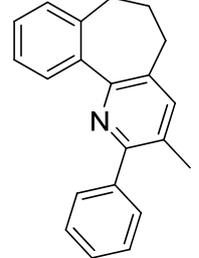
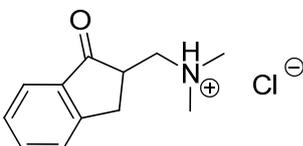
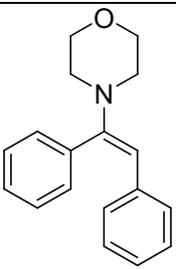
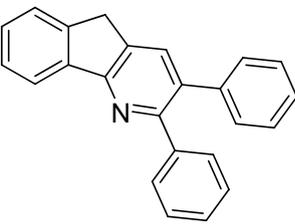
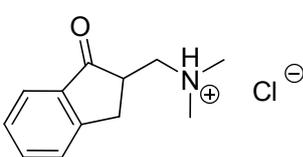
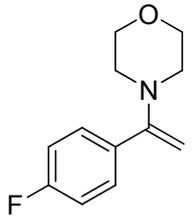
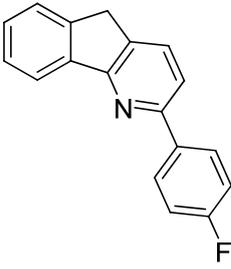
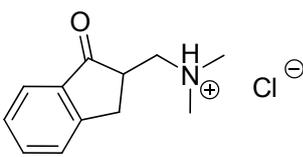
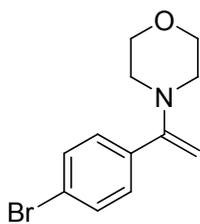
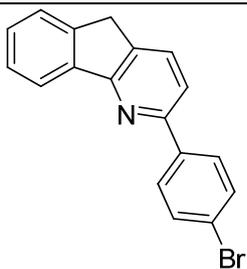
Die Darstellung einseitig fixierter C^N^C-Liganden ergab nach der Synthese, wie sie in **Kapitel 2.2** beschrieben ist, nur geringe Ausbeuten, was auf die geringe Reaktivität des α -Kohlenstoffatoms des Phenylketons bzw. der cyclischen Ketoverbindung als Nucleophil zurückgeführt werden kann. Um die Reaktivität der Nucleophile zu erhöhen, werden die Ketone mit Hilfe der Titan-tetrachlorid-Methode^[81] in deren Enamine übergeführt. Im ersten Reaktionsschritt wird die Mannich-Base **34q** - **34s** mit dem Enamin **37a** - **37e** in Dioxan zum 1,5-Diketon umgesetzt. Auch bei dieser Synthesesequenz erfolgt die anschließende Cyclisierung mit Hydroxylammoniumchlorid (**Schema 5.4**). Bei dieser Synthese wurde auf eine Aufreinigung der 1,5-Diketon verzichtet. Nur bei der Umsetzung der Mannich-Base **34q** mit dem Enamin **37e** wurde exemplarisch das 1,5-Diketon **48a** aufgereinigt. Allgemein sind unterschiedliche Koordinationsmuster dieser Liganden an ein Metall denkbar. Der Ligand kann entweder als C^N- oder aber auch als C^N^C-Ligand betrachtet werden. Vorteile dieser Liganden wurden bereits von Polsen et al. beschrieben.^[93]

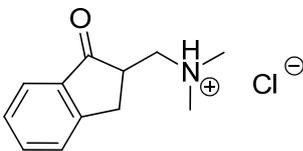
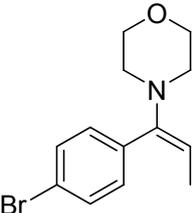
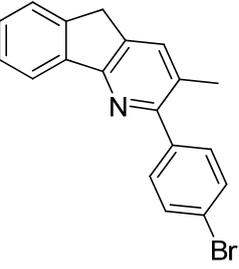
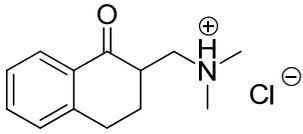
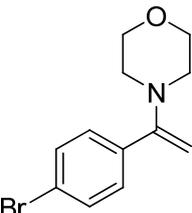
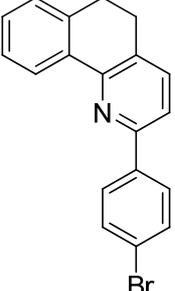
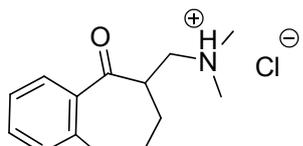
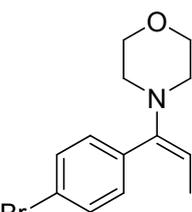
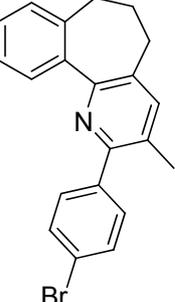
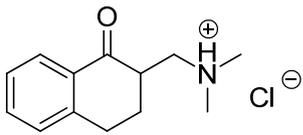
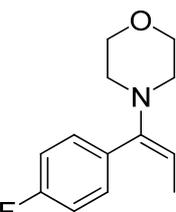
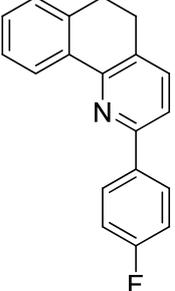


Schema 5.4: Synthese einseitig fixierter C^NC-Liganden.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich die cyclischen Ketoverbindungen in Mannich-Basen sowie die Phenylketone in Enamine übergeführt. Die Enamine können neben den verschiedensten Substitutionsmustern am Phenylring auch am Rest R_1 variiert werden. Die Anzahl der Brückenatome wird durch den Einsatz von 1-Indanon, α -Tetralon und 1-Benzosuberone bei der Darstellung der Mannich-Basen bestimmt (**Schema 5.4**). Alle synthetisierten, einseitig fixierten C^NC-Liganden sind in **Tabelle 5.2** aufgeführt.

Tabelle 5.2: Darstellung der einseitig fixierten C^N^C-Liganden

Mannich-Basen	Enamine	Nr.	einseitig fixierte C ^N ^C-Liganden	Ausb. [%]
		49		7
		50		6
		51		3
		52		9
		53		10
		54		28

Mannich-Basen	Enamine	Nr.	einseitig fixierte C ^N -Liganden	Ausb. [%]
		55		17
		56		3
		57		8
		58		11

Es konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Liganden **49**, **52-55** und **57** erhalten werden. Die Kristalldaten und Daten zur Strukturverfeinerung der Liganden sind im Anhang zu finden. In den folgenden Abbildungen sind exemplarisch die Kristallstrukturen der C^N-Liganden **54**, **49** und **57** dargestellt, da hier am besten der Einfluss der unterschiedlichen Ringgrößen in den eingesetzten Mannich-Basen auf die Struktur des C^N-Liganden diskutiert werden kann. Ligand **54** wurde aus der von 1-Indanon dargestellten Mannich Base

34q synthetisiert, welcher ein Brückenkohlenstoffatom besitzt. Als Vertreter der Liganden mit zwei Brückenkohlenstoffatomen konnte der aus der Mannich Base **34r** synthetisierte Ligand **49** kristallisiert werden. Ausgehend vom 1-Benzosuberone wurde der Ligand **57** dargestellt und kristallisiert.

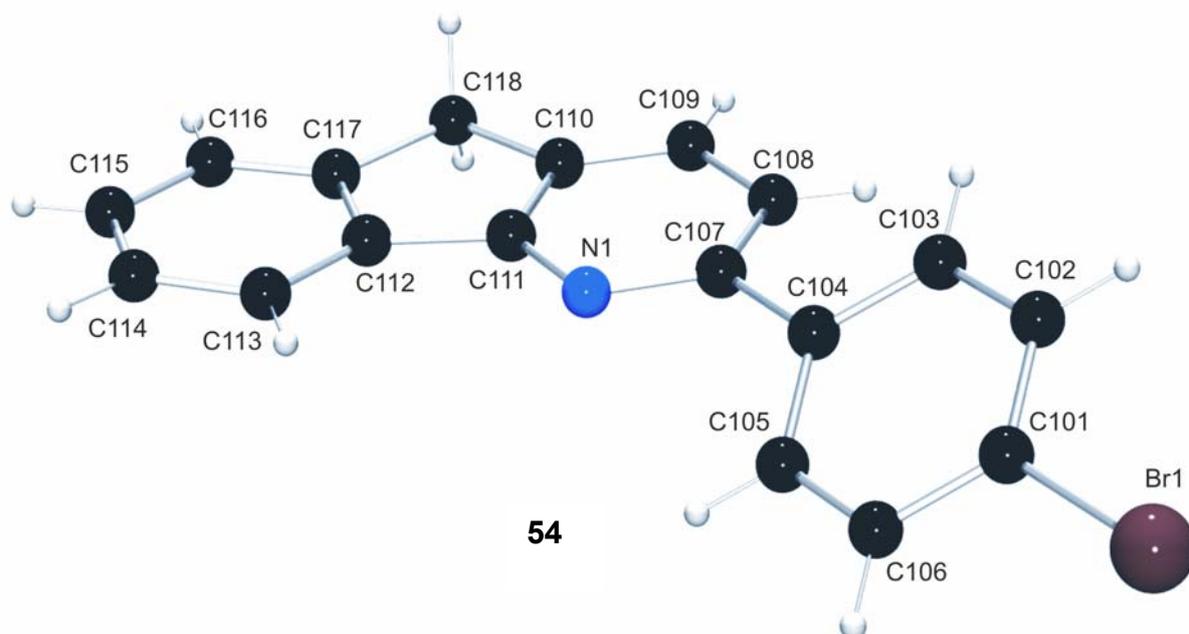


Abbildung 4: Röntgenstrukturanalyse des C^NC-Liganden **54**.

Der Ligand **54** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c mit den Zellparametern $a = 13.477(4)$, $b = 21.257(7)$, $c = 15.482(5)$ Å und $\beta = 113.477(9)^\circ$. Bei diesem Liganden mit einem Brückenkohlenstoffatom (C118) beträgt der Torsionswinkel (C1-C6-C8-N1) $4.1(5)^\circ$. Der verbrückte Pyridin- und Phenylring liegen in einer Ebene (**Abbildung 4**). Der Torsionswinkel der Liganden **52-55** mit einem Brückenkohlenstoffatom lagen im Betrag zwischen $1.5^\circ - 5.3^\circ$ (**Tabelle 5.3**). Durch diese Fixierung kann sich der Phenylring nicht um die Bindung von C112 und C113 frei drehen, welches bei den meisten bekannten C^N-Liganden (**Abbildung 3**) der Fall ist. Starre Systeme wie in **Abbildung 3** sind meist über einen aromatisierten Sechsring miteinander verknüpft; Verknüpfungen über einen Fünfring sind bisher noch nicht bekannt. Hierbei ist es interessant, welchen Einfluss diese Geometrie auf den Chelatwinkel im Komplex besitzt.

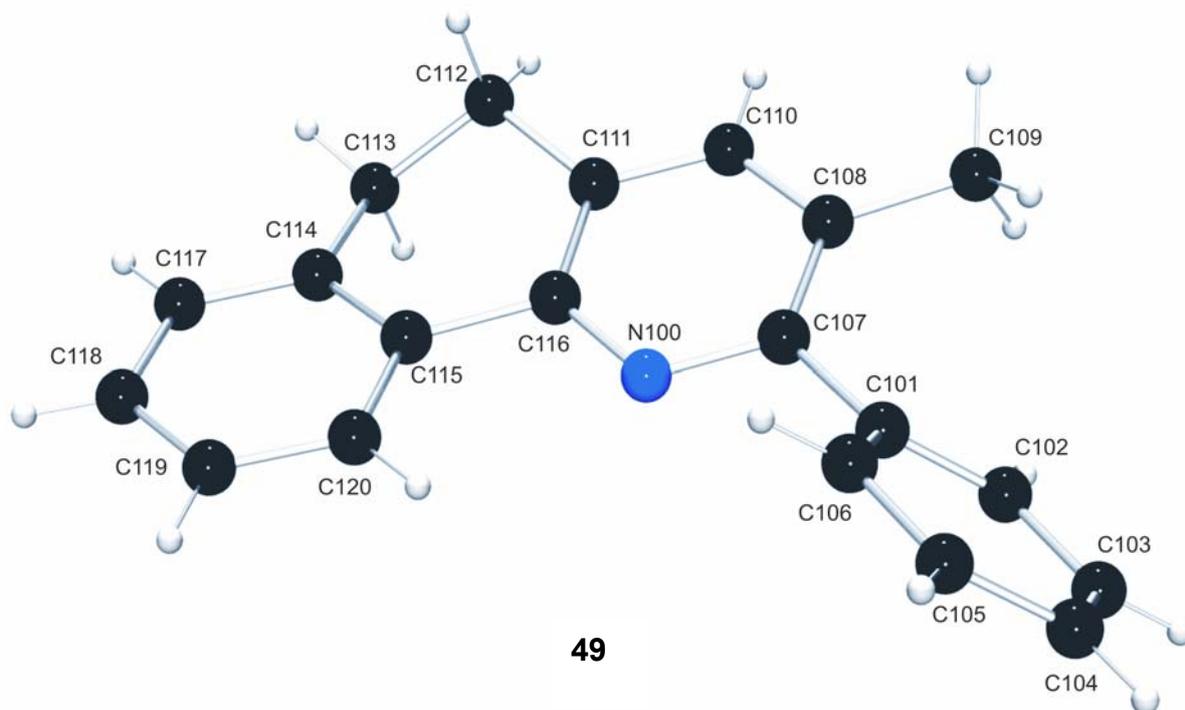


Abbildung 5: Röntgenstrukturanalyse des C^NC-Liganden **49**.

Der Ligand **49** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2(1)2(1)2(1)$ mit den Zellparametern $a = 9.77(3)$, $b = 16.69(5)$, $c = 18.27(5)$ Å. Bei diesem Liganden mit zwei Brückenkohlenstoffatomen (C113, C112), beträgt der Torsionswinkel (C120-C115-C116-N100) $11.1(5)^\circ$ (**Tabelle 5.3**). Der verbrückte Phenylring ist ein wenig aus der Ebene herausgedreht (**Abbildung 5**). Dadurch weist das Molekül eine axiale Chiralität auf. Die Raumgruppe $P2(1)2(1)2(1)$ besitzt keine Spiegelebenen, das bedeutet, dass kein Bild und Spiegelbild im Kristall vorliegen. Bei der Kristallisation hat eine spontane Racematspaltung stattgefunden. Die absolute Konfiguration konnte auf Grund des Fehlens eines Schweratoms jedoch nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde versucht, Kristalle des Liganden **56** mit Brom als Schweratom zu gewinnen, was auch gelang. Die gewonnenen Kristalle besaßen ebenfalls keine Spiegelebenen, jedoch war eine weitere Strukturverfeinerung mit diesen Kristallen nicht möglich.

Ferner war es nicht möglich, die einzelnen enantiomerenreinen Kristalle des Liganden **49** voneinander zu trennen, um die Drehwerte zu bestimmen. Die beiden Enantiomere werden in Lösung durch Konformationsänderung schnell ineinander

übergeführt. Eine interessante Fragestellung ist, ob man die axiale Chiralität der Liganden auch in den Kristallen der Komplexe wieder finden kann.

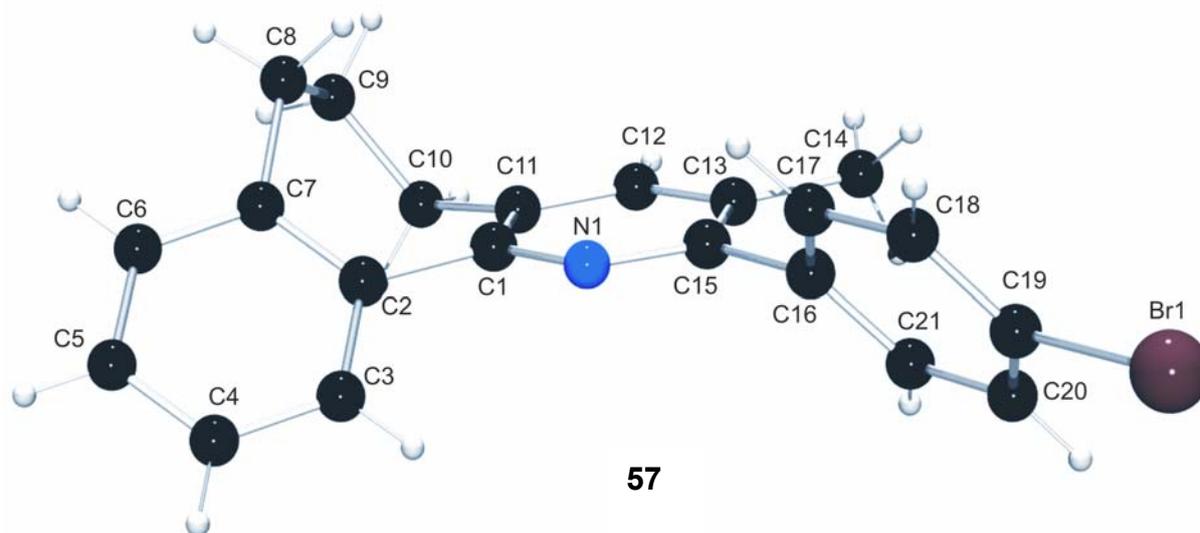


Abbildung 6: Röntgenstrukturanalyse des C^NC-Liganden 57.

Der Ligand **57** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c mit den Zellparametern $a = 8.295(3)$, $b = 9.043(3)$, $c = 22.038(8)$ Å und $\beta = 99.001(7)^\circ$. Bei diesem Liganden mit drei Brückenkohlenstoffatomen (C8, C9 und C10), beträgt der Torsionswinkel (C3-C2-C1-N1) $-38.7(2)^\circ$ (**Tabelle 5.3**). Im Vergleich zu (**49** und **52-55**) weist dieser Ligand die größte Verdrillung auf (**Abbildung 6**). Der siebengliedrige Ring liegt im Kristall in der Wannen-Konformation vor. Durch diese Anordnung des siebengliedrigen Rings besitzt dieser wie der Ligand **49** eine axiale Chiralität. Da die Raumgruppe P2(1)/c Spiegelebenen besitzt, sind im Kristall beide Enantiomere vorhanden. Auch hier werden die beiden Enantiomere in Lösung durch Konformationsänderung ineinander übergeführt.

Die unterschiedlichen Torsionswinkel sollten einen Einfluss auf die Komplexierung haben und gegebenenfalls auch auf die Struktur bzw. auf das Emissionsspektrum des Komplexes. Besonders interessant ist, in wie fern sich der Chelatwinkel und die

Komplexierbarkeit der Liganden mit der Anzahl der Brückenkohlenstoffatomen ändert.

Hierzu werden in weiterführenden Arbeiten unterschiedliche Metalle zum Komplexieren verwendet. Erfüllen die Emissionsspektren dieser Liganden entsprechende Kriterien, kann man mit der Änderung der Anzahl der Brückenatome gezielt Einfluss auf deren elektronische Eigenschaften nehmen.

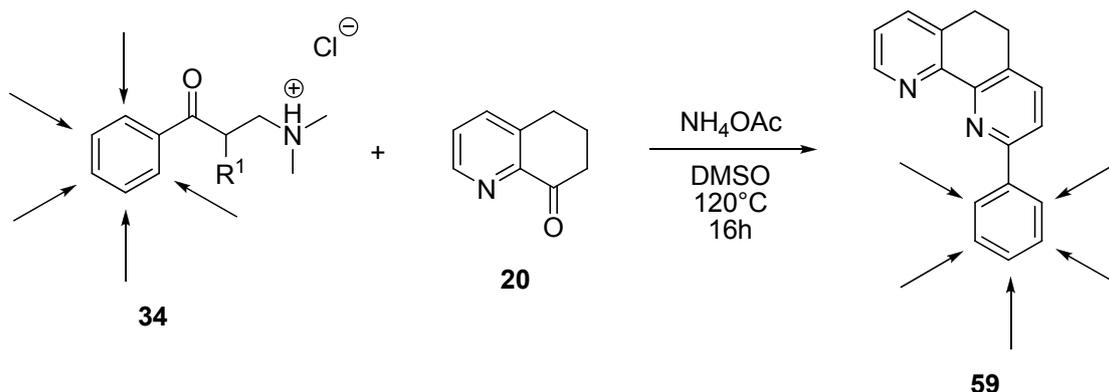
In **Tabelle 5.3** sind alle Torsionswinkel der röntgenkristallographisch untersuchten einseitig fixierten C^NC Liganden aufgelistet.

Tabelle 5.3: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

Nr.	Anzahl CH ₂ -Gruppen	Torsionswinkel [°]	
49	2	N100-C116-C115-C120	11.1(5)
52	1	N1-C9-C1-C2	1.5(2)
53	1	N1-C11-C14-C18	5.3(4)
54	1	N1-C111-C112-C113	4.1(5)
55	1	N1-C8-C6-C1	-2.8(4)
57	3	N1-C1-C2-C3	-38.7(2)

6 Darstellung substituierter Bipyridine

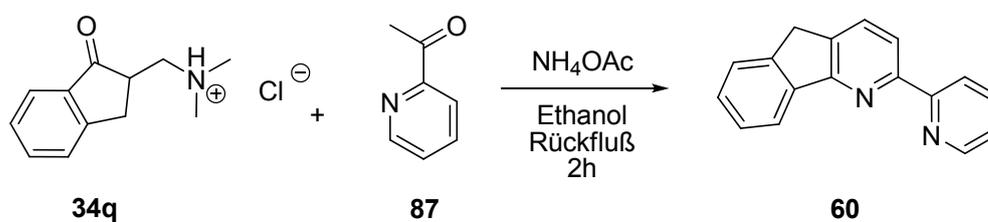
Wie auch bei den C[^]N-Liganden besteht bei den substituierten Bipyridinen als N[^]N-Liganden ein großes Interesse, da wie in **Kapitel 1** erläutert, Bipyridine für die Synthese von phosphoreszierenden Komplexen mit unterschiedlichsten Schwermetall-Kationen wie z.B.: Ru(II)^[45, 46], Os(II)^[47, 48, 49], Eu(III)^[50] und Rh(III)^[51] verwendet werden. Ebenfalls können diese Substanzen als C[^]N[^]N-Liganden betrachtet werden wie sie schon von Whittle et al. beschrieben wurden, wobei im Falle des Liganden **59** das „Flipping“ einer Pyridineinheit während der Koordination an ein Metall verhindert werden kann und somit keine C[^]N[^]C-Koordination möglich ist.^[94, 95] Diese Fixierung wird durch den Einsatz der in **Kapitel 4.2** beschriebenen Mannich-Basen und 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-8-on realisiert (**Schema 6.1**).



Schema 6.1: Synthese substituierter Bipyridine **59** ausgehend von Mannich-Basen.

Das 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-8-on **20** ist als heteroaromatisches Keton reaktiv genug, um in Gegenwart von Ammoniumacetat direkt mit der Mannich-Base **34** zu reagieren. Die Reaktionsführung erlaubt es, durch die Variation der eingesetzten Mannich-Basen neue Bipyridinderivate **59** zu synthetisieren. Es konnten unterschiedliche Substitutionsmuster am Phenylring realisiert werden. Die Bromfunktionalisierten Bipyridine können mittels (Pd(0)-katalysierten) Kupplungsreaktionen mit Elektronen- oder Lochtransporteinheiten (z.B.: Oxadiazole, Triphenylamine, Carbazole) erweitert werden.^[42, 87] Wird bei dieser Reaktion

anstelle des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-8-ons **20** das 2-Acetylpyridin **87** und die Mannich-Base **34q** eingesetzt, erhält man das Bipyridin **60**, welches frei um die Achse der beiden Pyridinringe rotieren kann und einen fixierten Phenylring besitzt (**Schema 6.2**).

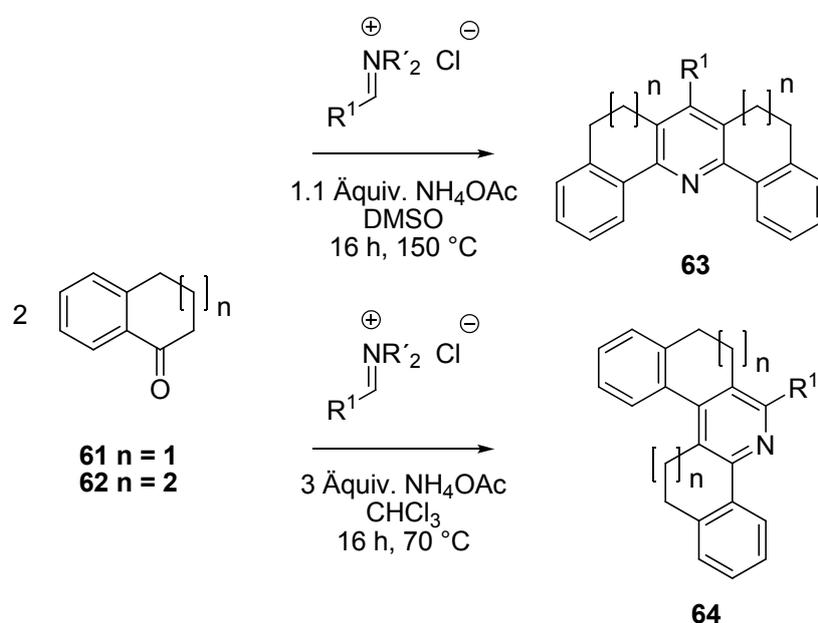


Schema 6.2: Synthese von 2-Pyridin-3-yl-5H-indeno[1,2-b]pyridin 60

7 Synthese S- und U-förmiger Monopyridine

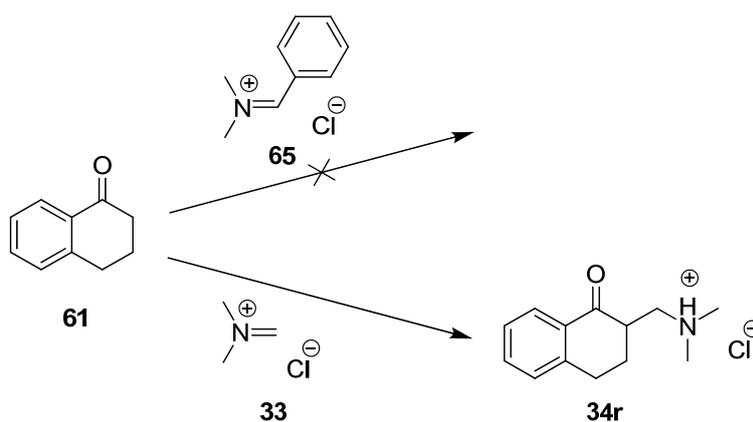
Die im Arbeitskreis Risch entwickelte Dominosequenz (**Kap.2.4**) ermöglicht durch unterschiedliche Reaktionsführungen den selektiven Zugang zu den Stoffklassen der S- bzw. U-förmigen Terpyridine (**Schema 2.6**).^[54, 63, 68, 69]

Diese effektive Eintopf-Reaktion wird hier auch auf die Synthese von S- und U-förmigen Monopyridinen **63** bzw. **64** übertragen. Als Ketokomponente wird das kommerziell erhältliche α -Tetralon **61** bzw. 1-Benzosuberone **62** eingesetzt. (**Schema 7.1**). Weiterhin werden unterschiedliche Iminiumsalze verwendet.



