# Synthese polycyclischer Pyridinderivate Mannich-Basen und Iminiumsalze als Schlüsselbausteine für den Aufbau von neuen Ligandsystemen

Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-GH Paderborn zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften – Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

von

**Dirk Sielemann** aus Charlotte, U.S.A.

Paderborn 2000

Referent:Prof. Dr. N. RischKorreferent:Prof. Dr. K. Krohn

eingereicht am:24. Mai 2000mündliche Prüfung am:5. Juli 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1997 - Mai 2000 im Fach Organische Chemie des Fachbereichs 13 der Universität-GH Paderborn unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Risch angefertigt.

Herrn Prof. Dr. N. Risch danke ich für die interessante und vielseitige Themenstellung sowie für den Freiraum, der mir für die Umsetzung eigener Ideen gelassen wurden. Seine ständige Diskussionsbereitschaft und die zahlreichen Anregungen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. K. Krohn danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung.

Weiterhin gilt mein Dank:

– Herrn PD Dr. D. Kuck, Herrn Dr. P. Schulze und Herrn Dr H.

Luftmann für die Aufnahme der Massenspektren,

- Herrn Dr. U. Flörke für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse,
- Frau C. Gloger für die Durchführung der Elementaranalysen,
- Prof. Dr. H. Marsmann und seinen Mitarbeitern für die Messung von NMR-Spektren,
- Herrn M. Schraa für die Hilfe bei der Aufnahme der Cyclovoltammogramme,
- Herrn S. Benning für die Messung der Fluoreszenzspektren,
- Herrn Dr. M. Elstner für die Computersimulation der Molekülstrukturen,
- Herrn R. Schweins und Herrn Prof. Dr. K. Huber f
  ür die Durchf
  ührung und Interpretation der Lichtstreuexperimente,
- Herrn Dr. R. Keuper f
  ür Bereitstellung zahlreicher Verbindungen und die vielen hilfreichen Anregungen,
- Herrn Dr. P. Frese, Herrn A. Walter, Frau Dr. B. Merla, Herrn PD Dr. B. Westermann, Frau J. Delbos-Krampe, Herrn S. Piper, Herrn Dr. H.-J. Grumbach, Frau N. Root sowie den anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Organischen Chemie für das kollegiale und freundliche Arbeitsklima.

### Inhaltsverzeichnis

1	E	Cinleitung	1
2	E	Cinführung in die Chemie der kondensierten Mono-, Bi- und Terpyridine	5
	2.1	Synthese von polycyclischen Monopyridinen mit Hilfe von Mannich-Basen	6
	2.2	Synthese polycyclischer Bipyridinsysteme mit Hilfe von Mannich-Basen	7
	2.3	Synthese von Terpyridinen mit Hilfe von vorgeformten Iminiumsalzen	8
3	Р	Problemstellung	9
4	S	ynthese der Edukte	. 12
	4.1	Die Mannich-Reaktion	. 12
	4.2	Darstellung der Iminiumsalze	. 13
	4.3	Synthese der Mannich-Basen	.14
	4.4	Darstellung des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolins (21)	. 16
	4.5	Darstellung substituierter Tetrahydrochinolinderivate	. 17
	4.6	Einführung der Ketogruppen in Tetrahydrochinolin- und Octahydroacridinderivate	. 19
5	D	Darstellung bromphenylsubstituierter Bipyridine	. 20
6	S	ynthese substituierter S- und U-förmiger Terpyridine mit vorgeformten	
	I	miniumsalzen	. 23
	6.1	Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse von Keuper und Risch	. 23
	6.2	Experimente zur Aufklärung des Mechanismus	. 25
	6.3	Variationen der Versuchsdurchführung	. 28
7	E	Cinsatz von 1,3-Dicarbonylverbindungen zur Darstellung von	
	D	Dihydro-, Mono-, Bi-, Ter- und Quaterpyridinen	. 30
	7.1	Versuche zur Aminomethylierung und Aminoalkylierung von 1,3-Diketonen	. 31
	7.2	Synthese von 1,4-Dihydropyridinen aus Acetessigester, 1,3-Cyclohexandion und	
		Iminiumsalzen	. 33
	7.3	Ketofunktionalisierte Monopyridinderivate	. 34
	7.4	Darstellung von Oligopyridinen mit Hilfe ketofunktionalisierter Synthesebausteine	. 35

	7.5	Synthesebausteine für die Darstellung von Toranden	38
8	V	ersuche zur Synthese tritoper Liganden	40
	8.1	Umsetzung von Phloroglucin mit der Mannich-Base des Tetralons	40
	8.2	Darstellung eines neuartigen dreifachen 1,4-Dihydropyridins	41
	8.3	Reaktion anderer Diketo-Mannich-Basen mit Phloroglucin in Gegenwart einer	
		Ammoniakquelle	45
	8.4	Synthese neuartiger, dreifacher Xanthenderivate	46
9	S	ynthese verbrückter Oligopyridinsysteme mittels Pd(0)-katalysierter	
	K	Cupplungsreaktionen	48
	9.1	Suzuki-Kupplung	48
	9.2	Versuche mit weiteren Pd(0)-katalysierten Kupplungsreaktionen	52
10	R	utheniumkomplexe	55
	10.1	Mononukleare Rutheniumkomplexe	56
	10.2	Binukleare Rutheniumkomplexe	57
	10.3	Elektronenspektroskopie	59
	10.4	Fluoreszenz-Spektren	61
	10.5	CV-Messungen	61
11	P	latinkomplexe	64
	11.1	Platinkomplexe in der Krebstherapie	64
	11.2	Darstellung von Terpyridin-Platinkomplexen	65
	11.3	Röntgenstrukturanalyse des Platinkomplexes 90e	67
	11.4	Platinkomplexe in der Supramolekularen Chemie	68
	11.5	Diskussion der UV-Spektren	73
	11.6	Fluoreszenz-Spektren	75
12	A	usblick und Zusammenfassung	76
13	E	xperimenteller Teil	82
	13.1	Allgemeines	82
	13.2	Darstellung der Aminale mit Morpholin	84

\_\_\_\_\_

13.3	Darstellung der Aminale mit Dimethylamin	85
13.4	Synthese von Methylen- und Arylideniminiumchloriden	87
13.5	Darstellung der Mannich-Basen	90
13.6	Darstellung der 1,5-Diketone	97
13.7	Darstellung der 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivate	99
13.8	Synthese der substituierten Bipyridine	102
13.9	Darstellung der substituierten U-förmigen Terpyridine	105
13.10	Darstellung der substituierten S- förmigen Terpyridine	107
13.11	Darstellung der Xanthenderivate	109
13.12	Darstellung der 1,4-Dihydropyridinderivate	111
13.13	Darstellung von Mono-, Bi-, Ter- und Oligopyridinderivaten mit Hilfe von 1,3-	
	Diketoverbindungen	112
13.14	Darstellung der sternförmigen Verbindungen 72, 77a, 77b, und 77c	120
13.15	Suzuki-Kupplungen	123
13.16	Darstellung der Rutheniumkomplexe	129
13.17	Darstellung der Platinkomplexe	133

14	Literaturverzeichnis	141
----	----------------------	-----

## Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolut
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechneter Wert
bpy	2,2'-Bipyridin
bs	breites Signal
d	Dublett
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq.	Äquivalent
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
gef.	gefundener Wert
HOAc	Essigsäure
IR	Infrarotspektrum
irrev.	irreversibler Übergang
J	Kopplungskonstante
Lit.	Literatur
m	Multiplett
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MLCT	Metal Ligand Charge Transfer
MS	Massenspektrum
NH <sub>4</sub> OAc	Ammoniumacetat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million
q	Quartett
qrev.	quasireversibler Übergang
rev.	reversibler Übergang
S	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett
terpy	2,2';6',2"-Terpyridine
Zers.	Zersetzung

#### 1 Einleitung

Mit der Synthese der ersten Kronenether<sup>[1, 2]</sup> und der Entdeckung ihrer komplexierenden Eigenschaften wurde vor über 30 Jahren eher zufällig ein Stein losgetreten, der eine Lawine – die Supramolekulare Chemie – in Bewegung gesetzt hat. Die rasante Entwicklung dieses jungen Forschungsgebietes erreichte mit der Verleihung des Chemie-Nobelpreises 1987 an C. J. Pederesen, J.-M. Lehn und D. J. Cram einen Höhepunkt.

Während die Molekulare Chemie hauptsächlich auf kovalenten Bindungen beruht, basiert die Supramolekulare Chemie auf intermolekularen Wechselwirkungen, d.h. auf der Assoziation von zwei oder mehreren Bausteinen zu geordneten Aggregaten (Übermoleküle, Überkomplexe), die durch nichtkovalente Bindungen zusammengehalten werden.<sup>[3]</sup> Die Wurzeln liegen in der Organischen Chemie, von der die Synthesemethoden zum Aufbau von Liganden und Rezeptoren stammen, in der Komplexchemie, von der die Methoden zum Studium Metall-Ionen/Ligandwechselwirkungen übernommen wurden, in der Physikalischen Chemie, die das Rüstzeug für experimentelle und theoretische Untersuchungen liefert und in der Biochemie, von der das Interesse an Substratbindung und -erkennung herrührt. Das Zusammentreffen und die gegenseitige Befruchtung von Chemie, Physik und Biologie verleiht der Supramolekularen Chemie eine besondere wissenschaftliche Breite und eine Vielzahl von Perspektiven.

Die Herausforderung für den Chemiker besteht in der Herstellung von molekularen Komponenten, die bestimmte Eigenschaften, z. B. Selektivität gegenüber bestimmten Substraten, Photoaktivität, Elektroaktivität, Ionenaktivität, Thermoaktivität oder Chemoaktivität besitzen und die gleichzeitig für den Aufbau von geordneten, supramolekularen Strukturen geeignet sind. Die potentiellen Anwendungen, die sich hieraus ergeben, sind sehr vielfältig. Supramolekulare Systeme mit photo- und elektroaktiven Komponenten können z.B. im Vergleich zu den Einzelkomponenten andere, neuartige Eigenschaften aufweisen, die durch die Anordnung der einzelnen Bausteine gezielt moduliert werden können. Die selektive Bindung eines Substrat-Moleküls an einen Rezeptor ist bei vielen photo- und elektrochemischen Prozessen der einleitende Schritt, der zu einer Veränderung der elektronischen, ionischen oder optischen Eigenschaften oder der Konformation führt und so die Erzeugung eines Signals bewirken kann.<sup>[4-10]</sup>

Die wichtigsten molekularen Grundbausteine in vielen supramolekularen Ensembles sind Biund Ter- bzw. Oligopyridinderivate. (Abb. 1.1)



Abb. 1.1: Wichtige Pyridinliganden in der Supramolekularen Chemie

Entscheidend dabei ist ihre Fähigkeit, als weiche  $\sigma$ -Base und weiche  $\pi$ -Säure, mit Metallionen und auch mit organischen Substraten Komplexe bzw. Wirt-Gast-Systeme<sup>[11-14]</sup> zu bilden. Photoaktive Bi- oder Terpyridin-Metallkomplexe spielen eine zentrale Rolle als Chromophore in supramolekularen Systemen (Metalle: Ru(II), Os(II), Cu(I), Fe(II), Rh(III)). In letzter Zeit hat sich die Forschung stark auf die Synthese von verbrückten polynuklearen Komplexen konzentriert. In **Abb. 1.2** ist eine vereinfachte, schematische Abbildung eines solchen Multikomponenten-Systems wiedergegeben.



Abb. 1.2: Schematische Abbildung verbrückter supramolekularer Systeme

In diesen Verbindungen kann die Lebensdauer angeregter Tripletzustände erheblich verlängert werden.<sup>[8, 15, 16]</sup> Aus den so verbesserten photophysikalischen Eigenschaften ergeben sich neuartige Anwendungen.<sup>[17, 18]</sup> Unter Nutzung des metastabilen angeregten Zustandes kann z.B. Lichtenergie in Redoxenergie umgewandelt werden. Dieser Prozess wurde bereits von Grätzel *et al.* eingesetzt, um Wasser in H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zu spalten.<sup>[19]</sup> Andere Forschungsgruppen enwickelten analoge Systeme, die in photovoltaische Zellen,<sup>[20]</sup> bei der Photokatalyse,<sup>[21]</sup> als molekulares Speichermedium,<sup>[22]</sup> in optoelektronischen Vorrichtungen<sup>[23]</sup> oder als molekulare Drähte<sup>[24]</sup> Verwendung finden.

Neben der Supramolekularen Chemie gibt es noch eine Reihe weiterer Gebiete in denen Biund Terpyridinderivate als Liganden zum Einsatz kommen. Rutheniumkomplexe dieser Verbindungsklassen werden zur Untersuchung von DNA herangezogen.<sup>[25-31]</sup> Die unspezifische Wirkungsweise und die damit verbundenen Beeinträchtigungen beim Einsatz von *cis*-Platin 1, haben zu neuen Ansätzen in der Krebstherapie geführt. Nachdem Lippard *et al.* bereits vor 25 Jahren entdeckten, daß die Komplexe 2 und 3 durch Interkalation stark an DNA binden,<sup>[32, 33]</sup> gibt es zur Zeit einige Forschungsanstrengungen Bi- und Terpyridin-Platinkomplexe als Chemotherapeutika einzusetzen.<sup>[34-39]</sup>



Abb. 1.3: Platinkomplexe in der Krebstherapie

Mono-, Bi- und Terpyridinderivate sind auch in ungebundener Form pharmakologisch interessant. Ihre Aktivität ist dann meist eine Folge ihrer Fähigkeit, jene Metalle im Organismus zu komplexieren, die für die Enzymaktivität mitverantwortlich sind. Ferner können sie die Aktivität einiger Enzyme stimulieren, indem sie inhibierende Metalle aus dem Enzym entfernen.<sup>[40, 41]</sup>

Verwandte Substanzklassen, wie substituierte Tetrahydrochinolin-, Acridin- und 1,4-Dihydropyridinderivate stehen aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten seit einiger Zeit im Blickpunkt der Organischen Chemie. Sie sind der Bestandteil einer Vielzahl von Naturstoffen und gleichzeitig ein wichtiges Strukturmerkmal zahlreicher Pharmaka wie **4**, **5** und auch Pflanzenschutzmittel.<sup>[42, 43]</sup>



Abb. 1.4: Pharmakologisch interessante 1,4-Dihydropyridin- und Acridinderivate

Einige Tetrahydrochinolin- und partiell hydrierte Acridinderivate wurden auf ihre Aktivität als Acetylcholinesterase Inhibitoren geprüft. Verbindung **5** wird bereits klinisch getestet und soll in der Therapie von Alzheimer Patienten eingesetzt werden.<sup>[44]</sup> Weitere Anwendungen finden diese Verbindungen in der Supramolekularen Chemie, wo sie als Ausgangsmaterial für die Synthese von Oligopyridinen dienen.<sup>[11, 14, 45-50]</sup> In unserem Arbeitskreis sind hierzu einige Methoden entwickelt worden.<sup>[51, 52]</sup>

Das 1,4-Dihydropyidringerüst gilt als sehr wichtige Leitstruktur in der Pharmaforschung. Als gut verträgliche Calcium-Antagonisten sind diese Wirkstoffe (Adalat<sup>®</sup>, Wirkstoff: Nifedipine 4) Bestandteil einiger kommerzieller Präparate. Sie setzen die Anfallshäufigkeit bei Angina pectoris herab und senken gleichzeitig den Blutdruck.

#### 2 Einführung in die Chemie der kondensierten Mono-, Bi- und Terpyridine

Die Anwendungsvielfalt von Pyridinderivaten stellt einen großen Anreiz zur Synthese und Untersuchung dieser Heterocyclen dar. Im Zusammenhang mit aktuellen Forschungsgebieten sind derzeit vor allem kondensierte Oligopyridine in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Keuper und Risch entwickelten zahlreiche Eintopfverfahren, mit denen sich eine Vielzahl von kondensierten Mono-, Bi- und Terpyridinderivaten herstellen lassen.<sup>[51, 53-55]</sup> Dazu werden Mannich-Basen 6 und enolisierbare Ketone 8 in Gegenwart von Ammoniumacetat erhitzt. Entscheidend bei dieser Methode ist die Eigenschaft von Mannich-Basen, beim Erwärmen unter Amineliminierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone 7 zu bilden. Diese können durch eine Michael-Addition mit der Ketokomponente zu 1,5-Diketonen 9 abreagieren. Führt man die Reaktion in Gegenwart einer Ammoniakquelle (Ammoniumacetat) durch, so findet sofort eine Cyclisierung zum Dihydropyridin 10 statt. Eine abschließende Oxidation liefert dann das Pyridin 11 (Schema 2.1). Mechanistisch gesehen ähnelt die Methode der Synthese nach Hantzsch,<sup>[56]</sup> die ihrerseits aufgrund der Reaktionsführung jedoch fast nur für symmetrische Pyridinderivate Bedeutung besitzt.



Schema 2.1: Darstellung von Pyridinderivaten mit Hilfe von Mannich-Basen

Es handelt sich also um eine sogenannte *Dominoreaktion*.<sup>[57]</sup> Unter diesem Reaktionstyp versteht man zwei oder mehr nacheinander ablaufende Transformationen, in denen unter Bindungsknüpfung oder Fragmentierung die jeweils nachfolgende Reaktion an den im vorhergehenden Schritt gebildeten Funktionalitäten erfolgt. Solche sequenziellen Reaktionen zeichnen sich häufig durch große Eleganz und einfache Reaktionsführung aus und ermöglichen es, komplexe Moleküle in wenigen Stufen aufzubauen. Positiv ist dabei zu bewerten, daß viel Zeit und Ressourcen gespart werden können, da eine Isolierung und Aufreinigung der einzelnen Intermediate entfällt.

#### 2.1 Synthese von polycyclischen Monopyridinen mit Hilfe von Mannich-Basen

Wie frühere Arbeiten von Keuper und Risch<sup>[55]</sup> zeigen, ist es möglich, mit Hilfe dieser Methode zahlreiche polycyclische Monopyridine herzustellen (**Schema 2.2**). Dabei ist eine große Variationsbreite gegeben, da man die Wahl zwischen einer Vielzahl von Ketonen und Mannich-Basen hat. Auf Seite der Ketokomponente lassen sich cyclische Ketone wie Cyclopentanon, Cyclohexanon, Tetralonderivate und Indanonderivate einsetzen. Als Mannich-Basen eigenen sich alle cyclischen  $\beta$ -Aminoketone, die sich vom Cyclohexanon, Cyclopentanon, Tetralon und Indanon ableiten.



Schema 2.2: Darstellung polycyclischer Monopyridinderivate

Die Ausbeuten sind mit 15 % bis 37 % niedrig. Ein möglicher Grund hierfür ist die zu geringe CH-Acidität der Ketokomponente. Wie sich im Laufe unserer Untersuchungen herausgestellt hat, ist dies entscheidend für die Ausbeuten der Reaktion. Da in der Literatur jedoch keine alternativen Methoden existieren, die zu analogen Produkten führen, kann dieser Nachteil in Kauf genommen werden.

#### 2.2 Synthese polycyclischer Bipyridinsysteme mit Hilfe von Mannich-Basen

Das hohe Synthesepotential der Dominoreaktionen läßt sich eindrucksvoll an der Verbindungsklasse der Bipyridine aufzeigen (**Schema 2.3**). Im Arbeitskreis Risch konnte eine große Vielfalt an polycyclischen Bipyridinen dargestellt werden.<sup>[55]</sup> Geeignete Startverbindungen sind heteroaromatische Ketone, wie sie in **Schema 2.3** zu sehen sind. Sie leiten sich vom 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin, Cyclopentenopyridin und vom Octahydroacridin ab. Die besten Resultate (Ausbeuten 40 – 70 %) erhält man mit der Kombination 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon und den Mannich-Basen cyclischer aromatischer Ketone wie Tetralon oder Indanon. Prinzipiell können beliebig funktionalisierte Bipyridine aufgebaut werden. Die bisherigen Arbeiten konzentrierten sich jedoch hauptsächlich auf die Synthese kondensierter unsubstituierter Derivate.



Schema 2.3: Darstellung polycyclischer Bipyridinderivate

#### 2.3 Synthese von Terpyridinen mit Hilfe von vorgeformten Iminiumsalzen

Eine Dominoreaktion, die im Arbeitskreis Risch entwickelt wurde und zu substituierten Terpyridinen führt, ist in **Schema 2.4** zu sehen.<sup>[51]</sup> Die Mannich-Base wird dabei *in situ* aus einem ternären Iminiumsalz **12** und einer heteroaromatischen Carbonylverbindung erzeugt. Setzt man zwei Äquivalente Keton mit einem Äquivalent Iminiumsalz **12** um, gelangt man über eine Reihe von Reaktionsschritten zu S- bzw. U-Terpyridinen. Die beiden isomeren Verbindungen entstehen über zwei verschiedene Reaktionswege, die sich für den aus der Amineliminierung entstehenden Michael-Akzeptor ergeben. Eine genaue mechanistische Betrachtung folgt in **Kap. 6**. Durch die Wahl des Iminiumsalzes **12** lassen sich sowohl aliphatische als auch aromatische Substituenten R<sup>1</sup> einführen.



Schema 2.4: Synthese von Terpyridinen mit Hilfe von vorgeformten Iminiumsalzen

#### **3** Problemstellung

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bilden die Untersuchungen von Keuper und Risch.<sup>[51, 53-55]</sup> Nach einer Art "Baukastenprinzip" lassen sich mit Hilfe von Iminiumsalzen und Mannich-Basen eine Vielzahl kondensierter Mono-, Bi- und Terpyridine synthetisieren. Diese Methoden sollen erweitert und gezielt eingesetzt werden, um folgende Substanzklassen darzustellen:

#### 1.) Tetrahydrochinoline

Tetrahydrochinolinderivate sind wichtige Ausgangsverbindungen bei der Synthese von kondensierten Bi- und Terpyridinen mittels der oben beschriebenen Dominoreaktionen. Zudem findet sich ihre Struktur in vielen Pharmaka, Pflanzenschutzmitteln und Naturstoffen wieder.<sup>[42, 43]</sup> Bisher fehlt es jedoch in der Literatur an einfachen Verfahren, funktionalisierte Derivate herzustellen.

#### 2.) Substituierte Bipyridine

Kondensierte Bipyridine bilden mit verschiedenen Metallen äußerst stabile Chelatkomplexe und sind deshalb wichtige Ligandensysteme in der Supramolekularen Chemie. Unter diesem Aspekt soll mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden die Herstellung funktionalisierter Derivate untersucht werden. Dabei gilt es, die Verfahren zu optimieren und Funktionalitäten einzubauen, die später weitere Transformationen ermöglichen. In Frage kommen dabei hauptsächlich Bromphenylreste, die Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen erlauben. In den Arbeiten von Keuper und Risch wurden bisher solche Systeme noch nicht dargestellt.

#### 3.) Substituierte Terpyridine

Ähnlich wie die Bipyridine sind Terpyridine aufgrund ihrer Komplexierungseigenschaften für die Anwendung in der Supramolekularen Chemie prädestiniert. Die im Arbeitskreis Risch entwickelte Dominoreaktion ausgehend von Tetrahydrochinolinderivaten und Iminiumsalzen führt zu S- und U-förmigen Isomeren. Gerade bei den U-förmigen Terpyridinen sind die Ausbeuten oftmals unbefriedigend. Bisher ist der genaue Mechanismus dieser Reaktion nicht geklärt. Unter diesem Gesichtspunkt wird die Methode durchleuchtet, um durch die Variation der Versuchsdurchführung gezielt Einfluß auf die Produktverteilung zu nehmen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf der Synthese substituierter Derivate, die später für Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen genutzt werden können.

#### 4.) Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen

Mittels Pd(0)-katalysierter Kupplungsreaktionen sollen die dargestellten Bi- und Terpyridinderivate über konjugierte Brückensysteme (Spacer) miteinander verknüpft werden. Dabei soll getestet werden, welche literaturbekannten Methoden sich zu diesem Zweck am besten eignen. In Frage kommen die Heck-,<sup>[58, 59]</sup> Suzuki-,<sup>[60, 61]</sup> Stille-<sup>[62, 63]</sup> und die Sonogashira-<sup>[64]</sup> Kupplung. Bei der Synthese der Bi- und Terpyridinausgangsprodukte muß die Position der Bromatome am Phenylring so variiert werden, daß nachher eine strukurell flexible Verknüpfung mit dem Spacer möglich ist (s. **Abb. 1.2**).

#### 5.) Darstellung neuartiger tritoper Liganden

Da es in der Literatur nur wenige Beispiele für tritope Liganden gibt, sollen mit den oben beschriebenen Methoden neuartige Systeme hergestellt werden.

# 6.) Untersuchungen zum Einsatz von 1,3-Dicarbonylverbindungen in bekannten Dominoreaktionen

Die Verbindungsklasse der 1,4-Dihydropyridine ist aufgrund ihrer reizvollen pharmakologischen Eigenschaften von Interesse. Sie besitzen jedoch nur eine ausreichende Stabiltät (sonst Oxidation zum Pyridin), wenn in der 3- bzw. 5-Position elektronenziehende Gruppen vorhanden sind, während gleichzeitig die 4-Position mit einem aromatischen Rest substituiert ist (**Abb. 3.1**).



Abb. 3.1: Grundstruktur stabiler 1,4-Dihydropyridinverbindungen

Der Einsatz von 1,3-Dicarbonylverbindungen in den vorgestellten Dominoreaktionen kann die Synthese von keto- und esterfunktionalisierten 1,4-Dihydropyridinen ermöglichen. Dazu werden stichprobenartig verschiedene Möglichkeiten getestet.

Desweiteren sollen ketofunktionalisierte Oligopyridinderivate hergestellt werden, die durch Aminomethylierung in die entsprechenden Mannich-Basen übergeführt werden können. Auf diese Weise lassen sich mit unserer Methodik weitere Pyridinringe anbauen, so daß schrittweise neuartige Ligandsysteme synthetisiert werden können.

#### 7.) Darstellung verschiedener Metallkomplexe mit den synthetisierten Liganden

Im letzten Teil der Arbeit soll geprüft werden, ob sich die synthetisierten Liganden für die Darstellung verschiedener Metallkomplexe eignen. Platinkomplexe spielen eine bedeutende Rolle als Chemotherapeutika in der Krebstherapie. In diesem Zusammenhang wird getestet, ob kondensierte U-förmige Terpyridine sich als Liganden für die Synthese von neuartigen Platinkomplexen eignen. Zudem wird versucht, mit Hilfe von Pt(II) und verschiedenen Ligandsystemen supramolekulare Strukturen (Koordinationspolymere) aufzubauen.

Da gegenwärtig ein starkes Interesse an neuartigen Rutheniumkomplexen besteht, sollen die synthetisierten verbrückten Liganden genutzt werden, um Systeme darzustellen, die eine Struktur ähnlich der schematischen Abb. 1.2 aufweisen. Mit einfachen spektroskopischen und elektrochemischen Methoden werden dann die Eigenschaften der binuklearen Komplexe mit denen einiger mononuklearen Modellverbindungen verglichen.

#### 4 Synthese der Edukte

In den folgenden Kapiteln wird auf die Synthese der Edukte eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

#### 4.1 Die Mannich-Reaktion

Bei der Mannich-Reaktion wird formal ein zu einer Carbonlygruppe α-ständiges H-Atom durch eine Aminomethyl- bzw. Aminoalkylgruppe ersetzt. Mannich-Basen sind in großer Zahl und guten Ausbeuten nach mehreren Methoden, die zum Teil im Arbeitskreis Risch entwickelt wurden, zugänglich.<sup>[65, 66]</sup> Zur Darstellung nach der klassischen Reaktionsvariante werden Formaldehyd, eine CH-acide Carbonylverbindung (Aldehyd oder Keton) und das Hydrochlorid eines sekundären Amins in Wasser oder Alkohol suspendiert und unter Rückfluß erhitzt (**Schema 4.1**).



Schema 4.1: Vereinfachter Mechanismus der klassischen Mannich-Reaktion

Die Variationsbreite dieser Methode ist stark eingeschränkt. Auf Seiten der eingesetzten Nukleophile und Elektrophile kann nur wenig variiert werden. Zudem kommt es häufig infolge der drastischen Reaktionsbedingungen (lange Reaktionszeiten, hohe Temperaturen) zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Diese Nachteile können z. T. umgangen werden, wenn vorgeformte Iminiumsalze eingesetzt werden. Mit deren Hilfe können Mannich-Basen unter zumeist milden Reaktionsbedingungen ausgehend von anderen Aldehyden als Formaldehyd hergestellt werden. Darauf aufbauend wurde eine große Anzahl zum Teil hoch diastereoselektiver Aminoalkylierungsreaktionen an Keton- und Aldehydderivaten (Enamine<sup>[66]</sup>, Imine<sup>[65]</sup>) entwickelt. Reicht die Nukleophilie einer Carbonylverbindung nicht,

um mit einem ternären Iminiumsalz zu reagieren, so kann auf diese Varianten zurückgegriffen werden.

Wie in **Kap. 2** gezeigt, eignen sich Mannich-Basen für die Synthese von Mono-, Bi- und Oligopyridinderivaten. Bei den im Arbeitskreis Risch entwickelten Methoden gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Reaktionswege. Entweder die Mannich-Basen werden *in situ* generiert,<sup>[51]</sup> oder vorher hergestellt und isoliert.<sup>[52]</sup> Infolgedessen werden in der vorliegenden Arbeit zunächst sowohl unterschiedliche ternäre Iminiumsalze als auch Mannich-Basen synthetisiert.

#### 4.2 Darstellung der Iminiumsalze

Für die Darstellung der benötigten Iminiumsalze **12a-12h** wird auf literaturbekannte Methoden zurückgegriffen (**Schema 4.2**).<sup>[67]</sup> Zunächst wird der entsprechende Aldehyd **13** mit einem sekundären Amin **14** in das Aminal **15** übergeführt. Die Spaltung des Aminals mit Acetylchlorid liefert die Iminiumsalze **12a-12h** (**Tabelle 4.1**).



Schema 4.2: Darstellung der ternären Iminiumsalze 12

Nr.	Iminiumsalz	Ausb. [%]	Nr.	Iminiumsalz	Ausb. [%]
12a		88	12c		91
12b	Br CI T N O	84	12d		85

 Tabelle 4.1: Synthese der Iminiumsalze 12a-12h

Nr.	Iminiumsalz	Ausb. [%]	Nr.	Iminiumsalz	Ausb. [%]
				cl⊖	
12e		91	12g		85
	cı <sup>©</sup>				
12f	↓ ⊕   N_	85	12h		92 <sup>a</sup>

#### Fortsetzung Tabelle 4.1

<sup>a</sup> Iminiumsalz **12h** wurde über eine andere Methode dargestellt.<sup>[68]</sup>

#### 4.3 Synthese der Mannich-Basen

Bei der Synthese der  $\beta$ -Aminoketonhydrochloride **17** hat sich eine Variante bewährt, die auf Arbeiten von Kinast und Tietze<sup>[69]</sup> zurückgeht. Dabei wird das Iminiumsalz **12** und das Keton **16** in Acetonitril suspendiert und 2 – 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fallen die Mannich-Basen als Hydrochloride kristallin aus (**Schema 4.3**).



Schema 4.3: Synthese der Mannich-Basen 17

Mittels dieser Methode lassen sich eine Vielzahl von aminomethylierten Ketonen auf einfache Weise in guten Ausbeuten darstellen. In **Tabelle 4.2** sind die Verbindungen aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden und in nachfolgenden Reaktionen eingesetzt wurden.

Nr.	Mannich-Base	Ausb.	Nr.	Mannich-Base A		
		[%]			[%]	
17a	O H H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CI	83	17f	HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO H	89	
17b	O H H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CI	89	17g	O O CI O CI	73	
17c	OH O (+) NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CI	80	17h	O → NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	76	
17d	HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO H	85	17i	O H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	74	
17e	HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO H	76	17j	O H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CI <sup>O</sup>	72	

Tabelle 4.2: Synthese der Mannich-Basen 17a-17o



#### Fortsetzung Tabelle 4.2

#### 4.4 Darstellung des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolins (21)

Eine zentrale Rolle bei der Synthese von anellierten Oligopyridinen spielt, wie in Kap. 2 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivate. erläutert, die Stoffklasse der Ein wichtiger Schlüsselbaustein ist die unsubstituierte Verbindung 21. Großtechnisch wurde sie von der ehemaligen Degussa AG hergestellt und diente als Vorstufe für Pflanzenschutzmittel.<sup>[70]</sup> Die Produktion wurde jedoch eingestellt, so daß die Verbindung nicht mehr kommerziell erhältlich ist. Aus diesem Grunde war es wichtig, in der Literatur nach geeigneten Darstellungsmethoden zu suchen. Dabei waren auch Varianten interessant, die einen Zugang zu substituierten Derivaten erlauben. Einige Ansätze, die zu tricyclischen Monopyridinsystemen führen, sind bereits von Keuper und Risch beschrieben worden.<sup>[52]</sup>

Als einfache Methode zur Synthese von **21** hat sich die Methode von Crabb<sup>[71]</sup> herausgestellt (**Schema 4.4**). Hierzu wird Acrolein mit dem Enamin **19** umgesetzt. Die daraus resultierende 1,5-Dicarbonylverbindung **20** wird anschließend mit Hydroxylaminhydrochlorid zum Pyridinderivat cyclisiert. Die Ausbeuten sind vergleichbar mit anderen bekannten Synthesen.<sup>[72]</sup> Zudem ist die Durchführung sehr einfach und man kann innerhalb kurzer Zeit

größere Mengen herstellen. Der experimentelle Aufwand kann zusätzlich reduziert werden, indem die 1,5-Diketozwischenstufe nicht aufgereinigt sondern direkt zu **21** cyclisiert wird. Bei der Reaktion ist es unbedingt notwendig, das Morpholin-Enamin einzusetzen. Andere Enamine führen zu unerwünschten Produkten.<sup>[73]</sup>



Schema 4.4: Darstellung des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolins (21)

#### 4.5 Darstellung substituierter Tetrahydrochinolinderivate

In der Literatur sind einige Methoden zur Synthese von funktionalisierten Tetrahydrochinolinderivaten beschrieben, jedoch gibt es immer noch einen großen Bedarf an effizienten und flexiblen Darstellungsmethoden dieser Heterocyclen.<sup>[64, 74]</sup>

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß Mannich-Basen beim Erwärmen unter Amineliminierung  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Ketone bilden.<sup>[52, 55]</sup> Ketone bzw. Enamine können an diese Michael-Akzeptoren addieren und man erhält so 1,5-Diketone. Eine anschließende Cyclisierung mit einer Ammoniakquelle liefert dann nach Oxidation die entsprechenden Pyridinderivate. Für die Darstellung von 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinen liegt es nahe, Cyclohexanon bzw. das Pyrrolidin-Enamin des Cyclohexanons mit diesen Michael-Akzeptoren umzusetzen. Eine Reaktion zwischen Cyclohexanon und den  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Ketonen **22**, welche *in situ* aus den Mannich-Basen gebildet werden, gelingt laut Literatur jedoch nur wenn ein großer Überschuß des Ketons eingesetzt wird.<sup>[75-79]</sup> Dieser Nachteil kann umgangen werden, wenn man das reaktivere Enamin **23** einsetzt. Erhitzt man eine Lösung der Mannich-Basen **17** in Gegenwart des Enamins **23** erhält man die 1,5-Diketone **24** (Schema 4.5).



Schema 4.5: Synthese substituierter Tetrahydrochinolinderivate 25

Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, daß äquimolare Mengen der Edukte eingesetzt werden und zudem auf sehr drastische Reaktionsbedingungen verzichtet werden kann. Da die Reaktion in refluxierendem Dioxan durchgeführt wird besteht nicht die Gefahr, daß leicht flüchtige Michael-Akzeptoren aus dem Reaktionsgemisch entweichen. Desweiteren ist es möglich, solche Ketone einzusetzen, die nicht ohne weiteres abdestilliert werden können. Die 1,5-Diketone **24** werden nach der Reaktion isoliert und durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Die Cyclisierung zum 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivat **25** erfolgt mit Hydroxylaminhydrochlorid in Ethanol in zufriedenstellenden Ausbeuten (**Tabelle 4.3**). Die Gesamtausbeute über die zwei Stufen kann deutlich erhöht werden, wenn man die Diketone nicht weiter aufreinigt sondern direkt mit Hydroxylaminhydrochlorid cyclisiert, wie an Verbindung **25a** gezeigt werden konnte (Ausbeutesteigerung von 16 % auf 42 % über zwei Stufen).

Nr.	R <sup>3</sup>	$R^2$	Ausb. an 24 [%]	Ausb. an 25 [%]
25a	н	$\rightarrow$	39	42
25b	Н	t-C₄H <sub>9</sub>	77	76

Tabelle 4.3: Synthese der Tetrahydrochinolinderivate 25a-25e

Nr.	R <sup>3</sup>	$\mathbb{R}^2$	Ausb. an <b>24</b> [%]	Ausb. an 25 [%]
25c	CH₃		46	33
25d			67	54
25e	Н	Br	62	45

Fortsetzung Tabelle 4.3

#### 4.6 Einführung der Ketogruppen in Tetrahydrochinolin- und Octahydroacridinderivate

Um die Tetrahydrochinolinderivate für die Synthese von Bi-, Ter- und Oligopyridinen einzusetzen, muß in die 8-Position eine Ketogruppe eingeführt werden. Dies gelingt über eine Methode von Thummel (Schema 4.6).<sup>[80]</sup> Auf diese Weise ist nicht nur die Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinons (28a) möglich, sondern auch gleichzeitig ein Zugang zum Fünfringketon 28c bzw. Siebenringketon und auch zum Octahydroacridindion (in Schema 4.6 nicht wiedergegeben) möglich. Die aldolartige Kondensation des Benzaldehyds an die CH-acide Position des Pyridinderivats verläuft in allen Fällen mit sehr guten Ausbeuten. Die anschließende Ozonolyse liefert nach reduktiver Aufarbeitung mit Dimethylsulfid die entsprechenden Ketone 28. Die Reaktion kann im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden.



