

# **Oligotope Ligandsysteme und Nicotinonitrile**

## **Moderne Anwendungen der Mannich-Reaktion in der Pyridinsynthese**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften  
Department Chemie  
der Universität Paderborn

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

von  
**Andreas Winter**  
aus Herne

Paderborn 2003

Referent: Prof. Dr. N. Risch  
Korreferent: Prof. Dr. K. Krohn

Eingereicht am: 30. April 2003  
mündliche Prüfung am: 02. Juni 2003

*Meinen Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 - April 2003 im Fach Organische Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Risch angefertigt.

Herrn Prof. Dr. N. Risch danke ich für Möglichkeit, dieses interessante und vielseitige Thema bearbeiten zu können, und für den Freiraum, der mir für die Umsetzung eigener Ideen gegeben wurde. 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 Prof. Dr. H. Marsmann und seinen Mitarbeitern für die Messung von NMR-Spektren,
- Frau M. Zukowski und Herrn E. Jonk für die Aufnahme der Massenspektren,
- Herrn T. Witte und Herrn Prof. Dr. K. Huber für die Durchführung und Interpretation der Lichtstreuexperimente,
- Frau S. Herres für die Hilfe bei der Aufnahme der Cyclovoltamogramme,
- Frau M. McLoone, Herrn S. Tölle und Herrn A. Aslan für die Aufnahme von IR- und UV/Vis-Spektren und für die Bestimmung von Schmelzpunkten,
- Herrn Dr. D. Sielemann für die hilfreichen Anregungen sowie die Bereitstellung zahlreicher Ausgangsverbindungen,
- Frau A. Lefarth-Risse, Frau Dr. B. Merla, Frau Dr. J. Delbos-Krampe, Frau E. Canel, Herrn Dr. S. Piper, Herrn Dr. K. Steingröver, Herrn J. Vitz und Herrn D. Gehle für ihre Anregungen und Unterstützung sowie den anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Organischen Chemie für das kollegiale und freundschaftliche Arbeitsklima.

Nun bist Du mit dem Kopf durch die Wand.

Hast Du Dich zuvor gefragt,  
was Du im Nebenraum tun wirst?

(Stanisław Jerzy Leć, 1909 – 1966)

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Syntheseprinzipien in der Chemie der Terpyridine</b> .....	<b>5</b>
2.1	Synthese von Terpyridinen nach Kröhnke .....	5
2.2	Synthese von kondensierten Terpyridinen .....	6
2.3	Synthese von Terpyridinen mit Hilfe vorgeformter Iminiumsalze .....	7
2.4	Selektive Synthese von S- bzw. U-Terpyridinen mit vorgeformten Iminiumsalzen .....	8
<b>3</b>	<b>Nicotinonitrile – Synthesen und Anwendungsbereiche</b> .....	<b>12</b>
<b>4</b>	<b>Problemstellung</b> .....	<b>14</b>
<b>5</b>	<b>Synthese der Edukte</b> .....	<b>17</b>
5.1	Die Mannich-Reaktion .....	17
5.2	Darstellung der Iminiumsalze .....	18
5.3	Synthese der Mannich-Basen .....	20
5.4	Darstellung der Cycloalkenopyridine.....	21
<b>6</b>	<b>Synthese U-förmiger Terpyridine mit vorgeformten Iminiumsalzen</b> .....	<b>24</b>
6.1	Synthese U-förmiger Terpyridine mit Arylideniminiumsalzen .....	24
6.2	Synthese U-förmiger Terpyridine mit weiteren ternären Iminiumsalzen .....	27
<b>7</b>	<b><math>\alpha</math>-Unverzweigte Aldehyde als Synthesebausteine für Oligopyridine</b> .....	<b>31</b>
7.1	Symmetrische 3,5-disubstituierte Pyridinderivate .....	32
7.2	Unsymmetrisch substituierte Pyridinderivate .....	34
<b>8</b>	<b>Derivatisierung und Anwendungen substituierter U-Terpyridine</b> .....	<b>37</b>
8.1	Dehydrierung von Terpyridinen – kurze Zusammenfassung der Ergebnisse von Keuper und Risch .....	37
8.2	OH- und NH <sub>2</sub> -funktionalisierte U-Terpyridine .....	38
8.3	U-Terpyridine mit ionischen Seitengruppen .....	41
8.4	Carbonsäure- und phosphonsäureester-substituierte Terpyridine .....	43
8.5	U-Terpyridine als Oxidationskatalysatoren in der Peroxidbleiche .....	45
8.6	Terpyridin-funktionalisierte monodisperse SiO <sub>2</sub> -Nanopartikel .....	48
<b>9</b>	<b>Metallkatalysierte Kupplungsreaktionen von U-Terpyridinen</b> .....	<b>50</b>
9.1	Ni(0)-katalysierte Homokupplung von Arylhalogeniden.....	50
9.2	Aufbau verbrückter Terpyridine durch Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen .....	51
9.3	Kreuzmetathese mit vinylsubstituierten Terpyridinen .....	57
<b>10</b>	<b>Synthese ditoper Liganden mit vorgeformten Bis-iminiumsalzen</b> .....	<b>58</b>
10.1	Synthese der Bis-iminiumsalze ausgehend von Dialdehyden.....	58
10.2	Bis-iminiumsalze als Synthesebausteine für verbrückte U-Terpyridine.....	60
10.3	Tris-iminiumsalze und tritope Liganden .....	63
<b>11</b>	<b>Komplexe der U-Terpyridine mit Übergangsmetallen</b> .....	<b>65</b>
11.1	Quadratisch-planare Komplexe mit d <sup>8</sup> -Übergangsmetallen.....	65
11.2	Oktaedrische Komplexe mit Übergangsmetallen.....	67
11.2.1	Ru(II)-Komplexe mit U-Terpyridinen .....	67
11.2.2	Darstellung weiterer oktaedrisch-kordinierter Komplexe .....	69
11.2.3	Elektronenspektroskopie.....	70
11.2.4	Cyclovoltametrie.....	72