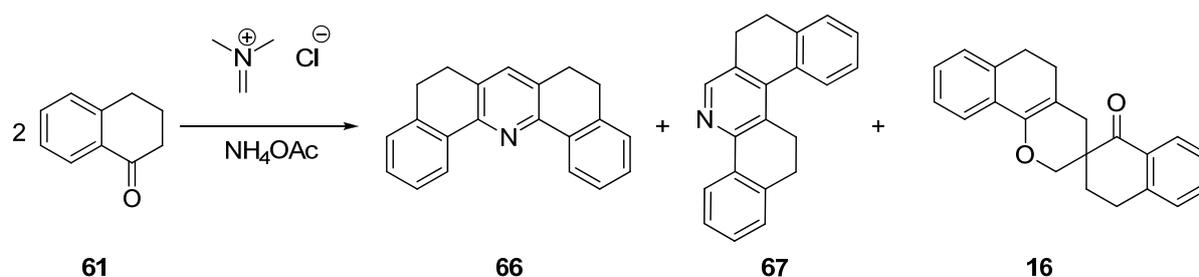
Schema 7.1: Selektive Synthese substituierter U- und S-förmiger Monopyridine

Die geringe Reaktivität der Ketokomponenten **61** und **62**, wie in **Kapitel 5.3** beschrieben, sorgte auch bei der Synthese der S- und U-förmigen Monopyridine für Schwierigkeiten. Unter den in vorherigen Arbeiten optimierten Reaktionsbedingungen gelang es nicht, mit Hilfe des Phenyl-Iminiums Salzes **65** Monopyridine darzustellen. Esser^[96] zeigte bereits, dass α -Tetralon nicht mit Phenyl-Iminiums Salzen in Acetonitril zu den Mannich-Basen reagiert.



Schema 7.2: Mannich-Reaktion von α -Tetralon mit den Iminiums Salzen 33 und 65.

Daher ist zu vermuten, dass auch die Dominosequenz unter optimierten Reaktionsbedingungen schon an der Bildung der Mannich-Base scheitert. Aus diesem Grund konnten bisher keine S- und U-förmigen Monopyridine mit einem substituierten Phenylrest, analog der im Arbeitskreis erfolgreich dargestellten S- und U-förmigen Terpyridine, synthetisiert werden.



Schema 7.3: Synthese substituierter U- und S-förmiger Monopyridine 66 und 67.

Um dennoch U- und S-förmige Monopyridine synthetisieren zu können, wurden andere Iminiums Salze verwendet, wie zum Beispiel das Thiophen-Iminiums Salz **69**. In vorherigen Arbeiten des Arbeitskreis Risch konnten erfolgreich mit dem Iminiums Salz Thiophen-substituierte Terpyridine dargestellt werden.

Die Umsetzung zu den Monopyridin anlogen Substanzen ist von großem Interesse, da die Thiophen-substituierten Terpyridine mittels Elektropolymerisation der Thiophen-Gruppe polymerisiert werden können.^[97] Dies ermöglicht es, spezielle optische und elektronische Eigenschaften in ein Polymer einzubringen.^[98, 99] Von Odobel *et al.* ^[100] wurde ein weiterer Ansatz zur Verwendung von Thiophen-substituierten Terpyridinkomplexen in Solarzellen beschrieben.

7.1 Synthese des S-Monopyridins 67

Mit *N,N*-Dimethyl-methyleniminiumchlorid **33** als Iminiumsalz konnte die Reaktion zum U- und S-förmigen Monopyridin erfolgreich durchgeführt werden (**Schema 7.3**). Neben dem U- und S-förmigen Monopyridin konnte auch die in **Kapitel 2.2** beschriebene Spiroverbindung **16** dargestellt, getrennt und charakterisiert werden. Aus der Fraktion des S-Isomers **67** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (**Abbildung 7**). Das S-Monopyridin **67** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c mit den Zellparametern $a = 11.8624(8)$, $b = 9.0849(7)$, $c = 13.4941(9)$ Å und $\beta = 96.723(2)^\circ$. Der Torsionswinkel von C21-C16-C17-N1 beträgt $-18.42(18)^\circ$. Die Kristalldaten und Daten zur Strukturverfeinerung des S-Isomer **67** sind im Anhang zu finden.

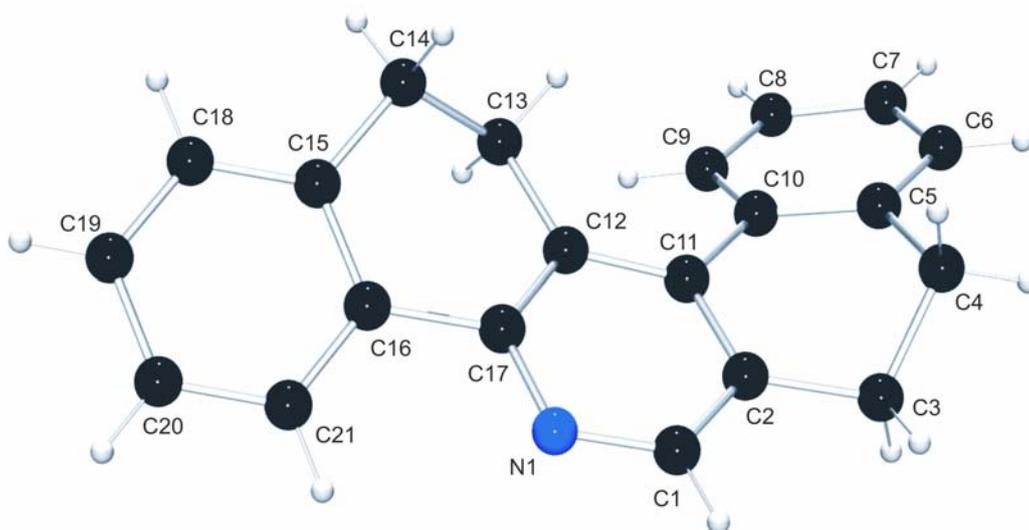


Abbildung 7: Röntgenstrukturanalyse des S-Monopyridins 67

7.2 Synthese des U-Monopyridin 68

Die effektive Eintopf-Reaktion konnte auch erfolgreich mit 1-Benzosuberone **62** durchgeführt werden. Anders als bei der Umsetzung mit *N,N*-Dimethyl-methyleniminiumchlorids **33** mit α -Tetralon **61** (**Schema 7.3**) wurde ausschließlich

das U-Isomer **68** (**Abbildung 8**) erhalten. Ursache dafür könnte der größere sterische Anspruch des Siebenringes sein. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Befunden der analogen Terpyridinsynthese, bei der ebenfalls kein S-Isomer mit 3 Brückenkohlenstoffatomen isoliert werden konnte.^[69] Es konnten nach sorgfältiger Aufreinigung geeignete Kristalle vom U-Isomer des Monopyridin **68** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Das U-Monopyridin **68** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbcn mit den Zellparametern $a = 11.0552(10)$, $b = 16.1298(15)$, $c = 9.1798(8)$ Å. Wie in **Abbildung 8** deutlich zu erkennen ist, sind die beiden Phenylringe aus der Pyridinebene herausgedreht. Der Torsionswinkel von (C3-C2-C1-N1) beträgt $43.97(16)^\circ$. Der Siebenring liegt, wie auch bei dem einseitig fixierten C^NC-Liganden **57**, in Wannen-Konformation vor. Weitere Kristalldaten und Daten zur Strukturverfeinerung sind im Anhang zu finden.

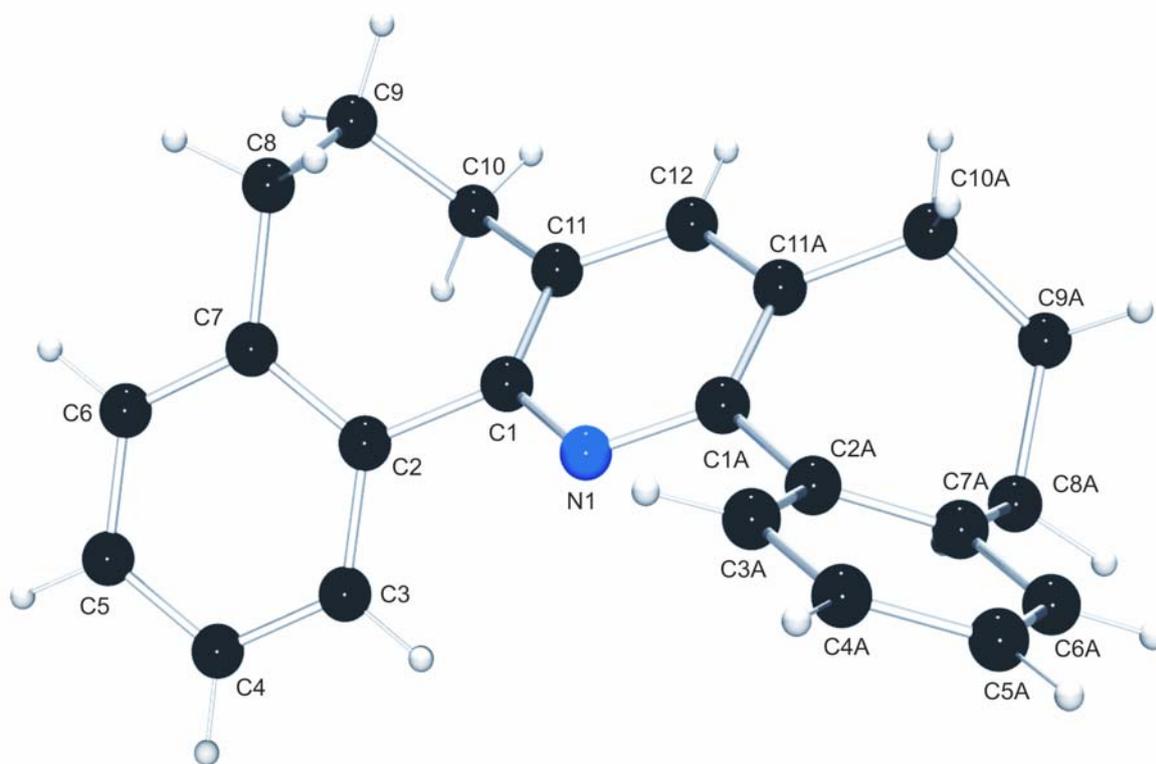
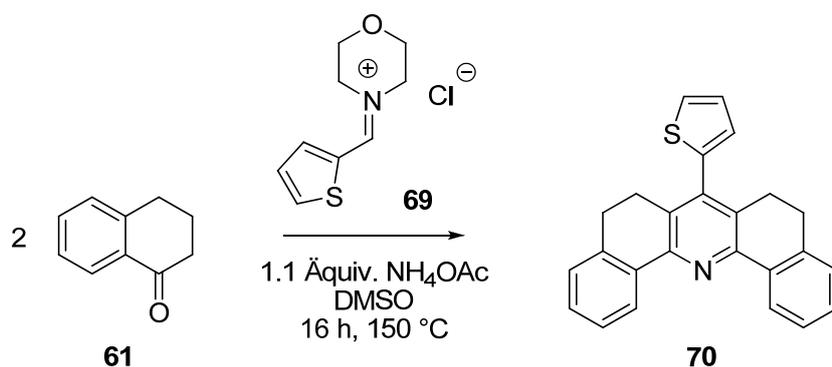


Abbildung 8: Röntgenstrukturanalyse des U-Monopyridins 68

7.3 Thiophen-substituierte Monopyridine 70

Durch den Einsatz des Iminiumsalses **69** konnte ein Thiophen-substituiertes Monopyridin **70** synthetisiert werden (**Schema 7.4**). Hummel^[65] konnte mit Hilfe der im Arbeitskreis Risch entwickelten Dominosequenz (**Kap. 2.4**) zahlreiche Thiophen-substituierte U-Terpyridine synthetisieren.



Schema 7.4: Synthese des Monopyridins 70.

Unter den Bedingungen, die der Synthese von U-förmigen Terpyridinen entspricht, wurde wie erwartet auch nur das U-förmige Monopyridin Produkt **70** gefunden. Die Synthese des Thiophen-substituierten Monopyridins in Chloroform mit einem deutlichen Überschuss an Ammoniumacetat liefert als Hauptprodukt den in der Dominosequenz gebildeten Michael-Akzeptor und nicht das gewünschte S-Isomer. Es wurde kein S-förmiges Monopyridin und nur geringe Ausbeuten des U-förmigen Produkts **70** erhalten.

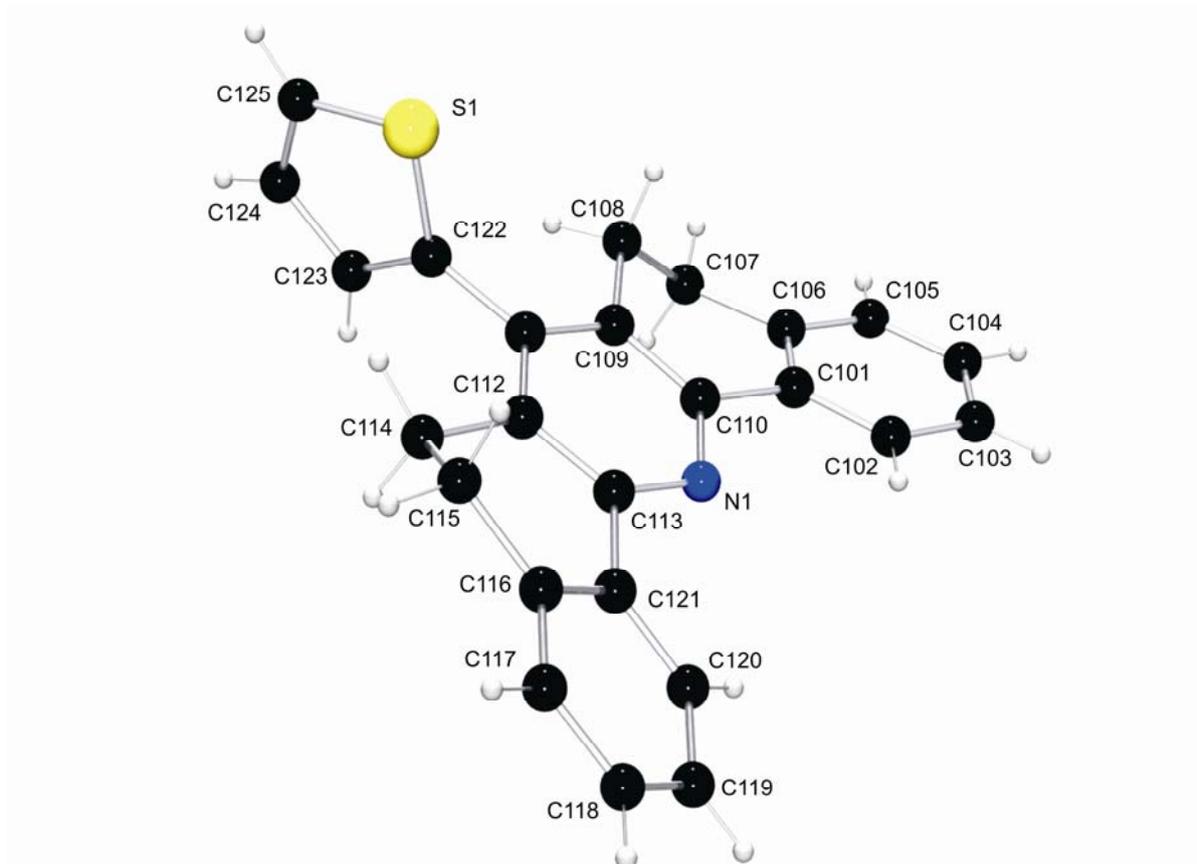


Abbildung 9: Röntgenstrukturanalyse des Thiophen-substituierten U-Monopyridins **70**

Diese Untersuchungsergebnisse decken sich mit denen von Hummel^[65] und Keuper^[68], die ebenfalls bei der Verwendung von Thiophen- bzw. Furyl-substituierten Iminiumsalzen keine S-Isomere der Verbindungen isolieren konnten. Es ist anzunehmen, dass der Schwefel in 2-Position (+M-Effekt) den für die Bildung des S-Isomers notwendigen Reaktionskanal behindert.

Geeignete Kristalle des U-Isomers **70** konnten für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 9**). Das U-Isomer **70** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit den Zellparametern $a = 11.2816(11)$, $b = 11.5095(10)$, $c = 14.8434(13)$ Å und $\alpha = 103.082(2)^\circ$, $\beta = 100.420(2)^\circ$ und $\gamma = 92.503(2)^\circ$. Die Torsionswinkel von (C102-C101-C110-N1) und (C120-C121-C113-N1) betragen $-16.1(3)^\circ$ und $18.4(3)^\circ$. Die Kristalldaten und Daten zur Strukturverfeinerung sind im Anhang zu finden.

8 Suzuki Kupplungsreaktionen des C^N – Liganden 47f

Metallvermittelte und -katalysierte Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen sind für die heutige Synthese von Naturstoffen, pharmazeutischen Produkten, Spezialchemikalien und für die Produktion von Fotomaterialien bzw. allgemein elektronischen Materialien unentbehrlich geworden.^[101] Diese modernen Methoden ermöglichen es, gezielt Elektronen-Donor- wie auch Elektronen-Akzeptor-Einheiten mit Pyridin-Liganden zu verknüpfen. Von den Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen seien die Stille-^[102, 103], Suzuki-^[104, 105, 106, 107, 108], Sonogashira-^[109] und die Heck-Kupplung^[110, 111] erwähnt.

Die Vorteile der Suzuki-Kupplungsreaktion zur Darstellung von Aryl-Aryl-Verbindungen sind die hohe Stabilität der verwendeten Borverbindungen, ihre geringe Toxizität und die breite Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen.^[112]

Der klassische Mechanismus von Palladium-vermittelten Kreuzkupplungsreaktionen ist in **Abbildung 10** dargestellt. Bei der oxidativen Addition inseriert Pd(0)L₂ in die Aryl-Halogenbindung und bildet einen quadratisch-planaren Pd(II)-Komplex. Es folgt die Transmetallierung unter Abspaltung des Boronsäurehalogenids. Der gebildete Komplex durchläuft eine *trans-cis*-Isomerisierung. Die reduktive Eliminierung findet am *cis*-Komplex statt und führt zum gewünschten Kupplungsprodukt und der katalytisch aktiven Pd(0)L₂ Spezies mit der der Katalysezyklus begonnen hat.^[107, 112, 113]

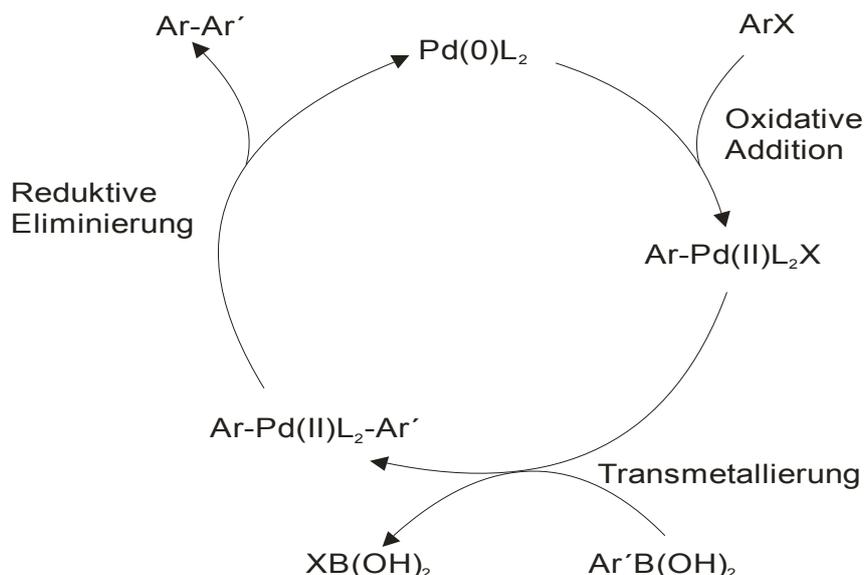


Abbildung 10: Mechanismus einer Palladium-vermittelten Suzuki-Kupplung

Suzuki-Kupplungsreaktionen via Mikrowelle gehören heutzutage zu den Routinesynthesemethoden in der Organischen Chemie.^[114, 115] Bei der konventionellen Reaktionsführung wird eine externe Heizquelle wie zum Beispiel ein Ölbad verwendet. Für die Übertragung der Energie in das System ist diese Methode sehr langsam und wenig effizient, da die Reaktionstemperatur am Reaktionskolben höher als im Reaktionsgemisch ist. Im Gegensatz dazu wird bei der Mikrowellensynthese die Mikrowellenenergie direkt im Reaktionsgemisch übertragen. Dieses verhindert eine Desaktivierung des Katalysators an der heißen Reaktionsgefäßwand.^[116] Ein weiterer Vorteil der Mikrowellenreaktion besteht im schnellen Erreichen der Reaktionstemperatur.

Die folgenden Kupplungsreaktionen wurden konventionell und via Mikrowelle durchgeführt. Des Weiteren wurden vier verschiedene Katalysatoren auf ihre Aktivität in der Suzuki-Kupplungsreaktion untersucht. Neben den bekannten kommerziell erhältlichen Palladiumkatalysatoren Tetra(tri-phenylphosphin)-Palladium(0), Bis(triphenylphosphin)-Palladium(II)chlorid und Bis(benzonitril)-Palladium(II)chlorid, wurde auch ein zweikerniger Palladiumkomplex **71** verwendet, der freundlicherweise von Holder et al. zur Verfügung gestellt wurde (**Abbildung 11**).

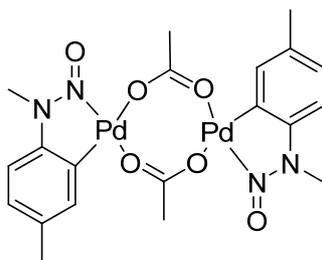
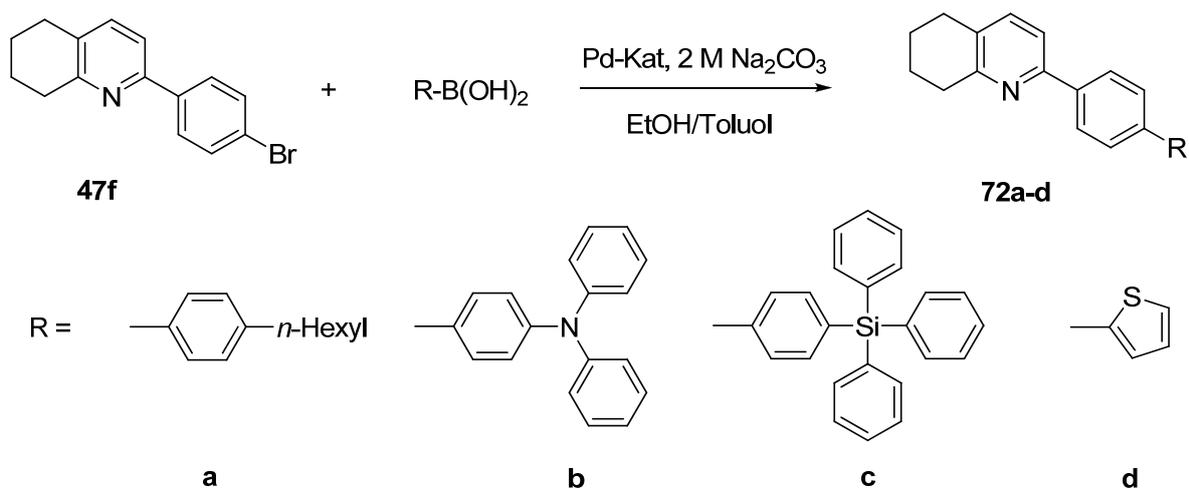


Abbildung 11: Zweikerniger Palladiumkomplex 71

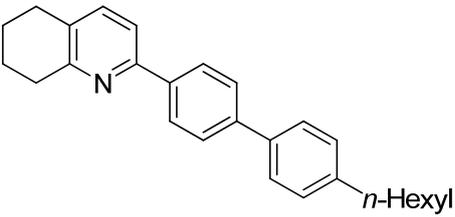
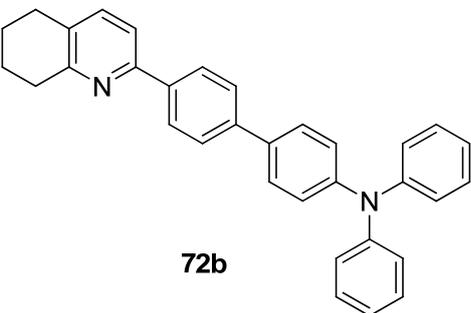
Diese Experimente konnte ich im Rahmen unseres Kooperationsprojektes im Arbeitskreis Holder an der Bergischen Universität Wuppertal durchführen. Dabei wurden Reaktionsbedingungen gewählt, die sich schon bei der Synthese vergleichbarer Systeme bewährt haben.^[107] Es werden 1 Äquivalent 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **47f** mit 1.3 Äquivalenten Boronsäure und 5 mol-% Palladiumkatalysator, in einem Zweiphasengemisch aus Toluol und Ethanol/Wasser mit Na₂CO₃ (2 M wässrige Lösung) eingesetzt. Bei der konventionellen Reaktionsführung wird das Reaktionsgemisch 2 h im Ölbad auf 110°C erhitzt. Bei der Mikrowellensynthese wird das Reaktionsgemisch in der Mikrowelle bei 60 W Leistung 15 min auf 120°C erhitzt. Alle Reaktionen werden unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt (**Schema 8.1**)



Schema 8.1: Suzuki-Kupplung des bromphenyl-substituierten Tetrahydrochinolin 47f

Durch die Kupplungsreaktionen konnten über die Boronsäure unterschiedliche Gruppen an dem C^N-Liganden **47f** gekuppelt werden (**Schema 8.1**). Die Phenylhexyl- und Tetraphenylsilan-Gruppe sollen für eine bessere Löslichkeit des Iridium-Komplexes in der Polymethylmethacrylat- oder Polyfluoren-Matrix (PMMA oder PF) in der lichtemittierenden Schicht des Devices sorgen. Weiter wird mit dem Triphenylamin eine Elektronen-Donor-Einheit eingeführt. Durch die Thiophen-Gruppe soll der Iridium-Komplex in fortführenden Arbeiten unserer Kooperationspartner mittels Elektropolymerisation polymerisiert werden. Die eingesetzten Triphenylamin- und Thiophen-Boronsäuren sind kommerziell erhältlich. Die Phenylhexyl- und Tetraphenylsilanboronsäure wurden freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Holder zur Verfügung gestellt. **Tabelle 8.1** zeigt alle Ergebnisse des Katalyse-Screenings, welches ich an der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt habe.