Schema 4.6: Einführung der Ketogruppen in Tetrahydrochinolin- und Octahydroacridinderivaten

#### 5 Darstellung bromphenylsubstituierter Bipyridine

Die enorm große Variationsvielfalt unserer Synthesemethoden läßt sich an der Verbindungsklasse der Bipyridine aufzeigen.<sup>[55, 81]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit sind nur funktionalisierte Bipyirdine von Interesse, die sich für Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen eignen. Prinzipiell stehen zwei Verfahren zur Verfügung. In dem Eintopfverfahren (Methode A) welches von Keuper und Risch<sup>[55]</sup> entwickelt wurde, werden die Mannich-Base **17**, das Keton **28** und Ammoniumacetat in Ethanol gelöst und 3 - 4 h unter Rückfluß erhitzt (**Schema 5.1**).

Mechanistisch gesehen wird die Reaktion durch eine Amineliminierung eingeleitet, die zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton **22** führt. Die Ketoverbindung **28** addiert dann an den Michael-Akzeptor unter Bildung einer 1,5-Dicarbonylverbindung **30**. Eine anschließende Cyclisierung mit Ammoniak liefert ein Dihydropyridinderivat, welches zum Bipyridin **32** oxidiert. Auffallend sind die großen Mengen an Keto-Komponente, die bei der Aufarbeitung isoliert werden können. Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Reaktivität des intermediär auftretenden Michael-Akzeptors **22** zurückzuführen. Generell ergeben konformativ flexible Mannich-Basen und auch Ketone in allen unseren Pyridinsynthesen schlechtere Ausbeuten.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Verfahren (Methode B, Schema 5.1) entwickelt. Da das Enamin 29b weitaus reaktiver ist als das entsprechende Keton 28, liegt es nahe, die Michael-Akzeptoren 22 mit diesem Nukleophil unter Bildung des Additionsproduktes 31 abzufangen. Die Cyclisierung liefert auch hier das Dihydropyridinderivat 32, welches zum Bipyridin 33 oxidiert. Die Durchführung erfolgt bei dieser Methode sequenziell. Das Keton 28 und ein Äquivalent Ammoniumacetat werden in DMSO gelöst und 5 min bei 85 °C erhitzt. Das dabei entstehende Imin 29a (bzw. das tautomere Enamin 29b) wird nicht isoliert. Die Mannich-Base 17 wird dann im festen Zustand zu der Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch 16 h bei 120 °C erhitzt. Exemplarisch ist an zwei Beispielen gezeigt worden, daß so die Effizienz der Reaktion deutlich gesteigert werden kann (Tabelle 4 Methode B). Im Falle der Bipyridine 33a und 33d konnten die Ausbeuten von 39 % auf 62 % bzw. von 34 % auf 45 % erhöht werden.



Schema 5.1: Synthese *m*- und *p*-bromphenylsubstituierter Bipyridine 33

Wie in **Tabelle 5.1** zu sehen ist, gelingt mit den zwei verwendeten Methoden die Synthese einer Reihe von m- und p-bromphenylsubstituierten Bipyridinen, die bisher noch nicht dargestellt worden sind. In der Literatur findet man nur Angaben zur Synthese analoger, vollständig aromatisierter Verbindungen.<sup>[61]</sup>

Nr.	Ringgröße	R	$R^2$	Ausb. [%]	Ausb. [%]
				Methode A	Methode B
<b>33</b> a	n = 1	Н	Br	34	45
33b	n = 1	<i>t</i> -C₄H <sub>9</sub>	Br	36	_
33c	n = 0	Н	Br	16	_
33d	n = 1	Н	Br	39	62

 Tabelle 5.1: Synthese der m- und p-bromphenylsubstituierten Bipyridine 33a-33d

## 6 Synthese substituierter S- und U-förmiger Terpyridine mit vorgeformten Iminiumsalzen

In **Kap. 2.3** wurde bereits kurz die Dominoreaktion vorgestellt, mit der substituierte Terpyridine hergestellt werden können. In dem von R. Keuper systematisch untersuchten Eintopfverfahren werden zwei Äquivalente Keton **28a**, ein Äquivalent Iminiumsalz **12** und drei Äquivalente Ammoniumacetat in Chloroform suspendiert und 16 h unter Rückfluß erhitzt.<sup>[51]</sup> Je nach Iminiumsalz entstehen dabei unterschiedliche Mengen S- bzw. U-förmiger Terpyridine (**Schema 6.1**). Die Isomerenverhältnisse sind stark von dem Rest R<sup>1</sup> in **12** abhängig und konnten bisher nicht gezielt beeinflußt werden. Diese Limitation galt es im Rahmen dieser Arbeit zu beseitigen. Unter diesem Aspekt ist es daher sinnvoll, zunächst die mechanistischen Betrachtungen von Keuper und Risch kurz zusammenzufassen.<sup>[51, 81]</sup> In den darauffolgenden Abschnitten wird dann auf die eigenen Untersuchungen eingegangen, die letztendlich zu einer neuen Variante führen mit der gezielt die Produktverteilung gesteuert werden kann.



Schema 6.1: Synthese substituierter Tepyridinderivate 34/35

#### 6.1 Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse von Keuper und Risch

In früheren Arbeiten wurde postuliert, daß im ersten Schritt durch Angriff des Iminiumsalzes 12 an die Ketokomponente die Mannich-Base 36 entsteht. Der aus einer Amineliminierung hervorgehende Michael-Akzeptor 37 kann dann mit einem zweiten Äquivalent Keton 28a unter Bildung des 1,5-Diketons 38 abreagieren. Die anschließende Cyclisierung mit Ammoniak liefert das Dihydropyridinderivat 39, welches zum Terpyridin 34 oxidiert wird (Schema 6.2). R. Keuper gelang es, einige intermediär auftretende Dihydropyridin-verbindungen zu isolieren und charakterisieren, indem er die Reaktionszeit stark verkürzte.

Da diese Verbindungen einen höheren R<sub>f</sub>-Wert als die Endprodukte besitzen, können sie chromatographisch leicht abgetrennt werden. Alle isolierten 1,4-Dihydropyridine waren oxidationsempfindlich und wandelten sich an der Luft relativ schnell in die U-förmigen Terpyridine **34** um.<sup>[81]</sup> Ähnliche Beobachtungen sind in zahlreichen anderen Publikationen dokumentiert.<sup>[77, 82-84]</sup> Eine ausreichende Stabilität dieser Dihydropyridinzwischenstufe dürfte nur dann gegeben sein, wenn sich wie in den "klassischen" Dihydropyridinen (**Abb. 3.1**) nach Hantzsch zusätzliche elektronenziehende Substituenten befinden. Andere Intermediate konnten nicht isoliert werden, so daß der experimentelle Beweis des postulierten Mechanismus zumindestens bis zu der Stufe des Dihydropyridins **39** lückenhaft ist.



Schema 6.2: Postulierter Mechanismus zur Entstehung des U-Isomers 34 nach Keuper und Risch<sup>[51]</sup>

Die Entstehung des S-Isomers läßt sich über verschiedene Mechanismen erklären. Ein Reaktionsweg der in mehreren Veröffentlichungen des Arbeitskreises Risch diskutiert wird, geht davon aus, daß der Michael-Akzeptor **37** aldolartig abreagiert (**Schema 6.3**).<sup>[51,81]</sup> Das

heißt, es findet eine 1,2-Addition unter Bildung des Dienons **40** statt. Es kann nun sowohl die Carbonylgruppe als auch die endständige Doppelbindung durch den vorhandenen Ammoniak nukleophil angegriffen werden. Nach Cyclisierung und Aromatisierung erhält man das Sförmige Terpyridin **35**. Auch bei diesem Mechanismus muß der Weg zum Terpyridin über eine Dihydropyridinzwischenstufe verlaufen. Bisher konnte keines dieser Intermediate isoliert werden.



Schema 6.3: Postulierter Mechanismus zur Entstehung des S-Isomers 35 nach Keuper und Risch<sup>[51]</sup>

#### 6.2 Experimente zur Aufklärung des Mechanismus

Dazu wurde ein Äquivalent des Ketons **28a** mit einem Äquivalent des Iminiumsalzes **12a** ca. 2 h unter Rückfluß in CDCl<sub>3</sub> erhitzt. Im <sup>1</sup>H- und im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum war deutlich zu erkennen, daß sich weder die Mannich-Base **36** noch der Michael-Akzeptor **37** bilden. Beide Produkte lassen sich normalerweise anhand einiger charakteristischen Signale identifizieren. Im Falle der Mannich-Base ist die Methingruppe neben der Carbonylgruppe ein wichtiges Indiz. Ein Merkmal des Michael-Akzeptors **37** ist die endständige CH-Gruppe der Doppelbindung. Das Ergebnis dieses Versuches ist nicht überraschend. Im Arbeitskreis Risch sind zahlreiche Untersuchungen zur Reaktivität von ternären Iminiumsalzen durchgeführt worden.<sup>[65, 66, 85, 86]</sup> In der Regel ist es nicht möglich, Ketoverbindungen zu aminoalkylieren. Es ist jedoch bekannt, daß sich mit der Umsetzung von Enaminen bzw. Iminen mit ternären Iminiumsalzen  $\beta$ -Aminoketone darstellen lassen.<sup>[65, 66]</sup> Prüft man die hier beschriebene Dominoreaktion unter diesem Aspekt, so müssen die in **Schema 6.2** und **6.3** postulierten Mechanismen zum Teil revidiert werden.

Da die Dominoreaktion in Gegenwart einer Ammoniakquelle (Ammoniumacetat) durchgeführt wird, kann man davon ausgehen, daß das Keton als Imin **29a** bzw. Enamin **29b** (Imin-Enamin-Tautomerie) vorliegt (**Schema 6.4**). Vergleichbare Bedingungen nutzt man in

der Literatur um Imine gezielt darzustellen <sup>[87]</sup>. Durch den nukleophilen Angriff am ternären Iminiumsalz **12** erhält man das Intermediat **41**. Ähnliche Iminiumsalze konnten bereits durch B. Merla isoliert werden.<sup>[88]</sup> Eine Deprotonierung des Iminiumstickstoffs und Reprotonierung am Stickstoff der sekundären Aminogruppe liefert Verbindung **42**. Die darauffolgende Amineliminerung führt zum Michael-Akzeptor **43**, der an ein zweites Äquivalent Enamin **29b** addiert. Nach Cyclisierung und Oxidation erhält man schließlich das Terpyridin **34**.



Schema 6.4: Neu postulierter Mechanismus zur Entstehung des U-Isomers 34

Um den Reaktionsverlauf genauer zu analysieren, sind das Keton **28a** und Ammoniumacetat in DMSO-d<sub>6</sub> gelöst worden. Im <sup>13</sup>C-Spektrum kann so die Entstehung des Imins **29a** nachgewiesen werden. Das Signal für die C=O Gruppe bei 196 ppm wird durch das Signal der C=N-Gruppe bei 170 ppm ersetzt. Die Bildung des Intermediates **41** nach Zugabe des Iminiumsalzes **12a** läßt sich NMR-spektroskopisch nicht beweisen. Einen interessanten Beitrag zur Klärung des Mechanismus befindet sich in einer Publikation von Bell.<sup>[74]</sup> In vielen seiner Arbeiten beschäftigt er sich mit der Synthese von Toranden. Dabei greift er in letzter Zeit verstärkt auf Methoden zurück, die im Arbeitskreis Risch entwickelt wurden. Dies unterstreicht die Bedeutung dieser Methode als effizientes Synthesewerkzeug in der Pyridinchemie. Auch Bell erhielt in seinen Untersuchungen S-förmige und U-förmige Terpyridinderivate. Seine mechanistische Betrachtung läßt sich auch auf unsere Systeme übertragen. Genau wie bei dem U-Isomer wird der Reaktionsweg, der zum S-Isomer führt, vom Michael-Akzeptor **43** ausgehen. Da in dem Verfahren von R. Keuper<sup>[51]</sup> mit einem dreifachen Überschuß an Ammoniumacetat gearbeitet wird, addiert dann aber Ammoniak an die Doppelbindung von **43** unter Bildung der Verbindung **44** (Schema 6.5). Die Cyclisierung zu **35** erfolgt durch zwei nukleophile Additionen. Dabei greift die Aminogruppe von **44** das Iminkohlenstoffatom in **29a** an. Unter Eliminierung von Ammoniak entsteht das Additionsprodukt **45**. Ein weiterer nukleophiler Angriff liefert nach Eliminierung von Ammoniak und einer abschließenden Oxidation das S-Isomer **35**.



Schema 6.5: Neu postulierter Mechanismus zur Entstehung des S-Isomers 35

#### 6.3 Variationen der Versuchsdurchführung

Falls die in dieser Arbeit neu postulierten Mechanismen stimmen, so sollte es möglich sein, durch gezielte Abwandlung der Versuchungsdurchführung einen Einfluß auf die Produktverteilung zu nehmen. Die Schlußfolgerung aus den mechanistischen Überlegungen ist, daß der große Überschuß an Ammoniumacetat (3 Äquivalente) in der Eintopfvariante zu einer Konkurrenzsituation führt. Dem Michael-Akzeptor eröffnen sich zwei Reaktionswege. Entweder er reagiert schnell genug durch Addition an das Enamin **29b** ab, so daß das U-Isomer **34** entsteht, oder er wird durch überschüssiges Ammoniak unter Bildung von **44** abgefangen. Wie in **Schema 6.5** gezeigt, führt letzteres zum S-Isomer.

Da der Stöchiometrie zur Folge nur ein Äquivalent NH<sub>3</sub> für die Bildung der Terpyridine nötig ist, erscheint es sinnvoll, nur eine stöchiometrische Menge zur Darstellung des Imins **29a** zu verwenden. Durch diese Maßnahme ist gewährleistet, daß kein freies Ammoniak an den Michael-Akzeptor addieren kann. Somit wird der Reaktionweg bevorzugt, der zum U-Terpyridin führt. Die experimentelle Umsetzung dieser Überlegungen erwies sich als erfolgreich.

Das Eintopfverfahren (Methode A, Tabelle 6.1) wird durch eine konsekutive Reaktionsführung (Methode B, Tabelle 6.1) ersetzt. Das Imin 29a wird separat hergestellt, indem man eine Lösung des Ketons 28a mit 1.1 Äquivalenten Ammoniumacetat in DMSO 5 min bei 85 °C erhitzt. Dann erfolgt die Zugabe des Iminiumsalzes 12 und des zweiten Äquivalents **28a**. Verschiedene Varianten sind getestet worden. Als effizient im Hinblick auf die Ausbeuten hat sich eine Methode (Methode B, Tabelle 6.1) erwiesen, in der das Iminiumsalz mit dem zweiten Äquivalent Keton in heißem Chloroform gelöst wird und dann zur Lösung des Imins gegeben wird. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 120 °C wird aufgearbeitet Durch die Variation der Versuchdurchführung konnten im Vergleich zur Literatur<sup>[51, 89]</sup> bemerkenswerte Ausbeutesteigerungen bezüglich des U-Isomers 34 erzielt werden (s. Tabelle 6.1). Das jeweilige S-Isomer 35 entsteht nur noch in geringen Mengen. Im Falle der Iminiumsalze 12a und 12b kommt es zu einer Umkehr der Isomerenverhältnisse. Erstmalig gelang auch die Synthese des *m*-bromphenylsubstituierten U-Terpyridins 34a. Da das Iminiumsalz 12d sehr hygroskopisch ist, ist die Ausbeute an U-Terpyridin relativ niedrig, aber dennoch deutlich höher als nach Methode A.<sup>[51]</sup> Die Gesamtausbeuten des neuen Verfahrens sind vergleichbar mit denen der Methode A von R. Keuper.
Salz	$R^1$	Methode	Lösungsmittel	Produkt	Verhältnis	Gesamt-
12				Nr.	S-/U-Isomer	ausb.[%]
12a	Br	A B	CHCl <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub> /DMSO	34a/35a	72 / 0 5 / 65	72 70
12b	Br	A B	CHCl <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub> /DMSO	34b/35b	52 / 8 7 / 66	71 73
12c		A B	CH <sub>3</sub> CN CHCl <sub>3</sub> /DMSO	34c/35c	45 / 39ª 0 / 64	84 64
12d	N	A B	CHCl <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub> /DMSO	34d/35d	11 / 14 <sup>a</sup> 0 / 32	25 32

Tabelle 6.1: Synthese der Terpyridinderivate 34/35 nach Methode A<sup>[51]</sup> und B

<sup>a</sup> Lit.<sup>[81]</sup>

Eine andere Variante, in der das Iminiumsalz in fester Form zur Lösung des Imins gegeben wird, resultiert in schlechteren Ausbeuten (bis zu 20 % weniger) für das U-Isomer. Zwar wird auf der einen Seite die Entstehung des S-Isomers stark unterdrückt, auf der anderen Seite werden jedoch größere Mengen Aldehyd gebildet. Das liegt daran, daß bei der Darstellung des Imins Wasser anfällt, welches das Iminiumsalz **12** hydrolysiert bevor es mit dem Enamin **29b** abreagieren kann. Führt man das Iminiumsalz in gelöster Form dem Reaktionsgemisch zu, wird die Addition an **29b** beschleunigt, so daß die Hydrolyse unterbunden wird. Chloroform ist nicht das ideale Lösungsmittel, da der Lösevorgang selbst in der Wärme bis zu 3 h dauern kann. In einem Kontrollexperiment hat sich gezeigt, daß die Iminiumsalze in DMSO gut löslich sind, so daß in Zukunft eventuell dieses Solvens verwendet werden kann.

Mit Hilfe beider Verfahren lassen sich zumindest bei den Iminiumsalzen 12a und 12b gezielt die S-Isomere 35a und 35b bzw. die U-Isomere 34a und 34b herstellen. Gerade diese Verbindungen sind wichtige Synthesebausteine. In Kap. 9 wird sich zeigen, daß sich die p-brom- und m-bromphenylsubstituierten Terpyridinderivate für Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen eignen.

# 7 Einsatz von 1,3-Dicarbonylverbindungen zur Darstellung von Dihydro-, Mono-, Bi-, Ter- und Quaterpyridinen

Obwohl es in den letzten Jahren starke Bemühungen gab, leistungsfähige Zugangswege insbesondere zu größeren kondensierten Oligopyridinen zu finden, sind die bisherigen Ansätze nicht befriedigend. Häufig mangelt es den Methoden an der nötigen Effizienz und Flexibilität. Abgesehen von Varianten der Hantzschen Dihydropyridin-Synthese<sup>[56, 84]</sup> existieren nur wenige Verfahren, die Ester oder ketofunktionalisierte Pyridinderivate liefern. Dies erschien uns ein reizvoller Ansatzpunkt für eigene Untersuchungen zu sein. Mit einer Strategie, die in einer Arbeit von Risch und Keuper<sup>[54]</sup> entwickelt wurde, lassen sich die oben genannten Verbindungsklassen zum Teil herstellen. Dazu werden in den bekannten Dominoreaktionen 1,2-Cyclohexandion, 1,3-Cyclohexandion und das Monoketal des 1,4-Cyclohexandion in unseren Synthesen häufig zu unerwünschten polymeren Produkten führt, während das 1,4-Cyclohexandion nur mit Schutzgruppe verwendet werden kann, konzentrierte sich unser Interesse im Rahmen dieser Arbeit zunächst auf den Einsatz von 1,3-Carbonylverbindungen.

Zwei Hauptmotive sind für die vorliegenden Untersuchungen ausschlaggebend. Bisher wurde noch nicht geprüft, ob sich durch den Einsatz von verschiedensten 1,3-Dicarbonylverbindungen unsymmetrische 1,4-Dihydropyridinderivate darstellen lassen, die auf dem klassischen Weg über die Hantzsche-Synthese<sup>[83, 84]</sup> nicht zugänglich sind. Zudem sollte die Anwendungsbreite von 1,3-Dicarbonylverbindungen in den bekannten Dominoreaktionen erkundet werden. Da die daraus resultierenden Produkte eine Ketogruppe besitzen, ist eine Wiederholung der Synthesesequenz denkbar, so daß schrittweise Oligopyridine aufbaut werden können.

Die drei 1,3-Dicarbonylverbindungen, auf die wir uns in diesem Zusammenhang beschränkt haben, sind 1,3-Cyclohexandion, Acetylaceton und Acetessigester. Prinzipiell ergeben sich zwei verschiedene Wege der Reaktionsführung. Entweder setzt man diese Verbindungen als Nukleophil oder als Michael-Akzeptor (ausgehend von der entsprechenden Mannich-Base) in den Dominoreaktionen ein.

# 7.1 Versuche zur Aminomethylierung und Aminoalkylierung von 1,3-Diketonen

In den ersten Experimenten wurde überprüft, ob sich 1,3-Dicarbonylverbindungen aminomethylieren bzw. aminoalkylieren lassen. Für die Aminomethylierung von Acetylaceton und 1,3-Cyclohexandion kann auf Methoden zurückgegriffen werden, die von Möhrle und Schaltenbrand publiziert wurden.<sup>[90]</sup> Da die 1,3-Dione in Lösung fast Enolform vorliegen, reagieren sie ausschließlich in der spontan mit dem Methyleniminiumsalz 12e. Eine Erweiterung dieses Verfahrens auf Aminoalkylierungen ist nicht ohne weiteres möglich. Die ersten Versuche 1,3-Cyclohexandion und Acetylaceton mit ternären Iminiumsalzen umzusetzen, waren mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Auf eine genauere Untersuchung der komplexen Produktgemische wurde beim Acetylaceton verzichtet.

Analysiert man jedoch die Produkte, die bei der Umsetzung der Iminiumsalze **12e-12i** mit 1,3-Cyclohexandion **46** entstehen, können neue interessante Erkenntnisse gewonnen werden (**Schema 7.1**). Lediglich die Reaktion der Iminiumsalze **12e** und **12f** mit **46** führt zu den gewünschten Mannich-Basen **17e** und **17f**, während bei den Salzen **12g**, **12h** und **12i** ein Gemisch unterschiedlicher Verbindungen anfällt. Mit Hilfe von NMR-Studien können in den Rohprodukten neben großen Mengen der Aminhydrochloride **48**, die Xanthenderivate **51** und **52** identifiziert werden. Diese Beobachtungen deuteten auf einen alternativen Reaktionsweg hin, der in **Schema 7.1** wiedergegeben ist.

Da die Mannich-Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, sind vermutlich gleichzeitig die Mannich-Base **47** und nicht umgesetztes 1,3-Cyclohexandion **46** im Reaktionsgemisch präsent. Bildet sich unter Amineliminierung der Michael-Akzeptor **49**, so kann dieser mit noch vorhandenem **46** abreagieren, wobei das Additionsprodukt **50** entsteht. Eine Kondensationsreaktion liefert das Intermediat **51**, welches unter Eliminierung von Wasser in das Xanthenderivat **52** übergeht. Möhrle und Schaltenbrand<sup>[90]</sup> beschreiben einen ähnlichen Reaktionsweg, der in ihren Systemen jedoch keine Xanthenderivate liefert. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch durch Risch und Keuper gemacht.<sup>[54]</sup>

Obwohl es in der Literatur bereits eine Methode zur Darstellung von Xanthenderivaten gibt,<sup>[91]</sup> haben wir versucht, die bisher unbekannten Derivate **52g**, **52h** und **52i** nach einem neuen Verfahren zu synthetisieren. Dazu wurden zwei Äquivalente **46** und ein Äquivalent des entsprechenden Iminiumsalzes in Gegenwart von NaOAc erhitzt. Im Falle der Iminiumsalze **12g** und **12h** gelangt man auf diese Weise zu den Xanthenderivaten **52g** und **52h**. Bei der Umsetzung des *in situ* generierten Iminiumsalzes **12i** erhält man ein Gemisch aus **50i** und **52i**. (Der Reaktionsverlauf ist analog zu dem in **Schema 7.1** wiedergegebenen Mechanismus). In

Zukunft muß noch näher untersucht werden, ob sich diese Methode eventuell für die Darstellung von Naturstoffen mit einem Pyrangerüst eignet. (Iridoid- und Secoiridoid-Familie.<sup>[92, 93]</sup>



Schema 7.1: Versuche zur Aminoalkylierung von 1,3-Cyclohexandion mit ternären Iminiumsalzen; Synthese der Xanthenderivate 52g, 52h, 52i und der Verbindungen 50i

# 7.2 Synthese von 1,4-Dihydropyridinen aus Acetessigester, 1,3-Cyclohexandion und Iminiumsalzen

Für die Stabilität von 1,4-Dihydropyridinen ist das Substitutionsmuster entscheidend. In der 4-Position muß sich ein aromatischer Rest befinden, während mindestens eine benachbarte Position durch einen elektronenziehenden Substituenten (Keto-, Cyano-, Nitro-, Sulfonyloder Estergruppe) besetzt sein sollte. Da es immer noch einen großen Bedarf an Methoden zur Darstellung unsymmetrischer 1,4-Dihydropyridinderivate gibt, sollte geprüft werden, ob durch Variation unserer Standardverfahren solche Verbindungen hergestellt werden können. Für die ersten Experimente wurden Acetessigester und 1,3-Cyclohexandion 46 als Edukte gewählt. Aufgrund der Erfahrungen, die bereits bei der Aminoalkylierung von 1,3-Diketonen gesammelt wurden, ist darauf verzichtet worden, die Mannich-Basen vom Acetessigester zu isolieren. Deshalb wird eine Lösung aus Acetessigester und den ternären Iminiumsalzen 12b bzw. 12f in Acetonitril 16 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird dann in Ethanol gelöst, mit Ammoniumacetat und 1,3-Cyclohexandion versetzt und schließlich 3 – 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung erhält man die 1,4-Dihydropyridinverbindungen 54a und 54b (Schema 7.2).



Schema 7.2: Synthese der 1,4-Dihydropyridinderivate 54a und 54b

Der Mechanismus der Reaktion wurde bisher nicht näher untersucht. Es ist nicht sicher, ob die Mannich-Base **53** tatsächlich entsteht. Die konsequente Weiterentwicklung dieser Ideen sollte zu einer Methode führen, die sich als Alternative zu einem von der BAYER AG patentiertem Verfahren erweisen könnte.<sup>[94]</sup>

# 7.3 Ketofunktionalisierte Monopyridinderivate

Um die Anwendungsbreite von 1,3-Diketoverbindungen in unseren Dominoreaktionen zu erkunden, wurde in einigen richtungsweisenden Experimenten getestet, ob sich diese Verbindungen für die Darstellung von ketofunktionalisierten Monopyridinderivaten eignen. Diese werden häufig als Synthesebausteine bei der Darstellung von Toranden verwendet. Es stehen zwei Strategien zur Verfügung. Entweder setzt man die 1,3-Dicarbonylverbindung als Nukleophil ein oder man nutzt die korrespondierende Mannich-Base zur Generierung des Michael-Akzeptors.

Letzteres führt bei der Reaktion der Mannich-Base **17c** mit 1,3-Cyclohexandion **46** zum 1,4-Dihydropyridin **55** (**Schema 19**). Diese Verbindung, die bisher in der Literatur nicht bekannt ist, kann mit Pd/C zum entsprechenden Pyridinderivat **56** dehydriert werden. Die Stabiltät von **55** an der Luft ist bemerkenswert, da die 4-Position des 1,4-Dihydropyridinringes nicht mit einem aromatischen Rest substituiert ist.



Schema 7.3: Synthese des 1,4-Dihydropyridins 55 und der aromatisierten Verbindung 56

Zukünftige Untersuchungen müssen noch klären ob sich mit Verfahren, wie sie bei den Synthesen mit Acetessigester genutzt wurden, höher substituierte Verbindungen darstellen lassen.<sup>[95]</sup>

Der alternative Syntheseweg ist bei der Darstellung der Monopyridine **57a** und **57b** gewählt worden. Dazu werden die  $\beta$ -Aminoketone **17a** und **17b** mit 1,3-Cyclohexandion **46** umgesetzt (**Schema 7.4**).



Schema 7.4: Darstellung der ketofunktionalisierten Octahydroacridinderivate 57a und 57b

Mittels dieser einfachen Methode gelangt man zu Verbindungen, die aufgrund ihrer vielseitigen pharmakologischen Eigenschaften (bacterizid, zentralstimulierend, gefäßerweiternd, antifibrillatorisch, spasmolytisch, antihypertensiv) besonders interessant sind.<sup>[94]</sup> Zudem sind sie Ausgangsstoffe für die Synthese von biologisch interessanten Azasteroiden.<sup>[96]</sup> Die Ausbeuten liegen deutlich höher als die des Verfahrens von Zymalkowski *et al.*<sup>[72]</sup> Entfernt man durch eine Huang-Minlon-Reduktion die Ketogruppen, sollte man zu Acridinderivaten gelangen, die sonst nur über mehrstufige Synthesen zugänglich sind.<sup>[97]</sup>

# 7.4 Darstellung von Oligopyridinen mit Hilfe ketofunktionalisierter Synthesebausteine

Wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt, können 1,3-Diketoverbindungen (als Mannich-Basen und als freie Ketoverbindungen) in unseren Verfahren eingesetzt werden. Die Aminomethylierung der resultierenden Carbonylverbindungen sollte zu Mannich-Basen führen, die sich wiederum für eine Umsetzung mit verschiedensten Ketonen anbieten. Mit dieser Strategie kann man also schrittweise neuartige Oligopyridine mit mehreren potentiellen Koordinationsstellen aufbauen. Als Edukte werden Tetrahydrochinolinonderivate eingesetzt, da diese zu Produkten mit Bipyridinuntereinheiten führen, die später die Komplexierung eines Metalls erlauben. In den ersten Studien, die von Keuper und Risch diesbezüglich durchgeführt wurden, konnte mit Hilfe der Mannich-Base 17e die Bipyridinverbindung 59a in guten Ausbeuten hergestellt werden (Schema 7.5).<sup>[54]</sup> In der vorliegenden Arbeit ist es darüberhinaus gelungen, durch Variation der Ringgröße n und der Substituenten R und R<sup>1</sup> eine Vielzahl neuer Verbindungen dieses Typs herzustellen (Schema 7.5). Alle Produkte werden über einen Michael-Additions-Mechanismus gebildet. Im Falle des Fünfringketons **28c** führt die Reaktion mit der Mannich-Base **17e** zu einem Gemisch der Dihydropyridinzwischenstufe 58c und des entsprechenden Bipyridins **59c**. Die Dihydropyridinzwischenstufe 58c kann jedoch leicht mit Sauerstoff zu 59c oxidiert werden. Aufgrund der Schwierigkeiten, die bei der Synthese von substituierten β-Aminodiketonen aufgetreten sind, kann als einziger Vertreter dieser Verbindungsklasse die Mannich-Base 17f eingesetzt werden. Interessanterweise bleibt bei der Umsetzung dieser Verbindung mit den Ketonen 28a und 28c die Reaktionssequenz auf der Stufe der Dihydropyridine 58d bzw. 58e stehen. Diese lassen sich mit Sauerstoff nicht oxidieren. Auch hier zeigt sich die stabilisierende Wirkung von aromatischen Resten in der 4-Position des Pyridinringes. Da

dieser Strukturtyp neuartig ist, muß zukünftig noch näher geprüft werden ob durch Abwandlungen des Verfahrens andere Substituenten  $R^1$  eingeführt werden können.



Schema 7.5: Synthese ketofunktionalisierter Bipyridinderivate

Die Bipyridine **59a** und **59b** lassen sich mit dem Methyleniminiumsalz **12e** aminomethylieren (**Schema 7.6**). Somit besitzt man wiederum Synthesebausteine, die sich für eine erneute Umsetzung mit einem Keton anbieten.



Schema 7.6: Aminomethylierung der Bipyridine 59a, 59b mit dem Iminiumsalz 12e

Die Reaktion der Mannich-Base **17m** mit Tetrahydrochinolinon **28a** führt zu dem Quaterpyridin **60** (Schema 7.7). Dabei entsteht das Produkt über eine aldolartige Addition (vergl. Mechanismus in Schema 6.5, Kap. 6.2).



Schema 7.7: Synthese des Quaterpyridins 60

Die Struktur der Verbindung **60** läßt sich von dem denkbaren Michael-Additions-Produkt **61** durch die Anzahl der zu einem Stickstoffatom orthoständigen aromatischen Protonen unterscheiden. Diese sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutlich tieffeldverschoben. Während die Verbindung **60** drei solcher Protonen besitzt, die im Spektrum bei 8.75 ppm zu erkennen sind, würde das theoretisch denkbare Produkt **61** nur zwei Protonen dieser Art aufweisen. Mit den Erkenntnissen, die bei der Synthese der Terpyridine in **Kap. 6.3** gewonnen wurden, kann die Versuchsdurchführung eventuell auch so variiert werden, daß Verbindung **61** bevorzugt ensteht.

Eine Fortführung des vorgestellten Konzepts läßt sich realisieren, indem anstelle des Tetrahydrochinolinons **28a** 1,3-Cyclohexandion eingesetzt wird (**Schema 7.8**). Die Umsetzung mit der Mannich-Base **17n** liefert dann über den Michael-Additions-Mechanismus das ketofunktionalisierte S-förmige Terpyridin **62**.



Schema 7.8: Darstellung des S-förmigen ketofunktionalisierten Terpyridins 62

An diesem Punkt war eine weitere Aminomethylierung und eine anschließende Umsetzung mit Tetrahydrochinolinon geplant. Jedoch scheiterte dieses Vorhaben bei den ersten Testversuchen aufgrund der schlechten Löslichkeit von **62**.

### 7.5 Synthesebausteine für die Darstellung von Toranden

Kronenether und deren selektive Affinität zu bestimmten Metallkationen sind seit längerem bekannt. Die Synthese anellierter Pyridin-analoger Verbindungen, d.h. Macrocyclen, in denen ausschließlich Pyridin-Stickstoffatome die Funktion der Sauerstoffatome in den Kronenethern übernehmen, ist dagegen erst seit Mitte der 80iger Jahre dokumentiert.<sup>[74, 98-104]</sup>

Bei näherer Betrachtung vieler Torandensynthesen fällt auf, daß diese oftmals von ketofunktionalisierten Octahydroacridinderivaten ausgehen. Viele der Synthesebausteine, die verwendet werden, müssen mit erheblichem Aufwand hergestellt werden.<sup>[102]</sup> Es liegt daher nahe, die oben vorgestellten Methoden für die Darstellung dieser Schlüsselbausteine zu nutzen. Dazu wurde die bisher unbekannte Mannich-Base **170** aus Octahydroacridindion **63** und zwei Äquivalenten Methyleniminiumsalz **12e** hergestellt. Die Umsetzung von **170** mit 2 Äquivalenten 1,3-Cyclohexandion liefert das heptacyclische Terpyridin **64** (**Schema 7.9**). So gelangt man auf einfache Weise zu einem Strukturtyp, der sonst nur über mehrstufige Synthesen zugänglich ist.<sup>[74]</sup>



Schema 7.9: Versuche zur Synthese von Bausteinen für Torandensynthesen

Die Umsetzung mit Tetrahydrochinolinon zum Quinquepyridin **65** gelang dagegen nicht. Eine dünnschichtchromatographische Analyse des Rohproduktes deutet auf ein Gemisch mehrerer Verbindungen hin. Vermutlich entstehen bei der Reaktion aufgrund der zwei möglichen Reaktionswege (Michael-Addition, Aldoladdition) mehrere Isomere. Eine Trennung ist aufgrund der geringen Löslichkeit und der ähnlichen R<sub>f</sub>-Werte nicht möglich.

Durch die Erweiterung unserer Methodik auf 1,3-Diketoderivate steht uns ein sehr flexibles Synthesewerkzeug zur Verfügung, das einen schrittweisen Aufbau von funktionalisierten Oligopyridinen erlaubt. Das Verfahren führt beim 1,3-Cyclohexandion zu anellierten Derivaten mit Oxogruppen in der  $\delta$ -Position (bezogen auf das Stickstoffatom des benachbarten Pyridinrings). Da die Ketogruppe die Position vorbestimmt, in die ein neuer Pyridinring eintritt, lassen sich so 3,2'-verbrückte 2,2'-Bipyridinuntereinheiten einfügen. Will man 3,3''-verbrückte 2,2'-Bipyridinuntereinheiten einführen, so muß man von  $\alpha$ -Oxo-Verbindungen ausgehen, die sich z.B. mit einem Verfahren von Thummel <sup>[80]</sup> selektiv darstellen lassen. Beide Verfahren ergänzen sich gegenseitig, so daß sich je nach Bedarf maßgeschneiderte Ligandsysteme herstellen lassen.

# 8 Versuche zur Synthese tritoper Liganden

Der wachsende Bedarf an neuartigen Liganden für die Konstruktion von supramolekularen Systemen ist eine große Herausforderung für den präparativ arbeitenden Chemiker. Speziell Oligopyridinstrukturen, die über drei Koordinationsstellen verfügen, sind in der Literatur wenig vertreten.<sup>[32, 105-109]</sup> Vor diesem Hintergrund ist daher im Rahmen dieser Arbeit die Synthese neuartiger tritoper Liganden mittels der von uns entwickelten Methoden untersucht worden. Verwendung findet dieser Strukturtyp z.B. beim Aufbau, käfigartiger, zylindrischer supramolekularer Ensembles.<sup>[32, 105]</sup> Denkbar wäre auch der Einsatz als Core-Molekül in der Dendrimer-Chemie.<sup>[110-112]</sup> Zudem kann man von den Übergangsmetallkomplexen dieser Verbindungsklasse interessante photophysikalische Eigenschaften erwarten.