<b>12</b>	<b>Koordinationspolymere in der Supramolekularen Chemie .....</b>	<b>74</b>
12.1	Synthese von Koordinationspolymeren .....	74
12.2	Grundlagen der Statischen Lichtstreuung .....	76
12.3	Experimenteller Aufbau für die SLS.....	77
12.4	SLS an Pt(II)-Koordinationspolymeren .....	77
12.5	SLS an oktaedrisch-koordinierten Koordinationspolymeren.....	78
<b>13</b>	<b>Synthese von Nicotinonitrilen mit ternären Iminiumsalzen.....</b>	<b>82</b>
13.1	Herstellung der konjugierten $\beta$ -Enaminonitrile .....	82
13.2	Synthese von Nicotinonitrilen mit Methylene- und Arylideniminiumsalzen.....	84
13.3	Synthese von Nicotinonitrilen mit weiteren ternären Iminiumsalzen.....	87
<b>14</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>90</b>
<b>15</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>94</b>
15.1	Allgemeines .....	94
15.2	Darstellung der Aminale mit Dimethylamin.....	95
15.3	Darstellung der Aminale mit Morpholin.....	96
15.4	Darstellung weiterer Aminale und N,O-Acetale.....	100
15.5	Synthese der Iminiumchloride .....	101
15.6	Darstellung der Mannich-Basen.....	105
15.7	Darstellung symmetrisch 3,5-disubstituierter Monopyridine .....	106
15.8	Darstellung unsymmetrisch substituierter Mono- und Bipyridine.....	108
15.9	Darstellung der U-förmigen Terpyridine .....	110
15.10	Derivatisierung der U-förmigen Terpyridine.....	117
15.11	Suzuki-Kupplungen mit brom-substituierten Terpyridinen.....	118
15.12	Synthese verbrückter Terpyridine mit Bis- und Tris-iminiumsalzen.....	119
15.13	Darstellung der Platinkomplexe.....	121
15.14	Darstellung der Rutheniumkomplexe .....	122
15.14.1	Synthese der Precursor-Komplexe $Ru(L)Cl_3$ .....	122
15.14.2	Darstellung der Komplexe des Typs $[Ru(L)_2](PF_6)_2$ .....	122
15.14.3	Darstellung der mehrkernigen Ru(II)-Komplexe .....	126
15.15	Darstellung weiterer oktaedrisch-koordinierter Komplexe.....	127
15.16	Herstellung der Koordinationspolymere.....	128
15.17	Darstellung der konjugierten $\beta$ -Enaminonitrile .....	130
15.18	Darstellung der substituierten Nicotinonitrile und Pyrrole .....	133
<b>16</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>142</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolut
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechneter Wert
bpy	2,2'-Bipyridin
br	breites Signal
Bt	Benzotriazol
CCM	Kreuzmetathese
CV	Cyclovoltametrie
d	Dublett
DIBAL	Diisoproylaluminiumhydrid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq.	Äquivalent
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
EWG	elektronenziehende Gruppe
gef.	gefundenener Wert
HOAc	Essigsäure
IR	Infrarotspektrum
irrev.	irreversibler Übergang
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
konj.	konjugiert
Lit.	Literatur
m	Multipllett
M	Metall
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MLCT	Metal-Ligand Charge Transfer
MS	Massenspektrum
MTBE	Methyl- <sup>t</sup> butyl-ether
NH <sub>4</sub> OAc	Ammoniumacetat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million
q	Quartett
qrev.	quasireversibler Übergang
RCM	Ringschlußmetathese
rev.	reversibler Übergang