Tabelle 8.1: Suzuki-Kupplungsprodukte Konventionelle und Mikrowellen Darstellung

Suzuki-Kupplungsprodukte	Katalysator	Ausbeuten [%] Konventionell	Ausbeuten [%] Mikrowelle
 72a	Pd(PPh ₃) ₄	70	71
	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	55	47
	Bis(benzonitril)- Palladium(II)chlorid	58	32
	Palladiumkomplex 71	77	72
 72b	Pd(PPh ₃) ₄	66	47
	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	37	26
	Bis(benzonitril)- Palladium(II)chlorid	76	18
	Palladiumkomplex 71	79	75

5,6,7,8-tetrahydrochinolin **72b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c mit den Zellparametern $a = 23.111(4)$, $b = 10.9033(18)$, $c = 9.73951(15)$ Å und $\beta = 99.721(4)^\circ$. Die Kristalldaten und Daten zur Strukturverfeinerung sind im Anhang zu finden.

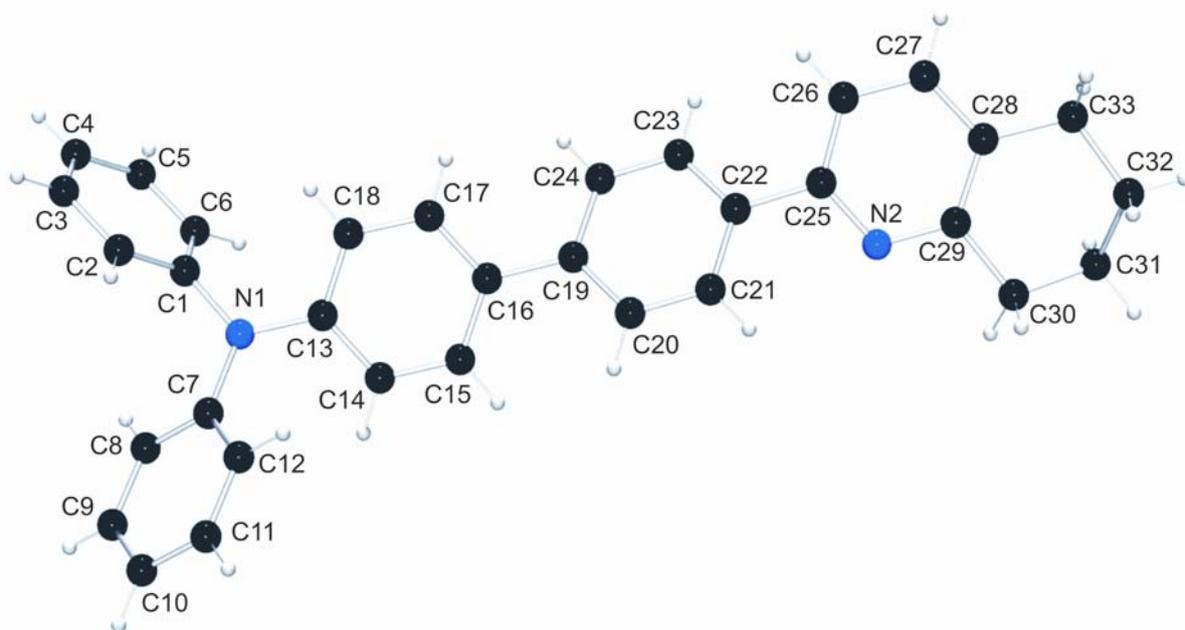


Abbildung 12: Röntgenstrukturanalyse des 2-(4'-Triphenylsilyl-biphenyl-4-yl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolins 72b

Die eine Kristallisation begünstigenden Eigenschaften der Triphenylamin-Gruppe sind auch für die spätere Reinigung und Charakterisierung der Komplexe von großem Vorteil.

Die dargestellten Kupplungsprodukte **72a - 72d** werden im Rahmen des oben genannten DFG-Projektes fortlaufend von unseren Kooperationspartnern zu Iridiumkomplexen umgesetzt.

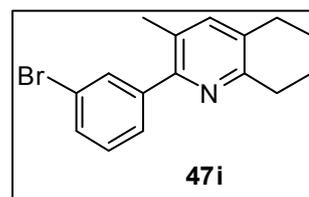
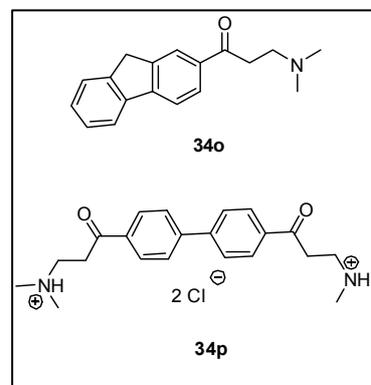
9 Zusammenfassung

Das DFG-Projekt "Red, phosphorescent OLEDs: New, bipolar materials, photophysical characterization, charge transport and OLED optimization" umfasst die Synthese der Liganden, ihre Komplexierung mit Übergangsmetallen, sowie den Einsatz dieser Komplexe in einer geeigneten Matrix wie beispielsweise in PMMA oder PF im Device. Diese Arbeit beschäftigt sich in erster Linie mit der Synthese potentiell interessanter und geeigneter Liganden, die als Übergangsmetallkomplexe ihren Einsatz in OLEDs finden sollen. Dabei wurden die in dieser Arbeitsgruppe bisher entwickelten Synthesearbeiten zur Darstellung von Mono-, Bi- und Terpyridinen^[58, 65, 69] aufgegriffen und fortgeführt. Diese Methoden konnten auf bislang noch nicht untersuchte Pyridinsysteme angewendet werden. Dieses ermöglichte einen effektiven Zugang zu einer großen Auswahl an Edukten, die in einer Art Baukastensystem zur Darstellung zahlreicher unterschiedlicher Liganden führte.

Durch die Umsetzung von *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid mit unterschiedlich funktionalisierten Ketonen in Acetonitril konnten zahlreiche neue Mannich-Basen bzw. deren Hydrochloride synthetisiert werden. Diese Mannich-Basen sind elementare Synthesebausteine für die Darstellung verschiedenster Pyridin-Ligandensysteme. Neben den Halogen-substituierten Mannich-Basen

34b - 34l konnten auch andere Strukturtypen, wie zum Beispiel die Fluoren-Mannich-Base **34o** oder auch die Bis-Mannich-Base **34p**, realisiert werden.

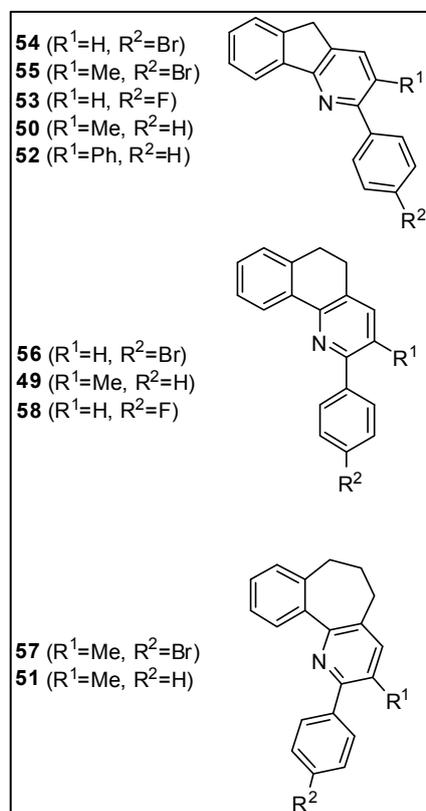
Ausgehend von den Mannich-Basen konnten neuartige C[^]N-Liganden, die mit Iridium(III), Osmium(III) oder Platin(II) phosphoreszierende Komplexe bilden, synthetisiert werden. Um die unterschiedlichen Anforderungen des C[^]N-Liganden zu generieren, wurde systematisch versucht, unterschiedliche Substitutionsmuster zu modellieren. Es konnten an der 2-, 3- und 4-Position am



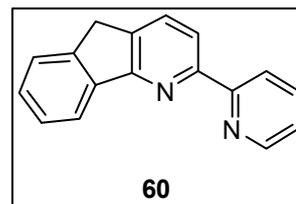
Phenylring des C^N-Liganden Brom, Chlor und Fluor, welche einen unterschiedlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Liganden haben, in das System eingebracht werden. Dabei ist zu beachten, dass bei einer späteren Komplexierung eines 3-Halogen-substituierten C^N-Liganden **47i** zusätzlich zu den Konfigurationsisomeren auch die Metall-Kohlenstoffbindung an zwei chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffatomen erfolgen kann. Neben der Variierung der Substituenten am Phenylring konnten auch Phenyl- bzw. Methylgruppen am Pyridinring eingebracht werden, mit dem Ziel, die Methylgruppen am Pyridinring des C^N-Liganden durch Bromierung mit weiteren, für den Komplex interessanten Strukturelementen durch Suzuki-Kupplungen zu versehen (**Kap. 8**).

Durch die Kombination der cyclischen Mannich-Basen **34q – 34r** mit unterschiedlich substituierten Enaminen konnten erstmals unterschiedlich substituierte einseitig fixierte C^NC-Liganden synthetisiert werden. Die Versuche, diese C^NC-Liganden mit Hilfe der in **Kapitel 2.2** beschriebenen Methode darzustellen, blieben erfolglos. Erst durch den Einsatz der zuvor erzeugten Enamine, wodurch die Elektrophilie der Ketone bzw. die Elektrophilkonzentration im Reaktionsmedium erhöht werden konnte, gelang die Darstellung der verbrückten C^N-Liganden. Weiterhin konnten durch den Einsatz der unterschiedlichen cyclischen Mannich-Basen einseitig fixierte C^NC-Liganden mit einem (**50, 52 - 55**), zwei (**49, 56, 58**) bzw. drei (**51, 57**)

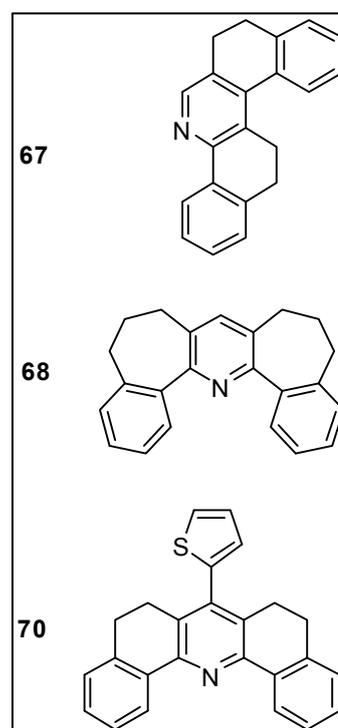
Brückenkohlenstoffatomen synthetisiert werden. Aufgrund der unterschiedlichen Verdrillung der kondensierten Aromaten hat man potentiell Einfluss auf die Geometrie bzw. die elektronischen und optischen Eigenschaften des lichtemittierenden Metallkomplexes. Bei fast allen im Rahmen der Arbeit dargestellten verbrückten C^N-Liganden konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse präpariert werden.



Die in der Literatur nicht bekannten synthetisierten Bipyridine **59a** und **60** wurden für das DFG-Projekt nach den Vorschriften von Keuper^[68] und Sielemann^[63] synthetisiert. Das Bipyridin **60** konnte direkt aus dem 2-Acetylpyridin und der Mannich-Base **34q** erhalten werden. Dieser Umstand zeigt, wie schon aus vorherigen Arbeiten bekannt, dass eine Ketofunktion an 2-Position des Pyridin aromaten reaktiv genug ist, um direkt mit den Mannich-Basen zu einem Oligopyridin-System zu reagieren. Diese Synthesemethode, angewendet auf das 3-Acetylpyridin, lieferte hingegen nicht das gewünschte Oligopyridin-Produkt.

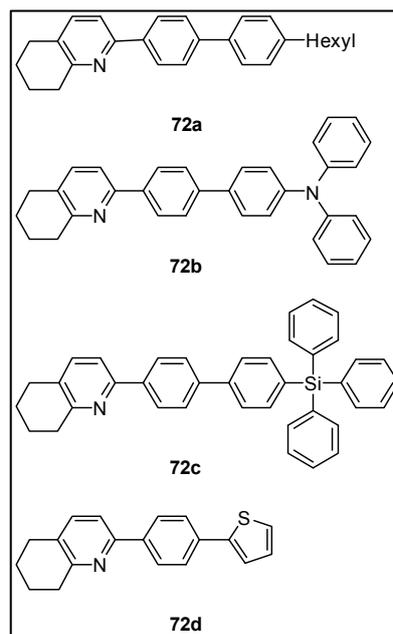


Basierend auf der im Arbeitskreis entwickelten Methode zur selektiven Synthese von S- und U-Terpyridinen wurde versucht, ihre analogen Verbindungen ausgehend von α -Tetralon und 1-Benzosuberone mit verschiedenen Iminiumsalzen zu deren S- bzw. U-Monopyridinen darzustellen. Bei der Umsetzung des α -Tetralons mit Phenyliminiumsalzen wurden keine analogen S- bzw. U-Monopyridine erhalten. Dieses deckt sich auch mit den Ergebnissen von Esser^[96], der unter anderen Bedingungen keine Mannich-Basen bei der Umsetzung von α -Tetralon mit Phenyliminiumsalzen erhalten hatte. Als mögliche Ursache kann, wie oben beschrieben, die geringe Aktivität der Ketone bzw. der Phenyliminiumsalze angeführt werden. Es ist gelungen, mit Hilfe der im Arbeitskreis entwickelten Methode



unter Verwendung des *N,N*-Dimethyl-methyleniminiumchlorid als Iminiumsalz das S-Monopyridin **67** und U-Monopyridin **66** zu synthetisieren. Zusätzlich konnte mit dieser Methode erstmals auch das 1-Benzosuberone zu dem U-Monopyridin **68** umgesetzt werden. Ferner konnte auf diesem Weg das zu dem von Hummel^[65] beschriebene Thiophen-funktionalisierten U-Terpyridin analoge U-Monopyridin **70** synthetisiert werden. Auch hierbei ist nur das U-Isomer entstanden. Es ist anzunehmen, dass das Heteroatom in 2-Position (+M-Effekt) die Bildung des S-Isomers verhindert. Von großem Interesse sind Liganden mit einer Thiophen-Gruppe, welche nach Komplexbildung dann gegebenenfalls polymerisiert werden können.

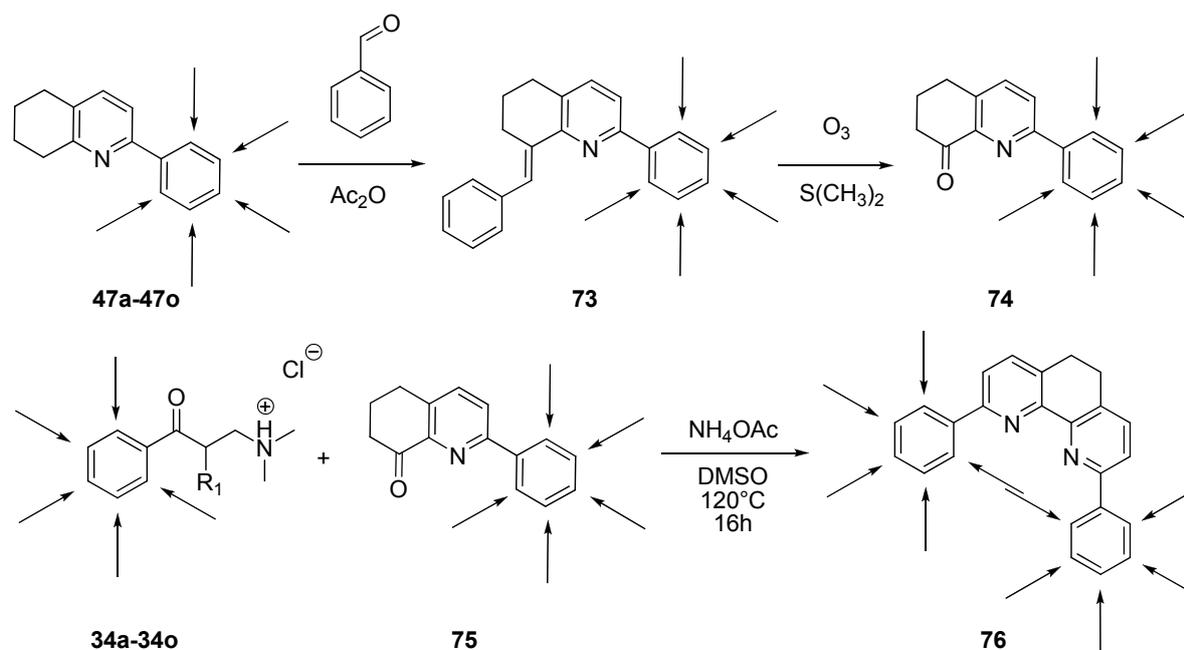
Um bestimmte Eigenschaften der Komplexe (Löslichkeit, Lumineszenz) für die Anwendungen in OLEDs zu erhalten, ist es notwendig, gezielt Liganden mit den benötigten Funktionen für die entsprechende Applikation, zu generieren. Dies kann sehr gut über eine Suzuki-Kupplung mit entsprechenden funktionellen Gruppen erreicht werden. Daher wurden systematisch unterschiedliche Palladiumkatalysatoren konventionell und in der Mikrowellensynthese eingesetzt. Als Ausgangsverbindung wurde der von Sielemann^[63] synthetisierte 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin C[^]N-Ligand **47f** genommen. Auf



diese Weise konnten gezielt Liganden mit für den als Anwendung in OLEDs benötigten Eigenschaften synthetisiert werden. Die C[^]N Liganden **72a** und **72c** sollen die Löslichkeit der Komplexe im Device erhöhen. Der C[^]N-Ligand **72b** kann in einem Donor-Akzeptor-Komplex-System als Donor-Strukturelement dienen. Die Thiophen-Gruppe des C[^]N-Liganden **72d** werden, wie oben, schon beschrieben für eine mögliche Elektropolymerisation benötigt.

10 Ausblick

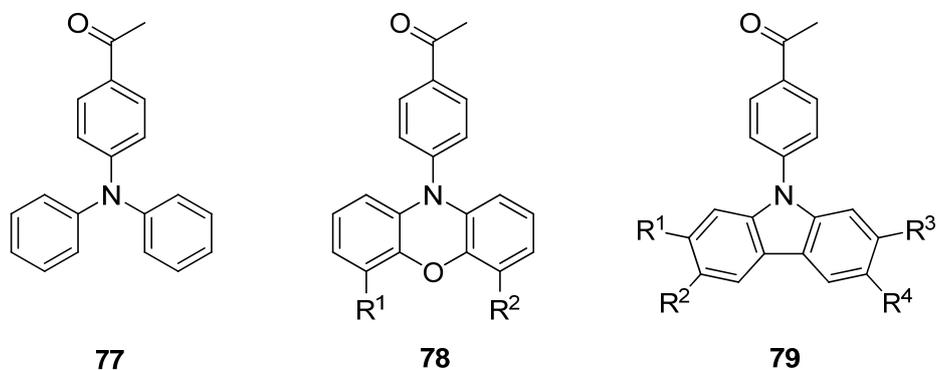
Eine interessante Weiterführung der Arbeit ist die Darstellung von mehrfach substituierten Bipyridinen **76** mit jeweils unterschiedlich funktionalisierten Substituenten. In den bisherigen Arbeiten wurden nur einfach substituierte Bipyridine betrachtet. Hierbei kann für die Synthese des substituierten 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-8-ons **74** auf einen schon bewährten Syntheseweg zurückgegriffen werden. Dieses Keton kann nun mit den Mannich-Basen **34a - 34o**, wie in **Kapitel 6** beschrieben, zu den unterschiedlich substituierten Bipyridinen **76** umgesetzt werden (**Schema 10.1**).



Schema 10.1: Mögliche Synthesestrategie zur Darstellung von unterschiedlich substituierten Bipyridinen 76.

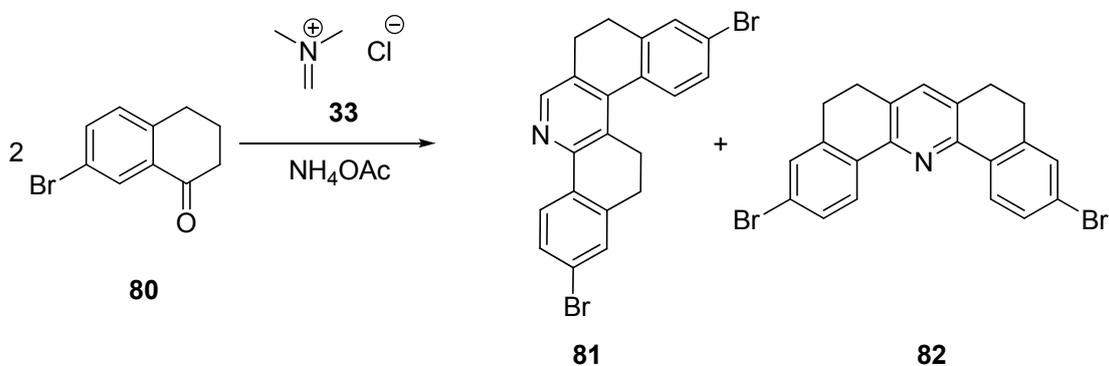
Weiterhin sind C^N-Liganden mit einer Elektronen-Donor-Gruppe im Focus der aktuellen Forschung. Diese sind zum Beispiel Carbazol-, Phenoxazin- und Triphenylamin-Gruppen. Die Synthese der C^N-Liganden kann, wie in **Kapitel 4.2** und **5.2** beschrieben, über die entsprechenden Ketone verlaufen. Die Ketone

77 - 79 (Schema 10.2) könnten gezielt aus 4-Bromacetophenon und den entsprechenden sekundären Aminen (Diphenylamin, Phenoxazine und Carbazole) via Buchwald-Hartwig-Synthese dargestellt werden.



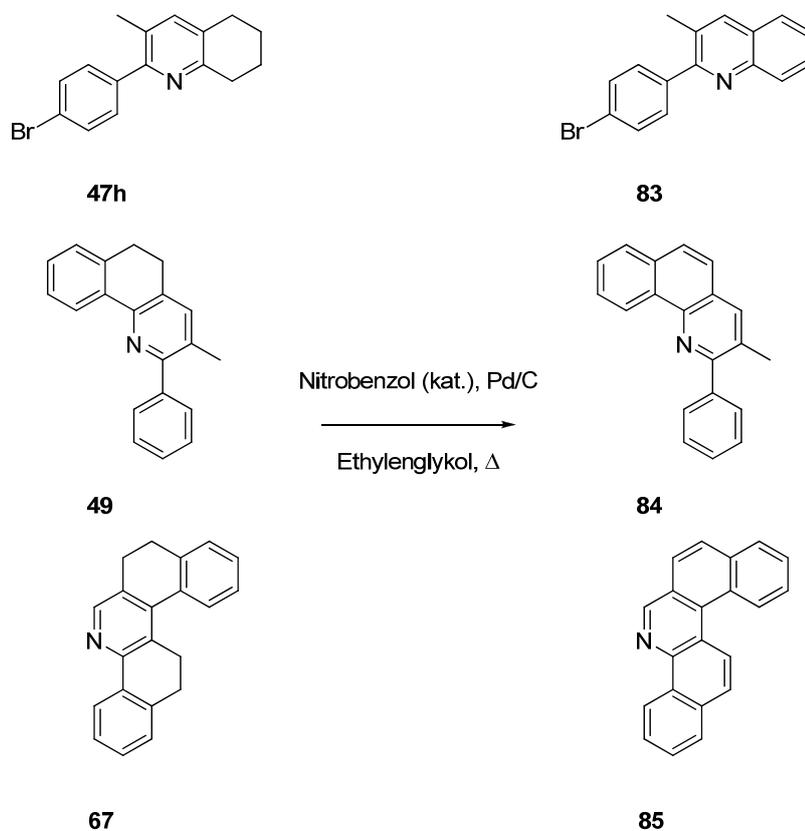
Schema 10.2: Carbazol-, Phenoxazin- und Triphenylamin-Ketone

Es konnte erfolgreich das S-Monopyridin **67** synthetisiert werden. Allerdings weist dieses S-Monopyridin keine weiteren funktionellen Gruppen auf. Für den potentiellen Einsatz als C^N-Ligand in Metallkomplexen wäre die Einführung weiterer Strukturelemente von großem Vorteil. Dieses lässt sich beispielsweise durch Einführen einer Halogenfunktion erreichen. Ein möglicher Syntheseweg ist der Einsatz eines bromsubstituierten α -Tetralons **80** in der Synthese des S- **81** bzw. U-Monopyridins **82** (**Schema 10.3**). Die somit darzustellenden Produkte lassen sich via Suzuki-Kupplungsreaktionen oder Buchwald-Hartwig-Synthese mit den gewünschten Strukturelementen erweitern.