### 8.1 Umsetzung von Phloroglucin mit der Mannich-Base des Tetralons

Als Ausgangsprodukt bietet sich das Phloroglucin (66) an, das über Keto-Enol-Tautomerie mit seiner Triketoform 67 im Gleichgewicht steht (Abb. 8.1).



Abb. 8.1: Keto-Enol-Tautomerie beim Phloroglucin

Aus diesem Grunde kann man erwarten, daß eine dreifache Addition eines Michael-Akzeptors möglich ist. Die ersten Testversuche hierzu sind mit der Mannich-Base des Tetralons durchgeführt worden, da **68a** nur eine  $\alpha$ -H-acide Position neben der Carbonylgruppe besitzt. Auf diese Weise kann verhindert werden, daß die Mannich-Base mit sich selbst reagiert und es zur Bildung von polymeren Produkten kommt. Das eigentliche Zielmolekül ist die Verbindung **69b**. Die Mannich-Base **68a** wurde zunächst nur als Modellverbindung verwendet (**Schema 8.1**).



Schema 8.1: Versuche zur Darstellung der tritopen Liganden 69a und 69b

Suspendiert man 3 Äquivalente Mannich-Base **68a**, 1 Äquivalent Phloroglucin **66** und sechs Äquivalente Ammoniumacetat in EtOH und erhitzt 16 h unter Rückfluß, verfärbt sich die Reaktionslösung dunkel-rot. Nach der Aufarbeitung zeigt sich, daß das Rohprodukt aus polaren polymeren Verbindungen besteht. Eine Auftrennung mittels Säulenchromatographie ist daher nicht möglich. In einem Kontrollexperiment ist nur die Mannich-Base mit Phloroglucin erhitzt worden, um zu prüfen ob der erste Schritt der Dominosequenz d.h. die Addition des Michael-Akzeptors an **66** unter analogen Bedingungen erfolgt. Das resultierende Rohprodukt besaß vergleichbare Eigenschaften, wie das aus dem ersten Versuch. Vermutlich ist der Michael-Akzeptor nicht reaktiv genug, so daß es zu einer Polymerisation des Phloroglucin kommt. Auch durch Variation der Versuchsdurchführung, analog zu dem Verfahren, das für die Synthese der U-förmigen Terpyridine verwendet wurde, kann das Zielmolekül **69a** nicht hergestellt werden. Wäre die Synthese erfolgreich gewesen, hätte man diese Methode auch auf Tetrahydrochinolinon (**68b**: X = N) übertragen können und wäre so zu einer Verbindung (**69b**: X = N) mit drei Bipyridinunterheiten gekommen.

### 8.2 Darstellung eines neuartigen dreifachen 1,4-Dihydropyridins

Für das Gelingen der Synthese muß ein weitaus reaktiverer Michael-Akzeptor gefunden werden. Das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton 70, das aus der Mannich-Base 17e hervorgeht, erfüllt diese Anforderung (Schema 8.2). Die beiden Ketogruppen bewirken eine doppelte Aktivierung, so daß diese Verbindung sich für die Reaktion mit Phloroglucin aufdrängt. Erhitzt man eine Suspension aus drei Äquivalenten 17e, einem Äquivalent Phloroglucin 66

und sechs Äquivalenten Ammoniumacetat 4 h unter Rückfluß, so führt dies tatsächlich zu einem einheitlichen Produkt 72, welches in 60 %iger Ausbeute isoliert werden kann.



Schema 8.2: Reaktion der Mannich-Base 17e mit Phloroglucin in Gegenwart von Ammoniumacetat

Über den genauen Mechanismus der Reaktion läßt sich nur spekulieren. Als gesichert kann man die Entstehung des Michael-Akzeptors **70** annehmen, da dieser schon in anderen Synthesen als reaktive Zwischenstufe genutzt wurde. Die Frage, die sich stellt, ist in welcher Reihenfolge die einzelnen Reaktionsschritte stattfinden. Vermutlich läßt der aromatische Charakter einer Verbindung nach einer einfachen Addition und Cyclisierung keine weitere Michael-Addition zu, so daß man davon ausgehen kann, daß eine Zwischenstufe wie **71** im Laufe der Reaktion gebildet wird. Vergleichbare Intermediate konnten bereits bei der Reaktion von Iminiumsalzen mit 1,3-Cyclohexandion isoliert werden (s. **Kap. 7.1**). In Gegenwart einer Ammoniakquelle wird **71** rasch zum Cyclisierungsprodukt **72** abreagieren. (Es ist nicht sicher, ob das Ammoniak erst in diesem Schritt in die Reaktionssequenz eintritt oder schon vorher mit dem Phloroglucin ein dreifaches Imin bzw. Enamin bildet (vergl. **Schema 6.4**).) Interessanterweise bleibt die Reaktionssequenz auf der Stufe des dreifachen Dihydropyridins **72** stehen. Diese Verbindung ist äußerst stabil. Vermutlich liegt dies an den drei Wassermolekülen, die zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem Proton am Stickstoff über Wasserstoffbrückenbindungen fixiert sind. Löst man die Verbindung in DMSO-d<sub>6</sub>, so können sowohl die beiden Protonen der Wassermoleküle als auch das Proton am Stickstoff im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum separiert und somit identifiziert werden. Die Verbindung zeigt dabei ein ungewöhnliches Verhalten. Die drei H<sub>2</sub>O-Moleküle sind so stark an **72** gebunden, daß sie durch Lösungsmittelmoleküle nicht bzw. außerordentlich langsam verdrängt und solvatisiert werden.



Abb. 8.2: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung 72 in DMSO-d<sub>6</sub>

Durch Austauschexperimente mit D<sub>2</sub>O konnte belegt werden, daß das Signal bei 11.95 ppm durch das nicht gebundene Proton H<sup>1</sup> des Wassermoleküls hervorgerufen wird. Dieses Proton wird innerhalb von 10 min komplett durch Deuterium ersetzt, während der Austausch des Protons H<sup>3</sup> und des Protons H<sup>2</sup> (Singuletts bei 7.87 ppm, 7.64 ppm, relative Zuordnung dieser beiden Signale ist nicht möglich) mehrere Stunden dauert. Selbst durch Erhitzen können die Wassermoleküle nicht aus der "Zange" der Carbonylgruppe und der NH-Gruppe befreit werden. Im Hinblick auf Wirt-Gast-Systeme<sup>[12, 113-116]</sup> ist dieses Phänomen von besonderem Interesse. In den meisten Lösungsmitteln scheint es zudem zu einer Aggregation der Verbindung **72** zu kommen. Besonders deutlich wird dieses Verhalten, wenn man die Lösung von **72** in CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> oder MeOD NMR-spektroskopisch untersucht. Die <sup>1</sup>H-NMR

Spektren sind durch sehr breite Banden gekennzeichnet, was für eine Aggregatbildung spricht.

Berechnungen in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Elstner<sup>[117]</sup> mittels *ab initio* Methoden (DFTB) ergaben eine Bindungsenergie von 7.2 kcal/mol für ein H<sub>2</sub>O-Molekül (s. **Abb. 8.3**). Der durchschnittliche Wert für eine Wasserstoffbrücke beträgt damit 3.6 kcal/mol. Vergleicht man dieses Ergebnis mit Literaturdaten,<sup>[118]</sup> so ist die Bindung als mittelstark einzuordnen.



Abb. 8.3: Berechnetes Modell der Verbindung 72

Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum bleibt **72** bei der Ionisierung komplett inklusive der Wassermoleküle erhalten, so daß der Molekülpeak bei 495 m/z erscheint (441 + 3  $H_2O$ ). Für die Oxidation bzw. Dehydrierung von Dihydropyridinen existieren eine Vielzahl von

Fur die Oxidation bzw. Dehydrierung von Dinydropyridinen existieren eine Vielzahl von unterschiedlichen Methoden, mit denen sich **72** in das aromatisierte Produkt **73** überführen lassen sollte.<sup>[119]</sup> Bei den meisten Oxidationsversuchen konnte das Edukt nahezu quantitativ zurückisoliert werden (RuCl<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>,<sup>[120]</sup> o-Chloranil,<sup>[121, 122]</sup> DDQ,<sup>[123]</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Andere Varianten wiederum führten zu einer Zersetzung des Eduktes (CAN<sup>[124]</sup>, KMnO<sub>4</sub>,<sup>[123]</sup> MnO<sub>2</sub>,<sup>[125]</sup> Cu(OAc)<sub>2</sub>,<sup>[126]</sup> HNO<sub>3</sub>,<sup>[127]</sup> NaNO<sub>2</sub><sup>[128]</sup>). Ebenfalls vergeblich wurden noch Dehydrierungen mit Pd/C<sup>[123]</sup> und Reduktionen des vinylogen Amids mit LiAlH<sub>4</sub> versucht. Diese Befunde lassen sich nur auf die Wassermoleküle zurückführen, welche die Dihydropyridinstruktur stabilisieren und so eine Aromatisierung verhindern.

Die ungewöhnliche Struktur der Verbindung **72** ist bisher in der Literatur unbekannt. Es gibt nur wenige vergleichbar aufgebaute scheibenförmige Moleküle.<sup>[129-131]</sup>

# 8.3 Reaktion anderer Diketo-Mannich-Basen mit Phloroglucin in Gegenwart einer Ammoniakquelle

Aufbauend auf der erfolgreichen Darstellung der Verbindung 72 gilt es zu prüfen, ob sich mit anderen doppelt aktivierten Michael-Akzeptoren vergleichbare Verbindungen synthetisieren lassen. In Frage kommen z.B. die Mannich-Basen 17d und 17c. Die Reaktion des Dimedonderivats 17d mit Phloroglucin führte nicht zum gewünschten Resultat. Neben großen Mengen Polymerisationsprokute wurde das Acridinderivat 74 isoliert (Schema 8.3).



Schema 8.3: Umsetzung der Mannich-Base 17d mit Phloroglucin in Gegenwart von Ammoniumacetat

Ähnlich verhält es sich mit der Mannich-Base vom Acetylaceton **17c**. Auch hier wurde nicht das dreifache Additionsprodukt erhalten, sondern neben großen Mengen Polymerisationsprodukt das Pyridinderivat **75** (**Schema 8.4**).



Schema 8.4: Umsetzung der Mannich-Base 17c mit Phloroglucin in Gegenwart von Ammoniumacetat

Mannich-Reaktionen sind reversibel, so daß gelegentlich eine Rückreaktion zum Imininiumsalz und Keton stattfindet. Die Produkte 74 und 75 können entstehen, indem der Michael-Akzeptor an das entsprechende 1,3-Diketon addiert und die daraus resultierenden 1,5-Diketone in Gegenwart von Ammoniak zum Pyridin cyclisieren.

#### 8.4 Synthese neuartiger, dreifacher Xanthenderivate

Um ein besseres Verständnis für die mechanistischen Abläufe zu bekommen, ist in den Umsetzungen der Mannich-Basen 17c, 17d und 17e mit Phloroglucin auf eine Ammoniakquelle verzichtet worden. So lassen sich eventuell Intermediate der Reaktionssequenz isolieren und identifizieren (Schema 8.5). Erhitzt man ein Gemisch aus 3 Äquivalenten der Mannich-Base 17e und 1 Äquivalent 66 in Ethanol oder Eisessig unter Rückfluß, so fällt ein weißer, schwerlöslicher Feststoff aus. Es handelt sich dabei um das dreifache Xanthenderivat 77b. Ebenso können die Verbindungen 77a und 77c dargestellt werden (Schema 8.5).



Schema 8.5: Umsetzung der Diketo-Mannich-Basen 17c, 17d und 17e mit Phloroglucin zu den dreifachen Xanthenderivaten 77a, 77b und 77c

Ein vergleichbarer Strukturtyp ist in **Kap. 7.1** beschrieben. Die Entstehung dieser Oxoverbindungen verläuft analog zu dem Mechanismus in **Schema 8.2**. Da jedoch kein Ammoniak vorhanden ist, findet eine Cyclisierung zu den Xanthenderivaten **77a**, **77b** bzw. **77c** statt. Aus diesen Befunden läßt sich ableiten, daß sowohl bei **17c** und **17d** die Michael-Addition prinzipiell möglich ist. In Gegenwart einer Ammoniakquelle (**Schema 8.3, 8.4**) entstehen wahrscheinlich auch die 1,4-Dihydropyridinderivate. Der entscheidende Punkt ist womöglich die Tatsache, daß diese keine Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser ausbilden können wie Verbindung **72**. Im Falle des denkbaren Produktes der Mannich-Base **17d** wird dies durch die sterisch anspruchsvollen Methylgruppen erschwert, beim Acetylacetonderivat **17c** durch die hohe konformative Flexibilität. Der fehlende Stabilisierungeffekt führt vermutlich dazu, daß die Dihydropyridinringe hydrolysiert werden und der Michael-Akzeptor vom Phloroglucin wieder abgespalten wird. Das freigesetzte  $\alpha_{s}\beta$ -ungesättigte Keton wird dann wie oben beschrieben vom 1,3-Diketon abgefangen.

Da sich Xanthenderivate prinzipiell durch Behandeln mit Ammoniakquellen in die entsprechenden Pyridinverbindungen umwandeln lassen,<sup>[92, 132]</sup> wurden hierzu einige Experimente durchgeführt. Sowohl das Kochen in Eisessig mit einem Überschuß Ammoniumacetat als auch das Behandeln mit einer alkoholischen Ammoniaklösung führen nicht zum Erfolg. Die Edukte werden nahezu quantitativ zurückgewonnen. Der Unterschied zu den bekannten Xanthensystemen liegt im zentralen aromatischen Ring, der offensichtlich diese Reaktion blockiert.

Wie eine Datenbank-Recherche zeigt, ist der Strukturtyp der Verbindungen 77a, 77c und 77d bisher noch nicht bekannt. Zwar gibt es einige Arbeiten, die sich mit der Darstellung von Pyranderivaten ausgehend von Mannich-Basen beschäftigen, jedoch beruhen diese Synthesen auf einem anderen Prinzip. Dort werden die aus einer Amineliminierung hervorgehenden Michael-Akzeptoren in einer Hetero-Diels-Alder Reaktion mit Dienophilen umgesetzt.<sup>[133]</sup> Obwohl die Synthese von tritopen Liganden nicht gelungen ist, sind die im Laufe der Untersuchungen synthetisierten Verbindungen strukturell äußerst interessant. Dem Wissen über die Anwendungsbreite von Mannich-Basen ist eine Vielzahl von neuen Erkenntnissen

hinzugefügt worden.

# 9 Synthese verbrückter Oligopyridinsysteme mittels Pd(0)-katalysierter Kupplungsreaktionen

Ein Teil des gegenwärtigen Interesses an Materialien für die molekulare Elektronik richtet sich auf Moleküle, die über räumlich getrennte, redox- und/oder photoaktive Komponenten verfügen, die in elektronischer Wechselwirkung miteinander stehen.<sup>[7, 8, 15, 17, 134]</sup> Dazu müssen molekulare Multikomponenten-Systeme dargestellt werden, deren Konformationen festgelegt und deren Unterheiten auf die richtige Weise angeordnet sind.(s. **Abb. 1.2**) Für den Aufbau linearer Moleküle mit großer räumlicher Trennung zwischen den aktiven terminalen Komponenten bieten sich Alkene,<sup>[135, 136]</sup> Alkine,<sup>[17, 18, 24, 137, 107, 64]</sup> und Polyphenylderivate<sup>[138-140]</sup> als Abstandshalter (Spacer) an. Diese Brücken erleichtern die elektronische Fernkopplung zwischen den beiden endständigen Untereinheiten. So läßt sich bei photoaktiven, lumineszierenden, zweikernigen Metallkomplexen die Lebensdauer des Triplettzustands stark verlängern, da die Elektronen über ein ausgedehntes  $\pi^*$ -Elektronensystem delokalisiert werden können. Erst kürzlich wurden Verbindungen hergestellt, in denen Alken- und Polyphenylbrücken photoinduzierte Energie- und Elektronenübertragungen über erhebliche Entfernungen ermöglichen.<sup>[140]</sup>

Für die Darstellung solcher verbrückten Systeme sind insbesondere moderne Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen geeignet. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die Suzuki-,<sup>[60, 61, 63, 141-143]</sup> Stille-,<sup>[62, 63]</sup> Sonogashira-<sup>[64]</sup> und Heck-<sup>[59, 144]</sup> Kupplung. Mittels dieser Methoden sollten sich mit den bromphenylsubstituierten Bi- und Terpyridinderivaten aus **Kap. 5** und **Kap. 6** ditope Liganden herstellen lassen, die sich für eine Anwendung in der Supramolekularen Chemie anbieten. Dabei führen die Verfahren zu unterschiedlichen konjugierten Brückensystemen.

# 9.1 Suzuki-Kupplung

Methodisch untersucht wurde zunächst die Suzuki-Kupplung, mit der Boronsäure oder Boronsäureesterderivate an halogensubstituierte Alkenyl-, Alkinyl-, Allyl-, Benzyl- oder Arylreste addiert werden können.<sup>[142]</sup> Katalysiert wird die Reaktion durch geringe Mengen Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in Gegenwart einer Base (z.B. NaOH, NaOEt oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Um eine Verbrückung zwischen zwei bromphenylsubstituierten Bi- oder Terpyridinderivaten einzubauen, muß ein bifunktionalisiertes Boronsäurederivat eingesetzt werden. Eine leicht

zugängliche Verbindung ist Benzol-1,4-diboronsäure (**78**), welche über eine Grignard Reaktion hergestellt werden kann (**Schema 9.1**).<sup>[145]</sup>



Schema 9.1: Darstellung der Diboronsäure 78

Aus den zahlreichen Varianten ist für unsere Systeme eine Vorschrift gewählt worden, die sich an den ursprünglichen Arbeiten von Suzuki<sup>[142]</sup> orientiert und sich bei analogen Verbindungen bewährt hat (**Schema 9.2**).<sup>[60, 61, 141]</sup> Dabei wird die Reaktion in einem Zweiphasengemisch aus Toluol und MeOH/Wasser durchgeführt. Als Base wird Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet, die in Form einer 2 M wässrigen Lösung dem Reaktionsgemisch hinzugefügt wird. Das Zusammengeben der einzelnen Komponenten erfolgt sequenziell, wobei 2 Äquivalente der Halogenverbindung, 1 Äquivalent Diboronsäure und 5 Mol% Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> eingesetzt werden.



Schema 9.2: Suzuki-Kupplung mit der Diboronsäure 78

Um die Kupplung abzuschließen, wird zwischen 16 und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Es ist unbedingt notwendig, alle Lösungsmittel zu entgasen und die Reaktion unter Argonatmosphäre durchzuführen, da der Pd(0)-Katalysator oxidationsempfindlich ist. Falls die Umsätze der Kupplung nicht komplett sind, kann dies zum Teil mit Schwierigkeiten verbunden sein. Eine Reaktionskontrolle über Dünnschichtchromatographie ist unerläßlich. Häufig besteht bei großen Oligopyridinderivaten das Problem, daß diese selbst mit relativ polaren Lösungsmittelgemischen (Dichormethan/Methanol; neutrales  $Al_2O_3$ ) auf der Säule bzw. auf der DC-Folie "eine Spur ziehen". Da sich die R<sub>f</sub>-Werte nur gering unterscheiden, ist das Abtrennen der Monomere von dem Kupplungsprodukt dann nicht möglich.

$R \rightarrow Br$ $R = R$	Reaktionszeit, Ausbeute	Kupplungsprodukt [%]	Nr.
	48 h, 52 %		79a
	48 h, 99 %		79b
	24 h, 92 %		79c
N N	24 h, 58 %		79d
	16 h, 90 %		79e

Tabelle 9.1: Suzuki-Kupplungen mit p-bromphenylsubstituierten Bi- und Terpyridinderivaten



 Tabelle 9.2:
 Suzuki-Kupplung mit m-bromphenylsubstituierten Bi- und Terpyridinderivaten

In den **Tabellen 9.1** und **9.2** sind die Ergebnisse der Suzuki-Kupplungen zusammengefaßt. Als Ausgangsverbindungen sind *m*- und *p*-bromphenylsubstituierte Bi- und Terpyridine verwendet worden, so daß die Brücke zwischen den terminalen Pyridineinheiten räumlich moduliert werden kann. Wie später gezeigt wird, kann die räumliche Anordnung der endständigen Komplexierungseinheiten von entscheidender Bedeutung sein. Die verbrückten Systeme **79a** und **79c** weisen Ähnlichkeiten mit literaturbekannten Verbindungen auf.<sup>[60, 61]</sup> Alle anderen Oligopyridine sind bisher nicht bekannt. Speziell die *meta*-verknüpften Brücken sind bisher noch nicht beschrieben worden.

Exzellente Ausbeuten erzielt man überall dort, wo die resultierenden Oligopyridine schwerlöslich sind, so daß sie während der Reaktion ausfallen. Da auf diese Weise die Produkte ständig dem Gleichgewicht entzogen werden, sind die Umsätze nahezu quantitativ. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei den Verbindungen **79b** und **80b**. Bei **80c** mußte auf eine Variante zurückgegriffen werden, in der Dimethoxyethan als Lösungsmittel verwendet wird. Nur so konnten zufriedenstellende Ausbeuten erreicht werden.

Die Charakterisierung der Kupplungsprodukte ist zum Großteil über <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie möglich. Die schlechte Löslichkeit behindert bei **79b**, **79d** und **79e** die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Routinespektren. Weitere Informationen lassen sich aus den FAB<sup>+</sup>-MS-Spektren gewinnen, in denen die Molekülpeaks der Verbindungen zu sehen sind.

Mit der Suzuki-Kupplung ist ein Zugang zur effizienten Darstellung von verbrückten Oligopyridinsystemen eröffnet worden. Durch die große Flexibilität bei der Synthese der bromphenylsubstituierten Bi- und Terpyridinderivate sind wir somit in der Lage, maßgeschneiderte verbrückte Liganden für den Einsatz in der Supramolekularen Chemie herzustellen.

# 9.2 Versuche mit weiteren Pd(0)-katalysierten Kupplungsreaktionen

Zum Aufbau verbrückter Oligopyridinsysteme bietet sich die Heck-Reaktion mit sich vinylsubstituierten Styrolderivaten an. Als mögliches Verbrückungselement kommt zum Beispiel das 1,4-Divinylbenzol 81 in Frage (Schema 9.3).<sup>[146]</sup> Ein Katalysatorsystem, das erstmalig von Jeffrev<sup>[147]</sup> verwendet wurde und anschließend von de Meijere *et al.*<sup>[59]</sup> mit sehr guten Resultaten zur Kupplung von Styrolderivaten mit Arylhalogeniden eingesetzt wurde, schien für unsere Verbindungen geeignet. Die Reaktion wird durchgeführt, indem die Kupplungspartner Palladium(II)acetat (10 mol%), LiCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und n-Bu<sub>4</sub>NBr (als Phasentransferkatalysator) in DMF gelöst werden und die resultierende Lösung 24 h bei 100 ° C erhitzt wird. Unter diesen Bedingungen war die Kupplung zwischen 2 Äquivalenten 35a einem Äquivalent 81 nicht erfolgreich. Die dünnschichtchromatographische und Untersuchung der Rohprodukte zeigt, daß der Umsatz nur sehr gering ist. Die Ursache für das Scheitern der Reaktion ist vermutlich die Desaktivierung des Katalysators durch Komplexierung mit dem Terpyridin. Palladium(II) bildet mit Bi- und Terpyridinen stabile

Komplexe.<sup>[64, 148]</sup> Interessanterweise findet man keine Publikation, in denen die Heck-Kupplung für die Verbrückung von Oligopyridinen genutzt wird.

Eine weitere Synthesestrategie für die Darstellung verbrückter Systeme ist die Stille-Kupplung. Mit dieser Pd(0)-katalysierten Reaktion lassen sich Stannyl-Verbindungen mit Arylhalogeniden verknüpfen. Geeignete Verknüpfungsbausteine für eine doppelte Stille-Kupplungsreaktion sind die Distannane **82a** bzw. **82b**. Für die Darstellung dieser Verbindungen wurden Methoden publiziert, die eine selektive Generierung des E-,<sup>[149,150]</sup> und des Z-konfigurierten Distannans<sup>[151]</sup> ermöglichen (**Abb. 9.1**). Da bei der Stille-Kupplung die Stereochemie erhalten bleibt, können mit den beiden Isomeren Dimere mit unterschiedlicher räumlicher Anordnung hergestellt werden.



Abb. 9.1: Distannanverbindungen 82a und 82b

Für die ersten Vorversuche ist auf das kommerziell erhältliche Vinyltributylstannan **83** zurückgegriffen worden (**Schema 9.3**). Die Edukte **35a** und **83** werden in Dioxan gelöst, mit  $Pd(Ph_3)_4$  als Katalysator versetzt und 24 h bei 95 °C erhitzt. Zwar konnte dünnschichtchromatographisch ein Produkt detektiert werden, jedoch verhinderten große Mengen des Eduktes, welches einen sehr ähnlichen R<sub>f</sub>-Wert hat, eine Isolierung. Daraufhin wurde auf weitere Versuche verzichtet. Es wäre jedoch lohnenswert, diesen Weg weiter zu verfolgen, da einige Varianten existieren, die sich gerade in der Pyridinchemie etabliert haben.<sup>[62, 63, 152]</sup>

Die Sonogashira-Kupplung ist eine Methode, die durch Ziessel in die Oligopyridin-Chemie eingeführt wurde.<sup>[17, 18, 24, 64, 137]</sup> In vielen seiner Publikationen greift er auf dieses Verfahren zurück um alkinverbrückte Systeme herzustellen. Ausgangsverbindung sämtlicher Synthesen ist das Trimethylsilylacetylen **84** (**Schema 9.3**). Dieses läßt sich mit bromsubstituierten Pyridinderivaten verknüpfen. Anschließend wird die Trimethylsilylgruppe mit Kaliumfluorid abgespalten. Die Alkingruppe kann dann wiederum für eine erneute Kupplung genutzt werden. Über das Katalysatorsystem macht Ziessel unterschiedliche Angaben. Das ursprünglich entwickelte Verfahren nutzt Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> als Katalysator-Vorgänger, der erst durch die Gegenwart von CuI aktiviert wird.<sup>[153]</sup> Diese Methode hat den Nachteil, daß das Kupfer mit den Oligopyridinprodukten Komplexe bildet, die nach der Reaktion mit KCN dissoziiert werden müssen. In der neueren Variante wird die Reaktion in Diisopropylamin durchgeführt, wobei Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als Katalysator dient.<sup>[64]</sup> Es muß also keine zusätzliche Base der Reaktionslösung beigemischt werden.

Bei eigenen Versuchen mit dem Terpyridin **35a** und Trimethylsilylacetylen hat sich herausgestellt, daß **35a** eine zu geringe Löslichkeit in Diisopropylamin besitzt. Verwendet man Gemische aus Diisopropylamin und Toluol oder THF sind die Umsätze sehr gering. Auch Ziessel hat bei einigen Systemen mit dieser Metode nur geringe Ausbeuten (< 5 %) verzeichnen können. Um das passende Katalysatorsystem und die passenden Lösungsmittel für unsere Verbindungen zu finden ist eine systematische Reihenuntersuchung notwendig.



Schema 9.3: Untersuchte Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen

Um die Schwierigkeiten, die zum Teil bei den Pd(0)-katalysierten Kupplungsreaktionen aufgetreten sind, zu umgehen wäre es zweckmäßig, vor den Kupplungen die Bi- bzw. Terpyridinuntereinheiten an ein Metall zu koordinieren. So läßt sich verhindern, daß der Katalysator desaktivert wird. In der Literatur ist dieser Ansatz an wenigen Beispielen erprobt worden.<sup>[16, 107, 154]</sup> Erste eigene Versuche dieses Verfahren bei der Suzuki-Kupplung zu nutzen, waren vielversprechend.

# 10 Rutheniumkomplexe

Ruthenium(II) als Zentralmetall in oktaedrischen Komplexen besitzt eine gefüllte Unterschalenkonfiguration  $(t_{2g})^6$ . Im Falle von Co(III) und Pt(IV) hat diese Elektronenkonfiguration eine substitutionsinerte Koordinationssphäre zur Folge. Von Ru(II) ist daher eine ähnliche Vielfalt an präparativen zugänglichen Komplexen zu erwarten, wie in den Verbindungen von Co(II) und Pt (IV), die in der Entwicklung der klassischen Komplexchemie durch Werner eine zentrale Rolle gespielt haben.<sup>[155]</sup> Allerdings unterscheidet sich Ru(II) als Zentralmetall grundlegend in Bezug auf Reduktions-Oxidationsreaktionen. Co(III)-Komplexe mit gewöhnlichen Aminliganden sind sehr schwache Oxidationsmittel, die nach Aufnahme eines Elektrons in die aüßerst labilen Co(II)-Komplexe übergehen. Oktaedrische Pt(IV)- Komplexe ergeben in einem Zwei-Elektronenschritt planare Pt(II)-Komplexe. Im Gegensatz dazu kann Ru(II) in einem raschen Ein-Elektronenschritt zu den meist inerten Ru(III)-Komplexen oxidiert werden. Die Reduktionskraft der (+II)-Oxidationsstufe (bei NH<sub>3</sub> oder aliphatischen Aminen  $E^0 = 0.24$  V) nimmt stark ab und damit deren Stabiltät zu, wenn das Ruthenium mit Stickstoffliganden komplexiert ist, die tiefliegende leere  $\pi^*$ -Orbitale besitzen und damit als  $\pi$ -Akzeptoren fungieren können. So beträgt z.B. das Normalpotential des Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/Ru(bpy)<sub>2</sub><sup>3+</sup> Red/Ox-Paares  $E^0 = 1.24 \text{ V}$ .<sup>[156]</sup> Die Elektronenspektren derartiger Komplexe zeichnen sich durch langwellige Metall-Ligand Elektronentransferübergänge aus, wobei z.B. im Falle von  $Ru(bpy)_2^{2+}$  ein metastabiler angeregter Zustand (Lebensdauer in Lösung ca. 0.6 µs) entsteht, der sowohl stark reduzierend als auch oxidierend wirken kann. Es ist vor allem diese Eigenschaft des Rutheniumbipyridinkomplexes, die zu einem starken Interesse an Reaktionen im angeregten Zustand Anlass gegeben hat.<sup>[157]</sup>

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch Variation der Liganden in Ru(II)-Komplexen sowohl die spektroskopischen, als auch die elektrochemischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen. Um systematisch zu untersuchen, wie sich das Verhalten von mononuklearen oktaedrischen Rutheniumkomplexen von verbrückten binuklearen unterscheidet, sind einige Vertreter beider Verbindungsklassen dargestellt worden. In **Kap. 9** wurde die Synthese einiger phenylverbrückter ditoper Liganden mit Hilfe der Suzuki-Reaktion beschrieben. Diese Verbindungen und die entsprechenden Monomere sollten für die Darstellung einiger Rutheniumkomplexe eingesetzt werden. Da Rutheniumkomplexe U-förmiger Terpyridine von anderen Arbeitsgruppen schon hinreichend untersucht worden sind, haben wird diese Verbindungsklasse zunächst nicht berücksichtigt.<sup>[18, 139,140]</sup>

#### 10.1 Mononukleare Rutheniumkomplexe

Für die Darstellung der Rutheniumkomplexe hat sich ein Weg bewährt, der sich an einer Methode von Meyer *et al.*<sup>[158]</sup> orientiert und von Keuper bereits genutzt wurde.<sup>[159]</sup> Bei dieser Strategie wird zunächst der Vorläuferkomplex **85** aus RuCl<sub>3</sub> und 2,2'-Bipyridin hergestellt (**Schema 10.1**).

$$RuCl_3 * x H_2O + 2$$
   
 $N$   $N$   $EtOH$   $Ru(bpy)_2Cl_2 * 2 H_2C$ 
  
85

#### Schema 10.1: Darstellung des Precursors 85

Dieser Precursor kann nun mit den entsprechenden S-förmigen Terpyridinen bzw. mit den Bipyridinen zur Reaktion gebracht werden (Schema 10.2).



Schema 10.2: Synthese der mononuklearen Rutheniumkomplexe 86a und 86b

Ein Farbwechsel von schwarz zu dunkelrot zeigt, ob die Umsetzung erfolgreich war. Die Komplexe werden mit Ammoniumhexafluorophosphat unter Anionenaustausch ausgefällt und anschließend säulenchromatographisch an Aluminiumoxid aufgereinigt. Auf diese Weise gelingt die Synthese der mononuklearen Rutheniumkomplexe **86a** und **86b**.

Die Charakterisierung der Verbindungen ist aufgrund der Komplexität sowohl der <sup>1</sup>H- als auch der <sup>13</sup>C-NMR -Spektren schwierig. Die Zuordnung sämtlicher Signale, insbesondere im Verschiebungsbereich der aromatischen Protonen, ist kaum möglich. Daher wird als einfachstes Merkmal zunächst das Integralverhältnis zwischen den aliphatischen und aromatischen Protonen zur Strukturabsicherung herangezogen. Vergleicht man das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des freien mit dem des koordinierten Liganden **86a**, so zeigt sich eine Entflechtung der zuvor teilweise überlappenden Methylenbrückensignale. Im Komplex sind sämtliche Methylengruppenpeaks separiert. Weitere Informationen liefern die FAB<sup>+</sup>-Massenspektren, die die Strukturen der beiden Komplexe **86a** und **86b** bestätigen.

Für die weiteren Untersuchungen dienten diese beiden Verbindungen als "Modellmonomere".

#### **10.2** Binukleare Rutheniumkomplexe

Die Synthese der binuklearen Rutheniumkomplexe 87a, 87b und 87c ist bei den metaverbrückten ditopen Liganden 80b bzw. 80c und dem anellierten Liganden 60 ohne Schwierigkeiten möglich (Schema 10.3). Dazu wurden jeweils zwei Äquivalente des Precursors 85 mit den Liganden in einem EtOH-H2O-Gemisch 48 h unter Rückfluß erhitzt. Auch hier zeigt sich wiederum am Farbwechsel der Reaktionslösung (schwarz  $\rightarrow$  rot), ob eine Koordination stattgefunden hat. Die Komplexe können ebenfalls durch Ausfällen mit Ammoniumhexaflourophosphat unter Anionenaustausch isoliert werden. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch, da sich im Rohprodukt noch geringe Mengen des mononuklearen Komplexes befinden. Die Verbindungen lassen sich jedoch nur sehr schlecht von der Säule eluieren, weshalb gewisse Ausbeuteverluste in Kauf genommen werden müssen. Eine Charakterisierung über NMR-spektroskopische Analysen ist kaum möglich. Als Indiz können nur die Integralverhältnisse zwischen den aliphatischen und den aromatischen Protonen herangezogen werden. Als wichtigstes Instrument zur Strukturabsicherung dienen die Massenspektren. Es hat sich bei unseren Untersuchungen herausgestellt, daß bei Verbindungen mit einer Molekülmasse über ~ 1500 g/mol die FAB<sup>+</sup>-Ionisierung teilweise nicht geeignet ist. Im Spektrum gehen die Peaks der Molekülfragmente im Grundrauschen unter. In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Luftmann<sup>[160]</sup> konnte gezeigt werden, daß sich mit der Elektrospray-Ionisierung sehr viel bessere Ergebnisse erzielen lassen. Alle Messungen bestätigten eine erfolgreiche Komplexierung.



Schema 10.3: Synthese der binuklearen Rutheniumkomplexe 87a, 87b und 87c

Im Laufe der Untersuchungen sind auch die *para*-verbrückten Liganden **79b**, **79c**, **79d** und **79e** mit dem Precursor **85** umgesetzt worden. Während der Komplexierungsversuche war kein deutlicher Farbwechsel, wie bei den anderen ditopen Verbindungen, zu beobachten. Vielmehr fällt ein unlöslicher bräunlicher Niederschlag aus. Die dünnschichtchromatographische Analyse des Rohproduktes deutet auf ein Gemisch mehrerer Verbindungen hin. Auf eine Trennung ist verzichtet worden.

Dieses unerwartete Ergebnis kann nicht ohne weiteres erklärt werden. Der entscheidene Unterschied dieser Systeme liegt in dem "Spacer" zwischen den beiden Koordinationsstellen.

Anscheinend kann sich in den *meta*-verknüpften Liganden **80b** und **80c** die Terphenylbrücke von den beiden Metallzentren wegdrehen, so daß keine sterische Hinderung durch die Koordinationssphäre (die jeweils anderen zwei Bipyridinliganden) des Rutheniums auftritt. Anders sieht das bei den *para*-verknüpften Liganden **79b**, **79c**, **79d** und **79e** aus. Hier kann die Brücke nicht durch eine Rotation einem sterischen Konflikt mit den Bipyridinliganden aus dem Weg gehen. Im Falle des *t*-butylsubstituierten Liganden **79d** ist das Scheitern der Komplexierung auf die sterisch anspruchsvollen Substituenten zurückzuführen, die eine Koordination blockieren. Dies läßt sich aus einem Kontrollexperiment mit dem monomeren Bipyridin **33b** ableiten.

Trotz des Scheiterns einiger Experimente muß an diesem Punkt noch einmal auf die Stärke unserer Ligandsynthesen hingewiesen werden. Da wir die Möglichkeit haben, gezielt die Verbrückung (*meta-* bzw. *para-*Verknüpfung) der Komplexierungseinheiten zu modulieren, können wir flexibel auf sterische Probleme reagieren.

#### 10.3 Elektronenspektroskopie

Im folgenden Abschnitt werden die UV-Spektren der hergestellten Rutheniumkomplexe diskutiert.