s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
SLS	statische Lichtstreuung
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
TEOS	Tetraethylorthosilikat
THF	Tetrahydrofuran
tert.	tertiär
tppz	2,3,5,6-Tetra(pyridin-2-yl)-pyrazin
trpy	2,2';6',2''-Terpyridin
UV	Ultraviolett
Zers.	Zersetzung

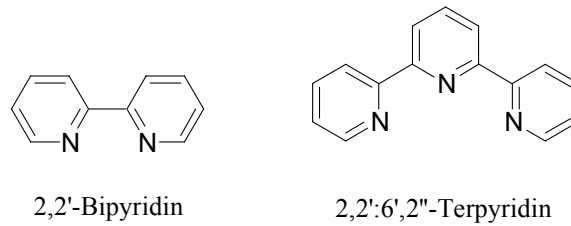
## 1 Einleitung

Der immense Aufschwung, den die Supramolekulare Chemie seit der Synthese der Kronenether und der bahnbrechenden Entdeckung ihrer komplexierenden Eigenschaften durch Pedersen<sup>[1, 2]</sup> in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts genommen hat, fand 1987 in der Verleihung des Chemie-Nobelpreises an C. J. Pedersen, J.-M. Lehn und D. J. Cram einen ersten Höhepunkt.

Im Gegensatz zur Molekularen Chemie, die im Wesentlichen durch kovalente Bindungen geprägt ist, beruht die Supramolekulare Chemie auf intermolekularen Wechselwirkungen. Aus einer Anzahl verschiedener Bausteine bilden sich durch Assoziation geordnete Aggregate hoher molekularer Masse (Übermoleküle, Überkomplexe), die durch nicht-kovalente Bindungen zusammengehalten werden.<sup>[3]</sup> Dieses moderne Arbeitsfeld bildet einen Schnittpunkt der verschiedenen klassischen naturwissenschaftlichen Disziplinen. In der Biochemie ist das Verständnis von Substratbindung und -erkennung von großem Interesse. Die Organische Chemie ermöglicht den gezielten Aufbau von Liganden und Rezeptormolekülen. Die Methoden zur Synthese und zum Studium der Metallionen-Ligand-Wechselwirkungen sind Grundlage der Komplexchemie. Die Physikalische Chemie bietet zahlreiche Möglichkeiten für sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen. Dieses Ineinandergreifen von Biologie, Chemie und Physik deutet die wissenschaftliche Breite der Supramolekularen Chemie an und zeigt eine Vielzahl an Perspektiven auf.