Schema 10.3: Synthese eines bromfunktionalisierten S- bzw. U-Monopyridins

2-Phenylchinoline sind als Liganden in Metallkomplexen mit ausgezeichneten Eigenschaften für OLEDs in der Literatur bekannt.^[31] Verbrückte Mono- und Bipyridinmetallkomplexe mit einem ausgeprägten π -Elektronensystem zeichnen sich durch ihre außergewöhnlichen optischen und elektronischen Eigenschaften hinsichtlich ihrer Verwendung als Lichtantennen^[117] (LAS = Light Absorption Sensitizer) aus. Ausgehend von den in dieser Arbeit synthetisierten Liganden **47h**, **49** und **67** können durch Dehydrierung Strukturen mit größeren π -Elektronensystemen **83** - **85** erhalten werden. Es konnten von Keuper^[68] schon wenige S-förmige Terpyridine dehydriert werden. Thummel *et al.* konnte zeigen, dass für die Dehydrierung polycyclischer Derivate am Pd/C-Katalysator in Ethylenglykol, die Anwesenheit von Nitrobenzol von entscheidender Bedeutung ist,^[118, 119] da die Reduktion von Nitrobenzol zum Anilin die Triebkraft der Reaktion darstellt. Das über den Ligand **47h** dargestellte Phenylchinolin **83** kann sehr leicht weiter für die entsprechenden Anforderungen modifiziert werden.



Schema 10.4: Dehydrierung der Liganden **47h**, **49** und **67**

Von besonderem Interesse sind die Metallkomplexe **86 (Abbildung 13)** mit einseitig fixierten C^NC-Liganden. An diesen Metallkomplexen kann der Einfluss der Anzahl der Brückenatome, und somit die unterschiedlichen in **Kapitel 5.3** beschriebenen Torsionswinkel, auf die Eigenschaften der Komplexe untersucht werden.

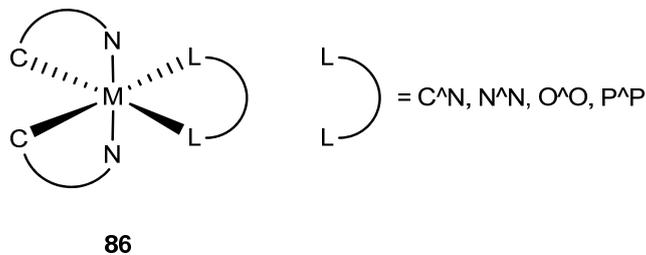


Abbildung 13: Heteroleptischer Komplex

Die in der Arbeit synthetisierten Liganden wurden unseren Kooperationspartnern für die Synthese diverser Metallkomplexe zur Verfügung gestellt. Diese Ergebnisse sollten weitere Rückschlüsse auf das Ligandendesign eröffnen, um für die Anwendung optimal geeignete Liganden gezielt mittels des in der Arbeit vorgestellten Baukastensystems zu synthetisieren.

11 Experimenteller Teil

11.1 Allgemeines

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel (Kieselgel 60 F254, 0.2 mm) und mit Aluminiumoxid (Aluminiumoxid 60 F254, neutral Typ E, 0.2 mm) beschichtete Aluminiumoxidfolien der Fa. Merck AG verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte mittels UV-Lampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Für die präparative Säulenchromatographie dienten Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 – 0.063 mm) bzw. Aluminiumoxid 90 (neutral, Aktivitätsstufe I, Korngröße 0.063 – 0.200 mm) der Fa. Merck AG als stationäre Phase. Alle Laufmittel wurden zuvor destilliert.

Die Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden.^[120, 121]

Die für Ozonolysen wurden der Ozongenerator der Firma Fischer, Modell OZ 500 M, verwendet.

Die ^1H NMR- und ^{13}C NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern ARX 200 (200 bzw. 50 MHz), Avance 400 (400 bzw. 100 MHz) und Avance 500 (500 bzw. 125 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind direkt bei den jeweiligen Verbindungen angegeben. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm relativ zu TMS. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte an Hand der Resonanzen des nicht deuterierten Anteils des verwendeten deuterierten Lösungsmittels. Die Angaben der Multiplizitäten der Kohlenstoffatome wurden den zugehörigen dept135-Spektren entnommen.

Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgten mit den hochauflösenden doppelfocussierenden Sektorfeld-Massenspektrometern MAT 8200 und MAT 95 der Firma Finnigan.

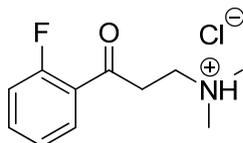
Die Elementaranalysen wurden mit dem vario MicroCube Analysator der Fa. Elementar durchgeführt.

11.2 Darstellung der Mannich-Basen^[61]

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 1

In abs. Acetonitril werden 10 mmol des jeweiligen Ketons gelöst, unter Rühren mit N,N-Dimethylmethleniminiumchlorid (10 mmol) versetzt und 3-4 h unter Feuchtigkeitsausschluss unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen im Kühlschrank kristallisiert die Mannich-Base aus. Das Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Dimethyl-(3-Oxo-3-(2-fluorphenyl))propylammoniumchlorid (34d)



Aus: 3.84 g (30 mmol) 2-Fluoracetophenon und 2.81 g (30 mmol) **33**.

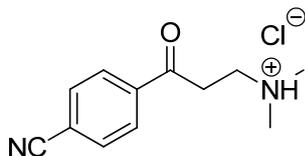
Ausbeute: 1.25 g (54%) farblose Kristalle.

- ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.87 – 2.88 (d, ³J = 4.9 Hz, 6H), 3.51 – 3.55 (m, 2H), 3.66 – 3.70 (m, 2H), 7.13 – 7.17 (ddd, ³J_{H,F} = 11.3 Hz, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H), 7.22 – 7.25 (m, 1H), 7.53 – 7.58 (m, 1H), 7.85 – 7.89 (m, 1H), 12.37 – 12.46 (bs, 1H).

- ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 38.15 (t)^a, 43.37 (q), 52.40 (t)^b, 116.97 (d)^c, 124.23 (s)^d, 124.74 (d)^e, 130.60 (d)^f, 135.72 (d)^g, 162.16 (s)^h, 193.70 (s)ⁱ.

a) ⁴J_{C,F} = 8.6 Hz, b) ⁵J_{C,F} = 2.2 Hz, c) ²J_{C,F} = 23.3 Hz, d) ²J_{C,F} = 12.1 Hz, e) ⁴J_{C,F} = 3.1 Hz, f) ¹J_{C,F} = 1.7 Hz, g) ³J_{C,F} = 9.2 Hz, h) ¹J_{C,F} = 255.8 Hz, i) ³J_{C,F} = 3.7 Hz.

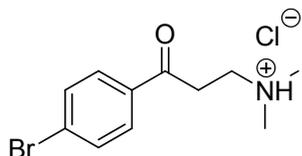
- MS (70eV): m/z (%) = 195 (20), 150 (8), 123 (48), 95 (24), 75 (12), 72 (7), 58 (100), 42 (12).

Dimethyl-(3-Oxo-3-(4-cyanophenyl))propylammoniumchlorid (34f)

Aus: 5 g (34 mmol) 4-Cyanoacetophenon und 3.22 g (34 mmol) **33**.

Ausbeute: 4.82 g (58%) brauner Feststoff.

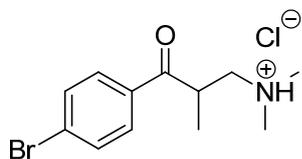
$^1\text{H-NMR}$: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering.

Dimethyl-(3-Oxo-3-(4-bromphenyl))propylammoniumchlorid (34g)

Aus: 1.99 g (10 mmol) 4-Bromacetophenon und 0.94 g (10 mmol) **33**.

Ausbeute: 2.92 g (57%) farblose Kristalle.

Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

Dimethyl-(2-Methyl-3-Oxo-3-(4-bromphenyl))propylammoniumchlorid (34i)

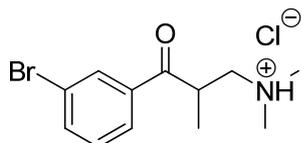
Aus: 4.26 g (20 mmol) 4-Brompropiofenon und 1.88 g (20 mmol) **33**.

Ausbeute: 3.43 g (56%) farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 – 1.29 (d, 3J = 7.4 Hz, 3H), 2.60 – 2.61 (d, 3J = 4.9 Hz, 3H), 2.87 – 2.88 (d, 3J = 4.9 Hz, 3H), 3.12 – 3.15 (m, 1H), 3.75 – 3.80 (m, 1H), 4.43 – 4.50 (m, 1H), 7.64 – 7.66 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H), 7.94 – 7.96 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H), 12.38 – 12.50 (bs, 1H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 18.33 (q), 37.70 (d), 42.51 (q), 45.26 (q), 59.04 (t), 129.72 (s), 130.38 (d), 132.53 (d), 133.18 (s), 199.97 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 226 (3), 224 (3), 185 (12), 183 (14), 157 (6), 155 (5), 145 (6), 76 (8), 75 (7), 58 (100), 42 (10).

Dimethyl-(2-Methyl-3-Oxo-3-(3-bromphenyl))propylammoniumchlorid (34j)

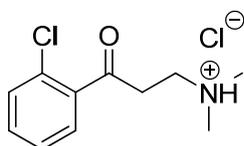


Aus: 4.26 g (20 mmol) 3-Brompropiophenon und 1.88 g (20 mmol) **33**.

Ausbeute: 3.70 g (60%) farblose Kristalle.

- ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.29 – 1.30 (d, 3J = 7.4 Hz, 3H), 2.61 – 2.62 (d, 3J = 5.0 Hz, 3H), 2.87 – 2.88 (d, 3J = 4.9 Hz, 3H), 3.12 – 3.16 (m, 1H), 3.74 – 3.80 (m, 1H), 4.36 – 4.45 (m, 1H), 7.38 – 7.41 (t, 3J = 9.0 Hz, 1H), 7.72 – 7.74 (ddd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 2.0 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1H), 8.02 – 8.04 (ddd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.6 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1H), 8.14 – 8.15 (m, 1H), 12.42 – 12.53 (bs, 1H).
- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 18.28 (q), 37.89 (d), 42.54 (q), 45.23 (q), 58.92 (t), 123.54 (s), 127.48 (d), 130.77 (d), 131.67 (d), 136.22 (s), 137.06 (d), 199.97 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 214 (7), 212 (7), 185 (28), 183 (30), 157 (12), 155 (13), 145 (5), 76 (10), 75 (8), 58 (100), 42 (50).

Dimethyl-(3-Oxo-3-(2-chlorphenyl))propylammoniumchlorid (34k)



Aus: 4.64 g (30 mmol) 2-Chloracetophenon und 2.82 g (30 mmol) **33**.

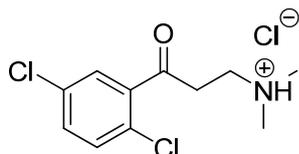
Ausbeute: 3.21 g (43%) farblose Kristalle.

- ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.85 – 2.86 (d, 3J = 4.9 Hz, 6H), 3.48 – 3.52 (td, 3J = 6.9 Hz, 3J = 5.4 Hz 2H), 3.72 – 3.74 (t, 3J = 6.9 Hz, 2H), 7.34 – 7.39 (m, 1H), 7.43 – 7.45 (m, 2H), 7.62 – 7.64 (m, 1H), 12.77 – 12.86 (bs, 1H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 37.65 (t), 43.38 (q), 52.48 (t), 127.27 (d), 129.66 (d), 131.00 (d), 131.37 (s), 132.88 (d), 137.04 (s), 197.97 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 213 (4), 211 (12), 141 (8), 139 (24), 113 (5), 111 (17), 58 (100), 42 (18).

Dimethyl-(3-Oxo-3-(2,5-dichlorphenyl))propylammoniumchlorid (34l)

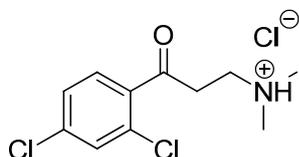


Aus: 1.89 g (10 mmol) 2,5-Dichloracetophenon und 0.94 g (10 mmol) **33**.

Ausbeute: 1.46 g (52%) farblose Kristalle.

^1H -NMR: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering.

Dimethyl-(3-Oxo-3-(2,4-dichlorphenyl))propylammoniumchlorid (34m)

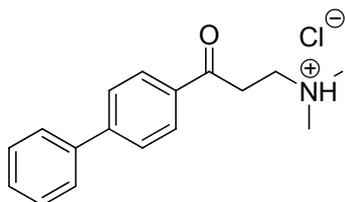


Aus: 1.89 g (10 mmol) 2,4-Dichloracetophenon und 0.94 g (10 mmol) **33**.

Ausbeute: 2.46 g (86%) farblose Kristalle.

^1H -NMR: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering.

Dimethyl-(3-Oxo-3-(biphenyl))propylammoniumchlorid (34n)



Aus: 3.93 g (20 mmol) 4-Phenylacetophenon und 1.88 g (20 mmol) **33**.

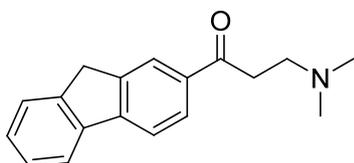
Ausbeute: 4.43 g (76%) farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.85 – 2.86 (d, 3J = 4.9 Hz, 6H), 3.52 – 3.56 (td, 3J = 6.8 Hz, 3J = 5.6 Hz 2H), 3.78 – 3.80 (t, 3J = 6.9 Hz, 2H), 7.40 – 7.43 (m, 1H), 7.46 – 7.49 (m, 2H), 7.61 – 7.64 (m, 2H), 7.70 – 7.72 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H), 8.07 – 8.08 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H), 12.82 – 12.91 (bs, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 33.85 (t), 43.37 (q), 52.79 (t), 127.31 (d), 127.51 (d), 128.51 (d), 128.94 (d), 129.02 (d), 134.10 (s), 139.51 (s), 146.93 (s), 195.30 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 253 (7), 208 (13), 181 (29), 153 (11), 152 (28), 151 (6), 58 (100), 42 (8).

Dimethyl-(3-Oxo-3-(fluoren))propylamin (34o)



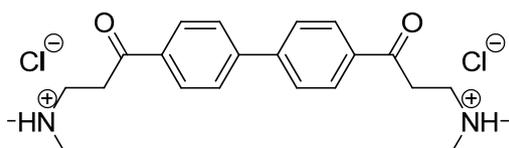
Aus: 1.50 g (7.2 mmol) 2-Acetylfluoren und 0.74 g (7.9 mmol) **33**.

Ausbeute: 0.89 g (46%) farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.82 (s, 6H), 3.48 – 3.52 (d, 3J = 6.9 Hz, 2H), 3.65 – 3.68 (t, 3J = 6.9 Hz, 2H), 3.90 (s, 2H), 7.31 – 4.39 (m, 2H), 7.52 – 7.54 (m, 1H), 7.78 – 7.80 (m, 2H), 7.99 – 8.00 (m, 1H), 8.13 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 33.64 (t), 36.77 (t), 43.17 (q), 52.95 (t), 119.88 (d), 121.00 (d), 124.94 (d), 125.23 (d), 127.08 (d), 127.64 (d), 128.32 (d), 133.76 (s), 140.12 (s), 143.51 (s), 144.61 (s), 147.50 (s), 195.72 (s).

4,4'-Bis-(3-dimethylamino-propionyl)-biphenyl-di-hydrochlorid (34p)

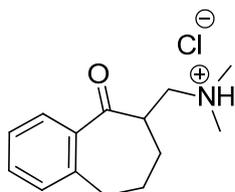


Aus: 5.96 g (25 mmol) 4,4'-Diacetylbiphenyl und 4.68 g (50 mmol) **33**.

Ausbeute: 9.56 g (90%) weißer Feststoff.

- MS (70eV): m/z (%) = 263 (17), 262 (80), 250 (11), 236 (25), 235 (100), 223 (11), 178 (10), 152 (16), 58 (12), 55 (14).

Dimethyl-1-(5-oxo-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzo[7]annulen-6-yl)methylenammoniumchlorid (34s)



Aus: 5.00 g (31 mmol) 2-Acetylfluoren und 2.92 g (31 mmol) **33**.

Ausbeute: 3.32 g (46%) farblose Kristalle.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.55 – 1.65 (m, 2H), 2.22 – 2.33 (m, 2H), 2.59 – 2.60 (d, 3J = 5.0 Hz, 3H), 2.83 – 2.84 (d, 3J = 4.9 Hz, 3H), 3.00 – 3.05 (m, 1H), 3.09 – 3.14 (m, 1H), 3.19 – 3.25 (m, 1H), 3.71 – 3.77 (m, 1H), 3.82 – 3.89 (m, 1H), 7.28 – 7.31 (m, 2H), 7.42 – 7.46 (m, 1H), 7.69 – 7.72 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H), 12.33 – 12.50 (bs, 1H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.18 (t), 29.91 (t), 33.17 (t), 41.93 (q), 44.97 (t), 45.99 (d), 57.63 (t), 126.59 (d), 128.89 (d), 130.7 (d), 132.49 (d), 137.69 (s), 143.89 (s), 202.77 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 217 (26), 173 (12), 172 (10), 145 (13), 144 (15), 155 (5), 77 (19), 58 (100), 42 (35).

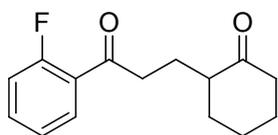
11.3 Darstellung der 1,5-Diketone

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 2

In abs. Dioxan (100 mL) werden das Enamin **37f** (0.1 mol) und die Mannich-Base (0.1 mol) 16 h refluxiert. Nach Zugabe von Wasser (30 mL) wird das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird nochmals Wasser (30 mL) zugegeben und mit CH_2Cl_2 (4 x 40 mL) extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit verd. HCl (20 mL) und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des

Lösemittels, kann das Rohprodukt mit Kieselgel 60 und Dichlormethan als Laufmittel chromatographisch getrennt werden.

2-(3-Oxo-3-(2-fluorphenyl)-propyl)-cyclohexanon (46c)



Aus: 1.90 g (8.2 mmol) Mannich-Base **34d** und 1.37 g (8.2 mmol) Enamin **37f**.

Ausbeute: 1.63 g (80%) ölig gelbes Produkt.

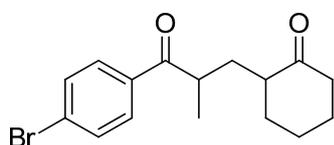
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.30 – 1.37 (m, 1H), 1.51 – 1.63 (m, 3H), 1.72 – 1.78 (m, 1H), 1.93 – 1.96 (m, 1H), 2.02 – 2.07 (m, 2H), 2.18 – 2.34 (m, 3H), 2.86 – 3.01 (m, 2H), 6.98 – 7.03 (m, 1H), 7.09 – 7.13 (m, 1H), 7.37 – 7.41 (m, 1H), 7.71 – 7.75 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 23.87 (t), 24.97 (t), 27.98 (t), 34.28 (t), 41.02 (t)^a, 42.06 (t), 49.80 (d), 116.57 (d)^b, 124.30 (d)^c, 125.70 (s)^d, 130.46 (d)^e, 134.27 (d)^f, 161.75 (s)^g, 198.27 (s)^h, 212.65 (s).

a) $^4J_{\text{C,F}}$ = 6.9 Hz, b) $^2J_{\text{C,F}}$ = 23.9 Hz, c) $^4J_{\text{C,F}}$ = 3.1 Hz, d) $^2J_{\text{C,F}}$ = 12.9 Hz, e) $J_{\text{C,F}}$ = 2.6 Hz, f) $^3J_{\text{C,F}}$ = 9.0 Hz, g) $^1J_{\text{C,F}}$ = 254.6 Hz, h) $^3J_{\text{C,F}}$ = 3.8 Hz

- MS (70eV): m/z (%) = 249 (5), 248 (27), 151 (11), 138 (65), 124 (11), 123 (100), 111 (27), 110 (10), 98 (14), 95 (19), 55 (16).

2-(2-Methyl-3-Oxo-3-(4-bromphenyl)-propyl)-cyclohexanon (46h)



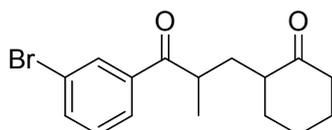
Aus: 3.32 g (11 mmol) Mannich-Base **34i** und 2.00 g (12 mmol) Enamin **37f**.

Ausbeute: 1.56 g (44%) braunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$: Es sind zwei Diastereomere zu erkennen.

- MS (70eV): m/z (%) = 324 (8), 322 (9), 214 (37), 212 (38), 185 (98), 183 (100), 157 (25), 155 (27), 146 (15), 139 (15), 133 (12), 111 (11), 104 (10), 98 (76), 76 (15), 75 (11).

2-(2-Methyl-3-Oxo-3-(3-bromphenyl)-propyl)-cyclohexanon (46i)



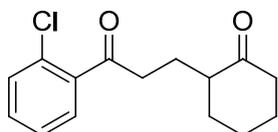
Aus: 3.59 g (12 mmol) Mannich-Base **34j** und 1.95 g (12 mmol) Enamin **37f**.

Ausbeute: 3.07 g (81%) braunes Öl.

- $^1\text{H-NMR}$: Es sind zwei Diastereomere zu erkennen.

- MS (70eV): m/z (%) = 324 (10), 322 (11), 214 (39), 212 (39), 185 (100), 183 (98), 157 (30), 155 (30), 146 (8), 139 (10), 133 (9), 111 (14), 104 (6), 100 (43), 98 (73), 76 (23), 75 (15).

2-(3-Oxo-3-(2-chlorphenyl)-propyl)-cyclohexanon (46j)



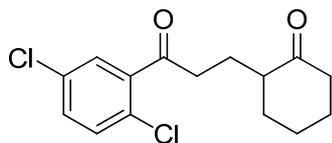
Aus: 1.24 g (5 mmol) Mannich-Base **34k** und 0.83 g (5 mmol) Enamin **37f**.

Ausbeute: 1.16 g (87%) braunes Öl.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 – 1.36 (m, 1H), 1.53 – 1.60 (m, 3H), 1.74 – 1.78 (m, 1H), 1.92 – 2.06 (m, 3H), 2.17 – 2.35 (m, 3H), 2.82 – 2.97 (m, 2H), 7.19 – 7.22 (m, 1H), 7.24 – 7.30 (m, 2H), 7.35 – 7.37 (m, 1H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.06 (t), 24.95 (t), 27.98 (t), 34.29 (t), 40.46 (t), 42.06 (t), 49.70 (d), 126.86 (d), 128.72 (d), 130.41 (d), 130.60 (s), 131.49 (d), 139.37 (s), 203.07 (s), 212.64 (s).

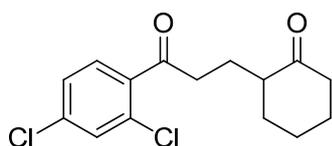
- MS (70eV): m/z (%) = 266 (7), 264 (22), 167 (7), 156 (12), 154 (36), 141 (29), 139 (100), 113 (8), 111 (23), 111 (29), 98 (17), 75 (11), 55 (12).

2-(3-Oxo-3-(2,5-dichlorphenyl)-propyl)-cyclohexanon (46k)

Aus: 3.57 g (13 mmol) Mannich-Base **34i** und 2.11 g (13 mmol) Enamin **37f**.

Ausbeute: 2.81 g (74%) braunes Öl.

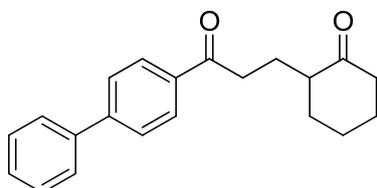
- MS (70eV): m/z (%) = 300 (8), 298 (13), 192 (25), 190 (48), 175 (61), 173 (100), 152 (10), 147 (14), 145 (23), 111 (30), 109 (10), 98 (17), 75 (10), 55 (15).

2-(3-Oxo-3-(2,4-dichlorphenyl)-propyl)-cyclohexanon (46l)

Aus: 1.49 g (13 mmol) Mannich-Base **34m** und 0.88 g (13 mmol) Enamin **37f**.

Ausbeute: 2.81 g (69%) braunes Öl.

- MS (70eV): m/z (%) = 300 (8), 298 (13), 192 (25), 190 (50), 188 (11), 177 (8), 175 (59), 174 (7), 173 (100), 152 (15), 147 (15), 145 (24), 111 (30), 109 (11), 98 (17), 75 (10), 55 (18).

2-(3-Oxo-3-(4-biphenyl)-propyl)-cyclohexanon (46m)

Aus: 2.00 g (6.9 mmol) Mannich-Base **34n** und 1.17 g (6.9 mmol) Enamin **37f**.

Ausbeute: 1.51 g (71%) braunes Öl.

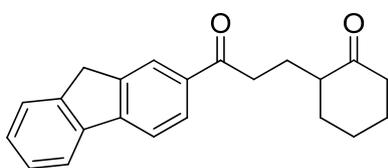
- ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.42 – 1.52 (m, 1H), 1.64 – 1.77 (m, 3H), 1.83 – 1.91 (m, 1H), 2.04 – 2.23 (m, 3H), 2.28 – 2.49 (m, 3H), 2.96 – 3.19 (m, 2H), 7.38 –

7.41 (m, 1H), 7.45 – 7.48 (m, 2H), 7.62 – 7.63 (m, 2H), 7.67 – 7.69 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H), 8.05 – 8.06 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.67$ (t), 25.10 (t), 28.13 (t), 34.62 (t), 36.42 (t), 42.26 (t), 50.06 (d), 127.22 (d), 127.26 (d), 128.17 (d), 128.72 (d), 128.93 (d), 135.62 (d), 139.97 (s), 145.67 (s), 199.91 (s), 213.18 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 307 (7), 326 (33), 209 (11), 197 (20), 196 (100), 181 (100), 154 (9), 153 (37), 152(53), 151 (10), 55 (12).

2-[3-(9H-Fluoren-2-yl)-3-oxo-propyl]-cyclohexanon (46n)



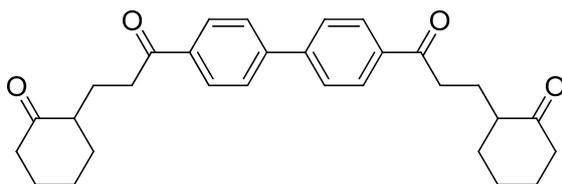
Aus: 1.18 g (3.9 mmol) Mannich-Base **34o** und 0.65 g (3.9 mmol) Enamin **37f**.

Ausbeute: 1.00 g (80%) braunes Öl.

- ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.43 - 1.52$ (m, 1H), 1.63 – 1.76 (m, 3H), 1.81 – 1.89 (m, 1H), 2.02 – 2.09 (m, 1H), 2.10 – 2.18 (m, 2H), 2.28 – 2.35 (m, 1H), 2.38 – 2.48 (m, 2H), 2.96 – 3.03 (m, 1H), 3.11 – 3.18 (m, 2H), 3.90 (s, 2H), 7.32 – 7.40 (m, 2H), 7.54 – 7.56 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 1H), 7.77 – 7.81 (m, 2H), 7.99 – 8.01 (m, 1H), 8.13 (s, 1H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.75$ (t), 25.08 (t), 28.14 (t), 34.62 (t), 36.46 (t), 36.89 (t), 42.26 (t), 50.09 (d), 119.65 (d), 120.83 (d), 124.78 (d), 125.23 (d), 127.03 (d), 127.46 (d), 127.94 (d), 135.37 (s), 140.54 (s), 143.27 (s), 144.50 (s), 146.27 (s), 200.04 (s), 213.21 (s).