Abb.10.1: UV-Spektren der Komplexe 86b und 87b

Abb. 10.1 sind die Spektren des mononuklearen Komplexes 86b und des In terphenylverbrückten Komplexes 87b wiedergegeben. Auf den ersten Blick wird deutlich, daß der Terphenylspacer zu keiner nennenswerten Verschiebungen der Absorptionsmaxima führt. Die Spektren werden in beiden Fällen im sichtbaren Bereich durch eine starke Bande mit einem Maximum bei 450 nm (86b) bzw. 453 nm (87b) dominiert. Diese Banden, die auf der kurzwelligen Seite eine wenig ausgeprägte Schulter besitzen, können einem MLCT-Übergang zugeordnet werden. Die Schulter ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein Übergang von den d-Orbitalen des Metalls sowohl in die  $\pi^*$ -Orbitale der 2,2- Bipyridinliganden als auch in die  $\pi^*$ -Orbitale des Liganden **33d** bzw. der verbrückten Verbindung **80c** stattfindet. Weitere MLCT-Übergange findet man bei 235 nm (87b) und bei 244 nm (86b) .Die intensive Bande bei ~290 nm wird durch  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge innerhalb des Liganden hervorgerufen. Vergleicht man die Spektren mit literaturbekannten analogen Systemen, so ist kein gravierender Unterschied zu dem ausführlich untersuchten [Ru(bpy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>] festzustellen.<sup>[20, 161]</sup> Da keine Rotverschiebung beobachtet wird, wie es für ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem erwartet werden kann, spricht alles dafür, daß die Terphenylbrücke mit den terminalen Bipyridinuntereinheiten nicht in Konjugation steht.



Abb. 10.2: UV-Spektren der Komplexe 86a, 87a und 87c

Ähnliche Resultate liefern die UV-Spektren des mononuklearen Komplexes **86a** und des binuklearen Komplexes **87a** (**Abb. 10.2**). Es ist keine Verschiebung der Absorptionsmaxima zubeobachten. Im Gegensatz zu den Komplexen **86b** und **87b** (**Abb. 10.1**) sind hier jedoch die d-d-Metallübergänge als Schulter bei ~ 325 nm zu erkennen. Interessant ist das UV-Spektrum des binuklearen Komplexes **87c**, das zwei Maxima bei 370 nm und 385 nm aufweist, die für Bipyridinkomplexe ungewöhnlich sind. Diese zusätzlichen Banden sind womöglich auf die Planarität des Liganden **60** zurückzuführen. Die Methylenbrücken zwingen die Verbindung in eine Konformation, in der eine Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen über den gesamten Liganden möglich wird.

#### 10.4 Fluoreszenz-Spektren

Um die photophysikalischen Eigenschaften dieser neuen Verbindungen zu untersuchen, sind exemplarisch Fluoreszenz-Spektren der binuklearen Komplexe **87b** und **87c** aufgenommen worden. Strahlt man in die Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 464 nm ein, so kommt es zu einer breiten Emission mit einem Maximum bei 607 nm (**87c**) bzw. 599 nm (**87b**). Die Werte liegen in dem Bereich, der für analoge Systeme von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben worden ist.<sup>[20, 162]</sup> Entscheidend für die Fluoreszenz ist der angeregte <sup>3</sup>MLCT-Zustand. Die Lebensdauer dieses Zustandes kann, wie bereits in **Kap. 9** beschrieben in binuklearen Komplexen durch "Spacer" verlängert werden. Die ersten Vorversuche, die hier durchgeführt wurden sind positiv zu bewerten und bestätigen, daß die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen reizvolle Eigenschaften aufweisen. In Zukunft soll das photophysikalische Verhalten mit Hilfe von zeitaufgelösten Methoden genauer analysiert werden.

#### 10.5 CV-Messungen

Eine fundamentale Anforderung für die Nutzung von Oligopyridinrutheniumkomplexen in vielen Anwendungen ist die Reversibilität von Reduktions- und Oxidationsprozessen.<sup>[15, 20, 31, 136, 156, 161, 163, 164]</sup> Nach einem Elektronentransfer muß der Komplex in seiner oxidierten bzw. reduzierten Form stabil sein. Um das elektrochemische Verhalten genauer zu studieren, ist die Cyclovoltammetrie ein wichtiges Werkzeug. Alle hergestellten Rutheniumkomplexe wurden mit dieser Methode untersucht. Die genauen Versuchsbedingungen sind dem experimentellen

Teil (**Kap.12**) zu entnehmen. In allen Voltammogrammen der Komplexe sind drei Ein-Elektronen-Übergänge zu sehen (s. **Tabelle 10.1**). Besonders deutlich erscheint ein reversibler Oxidationsschritt (zwischen 1.271 und 1.345 V), der auf das Redoxpaar Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>3+</sup> zurückzuführen ist. Desweiteren kann man jeweils zwei Reduktionsschritte im Voltatammogramm erkennen, die das Resultat von Elektronenübergängen Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>1+</sup> und Ru<sup>1+</sup>/Ru<sup>0</sup> sind. Wendet man die diagnostischen Kriterien von Shain und Nichols an,<sup>[165, 166]</sup> stellt man fest, daß es sich um einen irreversiblen und einen quasireversiblen Schritt handelt. (In der Literatur sind diese bei ähnlichen Systemen als reversibel charakterisiert worden. Die Messungen wurden jedoch in einem anderen Lösungsmittel durchgeführt<sup>[167]</sup>). Gegenüber dem Potential des [Ru(bpy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-Komplexes ist das Oxidationspotential unserer Verbindungen leicht zu positiveren Werten verschoben. Da die Oxidation von Ru<sup>2+</sup> mit dem Entfernen eines Elektrons aus dem t<sub>2g</sub>-Orbitals verbunden ist, kann man aus den Potentialen auf die relativen Energien dieser t<sub>2g</sub>-Orbitale schließen. Sie liegen also etwas tiefer als beim [Ru(bpy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

Komplex	E <sub>ox</sub> [V] / Art	E <sub>red,1</sub> [V] / Art	E <sub>red,2</sub> [V] / Art	
	$Ru^{2+}/Ru^{3+}$	$Ru^{2+}/Ru^{1+}$	$Ru^{1+}/Ru^{0}$	
86a	1.305 / rev	-1.307 / qrev	-1.537 / irrev	
86b	1.345 / rev	-1.354 / qrev	-1.642 / irrev	
87a	1.319 / rev	- 1.326 / grev	- 1.601 / irrev	
87b	1.271 / rev	-1.341 / qrev	- 1.654 / irrev	
87c	1.334 / rev	-1.019 / qrev	- 1.437 / irrev	
Ru(bipy) <sub>3</sub> [PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	1.240 / rev <sup>[156]</sup>	-1.34 / rev	-1.52 / rev	

Tabelle 10.1: Ergebnisse der CV-Messungen

Interessant ist nun die Frage, ob bei den zweikernigen Komplexen **87a**, **87b** und **87c** ein Elektronentransfer von einem Metallzentrum zum anderen möglich ist. Eine Reihe von experimentellen Beispielen, in denen Moleküle identische reduzierbare oder oxidierbare Metallzentren besitzen, sind in der Literatur bekannt. Eine elektronische Wechselwirkung zweier Zentren macht sich dabei oftmals durch eine Aufspaltung der entsprechenden Welle bemerkbar.<sup>[140, 168]</sup> In Abb. 10.3 sind zum Vergleich die Voltammogramme der mononuklearen Verbindung **86b** und der binuklearen Verbindung **87b** wiedergegeben. Eine Aufspaltung der Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>3+</sup>-Welle ist bei unseren Systemen nicht zu beobachten. Deutlich sichtbar ist jedoch die sehr viel größere Intensität der Oxidationswelle beim Komplex **87b**, die

auf zwei gleichzeitig stattfindende Ein-Elektronenübergänge zurückzuführen ist. Zwar deutet im Voltammogramm nichts auf eine elektronische Kopplung zwischen den Metallzentren hin, jedoch lassen sich solche Kopplungen oftmals nur mit anderen Methoden z.B. der NIR-Spektroskopie (NearInfraRed) beweisen.<sup>[140]</sup>

Sehr ähnliche Ergebnisse erhält man für die anderen zweikernigen Verbindungen **87a** und **87c**. Auffällig ist jedoch im Falle des Komplexes **87c** das postivere Potential (0.321 V höher) der Reduktionwelle Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>1+</sup>. Dies ist Indiz dafür, daß die LUMOs dieser Verbindung niedriger liegen als beim [Ru(bpy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>. Die Methylenbrücken im Ligand **60** zwingen diesen in eine planare Konformation, so daß sich eine ausgedehntes konjugiertes  $\pi$ -Elektronensytem ausbilden kann. Führt man der Verbindung ein Elektron zu, so wird dieses über das ausgedehnte  $\pi^*$ -Orbitalsystem delokalisiert. Deswegen sind anellierte Oligopyridine für die Darstellung von Komplexen mit interessanten spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften prädestiniert.



Abb. 10.3: Ausschnitt aus den Voltammogrammen der Verbindung 86b und 87b (Welle bei ~ 0.6 V ist die Referenzverbindung Ferrocen)

# 11 Platinkomplexe

#### **11.1** Platinkomplexe in der Krebstherapie

Vor über 20 Jahren wurde das erste Mal über die Wechselwirkung zwischen doppelsträngiger DNA und Terpyridin-Platinkomplexen berichtet.<sup>[169]</sup> Lippard fand heraus, daß diese Verbindungen stark an die DNA binden, indem sie zwischen zwei benachbarten Basenpaaren interkalieren. Dies führt zu einer partiellen Entwindung der DNA und somit zu einer Veränderung des Leserasters bei der Translation. Neben der Interkalation durch die aromatischen Liganden spielen auch kovalente Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Platinatom und den Nucleotidbasen der DNA eine entscheidene Rolle bei der Aktivität dieser potentiellen Cytostatika. So konnte Lowe zeigen, daß Guanin-Reste über das Stickstoffatom N7 an das Metall gebunden werden.<sup>[34]</sup> Bei dem Versuch, Interkalations-Verbindungen aus einem kurzen synthetischen Oligonucleotid und einem Terpyridin-Platinkomplex zu kristallisieren, stellte er einen Ligandenaustausch fest. Dabei wurde der Picolinligand des quadratisch-planaren Komplexes durch die Purinbase ersetzt (s. **Abb 11.1**). Obwohl eine ähnliche Substitutionsreaktion auch bei dem Anti-Tumormittel *cis*-Platin<sup>[170]</sup> beobachtet wird, war der Austausch von Pyridinderivat-Liganden in der Literatur bisher nicht bekannt.



Abb. 11.1: Bindung eines Guanin-Restes an einen Terpyridin-Platinkomplex

Im Laufe seiner Forschungen testete Lowe diverse Platinkomplexe auf ihre Anti-Tumor-Aktivität gegenüber Gebärmutterkrebs. Die positiven Ergebnisse seiner Arbeiten haben uns dazu veranlaßt selber auf diesem Gebiet aktiv zu werden. Da uns mit den in **Kap. 6**
beschriebenen Methoden ein sehr effizientes Verfahren zur Synthese von substituierten, anellierten Terpyridinen zur Verfügung steht, wird im folgenden deren Umsetzung zu Pt(II)-Komplexen beschrieben.

#### 11.2 Darstellung von Terpyridin-Platinkomplexen

Den einfachsten Zugang zu einer breiten Palette von Komplexen erlaubt ein Syntheseweg nach Lowe,<sup>[171]</sup> der vom Diiodo-1,5-cyclooctadienplatin **88** ausgeht (**Schema 11.1**). Der Cyclooctadienligand bewirkt eine Labilisierung der Iod-Platin-Bindung, so daß die Iodliganden leicht mit AgBF<sub>4</sub> entfernt werden können. Bei Zugabe eines Terpyridins wird nun der Cyclooctadienligand selber ersetzt und man erhält in Gegenwart von Acetonitril den Acetonitrilkomplex **89**. Im letzten Schritt kann nun das Acetonitril als gute Abgangsgruppe durch eine Vielzahl von anderen Liganden (z.B. Imidazol, Guanin, Thiazol, Thiophen, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, Pyridin, Picolin, Thiolatderivate usw.) ersetzt werden. In dieser Arbeit wurde zunächst nur 4-Picolin verwendet, da die Methylgruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als Sonde dienen kann.



Schema 11.1: Darstellung der Terpyridin-Platinkomplexe 90

Die oben beschriebene Synthesemethode läßt sich an unseren Systemen ohne weiteres durchführen. Das Entfernen der Iodliganden erfolgt problemlos in Aceton. Das ausfallende AgI wird abfiltriert und man gelang so zum "nackten" [Pt<sup>2+</sup>COD][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>-Komplex, der sich in der Mutterlauge befindet. Gibt man diese Lösung zu einer Suspension des Terpyridinliganden in Acetonitril fällt der Acetonitrilkomplex **89** aus. Dieser wird abzentrifugiert, in Acetonitril suspendiert und dann mit 4-Picolin versetzt. Dabei kann man beobachten, wie **89** nach und nach in Lösung geht, wobei der Platinkomplex **90** entsteht. Das Produkt wird schließlich mit

Diethylether auskristallisiert bzw. ausgefällt. Eine Aufreinigung ist zum Teil nicht mehr notwendig, kann aber durch langsame Diffusion von Diethylether in Lösungen der Komplexe in Acetonitril erfolgen. Auf diese Weise gelingt die Darstellung einer Reihe von Komplexen. Wie man der **Tabelle 11.1** entnehmen kann, liegen die Ausbeuten zwischen 50 und 72 %. Da alle Verbindungen in Acetonitril löslich sind, lassen sie sich NMR-spektroskopisch charakterisieren.

Nr.	$R^1$	n	Ausbeute
90a	Br	1	66
90b	Br	1	63
90c		1	72
90d		1	50 <sup>a</sup>
90e		1	60 <sup>a</sup>
90f		1	51 <sup>a</sup>
90g	—н	2	64 <sup>a</sup>

Tabelle 11.1: Darstellung der Terpyridin-Platinkomplexe 90a-90g

<sup>a</sup>Diese Liganden wurden von R. Keuper synthetisiert

Auf Seiten des Terpyridins ist eine große Variationsbreite bezüglich der Methylenbrückenlänge n und dem Rest  $R^1$  möglich. Für die Aktivität der Platin-Verbindungen **90** können diese strukturellen Merkmale entscheidend sein. In diesem Punkt wird der Vorteil unserer Terpyridinsynthesen gegenüber den literaturbekannten Methoden deutlich. In der vorliegenden Arbeit konnten so zum ersten Mal funktionalisierte verbrückte Terpyridine für die Darstellung von Platinkomplexen eingesetzt werden.

#### 11.3 Röntgenstrukturanalyse des Platinkomplexes 90e



Abb. 11.2: Röntgenstrukturanalyse<sup>[172]</sup> des Platinkomplexes 90e

Der Komplex 90e hat eine verzerrt quadratisch-planare Geometrie, in der der Picolinligand um 54.4° aus der Molekülebene verdreht ist. Der dreizähnige Ligand besitzt nicht den idealen "Bißwinkel". Das hat zur Folge, daß der N1-Pt-N2 und der N3-Pt-N2 Bindungswinkel nur 79.6° bzw. 80.4° beträgt und die Bindungslängen Pt-N1 (2.043 Å) und Pt-N3 (2.048 Å) etwas verlängert sind. Mit 1.926 Å ist die Bindung zwischen dem zentralen Terpyridin-Stickstoff N2 und dem Platin gegenüber der Pt–N4-Bindung (2.021 Å) stark verkürzt. Diese verzerrte Geometrie führt zu einer starken Überlappung des freien Elektronenpaars am zentralen Stickstoff N2 im Terpyridin mit dem σ-Orbital des Platinatoms, woraus der sogenannte Transeffekt<sup>[155]</sup> resultiert. Die Substitution eines trans-ständigen Liganden (in unserem Fall der Picolinligand) über einen assoziativen Mechanismus wird stark beschleunigt. Zusätzlich ist noch ein Abzug von Elektronendichte aus den  $\pi$ -Orbitalen vom Metallatom in die nichtbindenden  $\pi^*$ -Orbitale des Terpyridinliganden möglich. Die Bindungslänge Pt-N1 der Verbindung 90e ist vergleichbar mit den Daten eines ähnlichen Komplexes von Lowe.<sup>[35]</sup> Da die Aktivität der Platinkomplexe durch die Leichtigkeit der Substitution des Picolinliganden durch eine Nukleosidbasen bestimmt wird, sind diese neuen Verbindungen für den Einsatz in der Krebstherapie interessant. Mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln sollten sich in Zukunft noch eine Reihe weiterer Terpyridin-Platinkomplexe darstellen lassen.

#### **11.4** Platinkomplexe in der Supramolekularen Chemie

Lumineszierende Platin(II)-Komplexe wie z.B.  $Pt(\alpha$ -Diimin)X<sub>2</sub> (X = Halogen) und  $Pt(\alpha$ -Diimin)<sub>2</sub> haben in der letzten Zeit großes Interesse geweckt, da sie reizvolle spektroskopische und photophysikalische Eigenschaften besitzen. Im Gegensatz zu den oktaedrischen Komplexen des Typs [M(bpy)<sub>3</sub>]<sup>n+</sup> (M = d<sup>6</sup> Metall-Ion, bpy = 2,2'-Bipyridin) emittieren diese Verbindungen bei Lichtabsorption auch im festen Zustand. Dies ist ein ungewöhnliches Phänomen in der Koordinationschemie. Aber auch über die Photochemie in Lösung ist in der Literatur berichtet worden.<sup>[173]</sup>

In diesem Zusammenhang sollten Komplexe oder auch supramolekulare Strukturen hergestellt werden, die im Vergleich mit den photoaktiven Einzelkomponenten andere neuartige Eigenschaften aufweisen. In der Vergangenheit hat es sich z.B. oftmals gezeigt, daß die angeregten Triplettzustände solcher Systeme eine viel höhere Lebensdauer aufweisen als die entsprechenden mononuklearen Verbindungen. Zwei Strategien zum Aufbau von supramolekularen Systemen wurden im Rahmen dieser Arbeit verfolgt.

Die erste Strategie, die verfolgt wurde gründete sich auf das in Schema 11.1 verwendeten Syntheseverfahren. Mit Hilfe des Terpyridinliganden **34c** und der pyridinsubstituierten Verbindung **34d** wurde versucht, polynukleare Platinkomplexe schrittweise aufzubauen. Der Acetonitrilkomplex **89c** läßt sich nach der bekannten Methode problemlos darstellen. Die Umsetzung mit dem Liganden **34d** zum Komplex **91** scheitert jedoch.



Schema 11.2: Versuchte Synthese des Platinkomplexes 91

Das <sup>1</sup>H-NMR des erhaltenen Produktes ist durch strukturlose Banden gekennzeichnet, die eine genaue Interpretation schwierig machen. Allem Anschein nach ist durch den Transeffekt die Bindung zu dem Pyridinsubstituenten des Terpyridinliganden **34d** zu schwach um diesen nachhaltig zu koordinieren. Wäre die Reaktion erfolgreich gewesen, so hätte man über den freien dreizähnigen Liganden ein weiteres Platinatom anbringen können. Die mehrfache Wiederholung dieser Synthesesequenz würde dann zu polynuklearen Sytemen führen. Wie sich in zusätzlichen Experimenten gezeigt hat ist es nicht möglich, vorab den Liganden **34d** in der in **Schema 11.1** gezeigten Synthese einzusetzen und den so erhaltenen Komplex mit **89c** umzusetzen. Die Reaktion des "nackten" [Pt<sup>2+</sup>COD][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>-Komplexes mit dem Liganden **34d** führt zu einem unlöslichen Feststoff. Vermutlich stört der Pyridinrest, indem er sofort an ein weiteres Platinatom koordiniert.

Für den Aufbau von Pt(II)-Koordinationspolymere ist eine Strategie denkbar, bei der zwei verschiedene Ligandtypen als "Bausteine" eingesetzt werden. Als Verbrückungselement zwischen den Metallzentren bieten sich die beiden ditopen, dreizähnigen Ligandsysteme **79a** bzw. **80a** an. Um zu unverzweigten polymeren Strukturen zu gelangen, wird ein weiterer verbrückender einzähniger Ligand benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das 4,4'-Bipyridin **94** verwendet. Die Eignung dieser Liganden ist zunächst in einigen Modellreaktionen getestet worden.

Die Umsetzung der ditopen Liganden **79a** und **80a** mit zwei Äquivalenten [Pt<sup>2+</sup>COD][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, analog zu dem in **Schema 11.1** beschriebenen Verfahren, liefert die zweifachen Acetonitrilkomplexe **92a** und **92b**. Versetzt man diese mit 4-Picolin so gelangt man problemlos in guten Ausbeuten zu den binuklearen Platinkomplexen **93a** und **93b** (Schema 11.3).



Schema 11.3: Synthese der verbrückten binuklearen Komplexe 93a und 93b

Beide Verbindungen besitzen eine ausreichende Löslichkeit in deuteriertem Acetonitril, um sie sowohl <sup>1</sup>H- als auch <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind trotz der Vielzahl von Protonen aufgrund der Symmetrie der Verbindung sehr übersichtlich, so daß die Interpretation keine Probleme bereitet. Ähnliches gilt auch für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, in denen alle Kohlenstoffsignale deutlich zu erkennen sind. Zusätzliche Informationen liefern die Massenspektren. Bewährt hat sich dabei die Elektrospray-Ionisierung.

Die Experimente demonstrieren die Eignung der Verbindungen **79a** und **80a** als Liganden in der Platinkomplexchemie. Ersetzt man die beiden endständigen Picolinreste nun durch 4,4'-Bipyridinliganden, so besteht die Möglichkeit zu polymeren Strukturen zu gelangen. Um dieses Konzept zu prüfen muß getestet werden, ob sich zwei Terpyridin-Platin-Fragmente über 4,4'-Bipyridin verbrücken lassen. Zunächst wird der Vorläuferkomplex **89c** synthetisiert und dann mit einem 0.45 Äquivalenten **94** versetzt. Der binukleare Komplex **95** läßt sich in 51 %iger Ausbeute isolieren.



Schema 11.4: Darstellung des binuklearen Platinkomplexes 95

Mit den beiden vorgestellten Synthesekonzepten sollte die Darstellung von polymeren "molekularen" Drähten gelingen. Erste Versuche sind im Rahmen dieser Arbeit unternommen worden. Dazu wurde eine Suspension der beiden Platin-Precursorkomplexe **92a** und **92b** der mit 1.5 Äquivalenten 4,4'-Bipyridin versetzt (**Schema 11.5**). Im Falle des Precursors **92a** fällt das Polymer **96a** während der Reaktion als leuchtend gelber Niederschlag aus. Das Produkt **96b** bleibt vollständig in Lösung, kann aber durch Zugabe von Diethylether ausgefällt werden. Auf die Zugabe von entsprechenden Polymerendgruppen wurde verzichtet, da diese über einen assoziativen Mechanismus Substitutionsreaktionen eingehen können, die zu einem Aufbrechen der Polymerkette führen. Das Endprodukt wird also Acetonitril bzw. 4,4'-Bipyridin Endgruppen besitzen.



Schema 11.5: Darstellung von Koordinationspolymeren mit 4,4'-Bipyridin und den Liganden 79a und 80a

In Zusammenarbeit mit Herrn Schweins und Herrn Prof. Dr. Huber<sup>[174]</sup> wurde über Lichtstreuexperimente das Polymer **96b** näher untersucht. Mit Hilfe dieser Analysen-Methode können Aussagen über die Molmasse, Molmassenverteilung, Teilchengröße und Teilchengestalt des Polymers erhalten werden. Dazu wurde das Polymer **96b** in Acetonitril gelöst und mit vertikal polarisiertem Laserlicht der Wellenlänge 532 nm bestrahlt. Man mißt nun die Streulichtintensität in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel.

**Tabelle 11.2** : Trägheitsradius, Molekulargewicht und Polymerisationsgrad n inAbhängigkeit der Konzentration

Konz. [g/l]	Trägheitsradius [nm]	Molekülgewicht [g/mol]	Polymerisationsgrad n
0.3228	26	13015	~10
0.5380	43	27570	~21
0.8608	74	46420	~35
1.0760	158	97394	~73
1.6140	155	63305	~47

Führt man die Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen durch, so zeigt das Polymer ein interessantes Verhalten. Da die Polymerisation in Gegenwart von Acetonitril reversibel ist (Acetonitril kann an die Metallzentren koordinieren und so eine Depolymerisation bewirken), bilden sich in Abhängigkeit der Konzentration in Lösung verschieden große Aggregate (s. **Tabelle 11.2**). Bei einer Konzentration von 1.0760 g/l ist der Polymerisationsgrad am größten. Man erhält für die Molekülmasse einen Wert von 97394 g/mol. Die Experimente zeigen eindrucksvoll wie effektiv sich mit dem Liganden **80a** und 4,4'-Bipyridin Platin-Koordinationspolymere darstellen lassen. In Zukunft soll das interessante Verhalten des Polymers **96b** in Lösung noch näher untersucht werden.

In der Literatur sind solche Pt(II)-Koordinationspolymere unbekannt. Lediglich Puddephatt *et al.* beschreiben die Synthese einiger Platin-Dendrimere.<sup>[175]</sup>

#### 11.5 Diskussion der UV-Spektren

Es gibt nur wenige Studien über die spektroskopischen Eigenschaften von Terpyridin-Platinkomplexen. Lippard *et al.* berichten über die UV-Spektren von [Pt(terpy)Cl]Cl und [Pt(terpy)(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)]NO<sub>3</sub>, haben aber nicht die Absorptionsbanden den entsprechenden Übergängen zugeordnet.<sup>[176]</sup> Genauere Untersuchungen erfolgten durch Che *et al.*<sup>[173]</sup> Die Absorptionspektren des binuklearen Komplexes **93a** und des mononuklearen Komplexes **90c** sind in der **Abb. 11.3** gezeigt.



Abb. 11.3: UV-Spektren der Komplexe 93a und 90c

Es wird deutlich, daß die Absorptionsbanden die gleiche Lage haben. Die Polyarylbrücke in **93a** bewirkt also keine Verschiebung der Absorptionsmaxima. Die Bande bei 417 nm ist in beiden Fällen dem Metal-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) Pt(5d) $\rightarrow$ Terpy ( $\pi^*$ ) zuzuordnen. Das läßt sich aus Dichloro-(bipyridin)-platinkomplexen ableiten.<sup>[173]</sup> Interessanterweise hat das Substitutionsmuster am Terpyridinliganden selber einen starken Einfluß auf die Lage der MLCT -Bande. Besitzen die Liganden in der 4-Position aromatische Substituenten (d.h. genau die Position, in der wir mit unseren Synthesemethoden eine Vielzahl von verschieden Resten anbringen können), wird die Absorption zu höherer Wellenlänge verschoben (417 nm gegenüber ca. 390 nm für den unsubstituierten Terpyridinliganden). Bemerkbar macht sich das im Falle des Komplexes **90d**, wo noch eine zusätzliche intensive Bande bei 495 nm auftritt. Im Gegensatz zu allen anderen Platinkomplexen, die leuchtend gelb sind, ist dieser Komplex violett. Die Banden bei 397, 350, 317 und 301 werden von Che *et al.*<sup>[173]</sup> auf eine Vermischung von Intra-Ligand (IL) und angeregten Metall-Ligand-Charge-Transfer-Zuständen des [Pt(terpy]L]<sup>2+</sup>-Komplexes zurückgeführt. Das heißt, daß die Struktur der Banden im Bereich von 301–395 nm stark vom Liganden L abhängig ist.

In **Abb. 11.4** sind die UV-Spektren des binuklearen Komplexes **93b** und des Polymers **96b** wiedergegeben. Die Verbrückung der Metallzentren über 4,4'-Bipyridin und über Ligand **80a** führen auch hier zu keiner Verschiebung der Absorptionsbanden.



Abb. 11.4: UV-Spektren des binuklearen Komplexes 93b und des Polymers 96b

#### 11.6 Fluoreszenz-Spektren

Es ist seit längerem bekannt, daß Terpyridin-Platinkomplexe im festen Zustand fluoreszieren. Es sind jedoch nur wenige Beispiele bekannt, in denen diese Verbindungen auch in Lösung dieses Phänomen zeigen. Im Gegensatz zu [Pt(terpy)L]<sup>2+</sup> emittieren jedoch die [Pt(4-Rterpy)L]<sup>2+</sup> Komplexe auch in Lösung bei Lichteinstrahlung. Dies galt es exemplarisch zu überprüfen. Strahlt man bei Komplex **93a** in die Bande bei 390 nm ein, so kommt es zu einer breiten Emission mit einem Maximum bei 595 nm. Einen ähnlichen Wert erhielt auch Che bei seinen Messungen, wobei er die Emission auf einen angeregten MLCT-Zustand zurückführt.<sup>[173]</sup> Die Lebensdauer dieser Zustände soll in Zukunft noch gemessen werden. Es wäre sicherlich reizvoll zu sehen, ob die Polyarylbrücke einen direkten Einfluß hat.

## 12 Ausblick und Zusammenfassung

Aufgrund des außerordentlich großen Anwendungspotentials von Mono,- Bi-, Ter- und Oligopyridinderivaten ist die Entwicklung von leistungsfähigen Synthesemethoden Mittelpunkt vieler Forschungsarbeiten.<sup>[63, 152, 177, 176]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit konnten bestehende Verfahren verbessert und neue Methoden entwickelt werden, die es ermöglichen, nach einer Art "Baukastenprinzip" diese wichtigen Verbindungsklassen einfach herzustellen. Man verfügt somit über eine große Auswahl an Grundbausteinen, die sowohl für die Darstellung von einfachen Komplexen als auch für den Aufbau von supramolekularen Strukturen geeignet sind.

Die Umsetzung des Enamins 23 mit verschiedenen Mannich-Basen liefert die 1,5-Diketone

24, die mit Hydroxylaminhydrochlorid zu den entsprechenden Tetrahydrochinolinderivaten 25 cyclisiert werden können. Durch die Wahl der Mannich-Base können gezielt Derivate mit unterschiedlichsten Substitutionsmustern hergestellt werden. So werden, ausgehend von



preiswerten Edukten, effizient wertvolle Schlüsselbausteine für die Synthese von kondensierten Bi-, Ter- und Oligopyridinen erhalten. Zudem besitzt diese neue Methode ein hohes Synthesepotential, das es bei der Darstellung von Pharmaka, Pflanzenschutzmitteln und Naturstoffen mit einem Pyridingerüst in der Zukunft auszuschöpfen gilt.

Bipyridinderivate sind wichtige molekulare Komponenten in vielen supramolekularen Systemen.<sup>[154, 178-180]</sup> Im Arbeitskreis Risch sind Methoden entwickelt worden, die die

Synthese unsubstituierter, kondensierter Systeme ermöglichen.<sup>[55]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig ein Schwerpunkt auf die Darstellung funktionalisierter Derivate **33** gesetzt, die sich später mittels Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen verknüpfen lassen. Die



Kondensation der  $\beta$ -Aminoketone 17 mit den heteroaromatischen Ketonen 28 in Gegenwart von Ammoniumacetat liefert die bisher unbekannten Bipyridine 33. Mit Hilfe eines neuen Verfahrens, bei dem anstelle des Ketons 28a das entsprechende reaktivere Enamin 29b eingesetzt wird, konnten die Ausbeuten stark erhöht werden. Die Variationsbreite bezüglich der Substituenten kann somit erweitert werden, da sich nun auch konformativ flexible Mannich-Basen einsetzen lassen.

Die Umsetzung der ternären Iminiumsalze 12 mit dem Keton 28a in Gegenwart von Ammoniumacetat führt zu den isomeren S- bzw. U-Terpyridinen. Bei dem von Keuper und

Risch systematisch untersuchten Eintopfverfahren konnte das Isomerenverhältnis bisher nicht beeinflußt werden.<sup>[51]</sup> Gerade die U-Terpyridine **34**, die sich als Liganden für die Darstellung von Chelatkomplexen besonders eignen, entstehen bei dieser Methode

oftmals nur in geringen Mengen. Durch eine gezielte Abwandlung der Reaktionsführung konnten erstmalig in der vorliegenden Arbeit die U-Terpyridine **34** selektiv in guten Ausbeuten dargestellt werden. Auf diese Weise wurden wichtige Bausteine für die Synthese von Platinkomplexen und supramolekularen Ligandsystemen erhalten. Mit den Erkenntnissen, die bei der Darstellung der U-Terpyridine gewonnen wurden, sollten auch andere Synthesen noch einmal überprüft werden. Gerade bei der Herstellung von Toranden (s. Schema 7.9) könnte sich die neue Synthesevariante als besonders erfolgreich erweisen.

Durch den Einsatz von 1,3-Dicarbonylverbindungen wurde eine Vielzahl neuartiger

funktionalisierter Pyridinderivate hergestellt. Im Laufe der Untersuchungen hat sich gezeigt, daß mit Hilfe von Acetylaceton und 1,3-Cyclohexandion bzw. der entsprechenden Mannich-Basen dieser Verbindungen, sowohl kleine Synthesebausteine wie **56**, **57a** und **57b** als

auch größere Ligandsysteme wie das Quaterpyridin 60 dargestellt werden können.

Wie sich in einigen stichprobenartigen Experimenten herausstellte, lassen sich unter Verwendung von Acetessigester, Iminiumsalz 12b bzw. 12f und 1,3-Cyclohexandion unsymmetrische 1,4-Dihydropyridinderivate 54 synthetisieren. Mit den Erkenntnissen, die

bei den Bi- und Terpyridinsynthesen gewonnen wurden, sind einige Variationen der Reaktionsführung denkbar, die zu einer Erweiterung der Methodik führen sollten. Eventuell besteht die Möglichkeit, anstelle von 1,3-Cyclohexandion die Imine einfacher Ketone

einzusetzen. Somit könnte eine Vielzahl neuer unsymmetrischer 1,4-Dihydropyridinderivate hergestellt werden. Aufgrund ihrer biologischen Aktivität besteht ein großer Bedarf an flexiblen Darstellungsmethoden für diese Verbindungsklasse.<sup>[84]</sup>



H

54



Bei den Untersuchungen zur Synthese neuartiger tritoper Ligandsysteme sind einige interessante Verbindungen mit ungewöhnlichen Strukturen isoliert worden. Die Reaktion der Mannich-Base **17e** mit Phloroglucin **66** in Gegenwart von Ammoniumacetat führt zu dem

sternförmigen dreifachen 1,4-Dihydropyridinderivat **72**. Diese Verbindung verfügt über drei "molekulare Zangen", die jeweils ein Wassermolekül fixieren. Für die Darstellung von Wirt-Gast Systemen ist diese Eigenschaft besonders reizvoll, so daß in Zukunft untersucht werden muß, ob sich gezielt andere organische Substrate (z.B. Harnstoffderivate, Alkohole, Diole,  $H_2O_2$ , usw.) einbauen lassen. Die Fixierung



von bifunktionellen Derivaten hätte eine Aggregation zur Folge, die mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten verfolgt werden könnte.

Durch eine konsekutive Reaktionsführung konnte im Falle der Terpyridinsynthesen eine Limitierung, die Entstehung von Isomeren, aufgehoben werden. Mit dem neuen Verfahren ist ein Ansatz denkbar, der die Synthese von tritopen Liganden erlaubt, da man nicht mehr mit der Bildung von Isomeren rechnen muß. Die konsekutive Umsetzung des Trisiminiumsalzes 97 mit drei Äquivalenten des Enamins 29b und drei Äquivalenten des Ketons 28a sollte zu dem tritopen Liganden 98 führen. Dieser Ligand kann als Core-Molekül für dendrimere Strukturen und zum Aufbau von vernetzten Koordinationspolymeren verwendet werden.



Schema 12.1: Strategie zur Synthese eines tritopen Liganden

Mit Hilfe der Suzuki-Kupplung konnte ein Vielzahl von terphenylverbrückten Ligandsystemen **79** bzw. **80** hergestellt werden, die sich für den Aufbau von

supramolekularen Strukturen eignen. Dabei hat sich die enorme strukturelle Variabilität der Bi- und Terpyridinsynthesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Durch die Wahl der Substituenten (*m*- oder *p*-Bromphenylreste), kann die Verknüpfung der terminalen Komplexierungseinheiten flexibel gestaltet werden.



Die grundlegenden Entwicklungsarbeiten, die mit den ditopen Liganden, auf dem Gebiet der Rutheniumkomplexchemie durchgeführt wurden, eröffnen ein völlig neues Forschungsgebiet. Mit der Darstellung der binuklearen Komplexe **87a**, **87b** und **87c** wurden die ersten Schritte in Richtung Supramolekulare Chemie gemacht. Alle drei Verbindungen besitzen interessante

photophysikalische Eigenschaften, die mit zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden noch näher erforscht werden müssen. Sowohl das UV-Spektrum als auch das Voltammogramm des planaren Komplexes **87c** weisen einige ungewöhnliche Merkmale auf. Da der Ligand durch die



Methylenbrücken in eine planare Konformation gezwungen wird, kann sich ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem ausbilden. Dadurch ist gewährleistet, daß eine Kommunikation zwischen den Metallzentren prinzipiell möglich ist. Deshalb sollten sich zukünftige Arbeiten noch stärker auf die Synthese anellierter Ligandsysteme konzentrieren.

Mit einer neu entwickelten Strategie gelang erstmalig die Synthese von Pt(II)-Koordinationspolymeren **96**. Als Verbrückungselement zwischen den Metallzentren wurden die beiden ditopen, dreizähnigen Ligandsysteme **79a** bzw. **80a** und das 4,4'-Bipyridin verwendet. In der Literatur sind solche Pt(II)-Koordinationspolymere unbekannt. Mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten konnten die Größe und die Molekülmasse des Polymers **96b** bestimmt werden. Der hohe Polymerisationsgrad unterstreicht eindrucksvoll das Potential dieses Synthesekonzeptes. Löslichkeitsprobleme verhinderten im Falle des Polymers **96a** eine Charakterisierung über Lichtstreuung. Abhilfe könnte der Einbau von Alkylseitenketten in die Terphenylbrücke des Liganden **79a** leisten.<sup>[61]</sup> Da Terpyridinplatinkomplexe generell interessante photophysikalische Eigenschaften besitzen,<sup>[173]</sup> ergeben sich für die polymeren Systeme **96** eine Reihe von potentiellen Anwendungen.<sup>[61,181]</sup> In Zukunft müssen noch andere Darstellungsmethoden geprüft werden. Dafür bietet sich eine Literaturmethode an, in der nicht AgBF<sub>4</sub> zum Entfernen der Iodatome der Ausgangsverbindung **88** benutzt wird, sondern AgNO<sub>3</sub>.<sup>[37]</sup> Durch die Wahl eines anderen Gegenions kann eine Verbesserung des Löslichkeit erreicht werden.