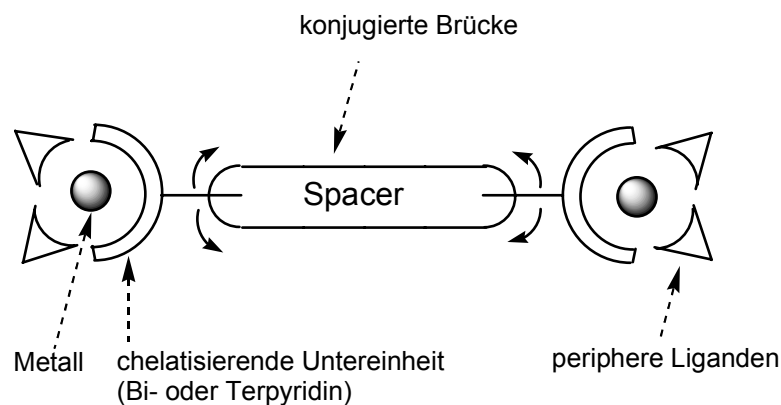
Neben der Natur- und Wirkstoffsynthese resultiert hieraus die Herausforderung für den Chemiker, molekulare Bausteine zu synthetisieren, die zum einen bestimmte Eigenschaften (z. B. Substratselektivität, Photo-, Elektro-, Ionen-, Thermo- bzw. Chemoaktivität) besitzen und andererseits zum Aufbau geordneter, supramolekularer Strukturen fähig sind. Das sich ergebende Anwendungspotential ist breit gefächert. Es ist bekannt, dass supramolekulare Systeme, die photo- und elektroaktive Gruppen besitzen, im Vergleich zu den einzelnen Bausteinen, andere, neuartige Eigenschaften aufzeigen, die sogar durch ihre Anordnung gezielt moduliert werden können. Häufig ist die selektive Bindung eines Substrats an einen Rezeptor bei photo- oder elektrochemischen Vorgängen der einleitende Schritt. Im Folgenden kann es zur Veränderung der elektronischen, ionischen oder optischen Eigenschaften sowie der Konformation kommen, wodurch ein Signal erzeugt wird.<sup>[4-10]</sup>

Bi-, Ter- bzw. Oligopyridinderivate sind ein immer wiederkehrendes Strukturmerkmal in supramolekularen Ensembles (**Abb. 1.1**).



**Abb. 1.1:** Weitverbreitete Pyridinliganden in der Supramolekularen Chemie

Die besondere Attraktivität von Oligopyridinen liegt darin, sowohl als weiche  $\sigma$ -Base als auch als weiche  $\pi$ -Säure zu fungieren und daher mit Metallionen und organischen Substraten Komplexe bzw. Wirt-Gast-Systeme bilden zu können.<sup>[11-15]</sup> Seit der Entdeckung des photochemischen Potentials von Bipyridin-Metallkomplexen<sup>[16]</sup> spielen photoaktive Bi- und Terpyridin-Metallkomplexe eine zentrale Rolle als Chromophore in supramolekularen Strukturen. In den letzten Jahren ist die Synthese verbrückter, polynuklearer sowie dendrimärer Strukturen vermehrt in den Mittelpunkt der Forschung gerückt. Die nachfolgende **Abb. 1.2**<sup>[17]</sup> soll schematisch den Aufbau eines solchen Systems wiedergeben.



**Abb. 1.2:** Schematische Darstellung verbrückter supramolekularer Strukturen<sup>[17]</sup>

Es konnte gezeigt werden, dass in solchen Verbindungen die Lebensdauer angeregter Triplettzustände erheblich verlängert werden kann.<sup>[8, 18, 19]</sup> Die sich ergebenden z. T. neuartigen Anwendungen sind Ergebnis der so erzeugten photophysikalischen Eigenschaften.<sup>[20, 21]</sup> Grätzel *et al.* nutzten diesen angeregten Zustand, um Licht- in Redoxenergie umzuwandeln. Es gelang ihm, Wasser in  $H_2$  und  $O_2$  zu spalten.<sup>[22]</sup> Andere supramolekulare Strukturen wurden beispielsweise in photovoltaischen Zellen,<sup>[23]</sup> in der Photokatalyse,<sup>[24]</sup> als molekulares Speichermedium,<sup>[25]</sup> in optoelektronischen Einrichtungen<sup>[26]</sup> oder als molekulare Drähte<sup>[27]</sup> zum Einsatz gebracht.