2,2'-(3,3'-(biphenyl-4,4'-diyl)bis(3-oxopropane-3,1-diyl))-dicyclohexanon (46o)



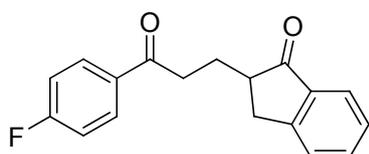
Aus: 2.62 g (6.2 mmol) Mannich-Base **34p** und 2.06 g (12.4 mmol) Enamin **37f**.

Ausbeute: 2.68 g (95%) braunes Öl.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.39 – 1.47 (m, 2H), 1.62 – 1.72 (m, 6H), 1.79 – 1.87 (m, 4H), 2.00 – 2.05 (m, 2H), 2.10 – 2.13 (m, 2H), 2.26 – 2.29 (m, 2H), 2.35 – 2.45 (m, 4H), 2.92 – 2.98 (m, 2H), 3.08 – 3.15 (m, 2H), 7.65 – 7.67 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 8.02 – 8.04 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 24.62 (t), 25.08 (t), 28.09 (t), 34.58 (t), 36.47 (t), 42.23 (t), 49.99 (d), 127.37 (d), 128.78 (d), 136.27 (s), 144.19 (s), 199.70 (s), 213.04 (s).

2-[3-(4-Fluoro-phenyl)-3-oxo-propyl]-indan-1-on (48a)



Aus: 0.90 g (4 mmol) Mannich-Base **34q** und 0.83 g (4 mmol) Enamin **37e**.

Ausbeute: 0.70 g (62%) braunes Öl.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.05 – 2.13 (dddd, 1H), 2.16 – 2.23 (dddd, 2J = 14.1 Hz, 3J = 8.3 Hz, 3J = 7.2 Hz, 3J = 6.3 Hz, 1H), 2.74– 2.79 (ddd, 3J = 7.9 Hz, 3J = 7.8 Hz, 3J = 4.1 Hz, 1H), 2.81 – 2.86 (dd, 2J = 17.1 Hz, 3J = 4.1 Hz, 1H), 3.14 – 3.25 (m, 2H), 3.37 – 3.42 (dd, 2J = 17.1 Hz, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.09 – 7.14 (dd, 3J = 9.0 Hz, $^3J_{\text{H,F}}$ = 8.4 Hz, 2H), 7.35 – 7.38 (ddd, 3J = 7.7 Hz, 3J = 7.2 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1H), 7.44 – 7.46 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H), 7.56 – 7.60 (ddd, 3J = 7.7 Hz, 3J = 7.2 Hz, 4J = 0.6 Hz, 1H), 7.73 – 7.75 (ddd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.2 Hz, 5J = 0.7 Hz, 1H), 7.99 – 8.03 (dd, 3J = 8.9 Hz, $^3J_{\text{H,F}}$ = 5.4 Hz, 1H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 26.01 (t), 33.21 (t), 35.77 (t), 46.19 (d), 115.58 (d)^a, 123.93 (d), 126.55 (d), 127.50 (d), 130.72 (d)^b, 133.32 (s)^c, 134.84 (d), 136.66 (s), 153.39 (s), 164.74 (d)^d, 198.12 (s), 208.35 (s).

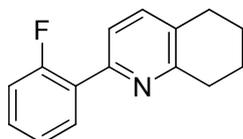
a) $^2J_{\text{C,F}}$ = 21.9 Hz, b) $^3J_{\text{C,F}}$ = 9.2 Hz, c) $^4J_{\text{C,F}}$ = 3.0 Hz, d) $^1J_{\text{C,F}}$ = 254.5 Hz.

11.4 Darstellung der C^N-Liganden

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 3

Das Diketon (10 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (NH₂OH·HCl) (10 mmol) werden in Ethanol 3h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem Abkühlen auf RT wird das Gemisch mit Na₂CO₃ neutralisiert. Anschließend wird Wasser (20 mL) hinzugeben und mit CH₂Cl₂ (4 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel abrotiert. Das Produkt wird auf Kieselgel 60 mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographisch gereinigt.

2-(2-fluor-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (47c)



Aus: 1.63 g (6.6 mmol) Diketon **46c** und 0.46 g (6.6 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

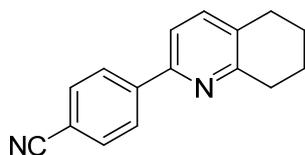
Ausbeute: 1.10 g (73%) farblose Kristalle.

- ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.85 – 1.90 (m, 2H), 1.94 – 1.97 (m, 2H), 2.83 – 2.85 (t, 2H), 3.02 – 3.05 (t, 2H), 7.10 – 7.15 (m, 1H), 7.22 – 7.25 (m, 1H), 7.31 – 7.36 (m, 1H), 7.43 – 7.44 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H), 7.49 – 7.51 (m, ³J = 8.0 Hz, 1H) 7.91 – 7.95 (m, 1H).

- ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.68 (t), 23.09 (t), 28.55 (t), 32.55 (t), 116.02 (d)^a, 121.87 (d)^b, 124.44 (d)^c, 127.61 (s)^d, 129.98 (d)^e, 131.11 (d)^f, 131.37 (s), 137.29 (d), 150.26 (s), 157.33 (s), 160.42 (s)^g.

a) ²J_{C,F} = 22.9 Hz, b) ⁴J_{C,F} = 8.1 Hz, c) ⁴J_{C,F} = 3.4 Hz, d) breites Signal, e) ³J_{C,F} = 8.4 Hz, f) ¹J_{C,F} = 3.3 Hz, g) ¹J_{C,F} = 249.2 Hz

- MS (70eV): m/z (%) = 228 (19), 227 (100), 133 (15), 95 (12), 77 (11).

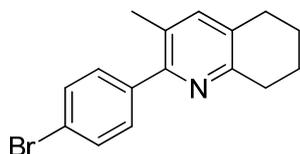
2-(4-Cyano-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (47e)

Aus: 3.95 g (16 mmol) Diketon **46e** und 1.07 g (16 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausbeute: 1.49 g (40%) farblose Kristalle.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.80 – 1.88 (m, 2H), 1.90 – 1.96 (m, 2H), 2.81 – 2.84 (t, 2H), 2.99 – 3.01 (t, 2H), 7.45 – 7.49 (m, 2H), 7.71 – 7.72 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H), 8.07 – 8.09 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.62 (t), 23.03 (t), 28.61 (t), 32.70 (t), 111.87 (s), 118.28 (d), 118.97 (s), 127.33 (d), 131.93 (s), 132.45 (d), 137.80 (d), 143.79 (s), 152.16 (s), 157.89 (s).

2-(4-brom-phenyl)-3-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (47h)

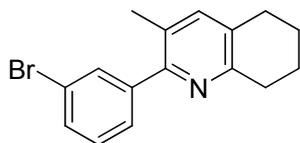
Aus: 1.52 g (4.7 mmol) Diketon **46h** und 0.33 g (4.7 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausbeute: 1.12 g (79%) farblose Kristalle.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.79 – 1.84 (m, 2H), 1.88 – 1.93 (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.76 – 2.78 (t, 2H), 2.91 – 2.93 (t, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.36 – 7.37 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H), 7.53 – 7.55 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 19.39 (q), 22.77 (t), 23.27 (t), 28.39 (t), 32.17 (t), 121.82 (s), 127.60 (s), 130.76 (d), 131.08 (s), 131.25 (d), 139.30 (d), 139.70 (s), 154.52 (s), 154.64 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 302 (46), 300 (44), 238 (13), 157 (21), 154 (23).

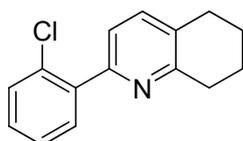
2-(3-brom-phenyl)-3-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (47i)

Aus: 3.07 g (9.5 mmol) Diketon **46i** und 0.66 g (9.5 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausbeute: 1.40 g (49%) farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.76 – 1.82 (m, 2H), 1.83 – 1.91 (m, 2H), 2.22 (s, 3H) 2.72 – 2.75 (t, 2H), 2.90 – 2.93 (t, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.23 – 7.26 (m, 1H), 7.37 – 7.40 (m, 1H), 7.43 – 7.45 (ddd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.9 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1H), 7.63 – 7.64 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 19.36 (q), 22.77 (t), 23.27 (t), 28.39 (t), 32.16 (t), 122.34 (s), 127.68 (d), 127.71 (s), 129.59 (d), 130.59 (d), 131.27 (s), 132.14 (d), 139.36 (d), 142.86 (s), 154.06 (s), 154.57 (s).

2-(2-chlor-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (47j)

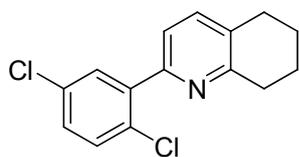
Aus: 1.65 g (6.2 mmol) Diketon **46j** und 0.44 g (6.2 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausbeute: 1.27 g (84%) farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.80 – 1.85 (m, 2H), 1.89 – 1.94 (m, 2H), 2.78 – 2.84 (t, 2H), 2.98 – 3.01 (t, 2H), 7.23 – 7.31 (m, 2H), 7.33 – 7.35 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.39 – 7.40 (d 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.41 – 7.43 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H), 7.55 – 7.56 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.70 (t), 23.13 (t), 28.62 (t), 32.58 (t), 122.00 (d), 126.94 (d), 129.18 (d), 129.94 (d), 131.13 (s), 131.62 (d), 132.24 (s), 136.58 (d), 139.55 (s), 153.90 (s), 157.19 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 245 (31), 243 (93), 208 (100).

2-(2,5-dichlor-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (47k)

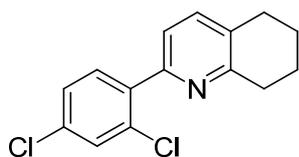
Aus: 1.10 g (3.6 mmol) Diketon **46k** und 0.25 g (3.6 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausbeute: 0.62 g (62%) farblose Kristalle.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.83 – 1.88 (m, 2H), 1.92 – 1.97 (m, 2H), 2.82 – 2.84 (t, 2H), 2.99 – 3.02 (t, 2H), 7.25 – 7.28 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.6 Hz, 1H), 7.35 – 7.38 (m, 3J = 8.5 Hz, 3J = 7.8 Hz, 2H), 7.43 – 7.45 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.57 – 7.58 (d, 4J = 2.6 Hz, 1H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.61 (t), 23.04 (t), 28.61 (t), 32.51 (t), 121.92 (d), 129.19 (d), 130.54 (s), 131.10 (d), 131.51 (d), 131.78 (s), 132.89 (s), 136.79 (d), 140.73 (s), 152.47 (s), 157.45 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 279 (73), 277 (100), 242 (91).

2-(2,4-dichlor-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (47l)

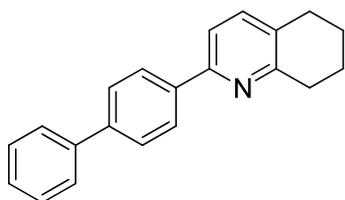
Aus: 0.88 g (2.9 mmol) Diketon **46l** und 0.20 g (2.9 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausbeute: 0.75 g (92%) farblose Kristalle.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.83 – 1.87 (m, 2H), 1.91 – 1.96 (m, 2H), 2.81 – 2.84 (t, 2H), 2.98 – 3.00 (t, 2H), 7.31 – 7.33 (dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 2.1 Hz, 1H), 7.34 – 7.35 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.42 – 7.43 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.46 – 7.47 (d, 4J = 2.0 Hz, 1H), 7.52 – 7.53 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.63 (t), 23.06 (t), 28.60 (t), 32.54 (t), 121.93 (d), 127.32 (d), 129.72 (d), 131.54 (s), 132.48 (d), 132.96 (s), 134.43 (s), 136.73 (d), 137.96 (s), 152.69 (s), 157.39 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 279 (62), 277 (100), 242 (67).

2-(4-biphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (47m)

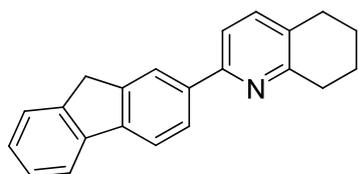


Aus: 2.12 g (6.9 mmol) Diketon **46m** und 0.48 g (6.9 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausbeute: 1.08 g (92%) farblose Kristalle.

- ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.83 – 1.88 (m, 2H), 1.92 – 1.97 (m, 2H), 2.81 – 2.83 (t, 2H), 3.02 – 3.04 (t, 2H), 7.34 – 7.37 (m, 1H), 7.43 – 7.47 (m, 3H), 7.50 – 7.51 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.64 – 7.66 (m, 2H), 7.68 – 7.69 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 8.03 – 8.05 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H).
- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.78 (t), 23.16 (t), 28.58 (t), 32.70 (t), 117.99 (d), 127.10 (d), 127.31 (d), 127.39 (d), 128.79 (d), 130.96 (s), 137.71 (d), 138.46 (s), 140.80 (s), 141.29 (s), 154.09 (s), 157.23 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 286 (21), 285 (100), 211 (12), 152 (9).

2-(9H-fluoren-2-yl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (47n)



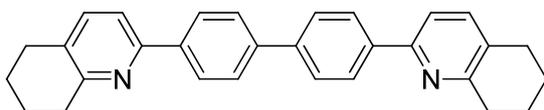
Aus: 0.31 g (1 mmol) Diketon **46n** und 0.07 g (1 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausbeute: 0.12 g (92%) farblose Kristalle.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.84 – 1.89 (m, 2H), 1.94 – 2.01 (m, 2H), 2.80 – 2.82 (t, 2H), 3.06 – 3.09 (t, 2H), 4.00 (s, 2H), 7.31 – 7.36 (m, 1H), 7.39 – 7.42 (m, 2H), 7.50 – 8.52 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H), 7.57 – 7.58 (d, 3J = 7.4 Hz, 2H), 7.82 – 7.86 (m, 2H), 7.97 – 7.99 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H), 8.21 (s, 1H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.85 (t), 23.26 (t), 28.59 (t), 32.88 (t), 37.05 (t), 118.01 (d), 119.98 (d), 120.13 (d), 123.52 (d), 125.10 (d), 125.72 (d), 126.81 (d), 126.84 (d), 130.63 (s), 137.57 (d), 138.38 (s), 141.50 (s), 142.07 (s), 143.80 (s), 143.86 (s), 154.80 (s), 157.16 (s).

4,4'-bis(5,6,7,8-tetrahydrochinolin-2-yl)biphenyl (47o)



Aus: 10.2 g (22 mmol) Diketon **46o** und 3.09 g (44 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausbeute: 7.76 g (84%) gelber Feststoff.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.83 – 1.88 (m, 4H), 1.94 – 1.97 (m, 4H), 2.80 – 2.83 (t, 4H), 3.01 – 3.04 (t, 4H), 7.42 – 7.43 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H), 7.50 – 7.51 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H), 7.71 – 7.75 (d, 3J = 8.4 Hz, 4H), 8.03 – 8.06 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.83 (t), 23.24 (t), 28.61 (t), 32.88 (t), 117.78 (d), 127.20 (d), 127.26 (d), 130.79 (s), 137.40 (d), 138.94 (s), 140.68 (s), 154.21 (s), 157.35 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 417 (19), 416 (60), 242 (67).

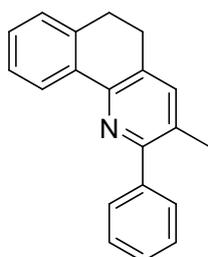
11.5 Darstellung der C^NC-Liganden

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 5

Die Synthese der C^NC erfolgt wie in AAV 2 und AAV3 beschrieben. In abs. Dioxan (100 mL) werden das Enamin (0.1 mol) und die Mannich-Base (0.1 mol)

16 h refluxiert. Nach Zugabe von Wasser (30 mL) wird das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird nochmals Wasser (30 mL) zugegeben und mit CH_2Cl_2 (4 x 40 mL) extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit verd. HCl (20 mL) und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösemittels werden äquimolare Mengen zum Rohprodukt Hydroxylaminhydrochlorid dazugegeben und in Ethanol 3h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem Abkühlen auf RT wird das Gemisch mit Na_2CO_3 neutralisiert. Anschließend wird Wasser (20 mL) hinzugeben und mit CH_2Cl_2 (4 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Mg_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel abrotiert. Das Produkt wird auf Kieselgel 60 mit Dichlormethan chromatographisch gereinigt.

2-Phenyl-3-methyl-5,6-dihydro-benzo[h]chinolin (49)



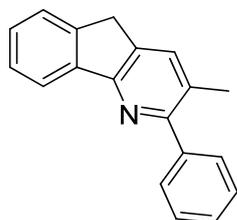
Aus: 2.50 g (10 mmol) Mannich-Base **34r** und 2.03 g (10 mmol) Enamin **37b**.

Ausbeute: 0.20 g (7%) farblose Kristalle.

Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.42 (s, 3H), 2.99 (s, 4H), 7.26 – 2.28 (t, 3J = 7.4 Hz, 1H), 7.32 – 7.35 (m, 2H), 7.38 – 7.40 (m, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.44 – 7.48 (m, 1H), 7.51 – 7.54 (m, 2H), 7.71 – 7.72 (m, 2H), 7.78 – 8.79 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 19.99 (q), 27.70 (t), 28.27 (t), 125.20 (d), 127.10 (d), 127.73 (d), 127.78 (d), 128.08 (d), 128.73 (d), 129.39 (s), 129.41 (d), 130.25 (s), 134.72 (d), 137.92 (s), 138.29 (d), 141.05 (s), 149.86 (s), 156.42 (s).

2-Phenyl-3-methyl-5H-indeno[1,2-b]pyridine (50)

Aus: 0.77 g (3.4 mmol) Mannich-Base **34q** und 0.69 g (3.4 mmol) Enamin **37b**.

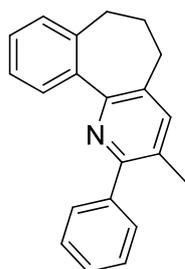
Ausbeute: 0.05 g (6%) weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.40 (s, 3H), 3.89 (s, 2H), 7.39 – 7.47 (m, 3H), 7.48 – 7.51 (m, 2H), 7.56 – 7.57 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H), 7.59 – 7.62 (m, 2H), 7.77 (s, 1H), 8.37 (bs, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 20.31 (q), 34.32 (t), 122.29 (d)^{a.)}, 125.06 (d), 127.45 (d), 128.24 (d), 128.35 (d), 128.80 (s), 128.82 (s), 128.91 (d), 129.49 (d), 136.13 (d)^{a.)}, 138.64 (s)^{a.)}, 139.14 (s)^{a.)}, 143.85 (s), 156.42 (s)^{a.)}, 157.60 (s)^{a.)}.

a.) breite Signale

- MS (70eV): m/z (%) = 258 (11), 256 (100), 167 (8), 105 (22), 77 (8).

2-Phenyl-3-methyl-6,7-dihydro-5H-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyridine (51)

Aus: 2.50 g (9.8 mmol) Mannich-Base **34s** und 2.00 g (9.8 mmol) Enamin **37b**.

Ausbeute: 0.07 g (3%) weißer Feststoff.

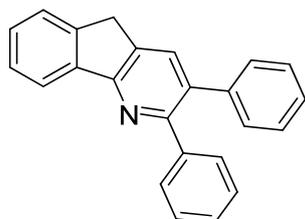
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.25 – 2.32 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.53 – 2.58 (t, 3J = 7.2 Hz, 2H), 2.61 – 2.63 (t, 3J = 7.1 Hz, 2H), 7.24 – 7.27 (m, 1H), 7.31 – 7.35 (m, 1H), 7.37 – 7.42 (m, 2H), 7.45 – 7.48 (m, 1H), 7.64 – 7.66 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H), 7.82 – 7.83 (d, 3J = 7.6 Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 19.79 (q), 29.93 (t), 31.25 (t), 32.99 (t), 126.78 (d), 127.69 (d), 128.06 (d), 128.36 (d), 128.43 (d), 129.00 (d), 129.12 (s), 129.32 (d),

133.48 (s), 134.72 (d), 139.10 (d), 139.43 (s), 140.24 (s), 140.86 (s), 156.70 (s), 156.37 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 284 (100), 258 (18), 221 (4), 115 (6), 77 (6).

2,3-Diphenyl-5H-indeno[1,2-b]pyridine (52)



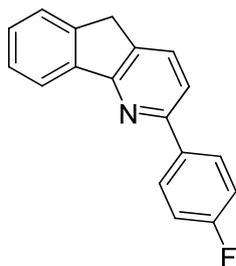
Aus: 2.64 g (12 mmol) Mannich-Base **34q** und 3.18 g (12 mmol) Enamin **37a**.

Ausbeute: 0.34 g (9%) gelbliche Kristalle.

Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.95 (s, 2H), 7.25 – 7.27 (m, 2H), 7.30 – 7.33 (m, 6H), 7.44 – 7.47 (m, 1H), 7.50 – 7.53 (m, 3H), 7.60 – 7.61 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H), 7.85 (s, 1H), 8.31 – 8.36 (d, 3J = 7.3 Hz, 1H).

2-(4-fluorophenyl)-5H-indeno[1,2-b]pyridine (53)



Aus: 0.9 g (4 mmol) Mannich-Base **34q** und 0.82 g (4 mmol) Enamin **37e**.

Ausbeute: 0.10 g (10%) gelbliche Kristalle.

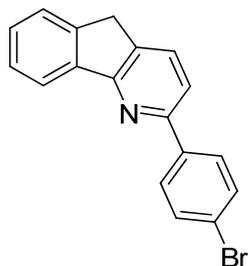
Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.90 (s, 2H), 7.16 – 7.21 (m, 1H), 7.42– 7.46 (dd, 3J = 7.4 Hz, 1H), 7.47 – 7.51 (dd, 3J = 7.4 Hz, 1H), 7.57 – 7.59 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.58 – 7.60 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H), 7.84 – 7.86 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 8.11 – 8.17 (dd, 3J = 8.8 Hz, $^4J_{\text{H,F}}$ = 5.5 Hz, 2H), 8.20 – 8.22 (d, 3J = 7.3 Hz, 1H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 34.36 (t), 115.46 (d)^a, 117.81 (d), 121.15 (d), 125.17 (d), 127.25 (d), 128.70 (d), 128.80 (d)^b, 132.85 (d), 136.08 (s)^c, 136.10 (s), 141.13 (s), 144.09 (s), 155.34 (s), 160.66 (s), 162.45 (s)^d.

a) $^2J_{\text{C,F}}$ = 21.3 Hz, b) $^3J_{\text{C,F}}$ = 8.2 Hz, c) $^2J_{\text{C,F}}$ = 2.8 Hz, d) $^1J_{\text{C,F}}$ = 247.6 Hz.

2-(4-bromophenyl)-5H-indeno[1,2-b]pyridine (54)



Aus: 2.00 g (9 mmol) Mannich-Base **34q** und 2.38 g (9 mmol) Enamin **37c**.

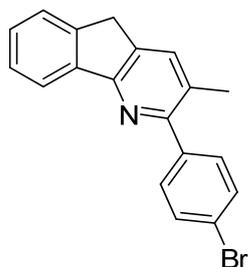
Ausbeute: 0.81 g (28%) gelbliche Kristalle.

Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

- ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.83 (s, 2H), 7.41 – 7.44 (m, 1H), 7.47 – 7.50 (m, 1H), 7.52 – 7.53 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.55 – 7.56 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H), 7.60 – 7.62 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.77 – 7.79 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.99 – 8.00 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 8.24 – 8.25 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 34.39 (t), 117.94 (d), 121.35 (d), 123.16 (s), 125.20 (d), 127.31 (d), 128.69 (d), 128.89 (d), 131.79 (d), 133.04 (d), 135.63 (s), 138.48 (s), 140.80 (s), 144.12 (s), 154.81 (s), 160.54 (s).

2-(4-bromophenyl)-3-methyl-5H-indeno[1,2-b]pyridine (55)



Aus: 3.00 g (13 mmol) Mannich-Base **34q** und 3.75 g (13 mmol) Enamin **37d**.

Ausbeute: 0.75 g (17%) rötliche Kristalle.

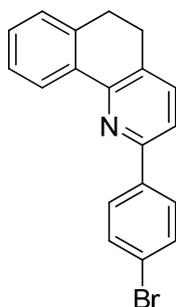
Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.39 (s, 3H), 3.88 (s, 2H), 7.38 – 7.46 (m, 2H), 7.49 – 7.51 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.56 – 7.58 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H), 7.60 – 7.62 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.71 (s, 1H), 8.13 – 8.14 (d, 3J = 7.3 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 20.41 (q), 32.15 (t), 121.34 (d), 122.24 (s), 125.00 (d), 127.22 (d), 128.49 (d), 131.03 (d), 131.07 (s), 131.25 (d), 131.29 (s), 135.19 (d), 139.47 (s), 140.38 (s), 143.66 (s), 155.68 (s), 158.13 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 337 (85), 336 (100), 335 (85), 334 (93), 255 (40), 254 (38).

2-(4-bromphenyl)-5,6-dihydro-benzo[h]chinolin (56)

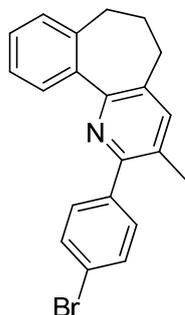


Aus: 5.40 g (23 mmol) Mannich-Base **34r** und 5.60 g (23 mmol) Enamin **37c**.

Ausbeute: 0.23 g (3%) rötliche Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.97 (s, 4H), 7.24 – 7.26 (d, 1H), 7.33 – 7.37 (m, 4J = 1.4 Hz, 1H), 7.40 – 7.44 (m, 1H), 7.54 (s, 2H), 7.60 – 7.62 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 8.02 – 8.03 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 8.51 – 8.52 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 27.82 (t), 28.08 (t), 118.50 (d), 123.06 (s), 125.31 (d), 127.15 (d), 127.82 (d), 128.36 (d), 129.27 (d), 130.75 (s), 131.76 (d), 134.53 (s), 136.53 (d), 138.24 (s), 138.43 (s), 152.18 (s), 153.82 (s).