Das Potential der terphenylverbrückten Liganden **79** bzw. **80** ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Es existieren noch eine Reihe weiterer Metalle, die sich für die Darstellung von binuklearen Derivaten und auch für Koordinationspolymere anbieten (Os(II), Rh(III), Fe(II), Cu(I), usw.).<sup>[61, 181]</sup> In Zukunft muß zudem untersucht werden, ob die synthetisierten phenylsubstituierten Bipyridinderivate sich als C,N,N-Liganden für die Darstellung von Komplexen eignen (s. Abb. 12.1). Dabei wird das Metall über die zwei Stickstoffatome des Bipyridins und über das Kohlenstoffatom (C2) des Phenylringes gebunden. Constable *et al.* nutzten dieses Verhalten zur Darstellung einer großen Anzahl von unterschiedlichen Komplexen mit sehr reizvollen photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften.<sup>[182, 183, 184]</sup>



M = Pt, Pd, Ru

Abb. 12.1: Phenylsubstituierte Bipyridine als C,N,N-Liganden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von neuartigen Terpyridinplatinkomplexen **90** synthetisiert. Diese sind aufgrund ihrer cytostatischen Wirkung in letzter Zeit stark in den Mittelpunkt des Interesses gerückt.<sup>[36, 37]</sup> Bisher wurden als Terpyridinliganden nur Sechsring-

und Siebenringderivate (n, m = 1 bzw. 2) eingesetzt. Denkbar wären noch Fünfringderivate (n, m = 0) bzw. Verbindungen die rechts und links unterschiedliche Brücken aufweisen (n  $\neq$  m). Durch die Variation der Brückenlänge kann man den Bißwinkel verändern und so gezielt auf die Aktivität Einfluß nehmen. Mit dem in **Kap. 6.3** beschriebenen neuen Verfahren sollten sich solche Systeme



darstellen lassen. Zudem kann der Rest R<sup>1</sup> variiert werden. Die elektronischen Eigenschaften (elektronenziehend oder elektronenschiebend) dieses Substituenten können als zusätzliches Werkzeug genutzt werden um die Pt-N2-Bindung zu modulieren. In der vorliegenden Arbeit wurde nur 4-Picolin als Ligand X eingesetzt. Denkbar sind jedoch eine Vielzahl weiterer Verbindungen, wie z.B. Imidazol, Guanin, Thiazol, Thiophen, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, Thiolatderivate usw.. Man hat somit die Möglichkeit durch einen kombinatorischen Ansatz eine Substanzbibliothek aufzubauen, in der nach potentiellen Wirkstoffen gesucht werden kann. Unberücksichtigt blieben bisher substituierte S-förmige Terpyridine **35** und Bipyridine, die

sich ebenfalls für die Synthese von pharmakologisch interessanten Platinkomplexen eignen.<sup>[38, 39, 182, 183, 185,]</sup>

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß ausgehend von Iminiumsalzen und Mannich-Basen mit sehr einfachen Verfahren eine große Palette an interessanten Mono-, Bi-, Ter- und Oligopyridinderivaten hergestellt werden kann. Durch das breite Anwendungspotential dieser Verbindungklassen in der Organischen, Anorganischen und Supramolekularen Chemie ergeben sich vielfältige Perspektiven, die dazu beitragen werden, daß dieses Forschungsgebiet in der Zukunft eine noch bedeutendere Rolle in der Chemie spielen wird.

# **13** Experimenteller Teil

# 13.1 Allgemeines

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel (Kieselgel 60 F254, 0.2 mm) und mit Aluminiumoxid beschichtete Aluminiumfolien (Aluminiumoxid 60 F254, neutral, Typ E, 0.2 mm) der Fa. Merck verwendet. Für die präparative Säulenchromatographie diente Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 - 0.063 mm) der Fa. Merck bzw. Aluminumoxid 90 (neutral, Aktivität III, Korngröße 0.063 - 0.200 mm) der Fa. Macherey und Nagel als stationäre Phase. Die Zusammensetzung von Laufmittelgemischen ist in den Vorschriften angegegeben, alle Lösungsmittel wurden zuvor destilliert.

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Büchi SMP-20 Schmelzpunktbestimmungsapparatur in offenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 510 p FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Feststoffe wurden als KBr Preßling vermessen, Öle und Flüssigkeiten wurden zwischen KBr-Platten aufgenommen.

Die <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR wurden mit den FT-Spektrometern ARX 200 (200 bzw. 50 MHz) und AMX 300 (300 bzw. 75 MHz) der Fa. Bruker aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Als interener Standard diente TMS. Die aufgeführten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala und sind in ppm angegeben. Die Multiplizitäten der Kohlenstoffatome wurde den zugehörigen DEPT-135-Spektren entnommen.

Die Aufnahmen der FAB-Massenspektren erfolgte mit einem Massenspektrometer Autospec der Fa. VG. Als Standardbedingeungen wurden gewählt: Matrix Glycerin/NBA, 30 keV, Beschleunigungsspannung der Ionen: 8 keV. Die EI-Spektren wurden an einem Varian-Mat. 311 a aufgenommen.

Für die Electrospray-Massenspektren wurde ein Massenspektrometer Quattro LCZ der Fa. Micromass verwendet. Der Einlaß erfolgte über eine Nanospraykapillare. Die Konzentration der Lösungen waren ca. 10-4 mol/l (Acetonitril).

Die Elementaranalysen wurden mit einem Analysator Modell 240 der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt.

Die CV-Messungen wurden im Meßzellenstand Metrohm E 505 mit 20 ml Lösungsmittelvolumen durchgeführt. Als Potentiostat fand das Modell VersaStat der Fa. EG&G in Verbindung mit dem PC-Programm Electrochemical Analysis Software 3.0 Model 250 der gleichen Firma Verwendung. Die Dreielektrodenanordnung wurde durch eine planare Goldelektrode als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Elektrode mit ges. LiCl in abs. Ethaonol als Referenzelektrode bewerkstelligt. Als Leitelektrolyt wurde Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF<sub>6</sub>, c = 0.1 mol/l; electrochemical grade Fa. Fluka) zum verwendeten Dichlormethan gegeben. Die formalen Redoxpotentiale E<sup>f</sup> ergaben sich aus E<sup>f</sup>= (E<sub>p,ox</sub>+E<sub>p,red</sub>)/2 und wurden anhand des Bezugssystems E<sup>f</sup>(Ferrocen<sup>+</sup>/Ferrocen) = 400 mV vs. NHE auf das Potential vs. NHE umgerechnet. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte mit Hilfe der diagnostischen Kriterien nach Nicholson und Shain.<sup>[165]</sup>

Die Floureszenz-Spektren wurden mit 10<sup>-2</sup> molaren Lösungen an einem Fluoreszenz-Spektrophotometer MPF 4 der Fa. Perkin-Elmer gemessen.

Die UV-Spektren wurden mit 10<sup>-5</sup> molaren Lösungen an einem UV-Spektrometer UV-2101 PC der Fa. Shimadzu gemessen.

# 13.2 Darstellung der Aminale mit Morpholin

# Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1)

Man löst 0.25 mol des aromatischen Aldehyds in 0.5 - 0.6 mol des sekundären Amins und läßt die Reaktionsmischung unter Feuchtigkeitsausschluß 12 – 16 h bei Raumtemp. kräftig rühren. In einigen Fällen erstarrt die Reaktionslösung über Nacht. Sollte dies nicht der Fall sein, so wird überschüssiges Amin und Reaktionswasser am Rotationsverdampfer und anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt kristallisiert im Kühlschrank. In einigen Fällen empfiehlt sich eine Umkristallisation aus Diethylether.

# Bismorpholino-(3-bromophenyl)methan (15a)



Aus 18.5 g (0.10 mol) 3-Brombenzaldehyd und 19.3 ml (0.22 mol) Morpholin. Ausb.: 28.3 g (99 %), Smp.: 106 °C (Lit.<sup>[81]</sup> Ausb.: 98 %, Smp. 107.9 °C). – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.44 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.45 (s, 1 H), 3.68 (t, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.20 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.37 (s, 1 H), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 49.9 (4 t), 67.5 (4 t), 88.9 (d), 122.7 (s), 127.8 (d), 129.9 (d), 131.4 (d), 131.8 (d), 137.0 (s).

# Bismorpholino-(4-bromphenyl)methan (15b)



Aus 6.1 g (0.03 mol) 4-Brombenzaldehyd und 7.0 ml (0.08 mmol) Morpholin. Ausb.: 11.2 g (99 %), Smp. 135 °C (Lit.<sup>[81]</sup> Ausb.: 99 %, Smp.:135.8 °C). – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz,CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.42 (m<sub>c</sub>, 8 H), 3.70 (m<sub>c</sub>, 9 H), 7.10 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.50 (m<sub>c</sub>, 2 H).

#### **Bismorpholino-phenylmethan (15c)**



Aus 10.6 (0.10 mol) Benzaldehyd und 17.4 ml (0.20 mol) Morpholin. Ausb.: 18.4 g (70 %), Smp.: 101 °C (Lit.<sup>[186]</sup> Ausb.: 77 %, Sdp.: 101.0 – 101.5 °C). – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.38 – 2.51 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.60 – 3.71 (m, 9 H), 7.18 – 7.38 (m, 5 H).

# 13.3 Darstellung der Aminale mit Dimethylamin

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2)

Zu einer 37 %igen Formaldehydlösung (15 ml, 0.2 mol) tropft man langsam unter Eiskühlung und kräftigem Rühren das entsprechende Amin (0.4 mol). Danach rührt man die Mischung über Nacht bei Raumtemp. und sättigt die Lösung anschließend mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Hierbei kommt es zur Ausbildung zweier Phasen. Die obere Phase wird abgetrennt, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und destilliert. Nach einem geringen Vorlauf erhält man das Aminal als farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Die Darstellung der aromatischen Aminalderivate erfolgt nach der gleichen Vorschrift. Hiebei kommt es in einigen Fällen nach der Zugabe von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nicht zu einer Phasentrennung. Das Produkt wird dann mit Diethylether aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und anschließend destillativ aufgereinigt.

# N,N,N',N'-Tetramethylamino-(4-pyridyl)methan (15d)



Aus 13.3 (0.10 mol) 4-Pyridincarbaldehyd und 31.3 ml (0.30 mol) 40 %ige Dimethylamin-Lösung.

Ausb.: 18.1 g (84 %), Sdp.: 65 °C / 1.8 mbar (Lit.<sup>[81]</sup> Ausb.: 86 %, Sdp.: 60 °C / 1.3 mbar). – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.13 (s, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 3.41 (s, 1 H, N–CH–N), 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H), 8.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H).  $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 41.0 (4 \text{ q}), 89.1 (d), 124.3 (2 \text{ d}), 143.5 (s), 149.5 (2 \text{ d}).$ 

# N,N,N',N'-Tetramethyl-methandiamin (15e)

Aus 15 ml (0.20 mol) 37 %igen Formaldehydlösung und 45 ml (0.40 mol) 40 %ige Dimethylamin-Lösung.

Ausb.: 16.7 g (81%), Sdp.: 82 °C (Lit.<sup>[187]</sup> Ausb.: 85 %, Sdp.: 81.5 – 83 °C).

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.23$  (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.72 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>).

# N,N,N',N''-Tetramethylamino-phenyl-methan (15f)



Aus 10.2 ml (0.10 mol) Benzaldehyd und 25.4 ml (0.20 mol) 40 %ige Dimethylamin-Lösung. Ausb.: 14.2 g (80 %), Sdp.: 63 °C / 1.8 mbar (Lit.<sup>[188]</sup> Ausb.: 80 %, Sdp.: 60 °C / 1.4 mbar). – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.15 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.42 (s, 1 H, CH), 7.20 – 7.37 (m, 5 H).

# N,N,N',N'-Tetramethylamino-(2-pyridyl)methan (15g)



Aus 13.3 (0.10 Mol) 2-Pyridincarbaldehyd und 31.3 ml (0.30 mol) 40 %ige Dimethylamin-Lösung.

Ausb.: 20.4 g (95%) hellgelbe Flüssigkeit, Sdp.: 52 °C / 1.7 mbar (Lit.<sup>[81]</sup> Ausb.: 95 %, Sdp.: 60 °C / 2.1 mbar).

 $- {}^{1}\text{H NMR} (200 \text{ MHz, CDCl}_{3}): \delta = 2.19 \text{ (s, 12 H, CH}_{3}\text{), 3.66 (s, 1 H, N-CH-N), 7.17 (m_{c}, 1 H), 7.28 (m_{c}, 1 H), 7.66 (m_{c}, 1H), 8.61 (m_{c}, 1 H).$ 

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 41.2$  (4 q), 90.6 (d), 122.4 (d), 122.9 (d), 135.4 (d), 148.9 (d), 156.3 (s).

# 13.4 Synthese von Methylen- und Arylideniminiumchloriden

# Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3)

Zu einer eisgekühlten Lösung oder Suspension des Aminals (0.1 mol) in Et<sub>2</sub>O (150 ml) tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 7.1 ml (0.1 mol) Acetylchlorid in Et<sub>2</sub>O (50 ml). Danach läßt man das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemp. stehen. Anschließend nutscht man das ausgefallene Iminiumsalz ab, wäscht dann möglichst schnell mit Et<sub>2</sub>O und enfernt die Lösungsmittelreste an der Vakuumpumpe. Iminiumsalze sind in der Regel hygroskopisch und hydrolyseempfindlich. Die Salze sollten daher unter Argon oder im Exsiccator über Phorphorpentoxid gelagert werden.

# N-(3'-Brombenzyliden)-morpholinium-chlorid (12a)



Aus 6.0 g (18.0 mmol) Aminal 15a und 1.4 ml (20.0 mmol) Acetylchlorid.

Ausb. 4.5 g (88 %) (Lit.<sup>[81]</sup> Ausb.: 89 %).

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.15 (m_{c}, 2 H, CH_{2})$ , 3.98 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.09 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.49 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.41 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.78 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.99 (s, 1H), 10.43 (s, 1 H, CH=N<sup>+</sup>).

# N-(4'-Brombenzyliden)-morpholinium-chlorid (12b)



Aus 10.0 g (29.3 mmol) Aminal 15b und 2.2 ml (31.0 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 6.87 g (84 %) (Lit.<sup>[81]</sup> Ausb.: 83 %).

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.15 (m_{c}, 2 H, CH_{2}), 4.01 (m_{c}, 4 H, CH_{2}), 4.35 (m_{c}, 2 H, CH_{2}), 7.75 (m_{c}, 4 H), 10.44 (s, 1 H, CH=N<sup>+</sup>).$ 

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 42.6 (2 \text{ t}), 65.4 (\text{t}), 116.2 (\text{s}), 124.9 (\text{s}), 130.4 (\text{d}), 131.8 (\text{d}), 132.2 (\text{d}), 132.6 (\text{d}), 190.6 (2 \text{ d}).$ 

# N-(Benzyliden)-morpholinium-chlorid (12c)



Aus 13.1 g (50.0 mmol) Aminal 15c und 3.5 ml (50.0 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 9.6 g (91 %) (Lit.<sup>[68]</sup> Ausb.: 80 %).

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.09 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>3</sub>), 4.29 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 8.05 – 8.40 (m, 5 H), 10.46 (s, 1 H, CH=N<sup>+</sup>).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 42.6$  (2 t), 65.4 (t), 116.2 (s), 124.9 (s), 130.4 (d), 131.8 (d), 132.2 (d), 132.6 (d), 190.6 (2 d).

# N,N- Dimethyl-pyridin-4-yl-methylen-ammonium-chlorid (12d)



Aus 9.1 g (51 mmol) Aminal **15d** und 3.61 ml (51 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 7.4 g (85 %), hygroskopischer, braun-violetter Feststoff (Lit.<sup>[81]</sup> Ausb.: 87 %).

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.00$  (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 7.89 (d,  ${}^{3}J = 8.3$  Hz, 2 H), 8.87 (d,  ${}^{3}J = 8.3$  Hz, 2 H) 10.65 (s, 1H, CH=N<sup>+</sup>).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 34.9$  (q), 123.5 (d), 123.7 (d), 135.5 (s), 151.2 (d).

# N,N-Dimethyl-methylen-ammonium-chlorid (12e)

$$\stackrel{\oplus}{=}$$
N  $Cl^{\ominus}$ 

Aus 10.2 g (0.10 mol) Aminal **15e** und 8.5 ml (0.12 mol) Acetylchlorid. Ausb.: 8.4 g (90 %) (Lit.<sup>[189]</sup> Ausb.: 92 %). - <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.79 (s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 8.49 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>=N).

# Benzyliden-dimethyl-ammonium-chlorid (12f)



Aus 10.0 g (56.2 mmol) Aminal 15f und 4.1 ml (58.0 mol) Acetylchlorid.

Ausb.: 8.5 g (90 %) (Lit.<sup>[190]</sup> Ausb.: 78 %). – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.89 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 4.13 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 7.58 (m<sub>c</sub>, 3 H), 7.98 (m<sub>c</sub>, 2 H), 10.49 (s, 1 H, CH=N<sup>+</sup>). – <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 43.9 (q), 50.7 (q), 126.9 (s), 129.1 (d), 132.2 (d), 135.1 (d), 172.8 (d).

## N,N-Dimethyl-pyridin-2-yl-methylen-ammonium-chlorid (12g)



Aus 12.0 g (67.9 mmol) Aminal 15g und 4.9 ml (70.0 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 9.8 g (85 %) (Lit.<sup>[81]</sup> Ausb.: 83 %).

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.27$  (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 7.69 (m<sub>c</sub>, 1 H), 8.07 (m<sub>c</sub>, 1 H), 8.59 (m<sub>c</sub>, 1 H), 8.90 (m<sub>c</sub>, 1 H), 10.57 (s, 1 H, CH=N<sup>+</sup>).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 35.0$  (2 q), 129.3 (d), 135.9 (d), 138.3 (d), 146.7 (s), 150.9 (2 d).

# 1-Isobutyliden-piperidinium-chlorid (12h)



Eine Lösung von 1-(2-Methyl-propenyl)-piperidin<sup>[68]</sup> (0.10 mol, 13.9 g) in Ether (100 ml) wird auf – 10 °C gekühlt. Dann tropft man unter Rühren eine ca. 1 M Lösung von HCl in Ether (0.10 mol, 100 ml) so langsam hinzu, daß die Temperatur nicht über 0 °C ansteigt. Anschließend läßt man die Mischung auf Raumtemp. erwärmen, nutscht das Iminiumsalz schnell ab, wäscht mit Ether und trocknet das Produkt im Vakuum.

Ausb.:16.2 g (92 %) (Lit.<sup>[191]</sup> Ausb.: 92 %).

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.48 – 1.73 (m, 6 H, C*H*<sub>2</sub>), 2.70 – 2.91 (m, 1 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.61 – 3.86 (m, 2 H, C*H*<sub>2</sub>–N), 3.95 – 4.08 (m, 2 H, N–C*H*<sub>2</sub>), 8.94 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 1 H, C*H*=N).

# **13.5** Darstellung der Mannich-Basen<sup>[69]</sup>

# Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4)

10 mmol des jeweiligen Ketons in 25 ml wasserfreiem Acetonitril werden unter Rühren mit 0.94 g (10 mmol) N,N-Dimethyl-methylen-ammoniumchlorid (12e) versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Feuchtigkeitsausschuß 2 – 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man abkühlen, wobei die Mannich-Basen auskristallisieren. Das Produkt wird abfiltriert und anschließend im Vakuum getrocknet. Eventuelle Variationen der Versuchsdurchführung sind bei den jeweiligen Verbindungen beschrieben.

# 2-Dimethylaminomethyl-cyclohexanon-hydrochlorid (17a)



Aus 2.00 g (20.0 mmol) Cyclohexanon und 1.86 g (20.0 mmol) N,N-Dimethyl-methylenammonium-chlorid (12e).

Ausb.: 3.0 g (83 %), farblose Kristalle, Smp.: 146 °C (Lit.<sup>[52]</sup> Ausb.: 88 %, Smp.: 146 °C). – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.70 – 1.92 (m, 2 H), 2.06 (m<sub>c</sub>, 2 H), 2.34 (m<sub>c</sub>, 2 H), 2.86 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.93 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.15 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.69 (m<sub>c</sub>, 1 H). – <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.3 (t), 28.3 (t), 34.5 (t), 42.4 (t), 42.7 (d), 45.6 (q), 47.3 (q), 57.4 (t), 210.2 (s).

# 2-Dimethylaminomethyl-cyclopentanon-hydrochlorid (17b)



Aus 1.49 g (20.0 mmol) Cyclopentanon und 1.87 g (20.0 mmol) N,N-Dimethyl-methylenammoniumchlorid (**12e**).

Ausb: 2.84 g (89 %), farblose Kristalle, Smp.: 150 °C (Lit.<sup>[55]</sup> Ausb.: 89 %, Smp.: 155.4). – IR (KBr):  $\tilde{v} = 3015$ , 2963, 2853, 2672, 2595, 2479, 1732, 1474, 1408, 1159, 1115, 1009, 964, 926, 824.

 $- {}^{1}\text{H NMR} (200 \text{ MHz, CDCl}_{3}): \delta = 1.83 (m_{c}, 2 \text{ H}), 2.10 (m_{c}, 2 \text{ H}), 2.38 (m_{c}, 1 \text{ H}), 2.76 (m_{c}, 2 \text{ H}), 2.86 (s, 6 \text{ H}, \text{NC}H_{3}), 3.02 (m_{c}, 1 \text{ H}), 3.41 (m_{c}, 1 \text{ H}).$ 

#### 3-Dimethylaminomethyl-4-hydroxy-pent-3-en-2-on-hydrochlorid (17c)



1.00 g (10.0 mmol) Acetylaceton werden in 7 ml Acetonitril gelöst und mit 0.94 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-methylen-ammonium-chlorid (**12e**) versetzt. Man rührt 30 min bei Raumtemp. unter einer Argonatmosphäre, wobei die Mannich-Base auskristallisiert. Das Produkt wird abgenutscht und im Vakuum getrocknet.

Ausb. 1.54 g (80 %), weißer Feststoff, Smp.: 139 °C (Lit.<sup>[90]</sup> Ausb.: 93 %, Smp.: 139 °C).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3019$ , 2978, 2889, 2860, 1624, 1481, 1376, 1293, 1232, 1025, 1105, 970, 930.

 $- {}^{1}$ H NMR (200 MHz, MeOD):  $\delta = 2.40$  (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.92 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 4.18 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>).

(2-Hydroxy-6-oxo-4,4-dimethyl-cyclohex-1-enylmethyl)-dimethyl-ammonium-chlorid (17d)



1.00 g (7.10 mmol) Dimedon werden in 7 ml Acetonitril gelöst und mit 0.66 g (7.14 mmol) N,N-Dimethyl-methylen-ammonium-chlorid (**12e**) versetzt. Man rührt 2 h bei Raumtemp. unter einer Argonatmosphäre, wobei die Mannich-Base auskristallisiert. Das Produkt wird abgenutscht und im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 1.41 g (85 %), weißer Feststoff, Smp.:134 °C (Lit.<sup>[90]</sup> Ausb.: 87 %, Smp.: 134 °C).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2955$ , 2691, 2640, 1652, 1631, 1445, 1372, 1310, 1243, 1129, 1957, 990, 937, 788.

- <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>),
2.74 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.94 (s, 1 H, NH), 9.85 (bs, 1H, OH).

#### (2-Hydroxy-6-oxocyclohex-1-enylmethyl)dimethyl-ammonium-chlorid (17e)



Eine Lösung aus 3.00 g (26.8 mmol) 1,3-Cyclohexandion in 60 ml abs. Dichlormethan wird auf – 40 °C abgekühlt. 2.40 g (26.8 mmol) N,N-Dimethyl-methylen-ammonium-chlorid (**12e**) werden zugeben und das Reaktionsgemisch wird bei dieser Temperatur 3 h gerührt, wobei die Mannich-Base ausfällt. Die Suspension wird 12 h bei – 10 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abgenutscht und im Vakuum getrocknet.

Ausb: 4.12 g (76 %), weißer Festoff, Smp. 134 °C (Lit.<sup>[54]</sup> Ausb. 72 %, Smp.: 134.7 °C).

- IR (KBr): = 2944, 2892, 2862, 1624, 1482, 1414, 1399, 1357, 1335, 1296, 1159, 1148, 1053,1013, 933, 729.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz,CDCl<sub>3</sub>/MeOD, 5:1): δ = 1.92 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.49 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>).

-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>2</sub> (205.7): ber. C 52.56, H 7.84, N 6.81; gef. C 52.70, H 7.71, N 7.00.

# (2-Hydroxy-6-oxocyclohex-1-enylphenylmethyl)dimethyl-ammonium-chlorid (17f)



Eine Lösung aus 0.50 g (4.46 mmol) 1,3-Cyclohexandion in 60 ml abs. Chloroform wird auf – 10 °C abgekühlt. 0.75 g (4.46 mmol) des Iminiumsalzes **12f** werden zugegeben und das Reaktionsgemisch wird bei dieser Temperatur 1 h gerührt. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und bewahrt die entstehende Suspension 12 h bei – 10 °C im Kühlschrank auf. Der ausgefallene Feststoff wird abgenutscht und im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 1.12 g (89 %), weißer Feststoff, Smp. 160 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3147, 2980, 2480, 1605, 1585, 1388, 1299, 1166, 1155, 1000, 700.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, MeOD): δ = 2.00 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.55 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.95 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.36 (s, 1 H, CH), 7.44 (m<sub>c</sub>, 3 H), 7.60 (m<sub>c</sub>, 2 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, MeOD):  $\delta = 20.4$  (t), 32.8 (t), 42.0 (q), 42.8 (q), 68.2 (d), 110.5 (s), 128.3 (d), 129.3 (2d), 136.1 (s).

- C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>2</sub> (281.7): ber. C 63.94, H 7.14, N 4.97; gef. C 63.82, H 7.31, N 4.73.

# 3-Dimethylamino-1-phenyl-propan-1-on hydrochlorid (17g)



Aus 4.32 g (22.0 mmol) Acetophenon und 2.00 g (22.0 mmol) N,N-Dimethyl-methylenammonium chlorid (12e).

Ausb.: 4.54 g (73 %), farblose Kristalle, Smp.: 152 °C (Lit.<sup>[192]</sup> Ausb.: 62 %, Smp.: 146 – 148°C).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2541, 2433, 1688, 1470, 1445, 1336, 1217, 959, 757, 700.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.86 (s, 6 H, NC*H*<sub>3</sub>), 3.60 (m<sub>c</sub>, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 3.74 (m<sub>c</sub>, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 7.41 – 7.62 (m, 3 H), 7.96 (m<sub>c</sub>, 2 H), 12.43 (bs, 1 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 34.2$  (t), 43.7 (q), 53.1 (t), 128.7 (d), 129.30 (d), 134.52 (d), 135.8 (s), 196.2 (s).

# 1-Dimethylamino-4,4-dimethyl-pentan-3-on-hydrochlorid (17h)



Aus 19.8 g (0.2 mol) 3,3-Dimethyl-2-butanon und 18.0 g (0.2 mol) N,N-Dimethyl-methylenammoniumchlorid (**12e**).

Ausb.: 27.1 g (76 %), farblose Kristalle, Smp.: 175 °C (Lit.<sup>[193]</sup> Ausb.: 88%, Smp.: 173 – 174 °C).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2977, 2577, 2474, 1703, 1465, 1383, 1093, 964.$ 

 $- {}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.14$  (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 2.78 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.81 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.25 (m<sub>c</sub>, 4 H), 12.65 (bs, 1 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 26.74$  (q), 32.3 (t), 43.6 (q), 53.2 (t), 212.5 (s).

# 3-Dimethylamino-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on-hydrochlorid (17i)



Aus 2.70 g (20.0 mmol) Propiophenon und 4.65 g (22.0 mmol) N,N-Dimethyl-methylenammoniumchlorid (**12e**).

Ausb.: 3.7 g (74 %), farblose Kristalle, Smp.: 165 °C (Lit.<sup>[52]</sup> Ausb.: 84 %, Smp.: 153 – 154 °C).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2929, 2686, 2619, 1688, 1465, 1222, 979, 700.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.32 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.88 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.17 (m<sub>c</sub>, 1 H), 3.83 (m<sub>c</sub>, 1 H), 4.50 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.49 (m<sub>c</sub>, 3 H), 8.09 (m<sub>c</sub>, 2 H), 12.43 (bs, 1 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 18.9$  (q), 38.0 (d), 42.5 (q), 45.6 (q), 59.2 (t), 129.3 (d), 129.6 (d), 134.7 (d), 134.7 (s), 201.3 (s).

# 3-Dimethylamino-1,2-diphenyl-propan-1-on-hydrochorid (17j)



Aus 4.32 g (22.0 mmol) Benzylphenylketon und 2.00 g (22.0 mmol) N,N-Dimethylmethylen-ammoniumchlorid (12e).

Ausb.: 4.54 g (72 %), weißer Feststoff, Smp.: 168 °C (Lit.<sup>[52]</sup> Ausb.: 85 %, Smp.: 155 °C). – IR (KBr):  $\tilde{v} = 2950, 2660, 1678, 1460, 1383, 1238, 1145, 938, 767, 694.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.73 (s, 6 H, NC*H*<sub>3</sub>), 3.34 (dd,  ${}^{2}J$  = 12.7 Hz,  ${}^{3}J$  = 3.5 Hz, 1 H), 4.12 (dd,  ${}^{2}J$  = 12.7 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.8 Hz, 1 H), 5.89 (dd,  ${}^{3}J$  = 7.8 Hz,  ${}^{4}J$  = 3.5 Hz, 1H), 7.53-7.25 (m, 8 H), 8.05 (d,  ${}^{3}J$  = 7.4 Hz, 2 H), 12.75 (bs, 1 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 43.7 \text{ (q), } 49.7 \text{ (d), } 60.1 \text{ (t), } 128.7 \text{ (d), } 128.8 \text{ (d), } 129.1 \text{ (d), } 129.3 \text{ (d), } 129.7 \text{ (d), } 130.1 \text{ (d), } 134.4 \text{ (d), } 135.2 \text{ (s), } 136.1 \text{ (s), } 197.4 \text{ (s).}$ 

# 1-(4-Bromo-phenyl)-3-dimethylamino-propan-1-on-hydrochlorid (17k)



Aus 10.4 g (52.0 mmol) 4-Bromoacetophenon und 4.7 g (52.0 mmol) N,N-Dimethylmethylen-ammoniumchlorid (12e).

Ausb.: 11.5 g (76 %), farblose Kristalle, Smp.: 193 °C (Lit.<sup>[200]</sup> Smp.: 200.5 – 201.5 °C). – IR (KBr):  $\tilde{v} = 2993$ , 2547, 2433, 1688, 1579, 1398, 1222, 1067, 964. – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.89$  (s, 6 H, NC*H*<sub>3</sub>), 3.54 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 3.78 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 7.68 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.91 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 2 H), 12.6 (bs, 1 H).





Aus 10.6 g (52.0 mmol) 4-Bromoacetophenon und 4.7 g (52.0 mmol) N,N-Dimethylmethylen-ammoniumchlorid (12e).

Ausb.: 10.6g (68 %), farblose Kristalle, Smp.: 200 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2925, 2586, 2442, 1690, 1568, 1461, 1394, 1334, 1296, 1065, 964, 816, 793.$ - <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.92$  (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.55 - 3.66 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.89 - 8.02 (m, 4 H).

9-Dimethylaminomethyl-5,6,10,11-tetrahydro-9H-benzo[b][1,10]phenanthrolin-hydrochlorid (17m)

Aus 0.53 g (2.07 mmol) **59a** und 0.19 g (2.07 mmol) N,N-Dimethyl-methylenammoniumchlorid (**12e**).

Ausb.: 0.37 g (51 %), Smp.: 165 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2940, 2635, 1683, 1600, 1419, 1233, 1173, 1098, 964, 762.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.01 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.94 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.09 – 3.18 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.28 – 3.35 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.43 – 3.50 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.79 – 3.89 (m, 1 H, CH), 7.28 – 7.34 (m, 1 H), 7.62 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1 H), 8.13 (s, 1 H), 8.77 (dd, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1 H), 12.38 (bs, 1 H, NH).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 27.4$  (t), 27.6 (t), 28.6 (t), 32.7 (t), 446 (q), 58.5 (t), 125.0 (d), 127 (s), 132.9 (s), 135.4 (d), 135.7 (s), 136.7 (d), 149.8 (d), 150.9 (s), 156.1 (s), 162.7 (s), 196.8 (s).

9-Dimethylaminomethyl-2-tert-butyl-5,6,10,11-tetrahydro-9H-benzo[b][1,10]phenanthrolin-8-on (17n)



Aus 0.90 g (2.96 mmol) **59b** und 0.28 g (2.96 mmol) N,N-Dimethyl-methylenammoniumchlorid (**12e**).

Ausb.: 0.75 g (64 %), Smp.: 144 °C.

# 3,6-Bis-dimethylaminomethyl-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-acridine-4,5-dion-hydrochlorid (170)



Eine Lösung aus 1.00 g (4.66 mmol) **63** und 0.87 g (9.32 mmol) Iminiumsalz **12e** in 10 ml abs.  $CH_3CN$  wird 12 h bei Raumtemp. unter einer Argonatmosphäre gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abgenutscht und im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 1.53 g (82 %).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2945, 2666, 2577, 2479, 1703, 1471, 1175, 1135, 963.$ 

#### 13.6 Darstellung der 1,5-Diketone

## Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 5)

Eine Lösung des Enamins<sup>[194]</sup> **23** (0.1 mol) und der Mannich-Base **17** (0.1 mol) in 100 ml Dioxan wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 30 ml Wasser erhitzt man noch eine weitere Stunde. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. abgekühlt, mit 100 ml Wasser versetzt und dann mit Dichlormethan extrahiert (4 x 40 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit verd. HCl (20 ml) und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der verbleibende ölige Rückstand kann chromatographisch oder durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt werden.

## 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (24a)



Aus 3.40 g (16.0 mmol) Mannich-Base **17g** und 2.40 g (16.0 mmol) Enamin **23**. Ausb.: 1.43 g (39 %), Öl, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, Petrolether/EtOAc, 9:1. – IR (KBr):  $\tilde{v} = 2935$ , 2852, 1698, 1678, 1595, 1585, 1445, 1367, 1316, 1274, 1222, 741, 685.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.39 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.66 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.08 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.34 (m<sub>c</sub>, 3 H), 3.03 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.48 (m<sub>c</sub>, 3 H), 7.96 (dd, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 24.9 \text{ (t), } 25.5 \text{ (t), } 28.5 \text{ (t) } 35.0 \text{ (t), } 36.7 \text{ (t), } 48.1 \text{ (t), } 50.3 \text{ (d), } 128.5 \text{ (d), } 128.9 \text{ (d), } 133.4 \text{ (d), } 137.2 \text{ (s), } 200.6 \text{ (s), } 213.6 \text{ (s).}$ 

# 2-(3-Oxo-3-(tert-butyl)-propyl)-cyclohexanon (24b)



Aus 25.2 g (0.14 mol) Mannich-Base **17h** und 21.0 g (0.14 mol) Enamin **23**. Ausb.: 21.3 g (77 %), Öl, nach Destillation, Sdp.: 175° C / 0.9 mbar. – IR (KBr):  $\tilde{v} = 2935$ , 2862, 1713, 1481, 1445, 1367, 1305, 1129, 1062, 985. – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.10$  (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.24 – 1.48 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.48 – 1.71 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.71 – 1.97 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.97 – 2.19 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.19 – 2.41 (m, 3 H), 2.52 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.6$  (t), 25.9 (t), 26.8 (q), 28.5 (d), 34.5 (t), 35.0 (d), 42.6 (t), 44.5 (s), 50.7 (d), 213.7 (s), 216.5 (s).

# 2-(2-Methyl-3-oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (24c)



Aus 2.40 g (10.1 mmol) Mannich-Base **17i** and 1.51 g (10.0 mmol) Enamin **23**. Ausb.: 1.11 g (46 %), Öl, nach Destillation, Sdp.: 190 °C / 0.8 mbar.

# 2-(3-oxo-2,3-diphenyl-propyl)-cyclohexanon (24d)



Aus 2.14 g (7.4 mmol) Mannich-Base 17j und 1.12 g (7.4 mmol) Enamin 23.

Ausb.: 1.51 g (67 %), Öl, welches langsam nach Destillation auskristallisiert, Sdp.: 200 °C / 0.8 mbar.