Neben der Supramolekularen Chemie haben Bi- und Terpyridinderivate auch Anwendung in der Medizinischen Chemie gefunden. Das Komplexierungsverhalten von 2,2':6',2''-Terpyridin mit unterschiedlichsten Metallionen ist in den vergangenen Jahren intensiv untersucht worden. Dabei konnte gezeigt werden, dass insbesondere Ru(II)-Komplexe zur Untersuchung der DNA geeignet sind.<sup>[28-39]</sup> Das häufig in der Chemotherapie verwendete *cis*-Platin **1** ist auf Grund seiner unspezifischen Wirkungsweise in der Krebsforschung umstritten. Lippard *et al.* konnten schon vor etwa 30 Jahren zeigen, dass die Pt(II)-Komplexe **2** und **3** ausgesprochen gut durch Interkalation an DNA binden.<sup>[40, 41]</sup> Die Anwendbarkeit von Oligopyridin-Platinkomplexen in der Krebstherapie wird weltweit von mehreren Forschungsgruppen untersucht.<sup>[42-46]</sup>

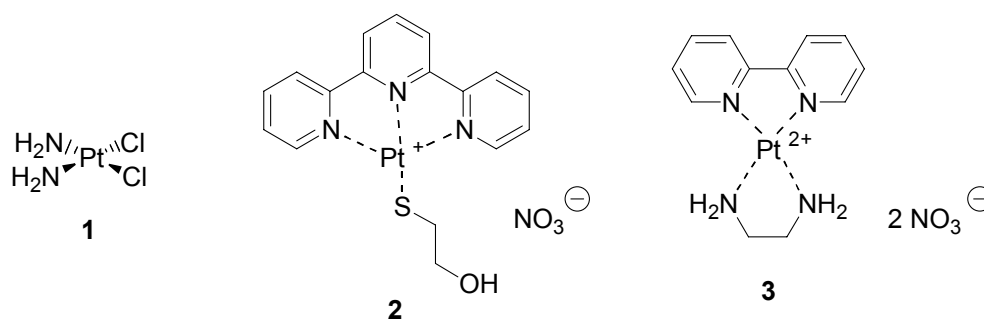


Abb. 1.3: Pt(II)-Komplexe in der Chemotherapie

Auch ungebundene Terpyridinderivate erwecken seit einiger Zeit medizinisches Interesse. Ihre pharmakologische Aktivität beruht wahrscheinlich darauf, dass sie im Organismus Metallionen komplexieren, die für eine Enzymaktivität mit verantwortlich sind.<sup>[47,48]</sup> Lee *et al.* untersuchten die Cytotoxizität verschiedener substituierter Terpyridine und beobachteten eine viel versprechende Topoisomerase-*I* Inhibition für die furyl- bzw. thiophenyl-substituierten Terpyridine **4** und **5**.<sup>[49]</sup>

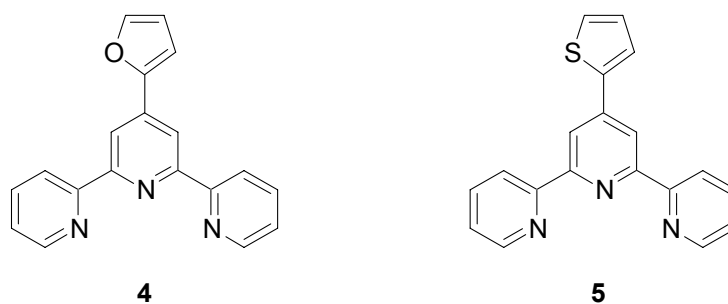


Abb. 1.4: Anti-Tumor-wirksame Terpyridine

Neben den Oligopyridinen spielen auch substituierte Pyridinderivate auf Grund ihrer vielfältigen Anwendbarkeit seit geraumer Zeit eine wichtige Rolle in der Organischen Chemie. Der Pyridingrundkörper ist Strukturmerkmal zahlreicher alkaloider Naturstoffe (z. B. (-)-*S*-Nicotin **6** oder Vitamin B<sub>6</sub> **7**) und ist in Form des NAD<sup>+</sup> von fundamentaler Bedeutung für den Organismus.

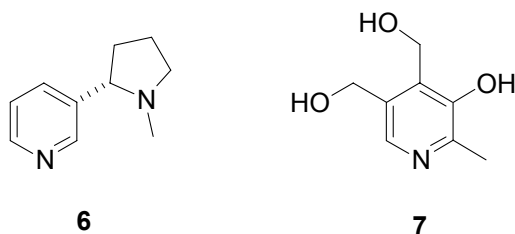


Abb. 1.5: Naturstoffe mit Pyridingrundkörper

Darüber hinaus kommen Pyridinderivate sowohl in der Pharmazie als auch in der Landwirtschaft als Agrochemikalien zum Einsatz.<sup>[50, 51]</sup> Stellvertretend sind hier die Verbindungen **8** und **9** zu erwähnen.