2-(4-Bromphenyl)-3-methyl-6,7-dihydro-5H-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyridine (57)

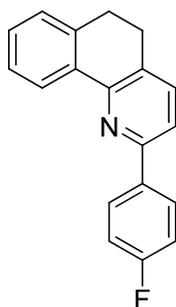
Aus: 4.23 g (15 mmol) Mannich-Base **34s** und 3.81 g (15 mmol) Enamin **37d**.

Ausbeute: 0.44 g (8%) rötliche Kristalle.

Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.23 – 2.29 (m, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.57 – 2.61 (t, 3J = 7.1 Hz, 2H), 2.57 – 2.61 (t, 3J = 7.1 Hz, 2H), 7.23 – 7.25 (dd, 3J = 7.4 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1H), 7.33 – 7.36 (m, 1H), 7.36– 7.38 (m, 1H), 7.49 – 7.52 (m, 3H), 7.58 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 7.78 – 7.79 (d, 3J = 7.2 Hz, 1H).

- MS (70eV): m/z (%) = 364 (7), 364 (6), 335 (85), 157 (10), 155 (7).

2-(4-fluorophenyl)-5,6-dihydro-benzo[h]chinolin (58)

Aus: 1.30 g (5 mmol) Mannich-Base **34r** und 1.06 g (5 mmol) Enamin **37e**.

Ausbeute: 0.02 g (11%) rötliche Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.98 (s, 4H), 7.17 – 7.21 (dd, $^3J_{H,F}$ = 8.6 Hz, 3J = 8.7 Hz, 2H), 7.26– 7.27 (d, 3J = 7.3 Hz, 1H), 7.34 – 7.38 (ddd, 3J = 7.9 Hz, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H), 7.41 – 7.44 (ddd, 3J = 7.8 Hz, 3J = 7.3 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H),

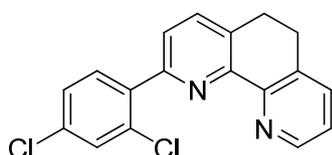
7.53 (s, 2H), 8.14 – 8.17 (dd, $^4J_{H,F} = 5.5$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, 2H), 8.54 – 8.55 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.77$ (t), 28.15 (t), 115.41 (d)^a, 118.35 (d), 125.24 (d), 127.14 (d), 127.82 (d), 128.48 (d)^b, 129.15 (d), 130.21 (s), 134.78 (s), 135.85 (s)^c, 136.40 (s), 138.23 (s), 152.10 (s), 154.06 (s), 162.44 (s)^d.

a) $^2J_{C,F} = 21.3$ Hz, b) $^3J_{C,F} = 8.2$ Hz, c) $^2J_{C,F} = 3.3$ Hz, d) $^1J_{C,F} = 247.6$ Hz

11.6 Darstellung der Bipyridine

2-(2,4-dichlor-phenyl)-5,6-dihydrophenanthrolin



5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **20** (0.33 g, 2.2 mmol) und Ammoniumacetat (0.19 g, 2.4 mmol) werden in 12 mL DMSO gelöst und 5 min auf 85°C erhitzt. Zu der warmen Lösung wird die Mannich Base **34I** hinzugegeben und weitere 16 h bei 120°C erhitzt. Nach Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit ca. 60 mL Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (4 x 40 mL). Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (2 x 40 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels kann der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel 60 aufgereinigt werden.

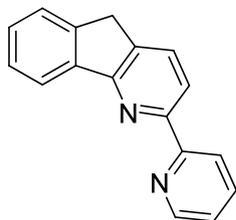
Ausbeute: 0.31 g (42 %) bräunlicher Feststoff nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel CH_2Cl_2 .

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.93$ – 1.95 (m, 4H), 7.14 – 7.16 (dd, $^3J = 4.7$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, 1H), 7.26 – 7.28 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1H), 7.40 – 7.41 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1H), 7.48 – 7.50 (m, 2H), 7.54 – 7.55 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H), 7.65 – 7.66 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H), 8.64 – 8.66 (dd, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.29$ (t), 27.42 (t), 123.52 (d), 124.75 (d), 127.28 (d), 129.40 (d), 132.11 (s), 132.93 (s), 133.13 (d), 133.89 (s), 134.44 (s), 135.64 (d), 135.78 (d), 138.11 (s), 149.05 (d), 151.64 (s), 151.87 (s), 154.85 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 328 (45), 327 (20), 326 (69), 293 (33), 292 (23), 291 (100), 260 (13), 258 (18), 146 (11), 145 (19).

2-Pyridin-3-yl-5H-indeno[1,2-b]pyridin



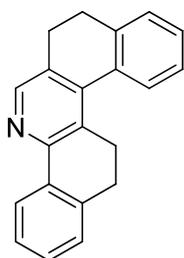
2-Acetylpyridin (2.30 g, 10.3 mmol) und das Hydrochlorid der Mannich-Base **34q** (1.25 g, 10.2 mmol) werden mit dem dreifachen Überschuss an Ammoniumacetat in ca. 60 mL abs. Ethanol 3 – 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Ethanol am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 60 mL Dichlormethan sowie 40 mL Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase anschliessend nochmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mittels Chromatographie gereinigt.

Ausbeute: 0.74 g (30%) gelber Feststoff nach Chromatographie an Kieselgel, Laufmittel n-Hexan:Ethylacetat (10:3).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.92 (s, 2H), 7.31 – 7.34 (ddd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H), 7.42 – 7.45 (m, 1H), 7.47 – 7.50 (m, 1H), 7.58 – 7.59 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H), 7.86 – 7.89 (m, 1H), 7.92 – 7.93 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 8.21 – 8.22 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H), 8.37 – 8.38 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 8.65 – 8.67 (m, 1H), 8.70 – 8.71 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 34.51 (t), 118.95 (d), 121.10 (d), 121.47 (d), 123.52 (d), 125.22 (d), 127.25 (s), 128.75 (d), 133.03 (d), 137.21 (s), 137.34 (d), 140.98 (s), 144.07 (s), 148.63 (d), 154.43 (s), 156.41 (s), 160.32 (s).

11.7 Darstellung der S- und U-förmiger Monopyridine

7,8,13,14-Tetrahydrodibenzo[c,k]phenanthridin (67)

α -Tetralon **61** (4.26 g, 32 mmol) und Ammoniumacetat (2.65 g, 34 mmol) werden in 94 mL DMSO gelöst und 5 min auf 85°C erhitzt. Zu der warmen Lösung wird das Iminiumsalz **33** (3.00 g, 32 mmol) und ein weiteres Äquivalent **61** (5.50 g, 37 mmol) hinzugegeben und weitere 16 h bei 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit ca. 300 mL Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (5 x 180 mL). Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (7 x 100 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels kann der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Dichlormethan aufgereinigt werden.

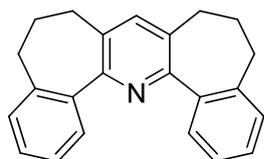
Ausbeute: 0.63 g (7%) rötliche Kristalle.

Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

- ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.79 – 2.87 (m, 6H), 3.28 – 3.30 (m, 2H), 7.24 – 7.26 (m, ³J = 7.4 Hz, 1H), 7.31 – 7.36 (m, 4H), 7.39 – 7.42 (m, 1H), 7.55 – 7.59 (m, 1H), 8.31 – 8.33 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H), 8.50 (s, 1H).

- ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 26.65 (t), 27.36 (t), 28.39 (t), 29.33 (t), 125.29 (d), 126.01 (d), 127.09 (d), 127.16 (d), 128.06 (d), 128.16 (s), 128.64 (d), 128.73 (d), 128.79 (d), 131.96 (s), 132.71 (s), 134.68 (s), 137.58 (s), 140.54 (s), 141.53 (s), 145.32 (d), 151.84 (s).

5,6,7,9,10,11-Hexahydrobis(benzo[6,7]cyclohepta)[1,2-b:2',1'-e]pyridine (68)



1-Benzosuberone **62** (1.50 g, 9.4 mmol) und Ammoniumacetat (0.79 g, 10 mmol) werden in 11 mL DMSO gelöst und 5 min auf 85°C erhitzt. Zu der warmen Lösung wird das Iminiumsalz **33** (0.88 g, 9.4 mmol) und ein weiteres Äquivalent **62** (1.50 g, 9.4 mmol) hinzugegeben und weitere 16 h bei 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit ca. 30 mL Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (4 x 20 mL). Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (5 x 20 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels kann der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Dichlormethan aufgereinigt werden.

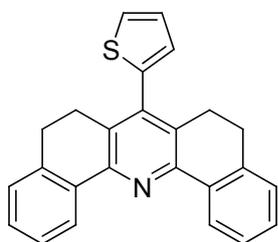
Ausbeute: 0.12 g (4%) rötliche Kristalle.

Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

- ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.25 – 2.31 (dt, ³J = 7.1 Hz, 4H), 2.53 – 2.56 (t, ³J = 7.1 Hz, 4H), 2.59 – 2.62 (t, ³J = 7.1 Hz, 4H), 7.23 – 7.25 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 0.5 Hz, 2H), 7.31 – 7.34 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2H), 7.37 – 7.41 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.84 – 7.86 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H).

- ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 30.06 (t), 31.27 (t), 33.15 (t), 126.71 (d), 128.34 (d), 128.35 (d), 133.41 (s), 136.93 (d), 139.46 (s), 140.54 (s), 156.32 (s).

7-Thiophen-2-yl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo[*c,h*]acridin (**70**)



α-Tetralon **61** (0.20 g, 1.4 mmol) und Ammoniumacetat (0.11 g, 1.4 mmol) werden in 11 mL DMSO gelöst und 5 min auf 85°C erhitzt. Zu der warmen Lösung wird das Iminiumsalz **69** (0.30 g, 1.4 mmol) und ein weiteres Äquivalent **61** (0.20 g,

1.4 mmol) hinzugegeben und weitere 16 h bei 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit ca. 30 mL Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (4 x 20 mL). Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (5 x 20 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels kann der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Dichlormethan aufgereinigt werden.

Ausbeute: 0.09 g (18%) gelbe Kristalle.

Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.77 – 2.80 (m, 4H), 2.86 – 2.89 (m, 4H), 6.94 – 6.95 (dd, ³J = 3.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H), 7.18 – 7.19 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.4 Hz, 1H), 7.21 – 7.23 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 2H), 7.30 – 7.34 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2H), 7.39 – 7.43 (ddd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H), 7.46 – 7.51 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H), 8.56 – 8.60 (ddd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 0.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 25.86 (t), 28.09 (t), 28.39 (t), 125.34 (d), 126.22 (d), 127.02 (d), 127.27 (d), 127.31 (d), 127.47 (d), 128.78 (d), 130.56 (s), 135.18 (s), 137.77 (s), 137.80 (s), 140.37 (s), 150.14 (s).

11.8 Suzuki Kupplung des 4-Brom substituierten C^N-Liganden 47f

Allgemeine Arbeitsvorschrift Methode A (AVV 6)

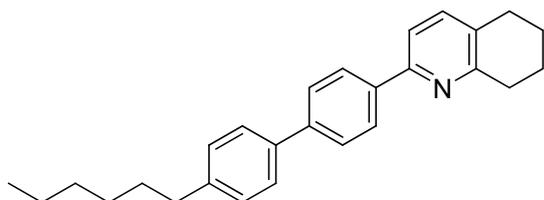
Es werden 1 Äquivalent 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **47f** mit 1.3 Äquivalenten Boronsäure und 5 mol-% Palladiumkatalysator, in einem Zweiphasengemisch aus Toluol und Ethanol/Wasser mit Na₂CO₃ (2 M wässrige Lösung) eingesetzt.

Bei der konventionellen Reaktionsführung wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden im Ölbad auf 110°C erhitzt.

Bei der Mikrowellensynthese wird das Reaktionsgemisch in der Mikrowelle bei 60 W Leistung 15 min auf 120°C erhitzt.

Anschließend wird mit 2 M HCl und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und einrotiert. Das Produkt wird mittels Chromatographie an Kieselgel mit einem Gradienten von N-Hexan/Ethylacetat isoliert.

2-(4'-Hexyl-biphenyl-4-yl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (72a)



Konventionell: 0.200 g (0.97 mmol) Phenylhexyl-Boronsäure und 0.215 g (0.74 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **47f**.

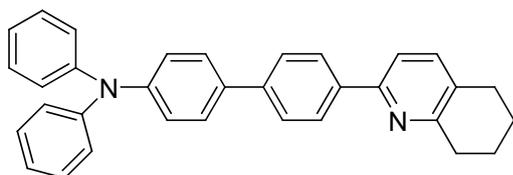
Mikrowelle: 0.050 g (0.24 mmol) Phenylhexyl-Boronsäure und 0.054 g (0.18 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **47f**.

- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 – 0.96 (m, 3H), 1.34 – 1.44 (m, 6H), 1.66 – 1.73 (m, 2H), 1.85 – 1.92 (m, 2H), 1.94 – 2.00 (m, 2H), 2.67 – 2.71 (t, 2H), 2.82 – 2.85 (t, 2H), 3.04 – 3.07 (t, 2H), 7.29 – 7.31 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.43 – 7.45 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H), 7.51 – 7.53 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 7.59 – 7.62 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.69 – 7.72 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 8.04 – 8.07 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.08 (q), 22.60 (t), 22.80 (t), 23.21 (t), 28.56 (t), 29.03 (t), 31.44 (t), 31.73 (t), 32.84 (t), 35.62 (t), 117.73 (d), 126.86 (d), 127.12 (d), 127.12 (d), 128.82 (d), 130.39 (s), 137.39 (d), 138.07 (s), 138.48 (s), 141.06 (s), 142.23(s), 154.26 (s), 157.24 (s).

- $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}$: ber. C 87.75, H 8.46, N 3.79; gef. C 82.33, H 8.04, N 3.62

Diphenyl-[4'-(5,6,7,8-tetrahydrochinolin-2-yl)-biphenyl-4-yl]-amin (72b)



Konventionell: 0.160 g (0.55 mmol) Triphenylamin-Boronsäure und 0.122 g (0.42 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **47f**.

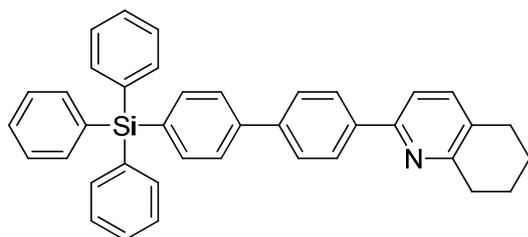
Mikrowelle: 0.080 g (0.28 mmol) Triphenylamin-Boronsäure und 0.061 g (0.21 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **47f**.

Röntgenkristallographische Daten siehe Anhang.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$): δ = 1.69 – 1.74 (m, 2H), 1.79 – 1.84 (m, 2H), 2.67 – 2.69 (t, 2H), 2.87 – 2.90 (t, 2H), 6.90 – 6.93 (t, 3J = 7.3 Hz, 2H), 6.99 – 7.00 (m, 6H), 7.13 – 7.16 (m, 4H), 7.31 – 7.33 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H), 7.38 – 7.42 (m, 3H), 7.52 – 7.54 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 7.90 – 7.92 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$): δ = 22.60 (t), 22.98 (t), 28.33 (t), 32.51 (t), 117.73 (d), 123.02 (d), 123.63 (d), 124.36 (d), 126.57 (d), 127.11 (d), 127.52 (d), 129.25 (d), 130.97 (s), 134.19 (s), 137.63 (s), 137.80 (d), 140.45 (s), 147.29 (s), 147.49 (s), 153.53 (s), 156.91 (s).

2-(4'-Triphenylsilylanyl-biphenyl-4-yl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (72c)



Konventionell: 0.120 g (0.32 mmol) Tetraphenylsilyl-Boronsäure und 0.070 g (0.24 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **47f**.

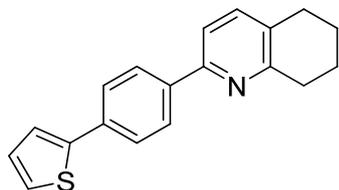
Mikrowelle: 0.060 g (0.16 mmol) Tetraphenylsilyl-Boronsäure und 0.035 g (0.12 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **47f**.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$): δ = 1.68 – 1.73 (m, 2H), 1.77 – 1.81 (m, 2H), 2.67 – 2.69 (t, 2H), 2.93 – 2.95 (t, 2H), 7.24 – 7.27 (m, 6H), 7.29 – 7.33 (m, 3H), 7.40 – 7.45 (m, 8H), 7.49 – 7.51 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.53 – 7.55 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 7.58 – 7.60 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 7.93 – 7.94 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$): δ = 22.33 (t), 22.64 (t), 28.17 (t), 31.82 (t), 118.46 (d), 126.30 (d), 127.20 (d), 127.48 (d), 127.87 (d), 129.64 (d), 131.75 (s), 133.24 (s), 133.92 (s), 136.15 (d), 136.74 (d), 137.18 (s), 138.88 (d), 141.02 (s), 141.32 (s), 152.96 (s), 156.57 (s).

- C₃₉H₃₃NSi: ber. C 86.14, H 6.12, N 2.58, Si 5.16; gef. C 84.39, H 5.93, N 2.64

2-(4-Thiophen-2-yl-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (72d)



Konventionell: 0.087 g (0.68 mmol) Thiophen-Boronsäure und 0.070 g (0.52 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **47f**.

Mikrowelle: 0.029 g (0.23 mmol) Thiophen-Boronsäure und 0.050 g (0.17 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin **47f**.

- ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.81 – 1.87 (m, 2H), 1.90 – 1.97 (m, 2H), 2.78 – 2.81 (t, 2H), 3.02 – 3.06 (t, 2H), 7.09 – 7.11 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.6 Hz, 1H), 7.29 – 7.31 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H), 7.36 – 7.38 (dd, ³J = 3.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H), 7.39 – 7.41 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H), 7.46 – 7.48 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H), 7.69 – 7.71 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H), 7.99 – 8.02 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H).

- ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.83 (t), 23.23 (t), 28.61 (t), 32.86 (t), 117.69 (d), 123.26 (d), 124.95 (d), 126.10 (d), 127.28 (d), 128.10 (d), 130.91 (s), 134.43 (s), 137.51 (d), 138.79 (s), 144.19 (s), 153.85 (s), 157.31 (s).

- C₁₉H₁₇NS: ber. C 78.31, H 5.88, N 4.81, S 11.00; gef. C 76.91, H 5.67, N 4.67, S 10.12

12. Röntgenstrukturanalyse

12.1 Dimethyl-(3-Oxo-3-(2-flourphenyl))propylammoniumchlorid 34g

Tabelle A. 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen der Mannich-Base **34g**

Summenformel	C ₁₁ H ₁₅ Br Cl N O
Molmasse	292.60
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Dimension der Einheitszelle	a = 10.3684(18) Å α = 90° b = 12.534(2) Å β = 115.691(3)° c = 10.5927(19) Å γ = 90°
Volumen	1240.5(4) Å ³
Formeleinheiten pro EZ (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.567 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	3.504 mm ⁻¹
F (000)	592
Kristallgröße	0.48 x 0.20 x 0.19 mm ³
Winkelbereich der Messung	2.18 bis 27.87°
Indexbereich	-13<=h<y=13, -16<=k<=16, -13<=l<=13
Zahl der gemessenen Reflexe	10662
Zahl der unabhängigen Reflexe	2955 [R(int) = 0.0308]
Vollständigkeit für θ = 27.88°	99.9 %
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Transmission (Max. und Min.)	0.5557 und 0.2841
Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	2955 / 0 / 138
Anpassungsgüte für F ²	1.030
R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0234, wR2 = 0.0578
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0597
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.484 und -0.227 e.Å ⁻³

Tabelle A. 2: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für die Mannich-Base

Br(1)-C(1)	1.9000(17) Å	C(11)-N(1)-C(10)	111.22(15)°
O(1)-C(7)	1.215(2) Å	C(11)-N(1)-C(9)	113.17(13)°
N(1)-C(11)	1.487(2) Å	C(10)-N(1)-C(9)	110.08(13)°
N(1)-C(10)	1.487(2) Å	C(2)-C(1)-C(6)	121.33(16)°
N(1)-C(9)	1.496(2) Å	C(2)-C(1)-Br(1)	118.67(13)°
C(1)-C(2)	1.384(2) Å	C(6)-C(1)-Br(1)	120.00(13)°
C(1)-C(6)	1.391(2) Å	C(1)-C(2)-C(3)	119.59(16)°
C(2)-C(3)	1.386(3) Å	C(2)-C(3)-C(4)	120.27(15)°
C(3)-C(4)	1.399(2) Å	C(5)-C(4)-C(3)	118.98(16)°
C(4)-C(5)	1.397(2) Å	C(5)-C(4)-C(7)	119.11(15)°
C(4)-C(7)	1.495(2) Å	C(3)-C(4)-C(7)	121.90(15)°
C(5)-C(6)	1.385(3) Å	C(6)-C(5)-C(4)	121.14(16)°
C(7)-C(8)	1.514(2) Å	C(5)-C(6)-C(1)	118.65(16)°
C(8)-C(9)	1.511(2) Å	O(1)-C(7)-C(4)	120.86(15)°
		O(1)-C(7)-C(8)	121.16(15)°
		C(4)-C(7)-C(8)	117.95(14)°
		C(9)-C(8)-C(7)	110.89(13)°
		N(1)-C(9)-C(8)	112.72(13)°

12.2 2-(4-bromophenyl)-5H-indeno[1,2-b]pyridine 54

Tabelle A. 3: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen des einseitig fixierten C^NCLiganden **54**

Summenformel	C ₁₈ H ₁₂ Br N	
Molmasse	322.20	
Messtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Dimension der Einheitszelle	a = 13.477(4) Å	α = 90°
	b = 21.257(7) Å	β = 113.477(9)°
	c = 15.482(5) Å	γ = 90°
Volumen	4068(2) Å ³	
Formeleinheiten pro EZ (Z)	12	
Dichte (berechnet)	1.578 Mg/m ³	

Adsorptionskoeffizient	3.019 mm ⁻¹
F (000)	1944
Kristallgröße	0.49 x 0.11 x 0.10 mm ³
Winkelbereich der Messung	1.65 bis 27.88°
Indexbereich	-15<=h<y=17, -27<=k<=27, -20<=l<=20
Zahl der gemessenen Reflexe	35705
Zahl der unabhängigen Reflexe	9687 [R(int) = 0.0928]
Vollständigkeit für $\theta = 27.88^\circ$	99.8 %
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Transmission (Max. und Min.)	0.7522 und 0.3193
Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	9687 / 0 / 541
Anpassungsgüte für F ²	0.927
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0803
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1000, wR2 = 0.0944
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.617 und -0.613 e.Å ⁻³

Tabelle A. 4: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für den C^NC Liganden **54**

Br(1)-C(101)	1.905(3) Å	C(111)-N(1)-C(107)	115.6(3)°
N(1)-C(111)	1.343(4) Å	C(102)-C(101)-C(106)	121.6(3)°
N(1)-C(107)	1.356(4) Å	C(102)-C(101)-Br(1)	119.1(2)°
C(101)-C(102)	1.372(4) Å	C(106)-C(101)-Br(1)	119.3(2)°
C(101)-C(106)	1.388(4) Å	C(101)-C(102)-C(103)	118.9(3)°
C(102)-C(103)	1.386(4) Å	C(102)-C(103)-C(104)	121.8(3)°
C(103)-C(104)	1.400(4) Å	C(103)-C(104)-C(105)	117.2(3)°
C(104)-C(105)	1.402(4) Å	C(103)-C(104)-C(107)	120.8(3)°
C(104)-C(107)	1.485(4) Å	C(105)-C(104)-C(107)	121.9(3)°
C(105)-C(106)	1.382(4) Å	C(106)-C(105)-C(104)	121.7(3)°
C(107)-C(108)	1.392(4) Å	C(105)-C(106)-C(101)	118.8(3)°
C(108)-C(109)	1.392(4) Å	N(1)-C(107)-C(108)	123.1(3)°
C(109)-C(110)	1.382(4) Å	N(1)-C(107)-C(104)	116.4(3)°
C(110)-C(111)	1.402(4) Å	C(108)-C(107)-C(104)	120.5(3)°
C(110)-C(118)	1.505(4) Å	C(107)-C(108)-C(109)	120.4(3)°
C(111)-C(112)	1.470(4) Å	C(110)-C(109)-C(108)	117.4(3)°
C(112)-C(113)	1.391(4) Å	C(109)-C(110)-C(111)	118.6(3)°
C(112)-C(117)	1.409(4) Å	C(109)-C(110)-C(118)	131.1(3)°
C(113)-C(114)	1.388(4) Å	C(111)-C(110)-C(118)	110.3(3)°

C(114)-C(115)	1.390(4) Å	N(1)-C(111)-C(110)	125.0(3)°
C(115)-C(116)	1.383(5) Å	N(1)-C(111)-C(112)	126.3(3)°
C(116)-C(117)	1.385(4) Å	C(110)-C(111)-C(112)	108.8(3)°
C(117)-C(118)	1.503(5) Å	C(113)-C(112)-C(117)	120.8(3)°
		C(113)-C(112)-C(111)	131.6(3)°
		C(117)-C(112)-C(111)	107.6(3)°
		C(114)-C(113)-C(112)	118.5(3)°
		C(113)-C(114)-C(115)	120.7(3)°
		C(116)-C(115)-C(114)	120.7(3)°
		C(115)-C(116)-C(117)	119.5(3)°
		C(116)-C(117)-C(112)	119.6(3)°
		C(116)-C(117)-C(118)	129.5(3)°
		C(112)-C(117)-C(118)	110.8(3)°
		C(117)-C(118)-C(110)	102.5(3)°

12.3 2-(4-bromophenyl)-3-methyl-5H-indeno[1,2-b]pyridine 55

Tabelle A. 5: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen des einseitig fixierten C^NC

Liganden 55

Summenformel	C ₁₉ H ₁₄ Br N
Molmasse	336.22
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Dimension der Einheitszelle	a = 12.5847(16) Å α = 90° b = 5.4991(7) Å β = 90.881(3)° c = 20.513(3) Å γ = 90°
Volumen	1419.5(3) Å ³
Formeleinheiten pro EZ (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.573 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	2.888 mm ⁻¹
F (000)	680
Kristallgröße	0.38 x 0.21 x 0.12 mm ³
Winkelbereich der Messung	1.89 bis 27.87°
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -7 ≤ k ≤ 7, -26 ≤ l ≤ 26

Zahl der gemessenen Reflexe	11854
Zahl der unabhängigen Reflexe	3372 [R(int) = 0.0330]
Vollständigkeit für $\theta = 27.88^\circ$	99.7 %
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Transmission (Max. und Min.)	0.7232 und 0.4066
Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	3372 / 0 / 191
Anpassungsgüte für F^2	1.032
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0773
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0819
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.453 und -0.285 e.Å ⁻³