 $- {}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 1.31 - 2.54$  (m, 9 H), 4.94 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.20 - 7.63 (m, 8 H), 8.03 (m<sub>c</sub>, 2 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 25.5 \text{ (t), } 28.6 \text{ (t), } 28.7 \text{ (t), } 35.6 \text{ (t), } 34.4 \text{ (t), } 35.3 \text{ (t), } 35.8 \text{ (t), } 42.8 \text{ (t), } 45.8 \text{ (t), } 48.1 \text{ (d), } 49.3 \text{ (d) } 51.0 \text{ (d), } 51.6 \text{ (d), } 127.3 \text{ (d), } 127.4 \text{ (d), } 127.6 \text{ (d), } 128.4 \text{ (d), } 129.0 \text{ (d), } 129.1 \text{ (d), } 129.2 \text{ (d), } 129.3 \text{ (d), } 129.4 \text{ (d), } 129.9 \text{ (d) } 133.3 \text{ (s), } 133.4 \text{ (d), } 133.6 \text{ (d), } 135.0 \text{ (s), } 137.0 \text{ (s), } 136.6 \text{ (s), } 138.5 \text{ (s), } 140.6 \text{ (s), } 198.1 \text{ (s), } 200.4 \text{ (s), } 213.9 \text{ (s), } 214.1 \text{ (s).}$ 

# 2-(3-Oxo-3-(4-brom-phenyl)-propyl)-cyclohexanon (24e)



Aus 2.60 g (8.9 mmol) Mannich-Base 17k und 1.34 g (8.9 mmol) Enamin 23.

Ausb.: 1.70 g (62 %), Öl, nach Flashchromatographie an SiO<sub>2</sub>, Petrolether/EtOAc, 3:1.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2924, 2551, 1703, 1683, 1590, 1460, 1398, 1072, 1005, 824.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.47 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.10 (m<sub>c</sub>, 3 H), 2.40 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.02 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.60 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.86 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 2 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 24.9 \text{ (t)}, 25.5 \text{ (t)}, 28.5 \text{ (t)}, 35.1 \text{ (t)}, 36.8 \text{ (t)}, 42.7 \text{ (t)}, 50.3 \text{ (d)}, 128.5 \text{ (s)}, 130.2 \text{ (d)}, 132.2 \text{ (d)}, 135.9 \text{ (s)}, 199.6 \text{ (s)}, 212.6 \text{ (s)}.$ 

# 13.7 Darstellung der 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinderivate

# Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 7)

Das Diketon (10.0 mol) und Hydroxylaminhydrochlorid (10.0 mol) werden in 10 ml Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt das Reaktionsgemisch abkühlen und neutralisiert mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird mit Dichlormethan (4 x 30 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch oder durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

# 2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (25a)



Aus 1.43 g (6.3 mmol) Diketon **24a** und 0.44 g (6.3 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid. Aus.: 0.55 g (42 %), Öl, nach Destillation, Sdp.:  $150 - 160^{\circ}$  C / 0.3 mbar (Lit.<sup>[76]</sup> 214 °C / 15 mm).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2929, 2862, 1594, 1564, 1455, 1253, 1253, 1129, 1031, 772, 736, 695.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.88 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.77 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.2 Hz, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 3.00 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.2 Hz, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 7.38 (m<sub>c</sub>, 5 H), 7.95 (m<sub>c</sub>, 2 H). -<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.3 (t), 23.7 (t), 29.0 (t), 33.3 (t), 118.4 (d), 127.3 (d), 127.8 (d), 129.1 (d), 131.2 (s), 137.9 (d), 140.4 (s), 155.1 (s), 157.7 (s).

 $-MS (70 \text{ eV}) m/z (\%) = 208 (M^+, 100), 195 (11), 181 (30), 154 (3), 141 (6), 115 (10), 77 (9).$ 

# 2-(Tert-butyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (25b)



Aus 21.3 g (0.11 mol) Diketon 24b und 7.3 g (0.11 mol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausb.: 15.0 g (76 %), klare Flüssigkeit, Sdp.: 97 °C / 1 mbar.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2952, 2852, 1595, 1568, 1488, 1468, 1350, 1132, 823.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.39 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.89 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.77 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.95 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>:  $\delta = 23.3$  (t), 23.8 (t), 28.9 (t), 30.8 (q), 33.3 (t), 37.4 (s), 116.5 (d), 129.1 (s), 137.2 (d), 156.2 (s), 166.5 (s).

# 2-Phenyl-3-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (25c)



Aus 1.00 g (4.6 mmol) Diketon 24c und 0.88 g (4.6 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausb.: 0.34 g (33 %), Öl, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 2:1.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2929, 2852, 1564, 1435, 1429, 1248, 1021, 783, 741, 705.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.76 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.94 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.23 (s, 1 H), 7.39 (m<sub>c</sub>, 5 H).

 $-{}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 19.9 \text{ (q), } 23.3 \text{ (d), } 23.8 \text{ (d), } 28.8 \text{ (t), } 32.7 \text{ (t), } 127.0 \text{ (d), } 128.1 \text{ (s), } 128.6 \text{ (d), } 129.4 \text{ (d), } 131.1 \text{ (s), } 139.6 \text{ (d), } 141.1 \text{ (s), } 154.8 \text{ (s), } 156.2 \text{ (s).}$
#### 2,3-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (25d)



Aus 1.50 g (5.0 mmol) Diketon **24d** und 0.36 g (5.0 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid. Ausb.: 0.51 g (54 %), weiße Kristalle, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 10:1, Smp.: 105 °C (Lit.<sup>[195]</sup> Smp.: 109 – 111 °C). – IR (KBr):  $\tilde{v} = 2924$ , 2857, 1543, 1445, 1424, 1248, 1070, 990, 767, 700. – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.80$  (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.83 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 3.03 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 7.20 (m<sub>c</sub>, 8H), 7.33 (m<sub>c</sub>, 2H), 7.38 (s, 1H). – <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 23.3$  (t), 23.7 (t), 28.9 (t), 33.0 (t), 127.3 (d), 127.8 (d), 128.3 (d), 128.6 (d), 130.0 (d), 130.4 (d), 131.2 (s), 133.8 (s), 139.6 (d), 140.6 (s), 140.9 (s), 154.7 (s), 156.6 (s). – MS (70 eV) *m/z* (%) = 285 (M<sup>+</sup>, 100), 256 (13), 215 (5), 165 (3), 133 (6), 127 (10), 114 (6),

# 77 (4).

#### 2-(4-Brom-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (25e)



Aus 1.66 g (5.4 mmol) Diketon 24e und 0.38 g (5.4 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid.

Ausb.: 0.70 g (45 %), weißer Feststoff, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 5:1, Smp.: 109 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2940, 1579, 1455, 1072, 1005, 813.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.92 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.83 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.02 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.45 (s, 2 H), 7.59 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.87 (m<sub>c</sub>, 2 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 23.2 \text{ (t), } 23.6 \text{ (t), } 29.0 \text{ (t), } 32.2 \text{ (t), } 118.0 \text{ (d), } 123.1 \text{ (s), } 128.8 \text{ (d), } 131.6 \text{ (s), } 132.1 \text{ (d), } 137.9 \text{ (d), } 139.2 \text{ (s), } 153.0 \text{ (s), } 157.9 \text{ (s).}$ 

#### 13.8 Synthese der substituierten Bipyridine

#### Allgemeine Arbeitsvorschift Methode B (AAV 8)

1.0 mmol 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon<sup>[71, 80]</sup> (**28a**) und 1.1 mmol Ammoniumacetat werden in 5 ml DMSO gelöst und 5 min bei 85 °C erhitzt. Nun gibt man zu der noch warmen Lösung 1.0 mmol Mannich-Base **17** hinzu und erhitzt 16 h bei 120 °C. Nachdem das Reaktionsgemisch abgkühlt ist, verdünnt man mit 30 ml Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (3 x 15 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (2x 20 ml), über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rücksatnd wird durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgereinigt.

#### 2-(4-Brom-phenyl)-5,6-dihydrophenanthrolin (33a)



Aus 149 mg (1.0 mmol) **28a**, 292 mg (1.0 mmol) Mannich-Base **17k** und 80 mg (1.1 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 150 mg (45 %), weißer Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 128 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3078, 2919, 2831, 1530, 1564, 1445, 1228, 1098, 1072, 1005, 814.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.05 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.29 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.63 (m<sub>c</sub>, 4 H), 8.05 (m<sub>c</sub>, 2 H), 8.78 (dd, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 27.7 \text{ (t), } 28.0 \text{ (t), } 120.7 \text{ (d), } 123.5 \text{ (s), } 123.9 \text{ (d), } 129.2 \text{ (d), } 132.1 \text{ (d), } 133.2 \text{ (s), } 134.5 \text{ (s), } 136.2 \text{ (d), } 137.1 \text{ (d), } 138.8 \text{ (s), } 149.5 \text{ (d), } 152.3 \text{ (2s), } 155.8 \text{ (s).} - MS (70 \text{ eV}); m/z (\%): 336 (100), 255 \text{ (41), } 179 \text{ (8), } 154 \text{ (8), } 128 \text{ (41), } 114 \text{ (12).}$ 

#### 2-(3-Brom-phenyl)-5,6.dihydro-[1,10]phenanthrolin (33d)



Aus 149 mg (1.0 mmol) **28a**, 292 mg (1.0 mmol) Mannich-Base **17l** und 80 mg (1.1 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 209 mg (62 %) Öl, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, EtOAc.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3060, 2934, 1592, 1464, 1382, 1257, 1071, 763.$ 

 $- {}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.97 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.15 − 7.38 (m, 2 H), 7.49 − 7.60 (m, 4 H), 8.04 (d,  ${}^{3}J$  = 3.9 Hz, 1 H), 8.28 (m<sub>c</sub>, 1 H), 8.74 (dd,  ${}^{4}J$  = 1.5 Hz,  ${}^{3}J$  = 4.7 Hz, 1H).  $- {}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.7 (t), 27.9 (t), 53.9 (s), 121.0 (d), 123.3 (s), 124.0 (d), 126.3 (d), 130.5 (d), 130.6 (d), 132.0 (s), 133.5 (s), 134.5 (s), 136.2 (d), 137.2 (d), 142.0 (s), 149.4 (d), 152.2 (s), 155.5 (s). - MS (70 eV); m/z (%): 363 (100), 338 (30), 283 (21), 270 (20), 257 (22), 183 (9), 128 (10).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift Methode A (AAV 9)

Eine aus Suspension der entsprechenden Ketokomponente (5 mmol), der Mannich-Base (5 mmol) und wasserfreiem Ammoniumacetat (15 mmol) in 25 - 30 ml abs. Ethanol wird 3 - 4 h unter einer Argonatmosphäre erhitzt. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 35 - 40 ml Dichlormethan und 15 - 20 ml Wasser aufgenommen. Man trennt die organische Phase ab und die extrahiert die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 15 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral) aufgereinigt.

#### 2-(4-Brom-phenyl)-9-tert-butyl-5,6-dihydro-[1,10]-phenanthrolin (33b)



Aus 1.22 g (6.0 mmol) **28b** 1.76 (6.0 mmol) Mannich-Base **17k** und 1.24 g (16.0 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 0.69 g (36 %), gelbe Kristalle, nach Kristallisation aus EtOAc, Smp.: 194 ° C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2955$ , 1569, 1460, 1398, 1243, 1005, 809.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.54 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 3.00 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H), 7.53 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H), 7.68 (m<sub>c</sub>, 4 H), 8.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H).

- <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =27.6 (t), 27.9 (t), 30.7 (q), 38.2 (s), 119.5 8d), 120.1 (d), 123.5 8s), 128.7 (2 d), 131.4 (s), 132.2 (2 d), 133.4 (s), 136.3 (d), 137.0 (d), 138.7 (s), 150.2 (s), 152.0 (s), 154.9 (s), 168.8 (s).

- MS (70eV); *m/z* (%): 392 (62), 377 (100), 336 (30), 297 (12), 255 (19), 149 (14).

#### 2-(4-Bromphenyl)-5H-cyclopenta[2,1-b3,4-b´]phenanthrolin (33c)



Aus 1.00 g (7.5 mmol) **28c**, 2.20 g (7.5 mmol) Mannich-Base **17k** und 1.5 g (20 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 0.39 g (16 %), braune Kristalle, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 183 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3038, 2898, 1569, 1455, 1338, 1202, 1176, 1005, 819, 798.$ - <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.82$  (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.25 - 7.32 (m, 1 H), 7.52 - 7.68 (m, 3H), 7.79 - 7.88 (m, 2 H), 8.02 - 8.12 (m, 2 H), 8.77 (dd, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.0 Hz, 1 H). - <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 32.4$  (t), 119.7 (d), 123.1 (d), 123.8 (s), 129.3 (d), 132.0 (d), 133.9 (d), 136.7 (s), 138.3 (s), 138.4 (s), 149.9 (d), 159.2 (s), 159.3 (s).

#### 13.9 Darstellung der substituierten U-förmigen Terpyridine

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 10)

150 mg (1.01 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon (28a) und 291 mg (1.01 mmol) Iminiumsalz 12 werden in 10 ml abs. Chloroform suspendiert und solange unter einer Argonatmosphäre refluxiert bis eine klare Lösung entsteht (2 - 3 h). In einem zweiten Kolben werden 150 mg (1.01 mmol) 28a und 85 mg (1.1 mmol) Ammoniumacetat in 10 ml DMSO gelöst und 5 min bei 85 °C erhitzt. Nun gibt man die noch warme Lösung des Iminiumsalzes und des Ketons zu der DMSO-Lösung im zweiten Kolben und erhitzt 16 h unter Luftatmosphäre bei 120 ° C. Nach dem Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit 40 ml Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (3 x 20 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (2 x 20 ml), über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingeengt. Das entsprechende **U-Terpyridin** durch kann Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isoliert werden.

#### 5,6,8,9-Tetrahydro-7-(3'-bromophenyl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (34a)



Aus 0.60 g (4.01 mmol) **28a**, 0.58 g (2.02 mmol) Iminiumsalz **12a** und 0.17 g (2.20 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 573 mg (65 %), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 25:1, Smp.: > 270 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3934, 2945, 2836, 1553, 1440, 1393, 1222, 1114, 928, 906, 793, 726.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.72 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.89 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.24 (m<sub>c</sub>, 3 H), 7.41 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.58 (m<sub>c</sub>, 3 H), 8.17 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 25.9$  (t), 27.8 (t), 123.3 (s), 123.7 (d), 127.8 (d), 130.8 (d), 131.9 (d), 132.3 (s), 133.4 (s), 135.5 (d), 139.8 (s), 146.4 (s), 149.6 (d), 151.4 (s), 152.6 (s).

#### 5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-bromophenyl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (34b)



Aus 0.60 g (4.02 mmol) **28a**, 0.58 g (2.01 mmol) Iminiumsalz **12b** und 0.18 g (2.30 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 582 mg (66 %), gelbes Pulver, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 25:1, Smp.: 290 ° C (Zers.) (Lit.<sup>[51]</sup> Ausb.: 20 %, Smp.: 291 °C).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3062, 3003, 2942, 2885, 2844, 1678, 1579, 1540, 1490, 1457, 1452, 1401, 1222, 1201, 1113, 1067, 1011, 847.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.75 (m_{c}, 4 \text{ H}, CH_{2}), 2.94 (m_{c}, 4 \text{ H} CH_{2}), 7.34 (m_{c}, 4 \text{ H}), 7.75 (m_{c}, 4 \text{ H}), 8.66 (m_{c}, 2 \text{ H}).$ 

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 25.6 \text{ (t)}, 27.6 \text{ (t)}, 122.7 \text{ (s)}, 124.1 \text{ (d)}, 130.7 \text{ (d)}, 132.6 \text{ (d)}, 132.6 \text{ (s)}, 132.6 \text{ (s)}, 133.8 \text{ (s)}, 136.3 \text{ (d)}, 147.2 \text{ (s)}, 148.9 \text{ (d)}, 150.6 \text{ (s)}, 152.2 \text{ (s)}.$ 

#### 5,6,8,9-Tetrahydro-7-phenyl-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (34c)



Aus 0.60 g (4.02 mmol) **28a**, 0. 42 g (2.02 mmol) Iminiumsalz **12c** und 0.18 g (2.33 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 467 mg (65 %), gelber Kristalle, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton, 10:1, Smp.: 254 °C (Zers.) (Lit.<sup>[51]</sup> Ausb.: 45 %, Smp.: 254 °C).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3650, 3040, 2972, 2828, 1564, 1540, 1433, 1382, 1217, 1110, 810.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.70 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.88 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.19 – 7.24 (m, 4 H), 7.45 – 7.56 (m, 5 H), 8.75 (dd,  ${}^{3}J$  = 4.8 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.6 Hz, 2 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 25.4 \text{ (t), } 27.4 \text{ (t), } 123.5 \text{ (d), } 128.0 \text{ (d), } 128.6 \text{ (d), } 128.9 \text{ (d), } 132.4 \text{ (s), } 133.4 \text{ (s), } 135.6 \text{ (d), } 137.3 \text{ (s), } 147.9 \text{ (s), } 148.7 \text{ (d), } 150.4 \text{ (s), } 152.2 \text{ (s).}$ 

#### 5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-pyridyl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (34d)



Aus 0.60 g (4.01 mmol) **28a**, 0.34 g (2.00 mmol) Iminiumsalz **12d** und 0.18 g (2.3 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 233 mg (32 %), grünbraunes Pulver, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 50:1, Smp.: > 300 °C (Lit.<sup>[51]</sup> Ausb.: 12 %, Smp.: >300 °C).

– IR (KBr):  $\tilde{v} = 3036, 2990, 2950, 2847, 1593, 1535, 1448, 1339, 1319, 1195, 1060, 992, 838, 786.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.68 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.91 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.25 (m<sub>c</sub>, 4 H), 7.55 (m<sub>c</sub>, 2 H), 8.70 (d,  ${}^{3}J$  = 4.7 Hz, 2 H), 8.80 (m<sub>c</sub>, 2 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 25.6 \text{ (t)}, 27.6 \text{ (t)}, 124.1 \text{ (d)}, 131.8 \text{ (s)}, 133.6 \text{ (s)}, 136.0 \text{ (s)}, 145.3 \text{ (s)}, 145.8 \text{ (s)}, 150.9 \text{ (d)}, 151.1 \text{ (s)}, 152.1 \text{ (s)}.$ 

#### 13.10 Darstellung der substituierten S-förmigen Terpyridine

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 11)

0.9 g (0.6 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon (**28a**), 1.24 (16.1 mmol) Ammoniumacetat und 3.0 mmol des entsprechenden Iminiumsalzes **12** werden in Chloroform suspendiert und 16 h unter Argon refluxiert. Man läßt die Reaktionsmischung abkühlen, versetzt mit 20 ml Wasser und extrahiert die wässrige Phase mit Dichlormethan (4 x 30 ml). Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser neutral, trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer.

Das ölige (in einigen Fällen feste) Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Akt. III, neutral) aufgereinigt.

#### 7,8,13,14-Tetrahydro-6-(3'-bromophenyl)chino[8,7-k][1,8]phenanthrolin (35a)



Aus 1.80 g (12.0 mmol) **28a**, 1.74 g (6.0 mmol) Iminiumsalz **12a** und 2.48 g (32.0 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 1.91g (72 %), gelber Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/PE, 2:1; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 100 °C (Lit.<sup>[51]</sup> Ausb.: 65 %, Smp.: 100.7 °C).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3042, 2945, 3038, 2842, 1589, 1536, 1444, 1384, 1254, 1091, 781.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD, 20:1): δ = 2.82 – 2.99 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.65 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.27 – 7.40 (m, 3 H), 7.54 – 7.67 (m, 4 H), 7.83 – 7.85 (m, 1 H), 8.60 – 8.65 (m, 2 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR } (50 \text{ MHz, CDCl}_3): \delta = 122.5 \text{ (s)}, 123.9 \text{ (d)}, 124.1 \text{ (d)}, 128.6 \text{ (d)}, 130.0 \text{ (d)}, 131.5 \text{ (d)}, 131.8 \text{ (s)}, 133.0 \text{ (d)}, 134.8 \text{ (s)}, 135.9 \text{ (s)}, 136.0 \text{ (d)}, 136.2 \text{ (d)}, 141.2 \text{ (s)}, 142.7 \text{ (2s)}, 147.5 \text{ (d)}, 148.5 \text{ (d)}, 151.2 \text{ (s)}, 152.1 \text{ (s)}, 152.6 \text{ (s)}, 155.2 \text{ (s)}.$ 

#### 7,8,13,14-Tetrahydro-6-(4'-bromophenyl)chino[8,7-k][1,8]phenanthrolin (35b)



Aus 1.80 g (12.0 mmol) **28a**, 1.74 g (6.0 mmol) Iminiumsalz **12b** und 2.48 g (32.0 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 1.37 g (52 %), gelber Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/PE, 2:1;

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton, 3:1, Smp.: 288 °C (Lit.<sup>[51]</sup> Ausb.: 51 %, Smp.: 288.7 °C)

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3059, 2995, 2937, 2897, 2835, 1577, 1541, 1492, 1440, 1397, 1252, 1217, 1065, 1003, 903, 850.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD, 20:1):  $\delta = 2.85 - 2.97$  (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.66 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.27 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.51 - 7.65 (m, 6 H), 8.65 (m<sub>c</sub>, 2 H).

#### 13.11 Darstellung der Xanthenderivate

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 12)

Eine Suspension aus 8.9 mmol 1,3-Cyclohexandion, 4.5 mmol Iminiumsalz **12** und 5.0 mmol Natriumacetat in 5 ml abs. Chloroform wird 4 h unter einer Argonatmosphäre refluxiert. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und gibt 20 ml Dichlormethan und 20 ml Wasser zu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Chromatographie oder Umkristallisieren aufgereinigt.

9-Pyridin-2-yl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-2H-xanthen-1,8-dion (52g)



Aus 1.00 g (8.9 mmol) 1,3-Cyclohexandion, 0.77 g (4.5 mmol) Iminiumsalz **12g** und 0.41 g (5.0 mmol) Natriumacetat in 5 ml abs. Chloroform.

Ausb.: 0.68 g (52 %), nach Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, oranger Feststoff, Smp.: 192-193 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2985, 2835, 1683, 1652, 1429, 1352, 1207, 1186, 1129, 958, 757.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD, 20:1): δ = 1.88 – 2.11 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.20 – 2.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.47 – 2.76 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 4.88 (s, 1 H, CH), 7.00 –7.07 (m, 1 H), 7.53 – 7.68 (m, 2H), 8.37 (dd, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3/MeOD, 20:1): } \delta = 20.6 \text{ (t), 27.6 (t), 35.1 (d), 37.2 (t), 115.6 (s),}$ 122.0 (d), 126.0 (d), 136.4 (d), 149.0 (d), 162.2 (d), 165.4 (s), 197.5 (s).

– MS (70 eV); *m/z* (%): 295 (66), 233 (19), 217 (100), 198 (8), 154 (9), 91 (8).

- C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (295.3): ber. C 73.20, H 5.80, N 4.74; gef. C 73.01, H 5.62, N 4.95.

#### 2,2'-(Isopropylmethylen)-bis-(1-hydroxy)cyclohexyl-1-en-3-on (52h)



Aus 1.0 g (8.9 mmol) 1,3-Cyclohexandion, 0.73 g (4.5 mmol) Iminiumsalz **12h** und 0.41 g (5.0 mmol) Natriumacetat in 5 ml abs. Chloroform.

Ausb.: 1.22 g (98 %), gelbes Pulver, Smp.: 189 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2965, 2925, 2857, 1597, 1353, 1201, 1135, 902, 850, 839, 585.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.78$  (d,  ${}^{3}J = 6.4$  Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>), 1.92 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.22

-2.57 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 2.84 (m<sub>c</sub>, 1 H, CH), 3.37 (d, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 1 H, CH).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20.4$  (t), 22.2 (t), 25.7 (t), 33.2 (q), 33.8 (q), 38.8 (t), 48.0 (d), 117.5 (s), 191.2 (s), 192.3 (s).

- MS (70 eV); *m/z* (%): 278 (15), 235 (100), 166 (17), 151 (20).

- C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (278.4): ber. C 69.04, H 7.97; gef. C 69.41, H 8.03.

2,2'-(Ethoxycarbonylmethylen)-bis-(1-hydroxycyclohexyl-1-en-3-on) (50i); 1,8-Dioxo-2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1H-xanthen-9-carbonsäure-ethylester (52i)





Aus 1.00 g (8.9 mmol) und 1,3-Cyclohexanedion, 4.46 mmol *in situ* generiertes Iminiumsalz **12i**, (1.13 g (4.5 mmol) Aminal<sup>[196]</sup> und 0.32 ml (4.5 mmol) CH<sub>3</sub>COCl) und 0.41 g (5.0 mmol) Natriumacetat in 5 ml abs. Chloroform.

Ausb.: 0.28 mg weißer Feststoff **50i** (20 %, aus dem Reaktionsgemisch abfiltiert) und 0.45 mg **52i** (55 %), gelbes Öl anch Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**50i**: Smp.: 143 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2993$ , 2972, 2958, 1725, 1658, 1622, 1357, 1321, 1206, 1177, 1132, 1116, 1027, 960.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.28 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 3 H, C*H*<sub>3</sub>), 2.07 (m<sub>c</sub>, 4 H, C*H*<sub>2</sub>), 2.28 - 2.74 (m, 8 H, C*H*<sub>2</sub>), 4.15 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 4.45 (s, 1 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.4$  (q), 20.4 (t), 27.5 (t), 33.6 (d), 37.0 (t), 61.5 (t), 112.4 (s), 165.9 (s), 172.7 (s), 196.7 (s).

**52i**: <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.22$  (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.98 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 4.16 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.83 (s, 1H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz):  $\delta = 14.5$  (q), 20.3 (t), 33.1 (t), 35.7 (d), 61.8 (t), 114.8 (s), 170.2 (s), 191.7 (s).

- MS (70 eV); *m/z* (%): 290 (12), 262 (100), 245 25), 217 (31), 178 (78), 127 (34), 84 (65).

#### 13.12 Darstellung der 1,4-Dihydropyridinderivate

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 13)

1.67 mmol Acetessigester und 1.67 mmol Iminiumsalz **12** werden in 10 ml Chloroform gelöst und 20 h unter einer Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff, 1.67 mmol 1,3-Cyclohexandion und 5.01 mmol Ammoniumacetat werden dann in 10 ml EtOH gelöst und 3 h unter einer Argonatmosphäre refluxiert. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 35 – 40 ml Dichlormethan und 15 – 20 ml Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan ausgeschüttelt (3 x 15 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und reinigt den Rückstand durch Flashchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) auf.

#### 2-Methyl-5-oxo-4-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydro-chinolin-3-carbonsäureethyester (54a)



Aus 217 mg (1.67 mmol) Iminiumsalz **12f**, 282 mg (1.67 mmol) Acetessigester, 190 mg (1.67 mmol) 1,3-Cyclohexandion und 390 mg (5.01 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 276 mg (53 %), gelber Feststoff, nach Kristallisation aus Methanol, Smp.: 254 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3301, 2913, 1616, 1482, 1383, 1220, 1182, 1008.$ 

- <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 3.77 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 3 H,  $-OCH_2CH_3$ ), 1.86 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.52 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 2 H,  $-OCH_2CH_3$ ), 4.93 (s, 1H), 7.08 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.18 (m<sub>c</sub>, 4 H), 9.13 (s, 1H, NH).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 15.0$  (q), 19.1 (q), 21.7 (t), 27.0 (t), 36.5 (d), 37.6 (t), 59.9 (t), 103.4 (s), 112.0 (s), 126.5 (d), 128.3 (2 d), 128.7 (2 d), 145.8 (s), 148.7 (s), 152.3 (s), 167.8 (s), 195.5 (s).

4-(4-Bromphenyl)-2-methyl-5-oxo-4-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydro-chinolin-3carbonsäure-ethyester (54b)



Aus 176 mg (0.61 mmol) Iminiumsalz **12b**, 79 mg (0.61 mmol) Acetessigester, 68 mg (0.61 mmol) 1,3-Cyclohexandion und 140 mg (1.83 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 158 mg (66 %), gelber Feststoff, nach Kristallisation aus Methanol, Smp.: 251 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3281, 2924, 1698, 1611, 1486, 1378, 1077.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.13 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 3 H,  $-OCH_2CH_3$ ), 1.86 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.51 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 2 H,  $-OCH_2CH_3$ ), 4.88 (s, 1H, CH), 7.11 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.39 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2 H), 9.20 (s, 1H, NH).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, DMSO-d_6): } \delta = 15.0 \text{ (q), } 19.1 \text{ (q), } 21.6 \text{ (t), } 27.0 \text{ (t), } 36.3 \text{ (d), } 37.5 \text{ (t),} 60.0 \text{ (t), } 103.9 \text{ (s), } 111.6 \text{ (s), } 119.6 \text{ (s), } 130.8 \text{ (2 d), } 131.6 \text{ (2 d), } 146.1 \text{ (s), } 148.0 \text{ (s), } 152.4 \text{ (s),} 167.6 \text{ (s), } 195.5 \text{ (s).}$ 

# 13.13 Darstellung von Mono-, Bi-, Ter- und Oligopyridinderivaten mit Hilfe von 1,3-Diketoverbindungen

#### 3-Acetyl-2-methyl-4,6,7,8-tetrahydro-1H-chinolin-5-on (55)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 0.50 g (2.6 mmol) Mannich-Base **17c**, 0.29 g (2.6 mmol) 1,3-Cyclohexandion und 0.60 g (7.8 mmol) Ammoniunmacetat.

Ausb.: 0.28 g (53 %), gelber Feststoff, nach Kristallisation aus Methanol, Smp.: 229 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3288, 1669, 1602, 1561, 1387, 1239, 1186, 1132.$ 

- <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =2.00 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>),
2.38 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.50 (bs, 1 H, NH).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 20.1 \text{ (q)}, 21.6 \text{ (t)}, 23.5 \text{ (t)}, 27.5 \text{ (t)}, 30.3 \text{ (q)}, 36.9 \text{ (t)}, 109.5 \text{ (s)}, 109.8 \text{ (s)}, 152.3 \text{ (s)}, 197.0 \text{ (s)}, 200.0 \text{ (s)}.$ 

#### 3-Acetyl-2-methyl-7,8-dihydro-6H-chinolin-5-on



100 mg (0.49 mmol) Dihydropyridin **55** werden in 7 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 30 mg Pd/C (10 %) wird das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man abkühlen und filtriert den Katalysator ab. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es verbleibt ein kristalliner Feststoff.

Ausb.: 74 mg (74 %), gelbe Kristalle, Smp.: 119 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2914$ , 1714, 1590, 1434, 1372, 1036.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.17 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.59 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.67 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 21.9 \text{ (t), } 25.7 \text{ (q), } 29.6 \text{ (q), } 32.9 \text{ (t), } 38.7 \text{ (t), } 125.9 \text{ (s), } 131.5 \text{ (s), } 136.2 \text{ (d), } 163.5 \text{ (s), } 165.7 \text{ (s), } 197.5 \text{ (s), } 199.7 \text{ (s).}$ 

#### 3,4,5,6,7,8-Hexahydro-2H-acridin-1-on (57a)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 5.00 g (21.6 mmol) Mannich-Base **17a**, 2.42 g (21.6 mmol) 1,3-Cyclohexandion und 4.99 g (64.8 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 3.56 g (76 %), gelber Feststoff, nach Flashchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 96 °C (Lit.<sup>[72]</sup> Smp. 96 – 97 °C).

- IR (KBr)  $\tilde{v} = 3021, 2999, 2941, 2876, 2557, 1998, 1693, 1635, 1556, 1425, 1363, 1332, 1284, 801.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.91 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.19 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.68 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.83 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2 H), 2.97 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.10 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.98 (s, 1 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 22.5 \text{ (t), } 22.9 \text{ (t), } 23.2 \text{ (t), } 28.7 \text{ (t), } 32.6 \text{ (t), } 33.5 \text{ (t), } 39.0 \text{ (t), } 126.3 \text{ (s), } 131.5 \text{ (s), } 135.6 \text{ (d), } 160.9 \text{ (s), } 162.9 \text{ (s), } 198.7 \text{ (s).}$ 

#### 1,2,3,5,6,7-Hexahydro-cyclopenta[b]quinolin-8-on (57b)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 0.68 g (3.8 mmol) Mannich-Base **17b**, 0.43 g (3.8 mmol) 1,3-Cyclohexandion und 0.89 g (11.5 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 304 mg (42 %), weißer Feststoff, nach Flashchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 59 °C (Lit.<sup>[72]</sup> Smp.: 93.5 – 95.5 °C).

- IR (KBr)  $\tilde{v} = 2939, 1690, 1602, 1408, 1360, 1210, 924.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.02 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.51 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.88 (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>2</sub>), 8.63 (s, 1 H, CH<sub>2</sub>).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 22.4 \text{ (t), } 23.3 \text{ (t), } 30.5 \text{ (t), } 32.8 \text{ (t), } 35.0 \text{ (t), } 38.9 \text{ (t), } 126.4 \text{ (s), } 130.6 \text{ (d), } 136.1 \text{ (s), } 162.4 \text{ (s), } 171.1 \text{ (s), } 198.4 \text{ (s).}$ 

#### 7-Phenyl-5,6,7,10,11,12-hexahydro-9H-benzo[b][1,10]phenanthrolin-8-on (58d)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 0.32 g (2.1 mmol) **28a**, 0.52 g (2.1 mmol) Mannich-Base **17f** und 0.47 g (6.0 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 0.46 g (66 %), nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 163 – 165 ° C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3317, 2945, 2872, 1615, 1615, 1585, 1496, 1434, 1382, 1264, 1135, 1031, 798, 695.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.94 – 2.12 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.26 – 2.41 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.52 – 2.69 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.74 – 2.98 (m, 2 H), 4.69 (s, 1 H, CH), 7.68 – 7.31 (m, 5 H), 7.43 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.58 (s, 1 H, NH), 8.36 (dd, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz; <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 21.7 \text{ (t), } 25.2 \text{ (t), } 27.1 \text{ (t), } 28.5 \text{ (t), } 37.5 \text{ (t), } 42.9 \text{ (d), } 109.5 \text{ (s), } 120.5 \text{ (s), } 122.7 \text{ (d), } 126.7 \text{ (d), } 127.2 \text{ (s), } 128.6 \text{ (d), } 128.7 \text{ (d), } 130.7 \text{ (s), } 135.4 \text{ (d), } 146.5 \text{ (d), } 146.6 \text{ (s), } 147.6 \text{ (s), } 152.3 \text{ (s), } 195.0 \text{ (s).}$ 

 $-MS (FAB^{+}); m/z (\%): 329 ([M + H]^{+}, 100), 307 (20), 251 (46), 154 (100), 136 (59).$ 

 $-\,C_{22}H_{20}N_2O$  (328.4): ber. C 80.46, H 6.14, N 8.53; gef. C 80.27, H 6.35, N 8.38.

6-Phenyl-6,9,10,11-tetrahydro-5H,8H-pyrido[3',2':4,5]cyclopenta[1,2-b]chinolin-7-on (58e)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 0.35 g (2.6 mmol) 28c, 0.65 g (2.6 mmol) Mannich-Base 17f und 0.60 g (7.8 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 0.36 g (44 %), hellbrauner Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 217 °C (Zers.).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3214, 3147, 3074, 2934, 2862, 1621, 1579, 1507, 1466, 1435, 1363, 1259, 1181, 793, 700.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.97 – 2.10 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.38 – 2.45 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.58 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.15 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.32 (s, 1 H, CH), 7.06 – 7.38 (m, 6 H), 7.44 (s, 1 H, NH), 7.60 (dd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 0.7 Hz, 1 H), 8.40 (dd, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR}(50 \text{ MHz, CDCl}_3): \delta = 21.7 \text{ (t)}, 28.7 \text{ (t)}, 34.3 \text{ (t)}, 37.7 \text{ (t)}, 40.5 \text{ (d)}, 110.5 \text{ (s)}, 120.2 \text{ (d)}, 126.6 \text{ (d)}, 127.8 \text{ (s)}, 128.3 \text{ (d)}, 128.7 \text{ (d)}, 131.4 \text{ (d)}, 133.8 \text{ (s)}, 137.0 \text{ (s)}, 146.6 \text{ (s)}, 147.1 \text{ (d)}, 152.8 \text{ (s)}, 156.6 \text{ (s)}, 196.5 \text{ (s)}.$ 

 $-MS (FAB^{+}); m/z (\%): 315 ([M + H]^{+}, 100), 237 (68), 154 (63), 136 (44), 91 (26).$ 

 $-C_{21}H_{18}N_2O$  (314.4): ber. C 80.23, H 5.77, N 8.91; gef. C 80.57, H 5.52, N 8.99.

#### 5,6,7,10,11,12-hexahydro-9H-benzo[b][1,10]phenanthrolin-8-on (59a)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 0.60 g (4.1 mmol) **28a**, 0.85 g (4.2 mmol) Mannich-Base **17e** und 0.97 g (12.6 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 510 mg (75 %) nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp. 192 °C (Lit.<sup>[54]</sup> Ausb.: 75 %, Smp.: 192.6 °C).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2949, 2878, 1671, 1595, 1454, 1438, 1421, 1347, 1224, 1197, 1595, 1454, 1438, 1421, 1347, 1224, 1197, 1160, 1092, 907, 760.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.19 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.73 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.04 Hz (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.34 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.30 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H), 8.18 (s, 1 H), 8.77 (dd, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 22.4$  (t) 27.3 (t), 27.7 (t), 33.0 (t), 39.0 (t), 124.8 (d), 128.0 (s), 132.7 (s), 135.0 (d), 135.6 (s), 136.7 (d), 149.6 (d), 155.1 (s), 163.3 (s), 198.6 (s).

- MS (70 eV); *m/z* (%): 251 (30), 250 (100), 222 (79), 194 (27), 166 (7), 97 (9), 72 (20).

- C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (250.3): ber. C 76.78, H 5.64, N 11.19; gef. C 76.96, H 5.81, N 11.43.