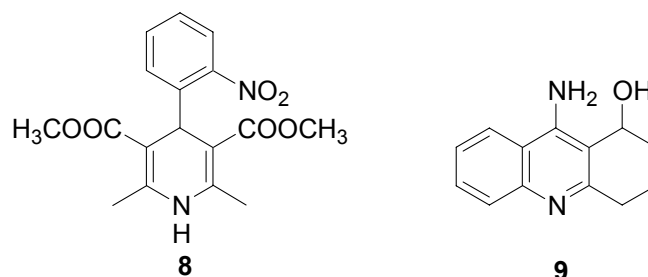


Abb. 1.6: Pharmakologisch interessante Pyridinderivate

Für die moderne Pharmaforschung dienen 1,4-Dihydropyridine als wichtige Leitstruktur. Nifedipin **8** ist als Calcium-Antagonist Bestandteil kommerzieller Präparate (Adalat<sup>®</sup>, Bayer AG). Der Wirkstoff setzt die Anfallshäufigkeit bei Angina pectoris herab und ist gleichzeitig blutdrucksenkend.

Auch Tetrahydrochinolin- bzw. partiell hydrierte Acridinderivate sind von großem Interesse. Das Präparat HP-029 (**9**, Aventis AG) ist ein potentieller Acetylcholinesterase-Inhibitor und wird derzeit klinisch für die Therapie von Alzheimer-Patienten getestet.<sup>[52]</sup>

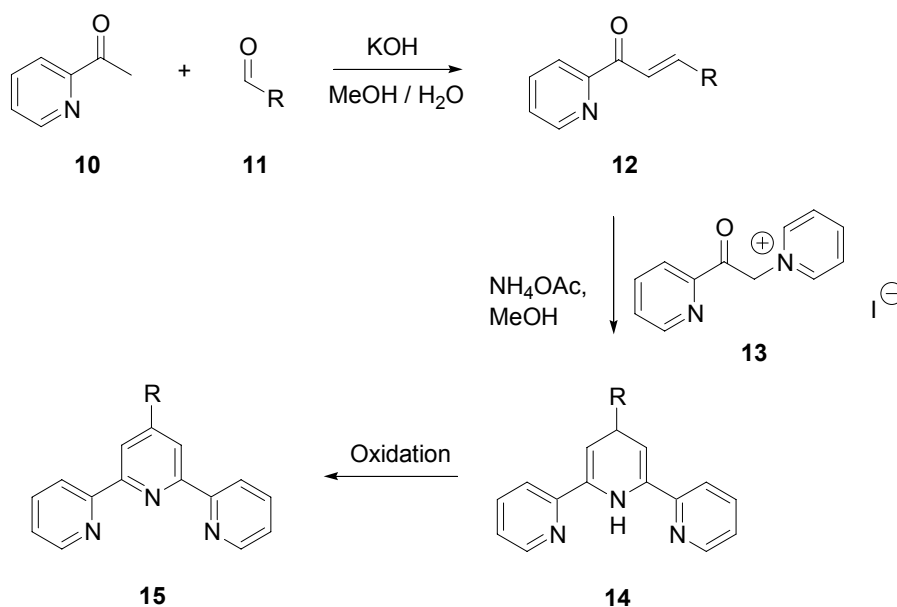
Darüber hinaus liefern diese gängige Synthesebausteine für Oligopyridine und sind damit auch für die Supramolekulare Chemie von besonderem Interesse.<sup>[12, 14, 53-58]</sup> Wichtige Beiträge zur Synthese von Oligopyridinen wurden dabei in unserem Arbeitskreis entwickelt.<sup>[59-62]</sup>

## 2 Syntheseprinzipien in der Chemie der Terpyridine

Pyridinderivate bilden eines der zentralen Strukturelemente in der Supramolekularen Chemie und damit Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Neben den klassischen Bi- und Terpyridinen bilden heute vermehrt kondensierte Oligopyridine ein attraktives Syntheseziel.