Tabelle A. 6: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für den C^NC Liganden **55**

Br(1)-C(17)	1.904(2) Å	C(8)-N(1)-C(12)	116.25(18)°
N(1)-C(8)	1.333(3) Å	C(2)-C(1)-C(6)	118.8(2)°
N(1)-C(12)	1.351(3) Å	C(1)-C(2)-C(3)	120.6(2)°
C(1)-C(2)	1.384(3) Å	C(4)-C(3)-C(2)	120.8(2)°
C(1)-C(6)	1.391(3) Å	C(3)-C(4)-C(5)	119.1(2)°
C(2)-C(3)	1.398(3) Å	C(4)-C(5)-C(6)	119.7(2)°
C(3)-C(4)	1.385(3) Å	C(4)-C(5)-C(7)	129.5(2)°
C(4)-C(5)	1.397(3) Å	C(6)-C(5)-C(7)	110.74(18)°
C(5)-C(6)	1.401(3) Å	C(1)-C(6)-C(5)	121.02(19)°
C(5)-C(7)	1.509(3) Å	C(1)-C(6)-C(8)	131.17(19)°
C(6)-C(8)	1.470(3) Å	C(5)-C(6)-C(8)	107.79(18)°
C(7)-C(9)	1.508(3) Å	C(9)-C(7)-C(5)	102.60(17)°
C(8)-C(9)	1.404(3) Å	N(1)-C(8)-C(9)	124.61(19)°
C(9)-C(10)	1.383(3) Å	N(1)-C(8)-C(6)	126.43(19)°
C(10)-C(11)	1.394(3) Å	C(9)-C(8)-C(6)	108.96(18)°
C(11)-C(12)	1.406(3) Å	C(10)-C(9)-C(8)	118.25(19)°
C(11)-C(13)	1.513(3) Å	C(10)-C(9)-C(7)	131.86(19)°
C(12)-C(14)	1.493(3) Å	C(8)-C(9)-C(7)	109.89(18)°
C(14)-C(19)	1.393(3) Å	C(9)-C(10)-C(11)	118.88(19)°
C(14)-C(15)	1.395(3) Å	C(10)-C(11)-C(12)	118.30(19)°
C(15)-C(16)	1.385(3) Å	C(10)-C(11)-C(13)	120.18(19)°
C(16)-C(17)	1.385(3) Å	C(12)-C(11)-C(13)	121.51(18)°
C(17)-C(18)	1.383(3) Å	N(1)-C(12)-C(11)	123.68(18)°
C(18)-C(19)	1.398(3) Å	N(1)-C(12)-C(14)	114.70(18)°

C(11)-C(12)-C(14)	121.62(18)°
C(19)-C(14)-C(15)	118.69(19)°
C(19)-C(14)-C(12)	120.49(18)°
C(15)-C(14)-C(12)	120.65(18)°
C(16)-C(15)-C(14)	120.7(2)°
C(15)-C(16)-C(17)	119.1(2)°
C(18)-C(17)-C(16)	122.1(2)°
C(18)-C(17)-Br(1)	119.79(16)°
C(16)-C(17)-Br(1)	118.09(16)°

12.4 2-(4-fluorophenyl)-5H-indeno[1,2-b]pyridine 53

Tabelle A. 7: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen des einseitig fixierten C^NC

Liganden 53

Summenformel	C ₁₈ H ₁₂ F N
Molmasse	261.29
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Dimension der Einheitszelle	a = 5.6819(19) Å α = 90° b = 10.130(3) Å β = 93.813(6)° c = 22.297(7) Å γ = 90°
Volumen	1280.5(7) Å ³
Formeleinheiten pro EZ (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.355 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	0.089 mm ⁻¹
F (000)	544
Kristallgröße	0.35 x 0.23 x 0.21 mm ³
Winkelbereich der Messung	1.83 bis 27.10°
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 12, -28 ≤ l ≤ 24
Zahl der gemessenen Reflexe	7315
Zahl der unabhängigen Reflexe	2806 [R(int) = 0.0935]
Vollständigkeit für θ = 27.88°	99.3 %
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Transmission (Max. und Min.)	0.9815 und 0.9694

Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	2806 / 0 / 181
Anpassungsgüte für F ²	0.871
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0565, wR2 = 0.0877
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1358, wR2 = 0.1059
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.235 und -0.198 e.Å ⁻³

Tabelle A. 8: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für den C^NC Liganden **53**

F(1)-C(4)	1.366(2)	C(11)-N(1)-C(7)	116.1(2)°
N(1)-C(11)	1.343(3)	C(2)-C(1)-C(6)	118.0(2)°
N(1)-C(7)	1.353(3)	C(2)-C(1)-C(7)	121.9(2)°
C(1)-C(2)	1.383(3)	C(6)-C(1)-C(7)	120.1(2)°
C(1)-C(6)	1.388(3)	C(1)-C(2)-C(3)	121.5(2)°
C(1)-C(7)	1.492(3)	C(4)-C(3)-C(2)	117.5(2)°
C(2)-C(3)	1.393(3)	C(5)-C(4)-C(3)	123.6(2)°
C(3)-C(4)	1.365(3)	C(5)-C(4)-F(1)	118.3(2)°
C(4)-C(5)	1.354(3)	C(3)-C(4)-F(1)	118.1(2)°
C(5)-C(6)	1.388(3)	C(4)-C(5)-C(6)	118.1(2)°
C(7)-C(8)	1.390(3)	C(5)-C(6)-C(1)	121.4(2)°
C(8)-C(9)	1.388(3)	N(1)-C(7)-C(8)	122.1(2)°
C(9)-C(10)	1.365(3)	N(1)-C(7)-C(1)	114.8(2)°
C(10)-C(11)	1.395(3)	C(8)-C(7)-C(1)	123.1(2)°
C(10)-C(12)	1.508(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.1(2)°
C(11)-C(14)	1.461(3)	C(10)-C(9)-C(8)	118.8(2)°
C(12)-C(13)	1.516(3)	C(9)-C(10)-C(11)	117.7(2)°
C(13)-C(15)	1.379(3)	C(9)-C(10)-C(12)	132.4(2)°
C(13)-C(14)	1.404(3)	C(11)-C(10)-C(12)	109.9(2)°
C(14)-C(18)	1.376(3)	N(1)-C(11)-C(10)	125.1(2)°
C(15)-C(16)	1.393(3)	N(1)-C(11)-C(14)	125.6(2)°
C(16)-C(17)	1.391(3)	C(10)-C(11)-C(14)	109.31(19)°
C(17)-C(18)	1.381(3)	C(10)-C(12)-C(13)	102.50(18)°
		C(15)-C(13)-C(14)	119.5(2)°
		C(15)-C(13)-C(12)	130.4(2)°
		C(14)-C(13)-C(12)	110.1(2)°
		C(18)-C(14)-C(13)	121.4(2)°
		C(18)-C(14)-C(11)	130.5(2)°
		C(13)-C(14)-C(11)	108.0(2)°

C(13)-C(15)-C(16)	119.3(2)°
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(2)°
C(18)-C(17)-C(16)	120.7(2)°
C(14)-C(18)-C(17)	118.7(2)°

12.5 2,3-Diphenyl-5H-indeno[1,2-b]pyridine 52

Tabelle A. 9: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen des einseitig fixierten C^NC
Liganden 52

Summenformel	C ₂₄ H ₁₇ N, 0.30 H ₂ O
Molmasse	324.79
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Dimension der Einheitszelle	a = 29.740(3) Å α = 90° b = 7.1976(8) Å β = 107.406(2)° c = 16.5521(17) Å γ = 90°
Volumen	3380.8(6) Å ³
Formeleinheiten pro EZ (Z)	8
Dichte (berechnet)	1.276 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	0.075 mm ⁻¹
F (000)	1368
Kristallgröße	0.28 x 0.25 x 0.22 mm ³
Winkelbereich der Messung	1.44 bis 27.88°
Indexbereich	-38 ≤ h < y = 38, -9 ≤ k ≤ 9, -21 ≤ l ≤ 21
Zahl der gemessenen Reflexe	14585
Zahl der unabhängigen Reflexe	4029 [R(int) = 0.0828]
Vollständigkeit für θ = 27.88°	100.0 %
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Transmission (Max. und Min.)	0.9837 und 0.9793
Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4029 / 0 / 236
Anpassungsgüte für F ²	0.820
R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0501, wR2 = 0.0825
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1064, wR2 = 0.0934

Restelektronendichte (Max. und Min.) 0.226 und -0.200 e.Å⁻³

Tabelle A. 10: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für den C^NC Liganden **52**

N(1)-C(9)	1.3384(19)	C(9)-N(1)-C(12)	117.08(14)°
N(1)-C(12)	1.3555(19)	C(2)-C(1)-C(6)	120.93(15)°
C(1)-C(2)	1.389(2)	C(2)-C(1)-C(9)	130.92(16)°
C(1)-C(6)	1.394(2)	C(6)-C(1)-C(9)	108.14(14)°
C(1)-C(9)	1.462(2)	C(3)-C(2)-C(1)	118.14(17)°
C(2)-C(3)	1.381(2)	C(2)-C(3)-C(4)	121.00(18)°
C(3)-C(4)	1.386(3)	C(3)-C(4)-C(5)	120.84(17)°
C(4)-C(5)	1.386(2)	C(6)-C(5)-C(4)	118.57(17)°
C(5)-C(6)	1.380(2)	C(5)-C(6)-C(1)	120.51(16)°
C(6)-C(7)	1.513(2)	C(5)-C(6)-C(7)	128.92(16)°
C(7)-C(8)	1.505(2)	C(1)-C(6)-C(7)	110.57(14)°
C(8)-C(10)	1.367(2)	C(8)-C(7)-C(6)	102.21(13)°
C(8)-C(9)	1.397(2)	C(10)-C(8)-C(9)	117.92(15)°
C(10)-C(11)	1.395(2)	C(10)-C(8)-C(7)	131.85(15)°
C(11)-C(12)	1.407(2)	C(9)-C(8)-C(7)	110.20(14)°
C(11)-C(19)	1.487(2)	N(1)-C(9)-C(8)	124.34(15)°
C(12)-C(13)	1.486(2)	N(1)-C(9)-C(1)	126.77(14)°
C(13)-C(14)	1.387(2)	C(8)-C(9)-C(1)	108.88(14)°
C(13)-C(18)	1.388(2)	C(8)-C(10)-C(11)	119.96(15)°
C(14)-C(15)	1.381(2)	C(10)-C(11)-C(12)	118.21(15)°
C(15)-C(16)	1.382(2)	C(10)-C(11)-C(19)	117.89(14)°
C(16)-C(17)	1.374(2)	C(12)-C(11)-C(19)	123.81(14)°
C(17)-C(18)	1.386(2)	N(1)-C(12)-C(11)	122.34(14)°
C(19)-C(24)	1.384(2)	N(1)-C(12)-C(13)	114.40(14)°
C(19)-C(20)	1.388(2)	C(11)-C(12)-C(13)	123.21(14)°
C(20)-C(21)	1.383(2)	C(14)-C(13)-C(18)	118.35(15)°
C(21)-C(22)	1.371(3)	C(14)-C(13)-C(12)	121.26(15)°
C(22)-C(23)	1.381(3)	C(18)-C(13)-C(12)	120.28(15)°
C(23)-C(24)	1.386(2)	C(15)-C(14)-C(13)	121.07(16)°
		C(14)-C(15)-C(16)	119.89(17)°
		C(17)-C(16)-C(15)	119.81(16)°
		C(16)-C(17)-C(18)	120.24(17)°
		C(17)-C(18)-C(13)	120.64(16)°
		C(24)-C(19)-C(20)	118.37(17)°

C(24)-C(19)-C(11)	120.82(16)°
C(20)-C(19)-C(11)	120.65(17)°
C(21)-C(20)-C(19)	120.9(2)°
C(22)-C(21)-C(20)	120.0(2)°
C(21)-C(22)-C(23)	120.1(2)°
C(22)-C(23)-C(24)	119.8(2)°
C(19)-C(24)-C(23)	120.9(2)°

12.6 2-(4-Bromo-phenyl)-3-methyl-6,7-dihydro-5H-benzo[6,7]cyclohepta-[1,2-b]pyridine 57

Tabelle A. 11: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen des einseitig fixierten C^NC Liganden 57

Summenformel	C ₂₁ H ₁₈ Br N	
Molmasse	364.27	
Messtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Dimension der Einheitszelle	a = 8.295(3) Å	α = 90°
	b = 9.043(3) Å	β = 99.001(7)°
	c = 22.038(8) Å	γ = 90°
Volumen	1632.7(10) Å ³	
Formeleinheiten pro EZ (Z)	4	
Dichte (berechnet)	1.482 Mg/m ³	
Adsorptionskoeffizient	2.517 mm ⁻¹	
F (000)	744	
Kristallgröße	0.51 x 0.47 x 0.22 mm ³	
Winkelbereich der Messung	1.87 bis 27.88°	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 11, -28 ≤ l ≤ 28	
Zahl der gemessenen Reflexe	13961	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3888 [R(int) = 0.0275]	
Vollständigkeit für θ = 27.88°	100.0 %	
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Transmission (Max. und Min.)	0.6075 und 0.3601	
Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F ²	

Daten / Restraints / Parameter	3888 / 0 / 209
Anpassungsgüte für F^2	1.030
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0827
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0858
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.880 und -0.257 e.Å ⁻³

Tabelle A. 12: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für den C^NC Liganden **57**

Br(1)-C(19)	1.8926(18)	C(1)-N(1)-C(15)	119.09(15)°
N(1)-C(1)	1.342(2)	N(1)-C(1)-C(11)	122.24(16)°
N(1)-C(15)	1.346(2)	N(1)-C(1)-C(2)	116.88(16)°
C(1)-C(11)	1.405(3)	C(11)-C(1)-C(2)	120.71(16)°
C(1)-C(2)	1.490(2)	C(3)-C(2)-C(7)	119.59(17)°
C(2)-C(3)	1.393(3)	C(3)-C(2)-C(1)	118.91(16)°
C(2)-C(7)	1.402(2)	C(7)-C(2)-C(1)	121.47(16)°
C(3)-C(4)	1.392(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.92(18)°
C(4)-C(5)	1.386(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.44(19)°
C(5)-C(6)	1.384(3)	C(6)-C(5)-C(4)	119.79(18)°
C(6)-C(7)	1.392(3)	C(5)-C(6)-C(7)	121.52(18)°
C(7)-C(8)	1.510(3)	C(6)-C(7)-C(2)	118.65(18)°
C(8)-C(9)	1.530(3)	C(6)-C(7)-C(8)	120.80(17)°
C(9)-C(10)	1.527(3)	C(2)-C(7)-C(8)	120.37(17)°
C(10)-C(11)	1.504(2)	C(7)-C(8)-C(9)	115.06(16)°
C(11)-C(12)	1.383(2)	C(10)-C(9)-C(8)	112.45(16)°
C(12)-C(13)	1.386(3)	C(11)-C(10)-C(9)	114.60(16)°
C(13)-C(15)	1.397(3)	C(12)-C(11)-C(1)	117.06(16)°
C(13)-C(14)	1.511(3)	C(12)-C(11)-C(10)	121.30(16)°
C(15)-C(16)	1.485(2)	C(1)-C(11)-C(10)	121.52(16)°
C(16)-C(21)	1.392(3)	C(11)-C(12)-C(13)	122.00(17)°
C(16)-C(17)	1.393(2)	C(12)-C(13)-C(15)	116.63(16)°
C(17)-C(18)	1.385(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.00(17)°
C(18)-C(19)	1.383(2)	C(15)-C(13)-C(14)	123.37(17)°
C(19)-C(20)	1.383(3)	N(1)-C(15)-C(13)	122.90(16)°
C(20)-C(21)	1.388(3)	N(1)-C(15)-C(16)	114.84(15)°
		C(13)-C(15)-C(16)	122.26(16)°
		C(21)-C(16)-C(17)	118.58(16)°
		C(21)-C(16)-C(15)	121.69(16)°
		C(17)-C(16)-C(15)	119.71(15)°

C(18)-C(17)-C(16)	121.42(16)°
C(19)-C(18)-C(17)	118.34(16)°
C(20)-C(19)-C(18)	122.01(16)°
C(20)-C(19)-Br(1)	119.58(13)°
C(18)-C(19)-Br(1)	118.40(14)°
C(19)-C(20)-C(21)	118.58(16)°
C(20)-C(21)-C(16)	121.04(17)°

12.7 2-Phenyl-3-methyl-5,6-dihydro-benzo[h]chinolin 49

Tabelle A. 13: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen des einseitig fixierten C^NC

Liganden 49

Summenformel	C ₂₀ H ₁₇ N	
Molmasse	271.35	
Messtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)	
Dimension der Einheitszelle	a = 9.77(3) Å	α = 90°
	b = 16.69(5) Å	β = 90°
	c = 18.27(5) Å	γ = 90°
Volumen	2979(16) Å ³	
Formeleinheiten pro EZ (Z)	8	
Dichte (berechnet)	1.210 Mg/m ³	
Adsorptionskoeffizient	0.070 mm ⁻¹	
F (000)	1152	
Kristallgröße	0.49 x 0.19 x 0.16 mm ³	
Winkelbereich der Messung	1.65 bis 27.88°	
Indexbereich	-12<=h<y=12, -21<=k<=20, -24<=l<=19	
Zahl der gemessenen Reflexe	17452	
Zahl der unabhängigen Reflexe	7098 [R(int) = 0.1246]	
Vollständigkeit für θ = 27.88°	99.9 %	
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Transmission (Max. und Min.)	0.9889 und 0.9666	
Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	7098 / 0 / 381	

Anpassungsgüte für F^2	0.957
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0766, wR2 = 0.1019
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1805, wR2 = 0.1307
Absoluter Struktur Parameter	2(5)
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.232 und -0.205 e.Å ⁻³

Tabelle A. 14: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für den C^NC Liganden **49**

N(100)-C(116)	1.351(5)	C(116)-N(100)-C(107)	118.9(4)°
N(100)-C(107)	1.368(5)	C(106)-C(101)-C(102)	117.9(4)°
C(101)-C(106)	1.402(5)	C(106)-C(101)-C(107)	119.7(4)°
C(101)-C(102)	1.410(7)	C(102)-C(101)-C(107)	122.3(4)°
C(101)-C(107)	1.498(6)	C(103)-C(102)-C(101)	120.8(4)°
C(102)-C(103)	1.396(6)	C(104)-C(103)-C(102)	120.8(5)°
C(103)-C(104)	1.390(6)	C(103)-C(104)-C(105)	119.3(4)°
C(104)-C(105)	1.409(7)	C(106)-C(105)-C(104)	119.7(4)°
C(105)-C(106)	1.400(6)	C(105)-C(106)-C(101)	121.5(4)°
C(107)-C(108)	1.418(6)	N(100)-C(107)-C(108)	122.2(4)°
C(108)-C(110)	1.394(6)	N(100)-C(107)-C(101)	114.1(4)°
C(108)-C(109)	1.520(5)	C(108)-C(107)-C(101)	123.7(3)°
C(110)-C(111)	1.393(5)	C(110)-C(108)-C(107)	117.0(3)°
C(111)-C(116)	1.408(6)	C(110)-C(108)-C(109)	119.5(4)°
C(111)-C(112)	1.529(6)	C(107)-C(108)-C(109)	123.4(4)°
C(112)-C(113)	1.518(6)	C(111)-C(110)-C(108)	121.9(4)°
C(113)-C(114)	1.525(6)	C(110)-C(111)-C(116)	117.2(4)°
C(114)-C(117)	1.399(5)	C(110)-C(111)-C(112)	122.9(4)°
C(114)-C(115)	1.406(6)	C(116)-C(111)-C(112)	119.6(3)°
C(115)-C(120)	1.414(6)	C(113)-C(112)-C(111)	112.0(4)°
C(115)-C(116)	1.503(5)	C(112)-C(113)-C(114)	111.9(4)°
C(117)-C(118)	1.391(6)	C(117)-C(114)-C(115)	119.0(4)°
C(118)-C(119)	1.389(6)	C(117)-C(114)-C(113)	122.1(4)°
C(119)-C(120)	1.395(5)	C(115)-C(114)-C(113)	118.8(3)°
		C(114)-C(115)-C(120)	119.6(3)°
		C(114)-C(115)-C(116)	120.0(4)°
		C(120)-C(115)-C(116)	120.2(4)°
		N(100)-C(116)-C(111)	122.8(3)°
		N(100)-C(116)-C(115)	117.6(4)°
		C(111)-C(116)-C(115)	119.5(4)°

C(118)-C(117)-C(114)	121.5(4)°
C(119)-C(118)-C(117)	119.2(4)°
C(118)-C(119)-C(120)	120.9(4)°
C(119)-C(120)-C(115)	119.7(4)°

12.8 7,8,13,14-tetrahydrodibenzo[c,k]phenanthridin 67

Tabelle A. 15: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen

Summenformel	C ₂₁ H ₁₇ N
Molmasse	283.36
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Dimension der Einheitszelle	a = 11.8624(8) Å α = 90° b = 9.0849(7) Å β = 96.723(2)° c = 13.4941(9) Å γ = 90°
Volumen	1444.24(18) Å ³
Formeleinheiten pro EZ (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.303 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	0.075 mm ⁻¹
F (000)	600
Kristallgröße	0.32 x 0.21 x 0.19 mm ³
Winkelbereich der Messung	1.73 bis 27.87°
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -11 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 17
Zahl der gemessenen Reflexe	13339
Zahl der unabhängigen Reflexe	3440 [R(int) = 0.0399]
Vollständigkeit für θ = 27.88°	99.8 %
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Transmission (Max. und Min.)	0.9858 und 0.9763
Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3440 / 0 / 199
Anpassungsgüte für F ²	1.028
R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1014
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1114
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.319 und -0.201 e.Å ⁻³

Tabelle A. 16: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für den Liganden **67**

N(1)-C(1)	1.3352(17)	C(1)-N(1)-C(17)	117.03(11)°
N(1)-C(17)	1.3453(17)	N(1)-C(1)-C(2)	124.72(13)°
C(1)-C(2)	1.3823(18)	C(1)-C(2)-C(11)	118.35(12)°
C(2)-C(11)	1.4043(18)	C(1)-C(2)-C(3)	121.85(12)°
C(2)-C(3)	1.5108(17)	C(11)-C(2)-C(3)	119.75(12)°
C(3)-C(4)	1.5260(19)	C(2)-C(3)-C(4)	109.12(11)°
C(4)-C(5)	1.5075(19)	C(5)-C(4)-C(3)	109.28(11)°
C(5)-C(6)	1.3880(19)	C(6)-C(5)-C(10)	119.30(12)°
C(5)-C(10)	1.4091(18)	C(6)-C(5)-C(4)	121.78(12)°
C(6)-C(7)	1.384(2)	C(10)-C(5)-C(4)	118.88(12)°
C(7)-C(8)	1.384(2)	C(7)-C(6)-C(5)	121.28(13)°
C(8)-C(9)	1.3884(18)	C(6)-C(7)-C(8)	119.76(13)°
C(9)-C(10)	1.3959(18)	C(7)-C(8)-C(9)	119.71(13)°
C(10)-C(11)	1.4876(18)	C(8)-C(9)-C(10)	121.16(12)°
C(11)-C(12)	1.4098(17)	C(9)-C(10)-C(5)	118.66(12)°
C(12)-C(17)	1.4034(18)	C(9)-C(10)-C(11)	123.34(12)°
C(12)-C(13)	1.5134(18)	C(5)-C(10)-C(11)	117.90(11)°
C(13)-C(14)	1.5259(17)	C(2)-C(11)-C(12)	117.95(11)°
C(14)-C(15)	1.5026(19)	C(2)-C(11)-C(10)	117.61(11)°
C(15)-C(18)	1.3920(18)	C(12)-C(11)-C(10)	124.42(11)°
C(15)-C(16)	1.4018(19)	C(17)-C(12)-C(11)	118.25(12)°
C(16)-C(21)	1.3960(18)	C(17)-C(12)-C(13)	117.97(11)°
C(16)-C(17)	1.4862(17)	C(11)-C(12)-C(13)	123.77(11)°
C(18)-C(19)	1.387(2)	C(12)-C(13)-C(14)	111.99(11)°
C(19)-C(20)	1.388(2)	C(15)-C(14)-C(13)	111.48(11)°
C(20)-C(21)	1.3891(18)	C(18)-C(15)-C(16)	119.35(12)°
		C(18)-C(15)-C(14)	122.38(12)°
		C(16)-C(15)-C(14)	118.23(11)°
		C(21)-C(16)-C(15)	119.45(12)°
		C(21)-C(16)-C(17)	121.21(12)°

C(15)-C(16)-C(17)	119.33(12)°
N(1)-C(17)-C(12)	123.37(12)°
N(1)-C(17)-C(16)	116.51(11)°
C(12)-C(17)-C(16)	120.11(11)°
C(19)-C(18)-C(15)	120.94(13)°
C(18)-C(19)-C(20)	119.73(13)°
C(19)-C(20)-C(21)	120.01(13)°
C(20)-C(21)-C(16)	120.52(13)°

12.9 2-(4'-Triphenylsilanyl-biphenyl-4-yl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin 72b

Tabelle A. 17: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen

Summenformel	C ₃₃ H ₂₈ N ₂
Molmasse	283.36
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Dimension der Einheitszelle	a = 23.111(4) Å α = 90° b = 10.9033(18) Å β = 99.721(4)° c = 9.73951(15) Å γ = 90°
Volumen	2419.0(7) Å ³
Formeleinheiten pro EZ (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.243 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	0.072 mm ⁻¹
F (000)	960
Kristallgröße	0.47 x 0.40 x 0.14 mm ³
Winkelbereich der Messung	1.79 bis 27.88°
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 30, -14 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 12
Zahl der gemessenen Reflexe	21056
Zahl der unabhängigen Reflexe	5766 [R(int) = 0.0728]
Vollständigkeit für θ = 27.88°	100.0 %
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Transmission (Max. und Min.)	0.9900 und 0.9669
Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F ²

Daten / Restraints / Parameter	5766 / 0 / 316
Anpassungsgüte für F^2	0.871
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0515, wR2 = 0.0960
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1096, wR2 = 0.1133
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.250 und -0.183 e.Å ⁻³

Tabelle A. 18: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für den Liganden **72b**