#### 2-tert-Butyl-5,6,10,11-tetrahydro-9H-benzo[b][1,10]phenanthrolin-8-on (59b)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 0.83 g (4.1 mmol) **28b**, 0.85 g (4.2 mmol) Mannich-Base **17e** und 0.97 g (12.6 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 0.98 g (75 %), Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 168 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2940, 1672, 1605, 1481, 1460, 1419, 1335, 1233.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.48 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.96 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.30 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.39 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H), 7.53 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H), 8.12 (s, 1H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 22.4 \text{ (d), } 27.5 \text{ (d), } 27.7 \text{ (d), } 30.7 \text{ (q), } 33.2 \text{ (d), } 38.2 \text{ (s), } 39.1 \text{ (t), } 121.1 \text{ (d), } 127.6 \text{ (s), } 132.8 \text{ (s), } 133.0 \text{ (s), } 134.7 \text{ (d), } 136.7 \text{ (d), } 149.5 \text{ (s), } 155.9 \text{ (s), } 163.3 \text{ (s), } 169.2 \text{ (s), } 198.7 \text{ (s).}$ 

- C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (306.4): ber. C 78.40, H 7.24, N 9.14; gef. C 78.64, H 7.13, N 9.35.

6,9,10,11-Tetrahydro-5H,8H-pyrido[3´,2´:4,5]cyclopenta[1,2-b]chinolin-7-on (58c) 9,10-Dihydro-5H,8H-pyrido[3´,2´:4,5]cyclopenta[1,2-b]chinolin-7-on (59c)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 1.00 g (7.5 mmol) **28c**, 1.43 g (7.5 mmol) **6a** und 1.73g (22.5 mmol) Ammoniumacetat. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol, 125:1). Man erhält einen hellbraunen Feststoff, der aus **59c** und **58c** (Verhältnis **59c** : **58c** = 1.6 : 1) besteht. Rührt man eine Lösung dieses Gemisches in Dichlormethan, so wird **58c** zu **59c** oxidiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 510 mg (29 %) **59c**, Smp.:  $181 - 183 \,^{\circ}$ C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2955, 2867, 1677, 1600, 1455, 1403, 1359, 1171, 788.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.68 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 3.28 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 3.83 (s, 2 H, C*H*<sub>2</sub>), 7.29 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>3</sup>*J* = 4,8 Hz, 1 H), 7.86 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 1 H), 8.33 (s, 1 H), 8.69 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 22.3 \text{ (t), } 32.5 \text{ (t), } 33.2 \text{ (t), } 39.1 \text{ (t), } 124.0 \text{ (d), } 127.4 \text{ (s), } 131.8 \text{ (d), } 133.6 \text{ (d), } 135.0 \text{ (s), } 139.9 \text{ (s), } 150.2 \text{ (d), } 162.4 \text{ (s), } 164.7 \text{ (s), } 198.5 \text{ (s).}$ 

– MS (70 eV); *m/z* (%): 236 (99), 208 (100), 179 (37), 154 (7), 103 (10), 76 (8), 63 (8).

**58c:** Die Verbindung wird nicht isoliert, konnte jedoch im Gemisch aus **59c** und **58c** identifiziert werden.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.91 – 2.10 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.18 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.42 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.45 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.06 (dd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 5.2 Hz, 1 H), 7.50 (s, 1H, N H), 7.64 (dd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 0.5 Hz, 1 H), 8.27 (d, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 1 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 21.8 \text{ (t) } 24.2 \text{ (t), } 28.5 \text{ (t), } 36.0 \text{ (t) } 37.2 \text{ (t), } 105.9 \text{ (s), } 119.9 \text{ (d), } 126.0 \text{ (s), } 131.5 \text{ (d), } 134.2 \text{ (s), } 137.0 \text{ (s), } 146.2 \text{ (d), } 154.5 \text{ (s), } 156.4 \text{ (s), } 197.1 \text{ (s).}$ 

#### **Quaterpyridine 60**



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 132 mg (0.88 mmol) **28a**, 299 mg (0.88 mmol) Mannich-Base **17m** und 182 mg (2.36 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 154 mg (45 %) nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol, 100:1, Smp.: 236 °C – 238 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3038, 2935, 2883, 2829, 1564, 1440, 1403, 1222, 1176, 819, 788, 767, 700.$ - <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.03$  (s, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.09 - 3.17 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.38 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.48 (s, 1 H), 7.56 - 7.68 (m, 2 H), 8.75 (m<sub>c</sub>, 3 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 27.5 \text{ (t), } 27.9 \text{ (t), } 27.0 \text{ (t), } 28.1 \text{ (2 t), } 31.2 \text{ (t), } 123.7 \text{ (d), } 130.5 \text{ (s), } 133.0 \text{ (s), } 133.2 \text{ (d), } 133.2 \text{ (d), } 134.0 \text{ (s), } 134.2 \text{ (s), } 134.6 \text{ (s), } 157.7 \text{ (s), } 136.2 \text{ (2 d), } 149.4 \text{ (d), } 150.7 \text{ (s), } 150.8 \text{ (s), } 151.5 \text{ (s), } 152.3 \text{ (s) } 152.4 \text{ (s), } 157.7 \text{ (s). }$ 

 $-MS (FAB^{+});m/z$  (%): 389 (  $[M + H]^{+}, 100$ ), 307 (4), 197 (17), 178 (8), 136 (9).

- C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> (388.5): ber. C 80.39, H 5.19, N 14.42; gef. C 80.01, H 5.49, N 14.33.

#### **Terpyridin 62**



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 0.75 g (1.9 mmol) 1,3-Cyclohexandion, 0.21 g (1.9 mmol) Mannich-Base **170** und 0.44 g (5.7 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 0.43 g (55 %) nach Chromatographie an  $Al_2O_3$ ,  $CH_2Cl_2/Methanol$ , 150:1, Smp. > 250 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2955$ , 1683, 1590, 1460, 1347, 1228, 1166, 912, 845.

- <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.50 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.73 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.99 – 3.36 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>), 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H), 7.54 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H), 8.14 (s, 1H), 8.50 (s, 1 H).

 $- {}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.6 (t), 27.7 (t), 27.9 (t), 28.2 (t), 30.7 (q), 33.1 (t), 38.4 (s), 39.2 (t), 120.8 (d), 127.7 (s), 129.5 (s), 131.4 (s), 132.4 (s), 133.7 (d), 134.0 (s), 135.0 (d), 136.9 (d), 150.3 (s), 153.6 (s), 155.5 (s), 159.0 (s), 163.0 (s), 169.4 (s), 199.2 (s).  $- MS (FAB^+); m/z (\%): 409 ([M + H]^+, 80), 394 (100), 353 (30), 191 (9), 169 (11), 155(3).$   $- C_{27}H_{27}N_{3}O (409.5): ber. C 79.19, H 6.65, N 10.26; gef. C 78.89, H 6.84, N 10.13.$ 

1,2,3,5,6,7,9,10,11,13,14,15-Decahydroacridino[4,3-b]benzo[j][1,10]phenanthroline-4,12dion (64)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 9.

Aus 1.25 g (3.12 mmol) 1, 0.70 g (6.24 mmol) Mannic-Base 17m und 1.44 g (18.7 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 0.60 g (46 %), nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol, 100:1, Smp.: > 250 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2934, 2887, 1683, 1585, 1435, 1347, 1222, 1160, 897.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.21 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.70 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.03 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.37 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.52 (s, 1 H), 8.16 (s, 2 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 22.3$  (t), 27.3 (t), 32.3 (t), 39.1 (t), 128.1 (s), 132.7 (d), 135.1 (d), 136.6 (d), 136.9 (s), 150.3 (s), 154.9 (s), 163.3 (s), 198.4 (s).

MS (70 eV), m/z (%):421 (M<sup>+</sup>, 100), 393 (32), 365 (10), 334 (2), 197 (11), 168 3), 140 (2).
C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (421.5): gef. C 76.94, H 5.50, N 9.97; ber.: C 76.63, H 5.31, N 10.15.

#### 13.14 Darstellung der sternförmigen Verbindungen 72, 77a, 77b, und 77c

## 3,4,6,9,10,11,12,14,15,16,17,18-Dodecahydro-2H,5H,8H-5,11,17-triaza-trinaphthylen-1,7,13-trion (72)



Eine Suspension aus 1.92 g (9.4 mmol) Mannich-Base **17e**, 0.51 g (3.1 mmol) Phloroglucin und 6.5 g (84.3 mmol) Ammoniumacetat in 40 ml EtOH wird 4 h unter einer Argonatmosphäre refluxiert. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in 50 ml Dichlormethan und 50 ml Wasser aufgenommen. Es verbleibt ein unlöslicher Rückstand, der ebenfalls in den Schütteltrichter übergeführt wird. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird mehrmals gründlich mit Dichlormethan ausgeschüttelt (5 x 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie aufgereinigt.

Ausb.: 0.93 g (60 %), leicht gelber Feststoff, nach Flashchromatographie, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dichlormethan/Methanol, 75:1, Smp.: 253 °C (Zers.).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3343, 3203, 2935, 2888, 2629, 1656, 1615, 1512, 1450, 1408, 1181, 1103, 994.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.77 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.23 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.26 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.64 (s, 1 H), 7.87 (s, 1 H), 11.95 (s, 1 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 19.0 (t), 21.7 (t), 29.7 (t), 35.7 (t), 106.7 (s), 108.2 (s), 152.4 (s), 168.7 (s), 196.8 (s).

 $-MS (FAB^{+}); m/z (\%): 495 ([M + 3 H_2O]^{+}, 31), 477 ([M - H_2O]^{+}, 4), 460 ([M + H - 2 H_2O]^{+}, 3) 385 (4), 307 (20), 289 (13), 154 (100).$ 

3,3,9,9,16,16-Hexamethyl-2,3,4,6,8,9,10,12,14,15,16,18-dodecahydro-5,11,17-trioxatrinaphthylen-1,7,13-trion (77a)



Eine Suspension aus 0.70 g (3.0 mmol) Mannich-Base **17d** und 0.17 g (1.0 mmol) Phloroglucin in 5 ml Eisessig wird 16 h unter einer Argonatmosphäre bei 120 °C erhitzt. Anschließend neutralisiert man die Lösung mit einer gesättigten wässrigen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und extrahiert mit Dichlormethan (3 x 20 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie aufgereinigt.

Ausb.: 0.32 g (20 %), weißer Feststoff, nach Flashchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 100:1, Smp.: > 250 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2960, 1657, 1616, 1435, 1383, 1217, 1166, 1036.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=1.16 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>), 2.48 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>).

 $-{}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 16.9 \text{ (t), } 28.8 \text{ (q), } 32.5 \text{ (s), } 41.7 \text{ (t), } 51.1 \text{ (t), } 105.4 \text{ (s), } 108.7 \text{ (s), } 146.7 \text{ (s), } 164.9 \text{ (s), } 198.5 \text{ (s). }$ 

C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub> (528.2): ber. C 74.96, H 6.87; gef. C 75.24, H 6.93.

2,3,4,6,8,9,10,12,14,15,16,18-Dodecahydro-5,11,17-trioxa-trinaphthylene-1,7,13-trion (77b)



Eine Suspension aus 1.0 g (4.9 mmol) Mannich-Base **17e** und 0.26 g (1.6 mmol) Phloroglucin in 10 ml Eisessig wird 16 h unter einer Argonatmosphäre bei 120 °C erhitzt. Es fällt ein weißer Feststoff aus, der abgenutscht und mit Wasser (3 x 25 ml) gewaschen wird. Die Verbindung fällt in nahezu analysenreiner Form an, kann jedoch durch Chromatographie an  $Al_2O_3$  aufgereinigt werden.

Ausb.: 0.26 g (37 %), weißer Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 100:1, Smp.: > 270 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2950, 2903, 2841, 1657, 1626, 1264, 1383, 1222, 1106, 1026.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 1.99$  (t,  ${}^{3}J$ , = 5.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.38 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>),

2.49 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.22 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>).

 $-{}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, DMSO-d_6): } \delta = 20.8 \text{ (t), } 24.7 \text{ (t), } 31.8 \text{ (t), } 40.8 \text{ (t), } 109.2 \text{ (s), } 113.7 \text{ (s), } 150.3 \text{ (s), } 174.0 \text{ (s), } 203.2 \text{ (s).}$ 

– MS (70 eV); *m/z* (%): 444 (79), 388 (12), 352 (21), 338 (100), 282 (31).

- C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub> (444.2): ber. C 72.96, H 5.44; gef. C 72.73, H 5.61.

1-(7,11-Diacetyl-2,6,10-trimethyl-4H,8H,12H-dipyrano[2,3-f;2',3'-h]chromen-3-yl)ethanon (77c)



Eine Suspension aus 400 mg (2.07 mmol) Mannich-Base **17c** und 112 mg (0.69 mmol) Phloroglucin in 5 ml Ethanol wird 3 h unter einer Argonatmosphäre refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Man nimmt den Rückstand in 5 ml Eisessig auf und erhitzt die Lösung weitere 2 h unter einer Argonatmosphäre bei 120 °C. Danach wird die Lösung mit einer gesättigten wässrigen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und mit Dichlormethan (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgereinigt.

Ausb.: 90 mg (35 %), weißer Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 100:1, Smp.: > 250 °C (langsame Zers.).

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.30$  (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20.2$  (q), 20.9 (t), 30.3 (q), 103.7 (s), 109.3 (s), 146.3 (s),

159.2 (s), 199.6 (s).

- MS (70 eV); *m/z* (%): 408 (53), 393 (65), 365 (22), 314 (40), 299 (53), 271 (21).

- C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (408.2): calcd. C 70.57, H 5.92; found C 70.71, H 5,68.

#### 13.15 Suzuki-Kupplungen

#### 1,4-Benzoldiboronsäure (78)



Eine Lösung von 35.4 g (0.15 mol) 1,4-Dibrombenzol in 225 ml abs. THF wird langsam zu 7.5 g (0.30 mol) Mg-Späne getropft. Die Reaktion kann durch die Zugabe von Iod zum Starten gebracht werden. Die entstehende Suspension wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend tropft man das Grignard Reagenz bei – 70 °C zu einer Lösung von 31.2 g (0.30 mol) Trimethylborat in 60 ml abs. Diethylether. Nachdem das Reaktionsgemisch 48 h bei Raumtemp. gerührt wurde, gießt man auf 300 g Eis und 9 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (4 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Es verbleibt ein weißer Feststoff der mit kaltem Diethylether gewaschen und aus Methanol/Wasser (1:2) umkristallisiert wird.

Ausb.: 7.2 g (30 %), weißer Feststoff, Smp.: >290 °C (Lit.<sup>[145]</sup> Ausb.: 26 %, Smp.: > 420 °C). - IR (KBr):  $\tilde{v} = 3410, 3405, 1517, 1341, 1170, 1124, 1025, 803.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.75 (s, 4 H, CH), 8.04 (s, 4 H, OH).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Suzuki-Kupplung (AAV 14)

Man löst 1.00 mmol des zu kuppelnden Monomers und 57 mg (0.05 mmol)  $Pd(PPh_3)_4$  in 7 ml Toluol. Nach Zugabe von 1 ml einer wässrigen 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und einer Lösung von 82 mg (0.50 mmol) Diboronsäure in 7 ml Methanol erhitzt man 20 – 48 h unter Rückfluß. Anschließend gibt man 20 ml einer 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, 1 ml 25 % Ammoniak-Lösung und 20 ml Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan (3 x 15 ml) ausgeschüttelt. Nachdem man die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet hat, werden diese am Rotationsverdampfer eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird chromatographisch aufgereinigt. Eventuelle Variationen der Versuchsdurchführung sind bei den jeweiligen Verbindungen beschrieben.

# 4,4<sup>\*\*</sup>-Di-(5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-[1,1<sup>\*</sup>;4<sup>\*</sup>, 1<sup>\*\*</sup>]terphenyl



Aus 252 mg (0.57 mmol) **34b**, 47 mg (0.29 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure, 57 mg (0.05 mmol)  $Pd(PPh_3)_4$  und 1 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung in 3.5 ml MeOH und 3.5 ml Toluol. Reaktionszeit: 48 h.

Ausb.: 118 mg (52 %), hellbraunes Pulver, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ MeOH, 25:1, Smp.: > 250 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3033, 2929, 2836, 1559, 1486, 1388, 1108, 1967, 1041.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD, 20:1):  $\delta = 2.81$  (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 2.93 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>),

7.21 - 7.35 (m, 8 H), 7.61 (m<sub>c</sub>, 4 H), 7.84 (m<sub>c</sub>, 4 H), 8.54 (d,  ${}^{3}J = 4.7$  Hz, 4 H).

 $-{}^{13}$ C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD, 20:1):  $\delta = 25.6$  (t), 27.6 (t), 124.3 (d), 127.9 (d), 128.0

(d), 129.5 (d), 136.3 (s), 136.6 (d), 140.0 (s), 140.7 (s), 148.5 (d), 150.3 (s), 152.1 (s).

- MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* (%): 797 ([M + H]<sup>+</sup>, 20), 307 (15), 279 (16), 219 (15), 154 (100), 136 (85).

# 4,4´´Di-(7,8,13,14-Tetrahydrochino[8,7-k][1,8]phenanthrolin-6-yl)-[1,1´;4´, 1´´]terphenyl (79b)



Aus 190 mg (0.42 mmol) **35b**, 36 mg (0.21 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure, 25 mg (0.022 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 0.43 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelöst in 4.3 ml MeOH und 4.3 ml Toluol.

Reaktionszeit: 48 h.

Ausb.: 159 mg (95 %), hellbraunes Pulver, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 25:1, Smp.: > 290 °C. – IR (KBr):  $\tilde{v} = 3043$ , 2955, 2924, 2893, 1543, 1434, 1393, 1264, 1114, 1098, 1031, 824. – <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CF<sub>3</sub>OOD):  $\delta = 3.06$  (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.21 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.32 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.68 (s, 4 H), 7.33 – 7.82 (m, 12 H), 7.89 – 8.0 (m, 4 H), 8.45 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H), 8.54 – 8.64 (m, 4 H), 8.83 (d, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 2 H). – MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* (%): 796 (M<sup>+</sup>, 100), 436 (49), 356 (98), 281 (48), 207 (41).

4,4 "Di-(5,6-dihydro-[1,10]-phenanthrolin-2-yl)- [1,1';4', 1"]terphenyl (79c)



Aus 336 mg (1.00 mmol) **33a**, 83 mg (0.50 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure, 57 mg (0.05 mmol)  $Pd(PPh_3)_4$  und 1 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelöst in 7 ml MeOH und 7 ml Toluol. Reaktionszeit: 24 h.

Ausb.: 271 mg (92 %), orange-brauner Feststoff, nach Chromatographie an  $Al_2O_3$ ,  $CH_2Cl_2/MeOH$ , 20:1, Smp.: > 290 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3038, 2924, 2836, 1600, 1569, 1450, 1233, 114, 1010, 819.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD, 20:1): δ = 3.03 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.32 (m, 2 H), 7.64 − 7.68 (m, 4 H), 7.76 − 7.80 (m, 10 H), 8.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4 H), 8.70 (d, <sup>3</sup>J = 4.65 Hz, 2H). -<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.4 (t), 27.8 (t), 121.2 (d), 124.3 (d), 127.0 (d), 127.5 (d), 127.8 (d), 128.0 (d), 133.0 (s), 134.9 (s), 137.2 (d), 138.5 (s), 140.1 (s), 141.3 (s), 148.4 (d), 151.0 (s), 151.7 (s), 156.6 (s).

 $-MS (FAB^{+}); m/z (\%): 591 ([M + H]^{+}, 100), 281 (4), 154 (35, 136 (47), 90 (18)).$ 



4,4 ´´Di-(9-tert-butyl-5,6-dihydro-[1,10]-phenanthrolin-2-yl)-[1,1';4', 1'']terphenyl (79d)

Aus 382 mg (1.00 mmol) **33b**, 83 mg (0.50 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure, 57 mg (0.05 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 1 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung in 7 ml MeOH und 7 ml Toluol. Reaktionszeit: 24 h.

Ausb.: 199 mg (58 %), nach Chromatographie an  $Al_2O_3$ ,  $CH_2Cl_2/MeOH$ , 25:1, Smp.: > 260 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2955, 1569, 1455, 1388, 1243, 1135, 814.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD, 20.1): δ = 1.52 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>), 3.00 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.35 (d,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.52 (d,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.64 (d,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.80 (m<sub>c</sub>, 10 H), 8.33 (m<sub>c</sub>, 2 H. – MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* (%): 702 (M<sup>+</sup>, 98), 687 (93), 671 (22), 646 (30), 590 (6), 507 (8), 350 (13), 343 (34).

#### 4,4'-Di-(5H-cyclopenta[2,1-b3,4-b']phenanthrolin-2-yl-[1,1';4',1'']terphenyl (79e)



Aus 322 mg (1.00 mmol) **33b**, 83 mg (0.5 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure, 57 mg (0.05 mmol)  $Pd(PPh_3)_4$  und 1 ml 2 M  $Na_2CO_3$  Lösung in 7 ml MeOH und 7 ml Toluol. Reaktionszeit: 16 h.

Ausb.: 253 mg (90 %), nach Chromatographie an  $Al_2O_3$ ,  $CH_2Cl_2/MeOH$ , 25:1, Smp.: > 290 °C.

- MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* (%): 562 ( M<sup>+</sup>, 74), 438 (30), 396 (65), 320 (100), 281 (19), 244 (40).

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3038, 2929, 2857, 1595, 1574, 1466, 1429, 1403, 1171, 819, 808.$ 

3,3<sup>\*\*</sup>-Di-(5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-[1,1<sup>\*</sup>;4<sup>\*</sup>, 1<sup>\*\*</sup>]terphenyl (80a)



Aus 413 mg (0.94 mmol) **34a**, 80 mg (0.48 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure, 113 mg (0.01 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 1.2 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung in 7 ml MeOH und 7 ml Toluol. Reaktionszeit: 48 h.

Ausb.: 164 mg (43 %) hellbraunes Pulver, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ MeOH, 25:1, Smp.: > 250 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{v} = 3058, 2955, 2893, 2836, 1579, 1548, 1455, 1440, 1383, 1233, 1114, 917, 736.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD, 20:1):  $\delta = 2.82$  (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 2.91 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>),

7.26 (m<sub>c</sub>, 6 H), 7.53 –7.68 (m, 8 H), 7.78 (m<sub>c</sub>, 6 H), 8.79 (d,  ${}^{3}J$  = 4.7 Hz).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 25.9 \text{ (t), } 27.8 \text{ (t), } 123.9 \text{ (d), } 127.0 \text{ (d), } 127.5 \text{ (d), } 128.1 \text{ (d), } 129.9 \text{ (d), } 132.8 \text{ (s), } 133.7 \text{ (s), } 136.6 \text{ (d), } 138.3 \text{ (s), } 140.2 \text{ (s), } 141.4 \text{ (s), } 148.0 \text{ (s), } 149.2 \text{ (d), } 150.9 \text{ (s), } 152.6 \text{ (s).}$ 

– MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* (%): 797 ([M + H]<sup>+</sup>, 8), 197 (15), 154 (18), 1345 (45).

3,3´´Di-(7,8,13,14-Tetrahydrochino[8,7-k][1,8]phenanthrolin-6-yl)-[1,1´;4´, 1´´]terphenyl (80b)



Aus 441 mg (1.00 mmol) **35a**, 83 mg (0.50 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure, 57 mg (0.05 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 1 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung in 7 ml MeOH und 7 ml Toluol. Reaktionszeit: 24 h. Ausb.: 394 mg (99 %), gelber Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton, 20:1, Smp.: 244 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{v} = 3048, 2944, 2877, 2836, 2195, 1569, 1537, 1429, 1393, 1098, 907, 778.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD, 20:1): δ = 2.79 – 2.95 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 3.63 (t,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.19 – 7.27 (m, 4 H), 7.47 – 7.68 (m, 10 H), 7.69 – 7.72 (m, 4 H), 7.87 (s, 2 H), 8.58 (d,  ${}^{3}J$  = 4.8 Hz, 2 H), 8.59 (d,  ${}^{3}J$  = 4.8 Hz, 2 H).

- <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 26.4 (t), 26.9 (t), 28.3 (t), 29.2 (t), 123.6 (d), 123.8 (d), 127.0 (2 d), 127.9 (d), 128.6 (d), 128.9 (d), 131.4 (s), 132.9 (s), 134.6 (s), 135.7 (d), 135.9 (2 d), 140.4 (s), 140.8 (s), 141.0 (s), 141.2 (s), 147.4 (d), 148.6 (d), 151.1 (s), 152.4 (s), 152.9 (s), 156.7 (s).

- MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* (%): 797 ( [M + H]<sup>+</sup>,10), 795 (1), 798 (8), 709 (1), 614 (1), 438 (2), 279 (19), 133 (23).

#### **3,3** ''Di-(5,6-dihydro-[1,10]-phenanthrolin-2-yl)- [1,1';4', 1'']terphenyl (80c)



Zu einer gerührten Lösung von 586 mg (1.74 mmol) **33d** in 12 ml DME werden unter einer Argonatmosphäre 150 mg (0.13 mmol)  $Pd(PPh_3)_4$  gegeben. Nach 15 min werden nacheinander 5.2 ml einer 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung und 145 mg (0.87 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure gelöst in 2 ml EtOH mit zugespritzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 24 h unter Rückfluß und fügt dann 150 mg (0.13 mmol)  $Pd(PPh_3)_4$  hinzu. Nach weiteren 24 h Rückfluß destilliert man das Lösungsmittel komplett ab und nimmt den Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) und Wasser (20 ml) auf. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wird chromatographisch aufgereinigt.

Ausb.: 226 mg (34 %), gelbes Pulver, nach Chromatograpie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, EtOAc; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ MeOH, 100:1, Smp.: 142 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3052, 2932, 1561, 1445, 1376, 1224, 1085, 791, 789, 766.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.07 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.28 – 7.35 (m, 2 H), 7.48 – 7.91 (m, 14 H) 8.21 (m<sub>c</sub>, 2 H), 8.43 (m<sub>c</sub>, 2 H), 8.77 (dd, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2 H).

 $-{}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CDCl_3): } \delta = 27.7 \text{ (t), } 28.0 \text{ (t), } 120.9 \text{ (d), } 123.9 \text{ (d), } 125.8 \text{ (d), } 126.6 \text{ (d), } 127.8 \text{ (d), } 128.0 \text{ (d), } 129.6 \text{ (d), } 133.4 \text{ (s), } 134.8 \text{ (s), } 136.1 \text{ (d), } 137.1 \text{ (d), } 140.5 \text{ (s), } 140.7 \text{ (s), } 141.4 \text{ (s), } 149.0 \text{ (d), } 152.1 \text{ (s), } 152.5 \text{ (s), } 156.4 \text{ (s).} \\ - \text{MS (FAB}^+\text{); } m/z \text{ (\%): } 591 \text{ ([M + H]}^+\text{, } 100\text{), } 207 \text{ (15), } 154 \text{ (52), } 136 \text{ (57).} \end{cases}$ 

#### 13.16 Darstellung der Rutheniumkomplexe

#### Precursor-Komplex cis-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O (85)

RuCl<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O (3.9 g, 14.9 mmol), Bipyridin (4.7 g, 30 mmol) und LiCl (4.2 g, 1.0 mmol) werden in 25 ml abs. DMF 8 h unter Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit wird die Lösung kräftig gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemp. abgekühlt ist, werden 125 ml Aceton zugesetzt und die resultierende Mischung über Nacht bei 0 °C im Kühlschrank stehen gelassen. Es fällt ein dunkler, grünschwarzer, microkristalliner Feststoff aus, der abgenutscht wird. Man wäscht mit Wasser (3 x 12 ml) und Ether (3 x 12 ml) und trocknet das Produkt anschließend im Ölpumpenvakuum. Ausb.: 2.98 g (48 %).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 15)

1.0 Äquivalente cis-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O und 2 Aquivalente (bzw. 1 Aquivalent bei den mononuklearen Komplexen) des entsprechenden Liganden werden in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (7:2) für die Dauer von 12 – 48 h unter Argon refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. engt man unter vermindertem Druck auf ca. 1/3 des Startvolumens ein und setzt 4.2 Aquivalente (bzw. 2.1 Aquivalente bei den mononuklearen Komplexen) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in 2 ml H<sub>2</sub>O zu, was zum Ausfallen des Komplexes führt. Der Feststoff wird abgenutscht und im Vakuum getrocknet. Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit einem Toluol-Acetonitril-Gemisch (1:1) liefert den Komplex in einheitlicher Form. Läßt man die entsprechenden Fraktionen bei Raumtemp. stehen, verdampft das Acetonitril, so daß die Komplexe langsam auskristallisieren.

#### Komplex 86a: [Ru(bpy)<sub>2</sub>L][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 35a)



Aus 100 mg (0.23 mmol) **35a**, 120 mg (0.23 mmol) Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>• 2 H<sub>2</sub>O (**85**) und 41 mg (0.25 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 120 mg (46 %), roter Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1. - IR (KBr):  $\tilde{v} = 3089, 2844, 1610, 1450, 1460, 1403, 1051, 834.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.10 − 2.37 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.76 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.23 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.94 (m<sub>c</sub>, 2 H), 5.94 (m<sub>c</sub>, 1 H), 6.82 − 6.98 (m, 3 H), 7.12 − 7.61 (m, 12 H), 7.12 − 7.61 (m, 12 H), 7.12 − 7.61 (m, 12 H), 8.08 − 8.25 (m, 3 H), 8.34 − 8.48 (m, 2 H), 8.70 − 8.73 (m, 1 H). - MS (FAB<sup>+</sup>); m/z (%): 1000 ([M − PF<sub>6</sub> + 2 H]<sup>+</sup>, 13), 855 ([M − 2 PF<sub>6</sub> + 2 H]<sup>+</sup>, 5), 696 ([M − 2 PF<sub>6</sub> − bpy + 1 H]<sup>+</sup>, 12), 540 ( [M − 2 PF<sub>6</sub> − 2 bpy + 1 H]<sup>+</sup>, 6), 441 ([M − 2 PF<sub>6</sub> − 2 bpy − Ru]<sup>+</sup>, 17).

- UV/VIS:  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 457 (11600), 291 (38500), 240 (6700).

#### Komplex 86b: [Ru(bpy)<sub>2</sub>L][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 33d)



Aus 336 mg (1.0 mmol) **33d**, 519 mg (1.0 mmol) Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O (**85**) und 326 mg (2.0 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 1.1 g (85 %), oranger Feststoff, Smp. > 300 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3118, 3084, 1465, 1446, 1425, 940, 764.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 3.36$  (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.91 – 7.21 (m, 2 H), 7.22 – 8.26 (m, 18 H), 8.34 – 8.66 (m, 5 H).

 $-MS (FAB^{+}); m/z$  (%): 895 ([M  $-PF_6$ ]<sup>+</sup>, 8), 750 ([M  $-2PF_6$ ]<sup>+</sup>, 4), 715 (5), 594 (6), 433 (6), 413 (8), 337 (11), 289 (10), 219 (9), 154 (100).

- UV/VIS:  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 450 (11400), 288 (59300), 244 (6500).





Aus 135 mg (0.17 mmol) **80b**, 200 mg (0.39 mmol) Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O (**85**) und 116 mg (0.71 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 201 mg (53 %), roter Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 20:1. - IR (KBr):  $\tilde{v} = 3653, 3586, 3100, 2929, 2836, 1605, 1450, 1486, 1414, 1234, 850, 762.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 2.17 - 2.46$  (m, 4 H; CH<sub>2</sub>), 2.68 - 2.90 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>),

3.25 - 3.29 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 5.99 - 6.02 (m, 1 H), 6.29 - 6.36 (m, 1 H),

6.58 – 6.68 (m, 1 H), 6.84 – 6.92 (m, 3 H), 7.07 –7.7 (m, 30 H), 7.87 – 7.97 (m, 6 H), 8.08 – 8.51 (m, 12 H), 8.72 – 8.74 (m, 2 H).

 $-MS (FAB<sup>+</sup>); m/z (\%): 2059 ([M - PF_6]<sup>+</sup>, 1), 1912 ([M - 2 PF_6 - 2H]<sup>+</sup>, 1), 1767 ([M - 3 PF_6 - 2H]<sup>+</sup>, 1), 486 (1), 1307 (1), 998 (10), 968 (13), 822 (8), 642 (7), 537 (4), 460 (12), 362 (11), 279 (15), 154 (100).$ 

- C<sub>96</sub>H<sub>72</sub>F<sub>24</sub>N<sub>14</sub>P<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub> (2204.3): ber. C 52.32, H 3.29, N 8.90; gef. C 52.75, H 3,76 N 8.70.

- UV/VIS:  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 456 (29700), 290 (119700), 239 (40000).

#### Komplex 87b: [Ru<sub>2</sub>(bpy)<sub>4</sub>L][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> (L = 80c)



Aus 45 mg (0.06 mmol) **87b**, 62 mg (0.12 mg) Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>• 2 H<sub>2</sub>O (**85**) und 41 mg (0.25 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 46 mg (38 %), orange-roter Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 3435$ , 1610, 1466, 1441, 857, 763, 563.

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 3.38 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 6.84 – 6.93 (m, 4 H), 7.14 – 7.47

(m, 23 H), 7.53 – 7.78 (m, 11 H), 7.82 – 8.16 (m, 12 H), 8.31 – 8.56 (m, 4 H).

 $-MS (FAB^{+}); m/z (\%): 1851 ([M - PF_6 - 2 H]^{+}, 99), 1707 ([M - 2 PF_6 - H]^{+}, 98).$ 

- -MS (Electrospray); Ionengruppen: 521  $[C_{82}H_{62}N_{12}Ru_2 + PF_6]^{3+}$ , 354  $[C_{82}H_{62}N_{12}Ru_2]^{4+}$ .
- C<sub>82</sub>H<sub>62</sub>F<sub>24</sub>N<sub>12</sub>P<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub> (1998.2): ber. C 49.31, H 3.13, N 98.41; gef. C 49.03, H 3.12, N 8.75.

- UV/VIS: λ<sub>max</sub>: 453 (14800), 289 (81500), 235 (19900).

### Komplex 87c: [Ru<sub>2</sub>(bpy)<sub>4</sub>L][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> (L = 60)



Aus 70 mg (0.18 mmol) **60**, 187 mg (0.36 mmol) Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>• 2 H<sub>2</sub>O (**85**)und 123 mg (0.75 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 124 mg (39 %), roter Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1. - IR (KBr):  $\tilde{v} = 3107, 2951, 1605, 1450, 1222, 835$ .  $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 3.24$  (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.18 – 7.54 (m, 17 H), 7.58 – 7.97 (m, 12 H), 8.00 – 8.21(m, 6 H), 8.29 – 8.36 (m, 2 H), 8.46 – 8.65 (m, 5 H), 8.73 – 8.96 (m, 2 H).

 $-MS (FAB^{+}); m/z (\%): 1650 ([M - PF_6 - H]^{+}, 95), 1506 ([M - 2 PF_6]^{+}, 55).$ 

- MS (Electrospray); Ionengruppen: 753  $[C_{66}H_{52}N_{12}Ru_2 + 2 PF_6]^{2+}$ , 453  $[C_{66}H_{52}N_{12}Ru_2 + PF_6]^{3+}$ , 401  $[C_{56}H_{44}N_{10}Ru_2 + PF_6]^{3+}$ , 304  $[C_{66}H_{52}N_{12}Ru_2]^{4+}$ .

 $-C_{66}H_{52}F_{24}N_{12}P_4Ru_2(1796.1): \ ber.\ C\ 44.16,\ H\ 2.92,\ N\ 9.36;\ gef.\ C\ 44.49,\ H\ 3.12,\ N\ 8.87.$ 

- UV/VIS:  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 450 (21500), 385 (32300), 370 (28400), 288 (109900), 239 28300).

#### 13.17 Darstellung der Platinkomplexe

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 16)

55 mg (0.10 mmol) Diiodo(cycloocta-1,5-dien)platin(II)<sup>[197]</sup> und 40 mg (0.10 mmol) AgBF<sub>4</sub> werden in 1 ml Aceton suspendiert und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktiosgemisch wird durch eine mit Watte gefüllte Pipette filtiert um das ausgefallene AgI abzutrennen und direkt zu einer Lösung bzw. Suspension des Terpyridin-Liganden (0.08 mmol bzw. 0.04 mmol bei den ditopen Liganden) in 0.5 ml Acetonitril zugetropft. Man rührt ca. 30 min bei Raumtemp, wobei der Ligand in Lösung geht und der Acetonitril-Komplex **89** ausfällt. Dieser wird durch Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt und anschließend in 1 ml Acetonitril gelöst bzw. suspendiert. Man gibt 25  $\mu$ l 4-Picolin hinzu und rührt weitere 30 min. Die Komplexe **90** kristallisieren bei Zugabe von Diethylether aus und können durch langsame Diffusion von Diethylether in Lösungen der Komplexe in Acetonitril aufgereinigt werden. (Da sich nicht reproduzierbare Mengen Acetonitril und Diethylether in den Kristallen befinden, mußte in der Regel auf Elementaranalysen verzichtet werden.)

#### Komplex 90a: $[Pt(L)4-Picolin][BF_4]_2$ (L = 34a)



Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 35 mg (0.04 mmol) **34a** und 25  $\mu$ l 4-Picolin.

Ausb.: 47 mg (66 %), gelbe Kristalle, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O, Smp.: > 250 °C. - IR (KBr):  $\tilde{v} = 3048$ , 1631, 1610, 1439, 1418, 1067.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.68 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.99 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.31 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.41 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.54 – 7.87 (m, 19 H), 8.16 (m<sub>c</sub>, 2 H), 8,87 (m<sub>c</sub>, 1 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CD_3CN): } \delta = 21.0 \text{ (q)}, 24.0 \text{ (t)}, 26.0 \text{ (t)}, 123.0 \text{ (s)}, 127.5 \text{ (d)}, 129.2 \text{ (d)}, 129.3 \text{ (d)}, 131.0 \text{ (d)}, 131.6 \text{ (d)}, 132.9 \text{ (d)}, 135.6 \text{ (s)}, 137.1 \text{ (s)}, 137.4 \text{ (s)}, 138.9 \text{ (s)}, 139.3 \text{ (s)}, 142.9 \text{ (d)}, 149.5 \text{ (s)}, 150.3 \text{ (d)}, 152.1 \text{ (d)}, 155.3 \text{ (s)}, 155.5 \text{ (s)}.$ 

- MS (FAB<sup>+</sup>); m/z (%): 815 ([M - BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 20), 728 ([M - 2 BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 19), 635 ([M - 2 BF<sub>4</sub> - Picolin]<sup>+</sup>, 41).