N(1)-C(13)	1.4194(19)	C(13)-N(1)-C(7)	121.49(14)°
N(1)-C(7)	1.422(2)	C(13)-N(1)-C(1)	120.22(14)°
N(1)-C(1)	1.4289(19)	C(7)-N(1)-C(1)	117.88(13)°
N(2)-C(25)	1.348(2)	C(25)-N(2)-C(29)	118.58(15)°
N(2)-C(29)	1.349(2)	C(6)-C(1)-C(2)	118.91(16)°
C(1)-C(6)	1.380(2)	C(6)-C(1)-N(1)	120.66(15)°
C(1)-C(2)	1.389(2)	C(2)-C(1)-N(1)	120.42(16)°
C(2)-C(3)	1.387(2)	C(3)-C(2)-C(1)	119.90(18)°
C(3)-C(4)	1.375(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.64(17)°
C(4)-C(5)	1.372(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.36(17)°
C(5)-C(6)	1.381(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.57(18)°
C(7)-C(8)	1.386(2)	C(1)-C(6)-C(5)	120.59(16)°
C(7)-C(12)	1.390(2)	C(8)-C(7)-C(12)	118.97(16)°
C(8)-C(9)	1.383(2)	C(8)-C(7)-N(1)	119.24(15)°
C(9)-C(10)	1.379(2)	C(12)-C(7)-N(1)	121.78(16)°
C(10)-C(11)	1.377(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.29(17)°
C(11)-C(12)	1.381(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.46(17)°
C(13)-C(18)	1.389(2)	C(11)-C(10)-C(9)	119.49(16)°
C(13)-C(14)	1.398(2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.46(16)°
C(14)-C(15)	1.385(2)	C(11)-C(12)-C(7)	120.31(16)°
C(15)-C(16)	1.391(2)	C(18)-C(13)-C(14)	118.27(15)°
C(16)-C(17)	1.398(2)	C(18)-C(13)-N(1)	120.63(15)°
C(16)-C(19)	1.486(2)	C(14)-C(13)-N(1)	121.09(16)°
C(17)-C(18)	1.381(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.58(16)°
C(19)-C(24)	1.396(2)	C(14)-C(15)-C(16)	121.60(16)°
C(19)-C(20)	1.401(2)	C(15)-C(16)-C(17)	117.05(15)°

C(20)-C(21)	1.387(2)	C(15)-C(16)-C(19)	122.88(15)°
C(21)-C(22)	1.395(2)	C(17)-C(16)-C(19)	120.05(15)°
C(22)-C(23)	1.392(2)	C(18)-C(17)-C(16)	121.93(16)°
C(22)-C(25)	1.482(2)	C(17)-C(18)-C(13)	120.53(15)°
C(23)-C(24)	1.383(2)	C(24)-C(19)-C(20)	117.36(15)°
C(25)-C(26)	1.392(2)	C(24)-C(19)-C(16)	120.26(15)°
C(26)-C(27)	1.375(2)	C(20)-C(19)-C(16)	122.33(15)°
C(27)-C(28)	1.389(2)	C(21)-C(20)-C(19)	121.25(16)°
C(28)-C(29)	1.393(2)	C(20)-C(21)-C(22)	120.85(15)°
C(28)-C(33)	1.511(2)	C(23)-C(22)-C(21)	118.00(15)°
C(29)-C(30)	1.506(2)	C(23)-C(22)-C(25)	120.53(15)°
C(30)-C(31)	1.522(2)	C(21)-C(22)-C(25)	121.46(15)°
C(31)-C(32)	1.519(2)	C(24)-C(23)-C(22)	121.19(16)°
C(32)-C(33)	1.522(2)	C(23)-C(24)-C(19)	121.31(16)°
		N(2)-C(25)-C(26)	121.36(16)°
		N(2)-C(25)-C(22)	117.03(15)°
		C(26)-C(25)-C(22)	121.61(15)°
		C(27)-C(26)-C(25)	119.26(16)°
		C(26)-C(27)-C(28)	120.51(16)°
		C(27)-C(28)-C(29)	116.89(15)°
		C(27)-C(28)-C(33)	121.16(16)°
		C(29)-C(28)-C(33)	121.95(16)°
		N(2)-C(29)-C(28)	123.40(15)°
		N(2)-C(29)-C(30)	115.38(15)°
		C(28)-C(29)-C(30)	121.22(15)°
		C(29)-C(30)-C(31)	112.42(14)°
		C(32)-C(31)-C(30)	109.86(15)°
		C(31)-C(32)-C(33)	109.98(15)°
		C(28)-C(33)-C(32)	113.69(15)°

12.10 7-Thiophen-2-yl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo[c,h]acridin 70

Tabelle A. 19: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen

Summenformel	C ₂₅ H ₁₉ N S		
Molmasse	365.47		
Messtemperatur	120(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Triklin		
Raumgruppe	P-1		
Dimension der Einheitszelle	a = 11.2816(11) Å	α = 103.082(2)°	
	b = 11.5095(10) Å	β = 100.420(4)°	
	c = 14.8434(13) Å	γ = 92.503(2)°	
Volumen	1839.2(3) Å ³		
Formeleinheiten pro EZ (Z)	4		
Dichte (berechnet)	1.320 Mg/m ³		
Adsorptionskoeffizient	0.185 mm ⁻¹		
F (000)	768		
Kristallgröße	0.31 x 0.25 x 0.21 mm ³		
Winkelbereich der Messung	1.82 bis 27.87°		
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 17		
Zahl der gemessenen Reflexe	17622		
Zahl der unabhängigen Reflexe	8734 [R(int) = 0.0655]		
Vollständigkeit für θ = 27.88°	99.6 %		
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents		
Transmission (Max. und Min.)	0.9622 und 0.9449		
Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F ²		
Daten / Restraints / Parameter	8734 / 0 / 492		
Anpassungsgüte für F ²	0.866		
R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0525, wR2 = 0.0948		
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1062, wR2 = 0.1130		
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.419 und -0.701 e.Å ⁻³		

Tabelle A. 20: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für den Liganden **70**

S(1)-C(125)	1.698(3)	C(125)-S(1)-C(122)	92.30(12)°
S(1)-C(122)	1.719(2)	C(113)-N(1)-C(110)	118.27(19)°
N(1)-C(113)	1.343(3)	C(102)-C(101)-C(106)	119.2(2)°
N(1)-C(110)	1.345(3)	C(102)-C(101)-C(110)	121.4(2)°

C(101)-C(102)	1.398(3)	C(106)-C(101)-C(110)	119.4(2)°
C(101)-C(106)	1.399(3)	C(103)-C(102)-C(101)	120.5(2)°
C(101)-C(110)	1.479(3)	C(104)-C(103)-C(102)	120.1(2)°
C(102)-C(103)	1.383(3)	C(103)-C(104)-C(105)	119.8(2)°
C(103)-C(104)	1.383(3)	C(104)-C(105)-C(106)	120.9(2)°
C(104)-C(105)	1.383(3)	C(105)-C(106)-C(101)	119.4(2)°
C(105)-C(106)	1.391(3)	C(105)-C(106)-C(107)	122.1(2)°
C(106)-C(107)	1.507(3)	C(101)-C(106)-C(107)	118.5(2)°
C(107)-C(108)	1.526(3)	C(106)-C(107)-C(108)	112.19(18)°
C(108)-C(109)	1.513(3)	C(109)-C(108)-C(107)	111.24(18)°
C(109)-C(111)	1.399(3)	C(111)-C(109)-C(110)	118.27(19)°
C(109)-C(110)	1.404(3)	C(111)-C(109)-C(108)	122.8(2)°
C(111)-C(112)	1.393(3)	C(110)-C(109)-C(108)	118.90(19)°
C(111)-C(122)	1.491(3)	N(1)-C(110)-C(109)	122.6(2)°
C(112)-C(113)	1.400(3)	N(1)-C(110)-C(101)	117.05(19)°
C(112)-C(114)	1.514(3)	C(109)-C(110)-C(101)	120.31(19)°
C(113)-C(121)	1.473(3)	C(112)-C(111)-C(109)	119.5(2)°
C(114)-C(115)	1.526(3)	C(112)-C(111)-C(122)	120.7(2)°
C(115)-C(116)	1.507(3)	C(109)-C(111)-C(122)	119.78(19)°
C(116)-C(117)	1.388(3)	C(111)-C(112)-C(113)	117.9(2)°
C(116)-C(121)	1.402(3)	C(111)-C(112)-C(114)	123.6(2)°
C(117)-C(118)	1.383(3)	C(113)-C(112)-C(114)	118.45(19)°
C(118)-C(119)	1.382(3)	N(1)-C(113)-C(112)	123.4(2)°
C(119)-C(120)	1.383(3)	N(1)-C(113)-C(121)	116.77(19)°
C(120)-C(121)	1.395(3)	C(112)-C(113)-C(121)	119.84(19)°
C(122)-C(123)	1.393(3)	C(112)-C(114)-C(115)	110.78(19)°
C(123)-C(124)	1.394(3)	C(116)-C(115)-C(114)	111.62(18)°
C(124)-C(125)	1.337(3)	C(117)-C(116)-C(121)	119.1(2)°
		C(117)-C(116)-C(115)	122.4(2)°
		C(121)-C(116)-C(115)	118.51(19)°
		C(118)-C(117)-C(116)	120.9(2)°
		C(119)-C(118)-C(117)	120.2(2)°
		C(118)-C(119)-C(120)	119.8(2)°
		C(119)-C(120)-C(121)	120.6(2)°
		C(120)-C(121)-C(116)	119.5(2)°
		C(120)-C(121)-C(113)	121.0(2)°
		C(116)-C(121)-C(113)	119.5(2)°
		C(123)-C(122)-C(111)	128.28(19)°

C(123)-C(122)-S(1)	110.01(17)°
C(111)-C(122)-S(1)	121.71(16)°
C(122)-C(123)-C(124)	111.7(2)°
C(125)-C(124)-C(123)	114.4(2)°
C(124)-C(125)-S(1)	111.5(2)°

12.11 5,6,7,9,10,11-hexahydrobis(benzo[6,7]cyclohepta)[1,2-b:2',1'-e]pyridin 68

Tabelle A. 21: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen

Summenformel	C ₂₃ H ₂₁ N
Molmasse	311.41
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn
Dimension der Einheitszelle	a = 11.0552(10) Å α = 90° b = 16.1298(15) Å β = 90° c = 9.1798(8) Å γ = 90°
Volumen	1636.9(3) Å ³
Formeleinheiten pro EZ (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.264 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	0.073 mm ⁻¹
F (000)	664
Kristallgröße	0.43 x 0.18 x 0.18 mm ³
Winkelbereich der Messung	2.23 bis 27.87°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -11 ≤ l ≤ 12
Zahl der gemessenen Reflexe	14333
Zahl der unabhängigen Reflexe	1954 [R(int) = 0.0539]
Vollständigkeit für θ = 27.88°	100.0 %
Adsorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Transmission (Max. und Min.)	0.9870 und 0.9694
Verfeinerungsmethode	Full- Matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	1954 / 0 / 110
Anpassungsgüte für F ²	1.030
R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0999

R-Werte (sämtl. Daten) R1 = 0.0630, wR2 = 0.1107
 Restelektronendichte (Max. und Min.) 0.261 und -0.193 e.Å⁻³

Tabelle A. 22: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für den Liganden **68**

N(1)-C(1)	1.3474(15)	C(1)-N(1)-C(1) ^a	118.84(15)°
N(1)-C(1) ^a	1.3474(15)	N(1)-C(1)-C(11)	122.82(12)°
C(1)-C(11)	1.4060(18)	N(1)-C(1)-C(2)	116.43(11)°
C(1)-C(2)	1.4864(18)	C(11)-C(1)-C(2)	120.71(12)°
C(2)-C(3)	1.3952(19)	C(3)-C(2)-C(7)	119.36(12)°
C(2)-C(7)	1.4062(19)	C(3)-C(2)-C(1)	119.59(12)°
C(3)-C(4)	1.385(2)	C(7)-C(2)-C(1)	121.04(12)°
C(4)-C(5)	1.387(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.22(14)°
C(5)-C(6)	1.384(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.60(14)°
C(6)-C(7)	1.3914(19)	C(6)-C(5)-C(4)	119.44(13)°
C(7)-C(8)	1.508(2)	C(5)-C(6)-C(7)	122.00(14)°
C(8)-C(9)	1.533(2)	C(6)-C(7)-C(2)	118.35(13)°
C(9)-C(10)	1.5316(19)	C(6)-C(7)-C(8)	121.39(13)°
C(10)-C(11)	1.5040(18)	C(2)-C(7)-C(8)	120.23(12)°
C(11)-C(12)	1.3918(16)	C(7)-C(8)-C(9)	114.36(12)°
C(12)-C(11) ^a	1.3918(16)	C(10)-C(9)-C(8)	112.64(11)°
		C(11)-C(10)-C(9)	114.93(11)°
		C(12)-C(11)-C(1)	116.95(12)°
		C(12)-C(11)-C(10)	121.99(12)°
		C(1)-C(11)-C(10)	120.96(12)°
		C(11) ^a -C(12)-C(11)	121.60(17)°

^a Zur Erzeugung der äquivalenten Atome wurde die Symmetrie Transformation: -
 x,y,-z+1/2 verwendet.

13. Literaturverzeichnis

- [1] Vardeny, Z. V.; Heeger, A. J.; Dodabalapur, A., *Synth. Met.* **2005**, *148*, 1–3.
- [2] Nuyken, O.; Jungermann, S.; Wiederhirn, V.; Bacher, E.; Meerholz, K. *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 811–824.
- [3] Wasser, R., *Nanoelectronics and information technology*, 2., corr. ed., Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [4] Blom, P. W. M.; Tanase, C.; Leeuw, D. M. de; Coehoorn, R., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 092105-3.
- [5] Wohlgenannt, M.; Tandon, K.; Mazumdar, S.; Ramasesha, S.; Vardeny, Z. V., *Nature* **2001**, *409*, 494–497.
- [6] Köhler, A.; J. S. Wilson, J. S.; Friend, R. H.; *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 701–707.
- [7] Shuai, Z.; Beljonne, D.; Silbey, R. J.; Brédas, J. L., *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 131.
- [8] Müllen, K.; Scherf, U., *Organic light emitting devices*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [9] Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K. *Science* **1995**, *267*, 1332–1334.
- [10] Hadziioannou, G.; Malliaras, G. G., *Semiconducting polymers*, [2. ed.], Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [11] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [12] Reineke, S.; Lüssem, B.; Leo, K. *Physik in unserer Zeit* **2009**, *40*, 170–171.
- [13] Lu, J.; Jin, Y.; Ding, J.; Tao, Y.; Day, M. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 593–601.
- [14] Lim, S. C.; Kim, S. H.; Chu, H. Y.; Lee, J. H.; Lee, J.-L.; Oh, J. Young et al. *Synth. Met.* **2005**, *151*, 197–201.
- [15] Smith, L. H.; Wasey, J. A. E.; Samuel, I. D. W.; Barnes, W. L., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1839–1844.
- [16] Shao, Y.; Yang, Y., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1781–1786.
- [17] Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lüssem, B.; Leo, K. *Nature* **2009**, *459*, 234–238.
- [18] Kappaun, S.; Slugovc, C.; List, E. *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 1527–1547.
- [19] Kido, J.; Matsumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2866–2868.
- [20] Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233–1271.
- [21] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151–154.
- [22] Lowry, M. S.; Bernhard, S. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 7970–7977.
- [23] Goushi, K.; Kwong, R.; Brown, J. J.; Sasabe, H.; Adachi, C. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 7798–7802.

- [24] Holder, E.; Langeveld, B. M. W.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109–1121.
- [25] Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Fish, B. M. *Organometallics* **2006**, *25*, 1461–1471.
- [26] Kawamura, Y.; Goushi, K.; Brooks, J.; Brown J. J.; Sasabe H.; Adachi C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 71104.
- [27] Parker, S. T.; Slinker, J. D.; Lowry, M. S.; Cox, Marshall P.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 3187–3190.
- [28] Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I. *Inorg. Chem.* **2001a**, *40*, 1704–1711.
- [29] Yang, L.; von Zelewsky, A.; Nguyen, H. P.; Muller, G.; Labat, G.; Stoeckli-Evans, H. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 3853–3856.
- [30] You, Y.; Park, Soo Y. *Dalton Trans.* **2009**, 1267–1282.
- [31] Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001b**, *123*, 4304–4312.
- [32] Mak, C. S. K.; Hayer, A.; Pascu, S. I.; Watkins, S. E.; Holmes, A. B.; Kohler, A.; Friend, R. H. *Chem. Commun.* **2005**, 4708–4710.
- [33] Yang, C.-H.; Li, S.-W.; Chi, Y.; Cheng, Y.-M.; Yeh, Y.-S.; Chou, P.-T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7770–7780.
- [34] Jang, H.; Shin, C. H.; Kim, N. G.; Hwang, K. Y.; Do, Y. *Synthetic Metals* **2005**, *154*, 157–160.
- [35] Ragni, R.; Plummer, E. A.; Brunner, K.; Hofstraat, J. W.; Babudri, F.; Farinola, G. M. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1161–1170.
- [36] Chin, C. S.; Eum, M.-S.; Kim, S. Y.; Kim, C.; Kang, S. K., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 372–375.
- [37] Lo, S.-C.; Shipley, C. P.; Bera, R. N.; Harding, R. E.; Cowley, A. R.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5119–5129.
- [38] Yersin, H., *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [39] Yang, C.-H.; Fang, K.-H.; Chen, C.-H.; Sun, I.-W. *Chem. Commun.* **2004**, 2232–2233.
- [40] Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377–7387.
- [41] Karatsu, T.; Nakamura, T.; Yagai, S.; Kitamura, A.; Yamaguchi, K.; Matsushima, Y. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 886–887.
- [42] Wong, W.-Y.; Zhou, G.-J.; Yu, X.-M.; Kwok, H.-S.; Lin, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 315–323.
- [43] Liu, S.-J.; Zhao, Q.; Fan, Q.-L.; Huang, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2177–2185.
- [44] EP000002072517A1. **2007**.

- [45] Slinker, J.; Bernards, D.; Houston, P. L.; Abruña, H. D.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. *Chem. Commun.* **2003**, 2392–2399.
- [46] Bloom, C. J.; Elliott, C. M.; Schroeder, P. G.; France, C. B.; Parkinson, B. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2933–2938.
- [47] Carlson, B.; Phelan, G. D.; Kaminsky, W.; Dalton, L.; Jiang, X.; Liu, S.; Jen, A. K. –Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14162–14172.
- [48] Chen, Y.-L.; Lee, S.-W.; Chi, Y.; Hwang, K.-C.; Kumar, S. B.; Hu, Y.-H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4287–4294.
- [49] Chou, P.-T.; Chi, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3319–3332.
- [50] Wang, Y.-Y.; Wang, L.-H.; Zhu, X.-H.; Ru, J.; Huang, W.; Fang, J.-F.; Ma, D.-G. *Syn. Met.* **2007**, *157*, 165–169.
- [51] Ranjan, S.; Lin, S.-Y.; Hwang, K.-C.; Chi, Y.; Ching, W.-L.; Liu, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1248–1255.
- [52] Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347–414.
- [53] Grätzel, M., *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- [54] Keuper, R.; Risch, N.; Flörke, U.; Haupt, H.-J. *Lieb. Ann.* **1996**, 705–715.
- [55] Keuper, R.; Risch, N. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2609–2615.
- [56] Keuper, R.; Risch, N. *Lieb. Ann.* **1996**, 717–723.
- [57] Sielemann, D.; Keuper, R.; Risch, N., *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 487–491.
- [58] Sielemann, D.; Keuper, R.; Risch, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 543–548.
- [59] Winter, A.; Hummel, J.; Risch, N. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4862–4871.
- [60] Hantzsch, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1882**, *215*, 1–82.
- [61] Kinast, G.; Tietze, L.-F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 239–240.
- [62] Tramontini, M. *Synthesis* **1973**, 703–775.
- [63] Sielemann, D., *Synthese polycyclischer Pyridinderivate - Mannich-Basen und Iminiumsalze als Schlüsselbausteine für den Aufbau von neuartigen Ligandsystemen*. Dissertation, Universität-GH Paderborn, **2000**.
- [64] Winter, A.; Risch, N. *Synthesis* **2003**, 2667–2670.
- [65] Hummel, J., *Untersuchung zur effizienten Synthese verbrückter und funktionalisierter U- und S-förmiger Terpyridine*. Dissertation, Universität Paderborn, **2007**.
- [66] Hummel, J.; Winter, A.; Baumgärtel, A.; Risch, N.; Schubert, U. S., *Synlett* **2010**, *1*, 0061–0066.
- [67] Sielemann, D.; Winter, A.; Flörke, U.; Risch, N. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 863–868.
- [68] Keuper, R., *Schlüsselbausteine neuartiger Dominoreaktionen zum Aufbau polycyclischer Stickstoffheterocyclen*. Dissertation, Universität-GH Paderborn, **1996**.
- [69] Winter, A., *Oligotope Ligandsysteme und Nicotinonitrile*. Dissertation, Universität Paderborn, **2003**.

- [70] Le Bris, A.; Lefebure, G.; Coussement, F., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 1366–1374.
- [71] Merla, B., *Diastereoselektive Synthese von 1,3-Diaminen, α -Aminoketocarbonsäureestern und ihren Derivaten - Anwendung moderner Varianten der Mannich-Reaktion*. Dissertation, Universität-GH Paderborn, **1997**.
- [72] Risch, N.; Keuper, R., *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 424–429.
- [73] Hegedus, L. S.; Schmalz, H.-G. *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [74] Hellmann, H.; Opitz, G., *Angew. Chem.* **1956**, 68, 265–272.
- [75] Brückner, R., *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Spektrum Akad. Verl., Berlin, **2007**.
- [76] Blackburn Thompson, B. *J. Pharm. Sci.* **1968**, 57, 715–733.
- [77] Herr, M. E.; Heyl, F. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3627–3630.
- [78] White, W. A.; Weingarten, H. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 213–214.
- [79] Stradi, R.; Pocar, D.; Cassio, C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 2671–2672.
- [80] Carlson, R.; Nilsson, Å.; Strömquist, M. *Acta Chim. Scand. B* **1983**, 37, 7–13.
- [81] Carlson, R.; Nilsson, Å. *Acta Chim. Scand. B* **1984**, 38, 49–53.
- [82] Nilsson, Å.; Carlson, R. *Acta Chim. Scand. B* **1984**, 38, 523–531.
- [83] Thummel, R. P.; Lefoulon, F.; Cantu, D.; Mahadevan, R. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2208–2212.
- [84] Vierhapper, F. W.; Eliel, E. L. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2729–2734.
- [85] Crabb, T. A.; Turner, C. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 1778–1782.
- [86] Augustine, R. L.; Caputo, J. A., *Org. Synth.* **1973**, Coll. 5, 869–871.
- [87] Wong, W.-Y.; Ho, C.-L.; Gao, Z.-Q.; Mi, B.-X.; Chen, C.-H.; Cheah, K.-W.; Lin, Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 7800–7803.
- [88] Lowry, M. S.; Bernhard, S. *Chem.-Eur. J.* **2006**, 7970–7977.
- [89] Okutsu, S.; Onikubo, T.; Tamano, M.; Enokida, T. *IEEE Trans. Electron Dev.* **1997**, 44, 1302–1306.
- [90] Korshak, V. V.; Vinogradova, S. V.; Vygodskii, Y. S. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **1974**, 11, 45–142.
- [91] Yang, R.; Garcia, A.; Korystov, D.; Mikhailovsky, A.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16532–16539.
- [92] Jungermann, S.; Riegel, N.; Muller, D.; Meerholz, K.; Nuyken, O. *Macromolecules* **2006**, 39, 8911–8919.
- [93] Polson, M.; Fracasso, S.; Bertolasi, V.; Ravaglia, M.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1950–1956.
- [94] Young, K. J. H.; Mironov, O. A.; Periana, R. A. *Organometallics* **2007**, 26, 2137–2140.

- [95] Whittle, V. L.; Williams, J. A. G., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6596–6607.
- [96] Esser, A., *Stereokontrollierte Synthesen von Mannich-Basen und 1,3-Aminoalkoholen*. Dissertation, Universität Bielefeld, **1989**.
- [97] Hjelm, J.; Handel, R. W.; Hagfeldt, A.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Forster, R. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1073–1081.
- [98] Hjelm, J.; Constable, E. C.; Figgemeier, E.; Hagfeldt, A.; Handel, R.; Housecroft, C. E. *Chem. Commun.* **2002**, 284–285.
- [99] Encinas, S.; Flamigni, L.; Barigelletti, F.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Schofield, E. R. *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 137–150.
- [100] Houarner, C.; Blart, E.; Buvat, P.; Odobel, F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 200–204.
- [101] Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359–1470.
- [102] Cardenas, D. J.; Sauvage, J.-P. *Synlett* **1996**, 916–918.
- [103] Lehmann, U.; Henze, O.; Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 854–859.
- [104] Beley, M.; Chodorowski, S.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 2933–2936.
- [105] Velten, U.; Rehahn, M. *Chem. Commun.* **1996**, 2639–2640.
- [106] Thompson, W. J.; Gaudino, J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5237–5243.
- [107] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [108] Unrau, C. M.; Campbell, M. G.; Snieckus, V. *Tetrahedron Letters* **1992**, *33*, 2773–2776.
- [109] Grosshenny, V.; Romero, F. M.; Ziesel, R. *Journal Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491–1500.
- [110] Reetz, M. T.; Lohmer, Gunther.; Schwickardi, R. *Angewandte Chemie* **1998**, *110*, 492–495.
- [111] Prinz, P.; Lansky, A.; Knieriem, B.; De Meijere, A.; Haumann, T.; Boese, R.; Noltemeyer, M. *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 1343–1346.
- [112] Li, C.-J. *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 5004–5006.
- [113] Goossen, L. J.; Koley, D.; Hermann, H. L.; Thiel, W. *Organometallics* **2005**, *24*, 2398–2410.
- [114] Larhed, M.; Moberg, C.; Hallberg, A., *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 717–727.
- [115] Tierney, J. P.; Lidström, P. *Microwave assisted organic synthesis*, Blackwell Publ./CRC Press, Oxford, **2005**.
- [116] Kappe, C. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250–6284.
- [117] Balzani, V.; de Cola, L.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **1990**, *158*, 31–71.
- [118] Hegde, V.; Madhukar, P.; Madura, J. D.; Thummel, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4549–4550.
- [119] Hung, C. Y.; Hopfner, T.; Thummel, R. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12601–12602.

- [120] Becker, H. G. O. *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [121] Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*, 5. ed., Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2003**.