#### Komplex 90b: $[Pt(L)4-Picolin][BF_4]_2$ (L = 34b)



Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 35 mg (0.04 mmol) **34b** und 25  $\mu$ l 4-Picolin.

Ausb.: 45 mg (63 %), gelbe Kristalle, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O, Smp.: > 250 °C. - IR (KBr):  $\tilde{v} = 2913, 2365, 1610, 1403, 1051.$ 

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.68 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.99 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.30 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.32 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.60 − 7.87 (m, 8 H), 8.14 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H), 8.84 (m<sub>c</sub>, 2 H). -<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 21.0 (q), 24.0 (t), 26.0 (t), 123.8 (s), 129.1 (d), 129.3 (d), 130.5 (d), 132.5 (d), 132.8 (d), 137.0 (s), 138.9 (s), 142.9 (d), 149.5 (s), 150.3 (d), 152.1 (d), 152.7 (s), 155.3 (s), 155.5 (s).

#### Komplex 90c: [Pt(L)4-Picolin][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (L = 34c)



Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 29 mg (0.08 mmol) **34c** und 25 μl 4-Picolin.

Ausb.: 47 mg (72 %), gelbe Kristalle, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O, Smp.: > 250 °C. - IR (KBr):  $\tilde{v} = 3058$ , 1624, 1608, 1411, 1429, 1035, 803.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.68 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.99 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.30 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.41 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.52–7.87 (m, 9 H), 8.15 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H), 8.86 (d, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 2 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CD}_3CN): \delta = 21.0 \text{ (q)}, 24.0 \text{ 8t)}, 26.1 \text{ (t)}, 128.3 \text{ (d)}, 129.1 \text{ 8d)}, 129.3 \text{ (d)}, 129.3 \text{ (d)}, 130.0 \text{ (d)}, 133.4 \text{ (s)}, 137.0 \text{ (s)}, 138.9 \text{ (s)}, 142.9 \text{ (d)}, 149.5 \text{ (s)}, 150.3 \text{ (d)}, 152.1 \text{ (d)}, 154.0 \text{ (s)}, 155.3 \text{ (s)}, 155.7 \text{ (s)}.$ 

- MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* (%): 734 ([M – BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 8), 648 ([M – 2 BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 10), 576 ([M – 2 BF<sub>4</sub> – Picolin + F]<sup>+</sup>, 29), 555 ([M – 2 BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 30).

- UV/VIS:  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 419 (6000), 398 (4100), 317 (17700), 2667 (5900), 239 (4900).

Komplex 90d:  $[Pt(L)4-Picolin][BF_4]_2$  (L = 5,6,7,8-Tetrahydro-7-(4'-N,N-diethylamino-phenyl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin)



Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 35 mg (0.08 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydro-7-(4'-N,N-diethylaminophenyl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin<sup>[51]</sup> und 25  $\mu$ l 4-

Picolin. (Der Acetoniril-Komplex fällt hier nicht aus. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und es wird wie in der Vorschrift beschrieben normal fortgefahren).

Ausb.: 32 mg (50 %), violetter Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O,

Smp.: > 250 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2919$ , 1610, 1408, 1057.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.24 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, -CH<sub>2</sub>C*H*<sub>3</sub>), 2.57 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 3.07 (m<sub>c</sub>, 4 H, *CH*<sub>2</sub>), 3.30 (m<sub>c</sub>, 4 H, *CH*<sub>2</sub>), 3.51 (q, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 4 H, -*CH*<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.23 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.58 -7.77 (m, 6 H), 8.14 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 2 H), 8.86 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 2 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CD_3CN): } \delta = 12.2 \text{ (q), } 21.0 \text{ (q), } 24.4 \text{ (t), } 26.3 \text{ (t), } 44.5 \text{ (t), } 111.5 \text{ (d),}$  118.6 (s), 128.9 (d), 129.3 (d), 130.2 (d), 136.9 (s), 138.8 (s), 142.7 (d), 149.0 (s) 149.2 (s), 150.1 (d), 152.1 (d), 154.8 (s), 155.2 (s), 156.0 (s).

- UV/VIS:  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 496 (4500), 419 4000), 349 (3300), 316 (14100), 300 (13700), 282 (13600), 244 (800).

# Komplex 90e: [Pt(L)4-Picolin][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (L = 5,6,7,8-Tetrahydro-7-(4'-methoxyphenyl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin)



Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 31 mg (0.08 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydro-7-(4'-methoxyphenyl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin<sup>[51]</sup> und 25 µl 4-Picolin. Ausb.: 41 mg (60 %), gelbe Kristalle, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O, Smp.: > 250 °C. – IR (KBr):  $\tilde{v}$  =3120, 2923, 1606, 1523, 1444, 1249, 1063, 812.

(Aufgrund eines dynamischen Prozesses kommt es zu einer Aufspaltung der Signale im <sup>1</sup>Hund <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum.)

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.70 (m<sub>c</sub>, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.03 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.34 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (m<sub>c</sub>, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.18 – 7.38 (m, 4 H), 7.52 – 7.88 (m, 6 H), 8.13 – 8.27 (m, 2 H), 8.55 – 8.97 (m, 2 H).
$- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CD}_{3}CN): \delta = 21.0 (q), 24.1 (t), 24.32 (t), 26 (13 (t), 26.5 (t), 55.7 (q), 55.8 (t), 114.9 (d), 115.0 (d), 125.2 (d), 129.0 (d), 129.3 (d), 129.4 (d), 129.5 (d), 130.1 (d), 131.4 (d), 137.2 (s), 138.9 (s), 142.8 (d), 150.2 (d), 152.1 (d), 155.2 (s), 155.8 (s), 161.0 (s).$ 

# Komplex 90f: [Pt(L)4-Picolin][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (L = 5,6,7,8-Tetrahydro-7-(furfuryl)chino[8,7b][1,10]phenanthrolin)



Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 29 mg (0.08 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydro-7-(furfuryl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin<sup>[198]</sup> und 25  $\mu$ l 4-Picolin.

Ausb.: 33 mg (51 %), gelber Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O, Smp.: > 250 °C. - IR (KBr):  $\tilde{v} = 2919, 2852, 1600, 1435, 1057.$ 

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.68 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.39 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 6.85 (dd,  ${}^{3}J$  = 3.5 Hz,  ${}^{3}J$  = 1.8 Hz, 1 H), 7.35 (d,  ${}^{3}J$  = 3.5 Hz, 1 H), 7.60 – 7.77 (m, 7 H), 7.93 (d  ${}^{3}J$  = 1.8 Hz, 1 H), 8.17 (dd,  ${}^{3}J$  = 7.5 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.4 Hz, 2 H), 8.84 (d,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz, 2 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CD_3CN): } \delta = 21.0 \text{ (q)}, 24.8 \text{ (t)}, 26.1 \text{ (t)}, 112.7 \text{ (d)}, 117.3 \text{ (d)}, 129.1 \text{ (d)}, 129.3 \text{ (d)}, 136.0 \text{ (s)}, 138.9 \text{ (s)}, 141.4 \text{ (s)}, 142.8 \text{ (d)}, 146.0 \text{ (s)}, 146.2 \text{ (d)}, 149.7 \text{ (s)}, 150.1 \text{ (d)}, 152.1 \text{ (d)}, 155.3 \text{ (s)}, 155.6 \text{ (s)}.$ 

Komplex 90g: [Pt(L)4-Picolin][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (L = 3,3',5',3''-Bis(trimethylen)-2,2':6',2''terpyridin)



Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 26 mg (0.08 mmol) 3,3',5',3''-Bis(trimethylen)-2,2':6',2''-terpyridin<sup>[199]</sup>und 25 µl 4-Picolin.

Ausb.: 40 mg (64 %), gelbe Kristalle, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O, Smp.: > 250 °C. - IR (KBr):  $\tilde{v} = 3350, 3064, 2935, 1652, 1424, 1300, 1062, 809.$ 

 $- {}^{1}$ H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.23 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.33 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.55 (m<sub>c</sub>, 4 H), 7.77 (d,  ${}^{3}J$  = 6.0 Hz, 2 H), 8.19 (m<sub>c</sub>, 3 H), 8.84 (d,  ${}^{3}J$  = 6.6 Hz, 2 H).  $- {}^{13}$ C NMR (50 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 21.0 (q), 23.3 (t), 35.1 (t), 36.7 (t), 127.8 (d), 129.8 (d), 142.2 (s), 144.6 (s), 146.6 (d), 148.2 (d), 149.7 (d), 151.8 (d), 153.3 (s), 155.6 (s), 157.0 (s).  $- MS (FAB^{+}); m/z (%): 688 ([M – BF<sub>4</sub>]^{+}, 9), 600 ([M – 2 BF<sub>4</sub>]^{+}, 20), 527 ([M – 2 BF<sub>4</sub> – Picolin + F]^{+}, 100), 506 ([M – 2 BF<sub>4</sub> – Picolin]^{+}, 72).$ 

### Komplex 93a: $[Pt_2(L)(4-Picolin)_2][BF_4]_4$ (L = 79a)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 16.

Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 32 mg (0.04 mmol) **79a** und 25  $\mu$ l 4-Picolin.

Ausb.: 51 mg (74 %), gelber Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O, Smp.: > 250 °C. - IR (KBr):  $\tilde{v} = 2924$ , 2846, 1553, 1605, 1403, 1491, 1057.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.69 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.09 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.34 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.53 – 7.83 (m, 16 H), 8.03 (m<sub>c</sub>, 8 H), 8.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4 H), 8.88 (d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 4 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CD_3CN): } \delta = 21.0 \text{ (q), } 24.1 \text{ (t), } 26.1 \text{ (t), } 127.9 \text{ (d), } 128.1 \text{ (d), } 129.1 \text{ (d), } 129.2 \text{ (d), } 132.6 \text{ (s), } 137.1 \text{ (s), } 138.9 \text{ (s), } 139.7 \text{ (s), } 141.6 \text{ (s), } 142.9 \text{ (d), } 149.5 \text{ (s), } 150.3 \text{ (d), } 152.1 \text{ (d), } 153.6 \text{ (s), } 155.3 \text{ (s), } 155.7 \text{ (s).}$ 

- MS (Electrospray); Ionengruppen: 629  $[C_{62}H_{47}N_7Pt + 2 BF_4]^{2+}$ , 486  $[C_{68}H_{54}N_8Pt_2 + BF_4]^{3+}$ , 343  $[C_{68}H_{54}N_8Pt_2]^{4+}$ .

- UV/VIS:  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 418 (19200), 396 (23700), 350 (31500), 317 (69200), 301 (67300), 2667 (45900), 238 (42900).

# Komplex 93b: [Pt<sub>2</sub>(L)(4-Picolin)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>4</sub> (L = 80a):



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 16.

Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 32 mg (0.04 mmol) **80a** und 25  $\mu$ l 4-Picolin.

Ausb.: 49 mg (71 %), gelber Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O, Smp.: > 250 °C. - IR (KBr):  $\tilde{v} = 3048$ , 1501, 1631, 1615, 1398, 1062.

-<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.69 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.07 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.33 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.41 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.54 – 7.88 (m, 14 H), 7.92 (m<sub>c</sub>, 8 H), 8.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4 H), 8.87 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 4 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CD_3CN): } \delta = 21.0 \text{ (q)}, 24.1 \text{ (t)}, 26.1 \text{ (t)}, 126.6 \text{ (d)}, 127.5 \text{ (d)}, 128.2 \text{ (d)}, 129.1 \text{ (d)}, 129.3 \text{ (d)}, 130.4 \text{ (d)}, 134.2 \text{ (s)}, 137.2 \text{ (s)}, 138.9 \text{ (s)}, 141.5 \text{ (s)}, 142.9 \text{ (d)}, 149.5 \text{ (s)}, 150.3 \text{ (d)}, 152.1 \text{ (d)}, 153.8 \text{ (s)}, 155.3 \text{ (s)}, 155.6 \text{ (s)}.$ 

- MS (Electrospray); Ionengruppen: 629  $[C_{62}H_{47}N_7Pt + 2 BF_4]^{2+}$ , 583  $[C_{56}H_{40}N_6Pt + 2 BF_4]^{2+}$ . - UV/VIS:  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 419 (10200), 397 (8400), 350 (15500), 317 (58700), 299 (58600), 267 (57500), 240 (42600).

Komplex 95: [Pt<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(4,4'-Bipyridin)][BF<sub>4</sub>]<sub>4</sub> (L = 34c)



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV 16**. Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.10 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 29 mg (0.08 mmol) **34c** und 0.4 ml (0.04 mmol) einer 0.1 M 4,4'-Bipyridin-Lsg. in Acetonitril. Ausb.: 34 mg (51 %), leuchtend gelber Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O, Smp.: > 250 °C.

- IR (KBr):  $\tilde{v} = 2924$ , 1620, 1408, 1222, 1062.

 $-{}^{1}$ H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.03 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.33 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.43 (m<sub>c</sub>, 4 H), 7.64 - 7.75 (m, 10 H), 7.86 (d,  ${}^{3}J$  = 5.6 Hz, 4 H), 8.19 (d,  ${}^{3}J$  = 7.92 Hz, 4 H), 9.31 (dd,  ${}^{3}J$  = 5.5 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.3 Hz, 4 H).

 $- {}^{13}C \text{ NMR (50 MHz, CD}_3CN): \delta = 24.1 \text{ (t)}, 26.1 \text{ (t)}, 126.8 \text{ (d)}, 128.4 \text{ (d)}, 129.1 \text{ (d)}, 129.6 \text{ (d)}, 133.4 \text{ (s)}, 137.1 \text{ (s)}, 139.0 \text{ (s)}, 143.0 \text{ (d)}, 148.2 \text{ (s)}, 149.5 \text{ (s)}, 150.5 \text{ (d)}, 154.1 \text{ (d)}, 155.6 \text{ (s)}.$ 

# Darstellung der Koordinationspolymere 96a und 96b

Die Darstellung erfolgt analog zu AAV 16, jedoch werden die Acetonitrikomplexe 92a bzw. 92b in 4 ml Acetonitril suspendiert und anschließend mit einer Lösung von 1.5 Äquivalenten 4,4'-Bipyridin in Acetonitril versetzt.

## **Koordinationspolymer 96a**

Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 32 mg (0.04 mmol) **79a** und 0.6 ml (0.6 mmol) einer 0.1 M 4,4'-Bipyridin-Lsg. in Acetonitril. Ausb.: 62 mg, leuchtend gelber Feststoff, der während der Reaktion ausfällt.

### **Koordinatiospolymer 96b**

Aus 132 mg (0.24 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 96 mg (0.48 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 32 mg (0.10 mmol) **80a** und 1.5 ml (0.15 mmol) einer Lösung von 62.4 mg 4,4'-Bipyridin in 4 ml Acetonitril. Ausb.: 154 mg, gelber Feststoff, der aus der Reaktionslösung mit Diethylether ausgefällt wird.

#### 14 Literaturverzeichnis

- [1] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 2495-2496.
- [2] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 7017-7036.
- [3] J.- M. Lehn, Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives, VCH, Weinheim 1995.
- [4] J. M. Lehn, M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, *Helv. Chim. Acta.* **1990**, *73*, 106-111.
- [5] G. Blasse, G. J. Dirksen, N. Sabbatini, S. Perathoner, J.-M Lehn, B. Alpha, J. Phys. Chem. 1988, 92, 2419-2422.
- [6] Supramolecular Photochemistry in Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Photoinduced Charge Separation and Energy Migration in Supramolecular Species (Hrsg.: V Balzani), Reidel, Dordrecht 1987.
- [7] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Coord. Chem. Rev.* 1994, *132*, 1-13.
- [8] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F.
   Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* 1994, 94, 993-1019.
- [9] S. Shinkai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *121*, 67-83.
- [10] T. S. Arrhenius, M. Blanchard-Desce, M. Dvolaitzky, J.-M. Lehn, J. Mathete, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1986, 83, 5355-5359.
- [11] V. Hedge, C.-Y. Hung, P. Madhukar, R. Cunningham, T. Höpfner, R. P. Thummel, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 872-878.
- [12] C.-Y. Hung, T. Höpfner, R. P. Thummel, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 12601-12602.
- [13] C.-Y. Huang, L. A. Cabell, V. Lynch, E. V. Anslyn, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 1900-1901.
- [14] V. Hedge, P. Madhukar, J. D. Madura, R. P. Thummel, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 4549-4550.
- [15] L. De Cola, P. Belser, Coord. Chem. Rev. 1998, 177, 301-346.
- [16] M. Hissler, A. El-ghayoury, Angew. Chem. 1998, 110, 1804-1807; Angew. Chem.
   Int. Ed. Engl. 1998, 37, 1717-1720.
- [17] V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, Angew. Chem. 1995, 107, 1211-1214;
   Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1100-1113.

- [18] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1956-1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1884-1885.
- [19] J. Kiwi, M. Grätzel, J. Am Chem. Soc. 1979, 101, 7214-7217.
- [20] V. Balzani, L. De Cola, F. Barigelletti, Top. Curr. Chem. 1990, 158, 31-71.
- [21] R. Ziessel, *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds* (Hrsg.: M. Kuppustramy K. Kalyanasundaram), Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1993.
- [22] J. R. Reynolds, J. Mol. Electron. 1986, 2, 1-12.
- [23] J. R. Barker, *Molecular Electronics* (Hrsg.: M. R. Bryce, D. Bloor M. C. Petty), Edward Arnold, London 1995.
- [24] A. El-Ghayoury, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2471-2474.
- [25] M. Milkevitch, H. Storrie, E. Brauns, K. J. Brewer, B. W. Shirley, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 4534-4538.
- [26] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart **1989**.
- [27] D. L. Carlson, D. H. Huchital, E. J. Mantilla, R. D. Sheardy, W. R. Murphy Jr., J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6424-6425.
- [28] J. K. Barton, C. V. Kumar, N. J. Turro, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 6391-6393.
- [29] A. M. Pyle, J. P. Rehmann, R. Meshoyrer, C. V. Kumar, N. J. Turro, J. K. Barton, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 3051-3058.
- [30] J. K. Barton, A. T. Danishefsky, J. M. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 2172-2176.
- [31] A. E. Friedman, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, N. J. Turro, J. K. Barton, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 4960-4962.
- [32] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, Chem. Eur. J. 1999, 5, 102-111.
- [33] S. J. Lippard, P. J. Bond, K. C. Wu, W. R. Bauer, *Science* 1976, 194, 726-727.
- [34] G. Lowe, J. McCloskey, J. Ni, T. Vilaivan, *Bioorganic Med. Chem.* 1996, *4*, 1007-1013.
- [35] A. Chernega, A. S. Droz, K. Prout, T. Vilaivan, G. Weaver, G. Lowe, J. Chem. Res.(S) 1996, 402-403.
- [36] G. Lowe, A. S. Droz, T. Vilaivan, G. W. Weaver, L. Tweedale, J. M. Pratt, P. Rock,
   V. Yardley, S. L. Croft, *J. Med. Chem.* 1999, 42, 999-1006.

- [37] G. Lowe, A. S. Droz, T. Vilaivan, G. W. Weaver, J. J. Park, J. M. Pratt, L. Tweedale,
   L. R. Kelland, *J. Med. Chem.* 1999, 42, 3167-3674.
- [38] C.-M. Che, M. Yang, K.-H. Wong, H.-L. Chan, W. Lam, Chem. Eur. J. 1999, 5, 3350-3356.
- [39] H.-Q. Liu, S.-M. Peng, C. M. Che, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995, 509-510.
- [40] K. V. Thimann, S. Satler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, 2770-2774.
- [41] J. W. Earl, R. Kennedy, *Phytochemistry* **1975**, *14*, 1507-1511.
- [42] J. P. Michael, Nat. Prod. Rep. 1997, 14, 605-618.
- [43] M. Balasubramaniam, J. G. Keay, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Vol. 5, Pergamon Press, Oxford 1996.
- [44] F. Gatta, M. R. del Giudice, M. Pomponi, M. Marta, *Heterocycles* 1992, 34, 991-1004.
- [45] R. P. Thummel, F. Lefoulon, D. Williamson, M. Chavan, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 1675-1679.
- [46] R. P. Thummel, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6851-6886.
- [47] R. P. Thummel, Y. Jahng, J. Org. Chem. 1985, 50, 2407-2412.
- [48] R. P. Thummel, V. Hegde, J. Org. Chem. 1989, 54, 1720-1725.
- [49] R. P. Thummel, C. Hery, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 7894-7896.
- [50] R. P. Thummel, *Synlett* **1992**, 1-12.
- [51] R. Keuper, N. Risch, U. Flörke, H.-J. Haupt, Lieb. Ann. 1996, 5, 705-715.
- [52] U. Westerwelle, A. Esser, N. Risch, Chem. Ber. 1991, 124, 571-576.
- [53] N. Risch, R. Keuper, J. Prakt. Chem. 1998, 340, 424-429.
- [54] R. Keuper, N. Risch, Eur. J. Org. Chem. 1998, 2609-2615.
- [55] R. Keuper, N. Risch, *Lieb. Ann.* **1996**, *5*, 716-723.
- [56] A. Hantzsch, Justus Liebigs Ann. Chem. 1882, 215, 1.
- [57] L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136.
- [58] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, Angew. Chem. 1998, 110, 492-495; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37, 481-483.
- [59] P. Prinz, A. Lansky, T. Haumann, R. Boese, M. Noltemeyer, B. Knieriem, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 1997, *109*, 1343-1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, *36*, 1289-1292.

- [60] M. Beley, S. Chodorowski, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 2933-2936.
- [61] U. Velten, M. Rehahn, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1996, 2639-2640.
- [62] D. J. Cardenas, J.-P. Sauvage, *Synlett* **1996**, *9*, 916-918.
- [63] U. Lehmann, O. Henze, A. D. Schlüter, Chem. Eur. J. 1999, 5, 854-859.
- [64] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, J. Org. Chem. 1997, 62, 1491-1500.
- [65] M. Arend, N. Risch, Angew. Chem. 1995, 107, 2861-2862; Angew. Chem. Int. Ed.
   Engl. 1995, 34, 2861-2862.
- [66] N. Risch, M. Arend, Angew. Chem. 1994, 106, 2531-2533; Angew. Chem. Int. Ed.
   Engl. 1994, 33, 2422-2423.
- [67] H. Böhme, K. Hartke, *Chem. Ber.*, 93 1963, 1305-1309.
- [68] M. Arend, Regio- und stereoselektive Synthese von Mannich-Basen durch Addition von Enaminen und Iminen an Iminiumsalze, Dissertation, Universität-GH Paderborn 1996.
- [69] G. Kinast, L. F. Tietze, Angew. Chem. 1976, 88, 261-262; Angew. Chem. Int. Ed.
   Engl. 1976, 15, 239-240.
- [70] H. Beschke, H. Friedrich, *Chemiker Zeitung* **1977**, *101*, 377-384.
- [71] T. A. Crabb, C. H. Turner, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1980, 1778-1782.
- [72] C. Ruangsiyanand, H.-J. Rimek, F. Zymalkowski, Chem. Ber. 1970, 103, 2403-2410.
- [73] Enamines: Synthesis, Structure and Reactions (Hrsg.: A. G. Cook), 2. Aufl., Mercel Dekker, New York 1988.
- [74] T. W. Bell, P. J. Cragg, A. Firestone, A. D.-I. Kwok, J. Liu, R. Ludwig, A. Sodoma, J. Org. Chem. 1998, 63, 2232-2243.
- [75] S. C. Zimmerman, Z. Zeng, W. Wu, D. E. Reichert, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 183-196.
- [76] N. S. Gill, K. B. James, K. T. Potts, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 4923-4928.
- [77] R. Troschütz, H. J. Roth, Arch. Pharm. 1978, 311, 542-547.
- [78] H. J. Roth, R. Troschütz, Arch. Pharm. 1977, 310, 48-55.
- [79] R. Troschütz, H. J. Roth, Arch. Pharm. 1978, 311, 400-405.
- [80] R. P. Thummel, F. Lefoulon, D. Cantu, R. Mahadevan, J. Org. Chem. 1984, 49, 2208-2212.

- [81] R. Keuper, Iminiumsalze Schlüsselbausteine in neuartigen Dominoreaktionen zum Aufbau polycyclischer Stickstoffheterocyclen, Dissertation, Universität-GH Paderborn 1996.
- [82] R. Troschütz, H. J. Roth, Arch. Pharm. 1978, 311, 406-411.
- [83] R. M. Kellogg, T. J. van Bergen, H. van Doren, D. Hedstrand, J. Kooi, W. H. Kruizinga, C. B. Troostwijk, J. Org. Chem. 1980, 45, 2854-2861.
- [84] F. Bossert, H. Meyer, E. Wehinger, Angew. Chem. 1981, 93, 755-763; Angew. Chem.
   Int. Ed. Engl. 1981, 20, 762-770.
- [85] M. Arend, B. Westermann, N. Risch, Angew. Chem. 1998, 110, 1096-1122; Angew.
   Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37, 1044-1070.
- [86] B. Merla, M. Arend, N. Risch, *Synlett* **1997**, 177-178.
- [87] A. Le Bris, G. Lefebvre, F. Coussement, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 1366-1374.
- [88] B. Merla, Diastereoselektive Synthese von 1,3-Diaminen, α-Amino-γ-ketocarbonsäureestern und ihren Derivaten – Anwendung moderner Varianten der Mannich-Reaktion, Dissertation, Universität-GH Paderborn 1997.
- [89] V. Hedge, Y. Jahng, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 4023-4026.
- [90] H. Möhrle, R. Schaltenbrand, *Pharmazie* **1985**, *40*, 697-701.
- [91] D. Vorländer, F. Kalkow, O. Strauss, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1899, 309, 349-383.
- [92] K. Singh, J. Singh, H. Singh, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 14273-14280.
- [93] L. F. Tietze, Angew. Chem. 1983, 95, 840-853; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1983, 22, 828-841.
- [94] F. Bossert, Ger. Offen. 2.003.148, **1971**; ref. in *Chem. Abstr.* **1971**, *75*, 98464.
- [95] C. Safak, I. Erdemli, R. Sunal, Arzneim. Forsch. 1993, 10, 1052-1055.
- [96] M. A. T. Sluyter, U. K. Pandit, W. N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1, 87-90.
- [97] T. W. Bell, Y.-M. Cho, A. Firestone, K. Healy, J. Liu, R. Ludwig, S. D. Rothenberger, *Organic Synth.* 1990, 69, 226-237.
- [98] T. W. Bell, H. Jousselin, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 6283-6284.
- [99] T. W. Bell, F. Guzzo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986, 769-771.
- [100] T. W. Bell, P. J. Cragg, M. G. B. Drew, A. Firestone, A. D.-I. Kwok, J. Liu, R. T. Ludwig, A. T. Papoulis, *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 361-366.
- [101] T. W. Bell, J. Liu, Angew. Chem. 1990, 102, 931-933; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990, 29, 923-925.

- [102] T. W. Bell, P. J. Cragg, M. G. B. Drew, A. Firestone, A. D.-I. Kwok, Angew. Chem.
   1992, 104, 319-321; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 345-347.
- [103] J. E. B. Ransohoff, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 6179-6182.
- [104] H. Ait-Haddou, C. Fontenas, E. Bejan, J.-C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 2485-2490.
- [105] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 113-120.
- [106] F. M. Romero, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9203-9206.
- [107] D. Tzalis, Y. Tor, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1996, 1043-1044.
- [108] E. C. Riesgo, X. Jin, R. P. Thummel, J. Org. Chem. 1996, 61, 3017-3022.
- [109] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992, 3467-3475.
- [110] E. C. Constable, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1997, 12, 1073-1080.
- [111] T. W. Bell, *Science* **1996**, *271*, 1077-1078.
- [112] S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, V. Ricevuto, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* 1995, 1, 211-221.
- [113] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, Chem. Rev. 1995, 95, 2229-2260.
- [114] D. M. Perreault, X. Chen, E. V. Anslyn, *Tetrahedron* 1995, *51*, 353-362.
- [115] T. W. Bell, Z. Hou, Y. Luo, M. G. B. Drew, E. Chapoteau, B. P. Czech, A. Kumar, *Science* 1995, 269, 671-674.
- [116] D. J. Cram, Angew. Chem. 1988, 100, 1041-1146; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988, 27, 1009-1013.
- [117] Dr. M. Elstner, Universität-GH Paderborn, FB 6, Physik.
- [118] M. D. Joesten, J. Chem. Edu. 1982, 79, 362-366.
- [119] A. Sausins, G. Duburs, *Heterocycles* **1988**, *27*, 291-314.
- [120] S. H. Mashraqui, M. A. Karnik, Tetrahedron Lett. 1998, 39, 4895-4898.
- [121] S. H. Rosenberg, H. Rapoport, J. Org. Chem. 1984, 49, 56-62.
- [122] A. I. Meyers, R. A. Gabel, J. Org. Chem. 1982, 47, 2633-2637.
- [123] A. E. Hauck, C.-S. Giam, J. Chem. Soc. Perk. Trans. II 1979, 2070-2075.
- [124] J. Pfister, *Synthesis* **1990**, 689-690.
- [125] V. Lucchini, M. Prato, G. Scorrano, P. Tecilla, J. Heterocycl. Chem. 1986, 23, 1135-1139.

- [126] T. W. Bell, S. D. Rothenberger, *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 4817-4820.
- [127] T. Shibanuma, M. Iwanami, M. Fujimoto, T. Takenaka, M. Murakami, *Chem. Pharm. Bull.* 1980, 28, 2609-2612.
- [128] G. Storck, M. Ohashi, H. Kamachi, H. Kakisawa, J. Org. Chem. 1971, 36, 2784-2788.
- [129] G. Ege, C. Freund, *Tetrahedron Lett.* 1978, 39, 3677-3680.
- [130] S. von Niementowski, Chem. Ber. 1906, 39, 391-377.
- [131] C. M. Hall, J. B. Wright, G. Johnson, A. J. Taylor, J. Med. Chem. 1977, 20, 1337-1343.
- [132] O. S. Wolfbeis, H. Junek, Z. Naturforsch. 1975, 30, 249-253.
- [133] M. Tramontini, Synthesis 1973, 703-775.
- [134] J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, L. Flamigni, L. De Cola, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* 1991, 111, 291-296.
- [135] A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, J. Phys. Chem. 1990, 94, 3894-3902.
- [136] G. Pickaert, R. Ziessel, Tetrahedron Lett. 1998, 39, 3497-3500.
- [137] M. Hissler, A. Harrimann, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 3366-33381.
- [138] F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7692-7699.
- [139] F. Barigelletti, L. Flamingni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E. C.
   Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 942-944.
- [140] J.-P. Collin, P. Laine, J.-P. Sauvage, A. Sour, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993, 434-435.
- [141] W. J. Thompson, J. Gaudino, J. Org. Chem. 1984, 49, 5237-5243.
- [142] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [143] C. M. Unrau, M. G. Campbell, V. Snieckus, *Tetrahedron* 1992, 33, 2773-2776.
- [144] S. Coffey, *Rodd's Chemistry of carbon compounds Heterocyclic compounds*, 2.Aufl., Bd. IV/Part G, Elsevier scientific publishing company 1978.
- [145] D. R. Nielsen, W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 3081-3084.
- [146] Y. le Bigot, Synthetic commun. **1983**, 13, 177-182.

- [147] T. Jeffrey, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984, 1287-1289.
- [148] A. J. Carty, P. C. Chieh, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 158-159.
- [149] E. J. Corey, R. H. Wollenberg, J. Org. Chem. 1975, 40, 3788-3789.
- [150] J. C. Bottaro, R. N. Hanson, D. E. Seitz, J. Org. Chem. 1981, 46, 5221-5222.
- [151] A. B. Barbero, I. Fleming, A. M. Gonzalez, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 352-353.
- [152] U. S. Schubert, C. Eschbaum, C. H. Weidl, Synlett 1999, 3, 342-344.
- [153] J. Suffert, R. Ziessel, Tetrahedron Lett. 1991, 32, 757-760.
- [154] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1999, 615-616.
- [155] D.F. Schriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Anorganische Chemie*, 1. Aufl., VCH Verlag, Weinheim 1992.
- [156] R. P. Thummel, F. Lefoulon, Inorg. Chem. 1987, 26, 675-680.
- [157] B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Arter, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 860.
- [158] B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 3334-3341.
- [159] N. Risch, R. Keuper, Z. Naturforsch. 1995, 50b, 1115-1120.
- [160] Dr. H. Luftmann, Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster.
- [161] P. Belser, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* 1980, 63, 1675-1702.
- [162] M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thomson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1984, 1293-1301.
- [163] V. Grosshenny, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 8075-8078.
- [164] V. Grosshenny, R. Ziessel, J. Organomet. Chem. 1993, 453, C19-C22.
- [165] J. Heinze, Angew. Chem. 1984, 96, 823-840; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984, 23, 831-848.
- [166] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *21*, 62-67.
- [167] R. P. Thummel, F. Lefoulon, J. D. Korp, Inorg. Chem. 1987, 26, 2370-2376.
- [168] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, J. Am. Chem Soc. 1978, 100, 4248-4253.
- [169] K. Jeanette, S. J. Lippard, G. Vassiliades, W. W. Bauer, Proc. Natl. Acad. Sci. 1974, 71, 3839-3843.
- [170] M. Howe-Grant, K. C. Wu, W. R. Bauer, S. J. Lippard, *Biochemistry* 1976, *15*, 4339-4346.

- [171] G. Lowe, T. Vilaivan, J. Chem. Res. (S) 1996, 386-387.
- [172] Kristallographische Daten der Verbindung **90e**: monoklin, Raumgruppe P2(1)/n, a = 19.275(4) Å, b = 8.415(3) Å, c = 23.953(5) Å,  $\beta = 119.90(1)^{\circ}$ , V = 3604.8(17) Å<sup>3</sup>, Z = 4 ( Dr. U. Flörke, Universität-GH Paderborn, FB 13, Chemie und Chemietechnik).
- [173] H.-K. Yip, L.-K. Cheng, K.-K. Cheung, C.-M. Che, J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1993, 2933-2938.
- [174] Prof. Dr. K. Huber, Dipl.-Chem. R. Schweins, Universität-GH Paderborn, FB 13, Chemie und Chemietechnik.
- [175] S. Achar, R. J. Puddephatt, Angew. Chem. 1994, 106, 895-896; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984, 23, 831-848.
- [176] K. W. Jenette, T. J. Gill, J. A. Sadownick, S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 6159-6162.
- [177] D. J. Cardenas, J.-P. Sauvage, Synlett 1996, 9, 916-918.
- [178] R. Ziessel, *Synthesis* **1998**, 1339-1346.
- [179] J.- M. Kern, J.-P. Sauvage, J.-L. Weidmann, N. Armaroli, L. Flamigni, P. Ceroni, V. Balzani, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 5329-5338.
- [180] R. Ziessel, J. Suffert, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 2011-2014.
- [181] M. Kimura, M. Sano, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, *Macromolecules* 1999, 7951-7953.
- [182] E.C. Constable, R. P. G. Henney, T. A. Leese, D. A. Tocher, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990, 513-515.
- [183] E. C. Constable, R. P. G. Henney, T. A. Leese, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 443-449.
- [184] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, S. Greulich, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993, 1444-1446.
- [185] T.-C. Cheung, K.-K. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1996, 1645-1651.
- [186] M. Zief, J. P. Mason, J. Org. Chem 1943, 8, 1-6.
- [187] M. Gaudry, Y. Jasor, T. B. Khac, Org. Synth., 59, 153-158.
- [188] S. V. Liebermann, J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 1114-1116.
- [189] L. F. Tietze, T. Eicher, Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum, 1. Aufl., Thieme-Verlag Stuttgart 1981.

- [190] A. Esser, Stereokontrollierte Synthesen von Mannich-Basen und Aminoalkoholen, Dissertation, Universität Bielefeld 1989.
- [191] G. Opitz, H. Hellmann, H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. 1959, 623, 117-124.
- [192] A. B. Drawula, J. E. Gearien, W. J. Dunn, S. P. Benoit, L. Bauer, *J. Med. Chem.* 1974, 8, 819-824.
- [193] A. F. Casy, R. R. Ison, *Tetrahedron* 1969, 25, 64-6461.
- [194] G. Storck, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuskovicz, R. Terrell, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 207-222.
- [195] E. C. Taylor, J. E. Macor, L. G. French, J. Org. Chem. 1991, 56, 1807-1812.
- [196] B. Merla, H.-J. Grumbach, N. Risch, Synthesis 198, 11, 1609-1614.
- [197] Sigma-Aldrich Chemie GmbH.
- [198] H. Laatsch, A. Kral, M. Friedrich, J. Prakt. Chem. 1996, 338, 69-73.
- [199] U.Westerwelle, *Iminiumsalze Mannichreagentien und Synthesebausteine in der Polypyridinchemie*, Dissertation, Universität Bielefeld **1994**.
- [200] A. F. Casy, J. L. Myers, J. Chem. Soc. 1965, 4092-4096.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- D. Sielemann, R. Keuper, N. Risch, *Efficient Preparation of Substituted 5,6,7,8-Tetrahydroquinolines and Octahydroacridine Derivatives, J. Prakt. Chem.* 1999, 341, 487-491.
- D. Sielemann, R. Keuper, N. Risch, Synthesis of Novel Functionalized Bi- and Oligopyridines, Eur. J. Org. Chem. 2000, 543-548.