### 2.1 Synthese von Terpyridinen nach Kröhnke

Für die Synthese substituierter 2,2':6',2''-Terpyridine sind eine Vielzahl an Methoden bekannt, die größtenteils auf den Arbeiten von Kröhnke basieren.<sup>[63-65]</sup> In einer basenkatalysierten Aldolkondensation wird 2-Acetylpyridin **10** mit einem aromatischen Aldehyd **11** umgesetzt. Das hierbei entstehende  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton **12** wird in Gegenwart einer Ammoniakquelle (z. B. Ammoniumacetat) mit N-[2-(Pyrid-2'-yl)-2-oxoethyl]pyridiniumiodid **13**<sup>[66]</sup> zum Dihydropyridin **14** cyclisiert. Die anschließende Oxidation unter den Reaktionsbedingungen liefert dann das Terpyridin **15** (Schema 2.1). Mechanistisch betrachtet ähnelt der Reaktionsverlauf der klassischen Pyridinsynthese nach Hantzsch.<sup>[67]</sup>



Schema 2.1: Terpyridinsynthese nach Kröhnke

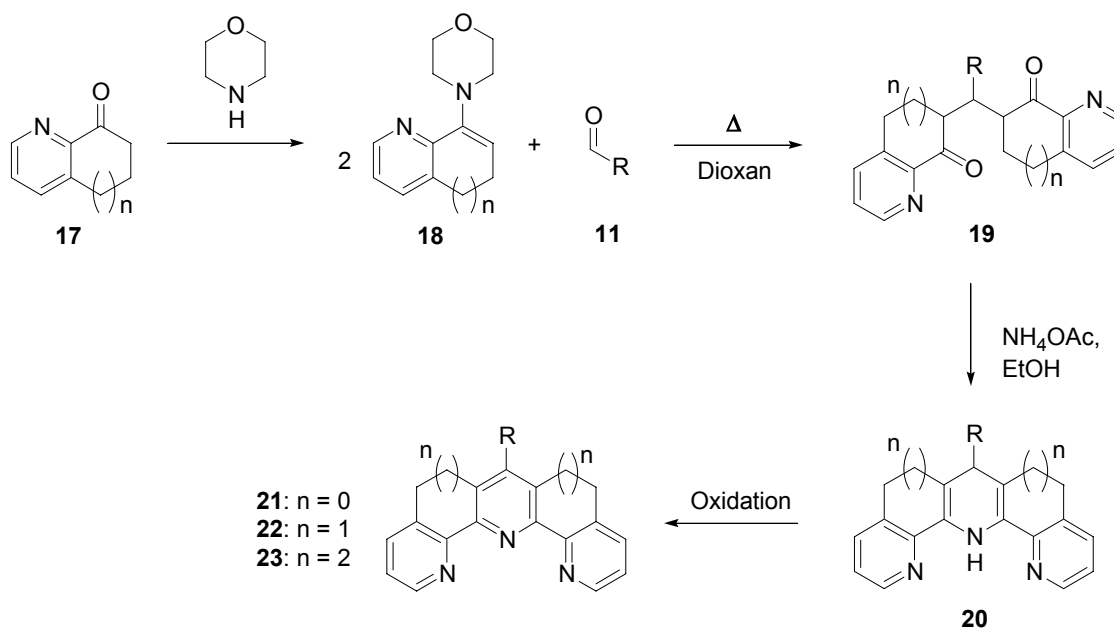
Neuere Arbeiten verwenden anstelle des Pyridiniumsalzes **13** das nicht aktivierte Keton **10** in Gegenwart von KOH als Base.<sup>[68, 69]</sup> Die so gebildete 1,5-Dicarbonylverbindung wird in Analogie zum obigen Mechanismus mit  $\text{NH}_4\text{OAc}$  zum gewünschten Produkt **15** cyclisiert. Unter

dem Aspekt der Umweltverträglichkeit sind die *Green Chemistry* Pyridinsynthesen von Cave und Raston hervorzuheben, die nahezu ohne Lösungsmittel durchgeführt werden können.<sup>[70]</sup>

## 2.2 Synthese von kondensierten Terpyridinen

Neben den klassischen, unverbrückten Terpyridinen spielen auch kondensierte Terpyridinsysteme eine wichtige Rolle in der supramolekularen Chemie. Während die Synthese verschiedenster Terpyridine nach der Methode von Kröhnke (**Kap. 2.1**) meist in guten Ausbeuten durchführbar ist, lässt sich das Verfahren nicht direkt auf substituierte Derivate übertragen.

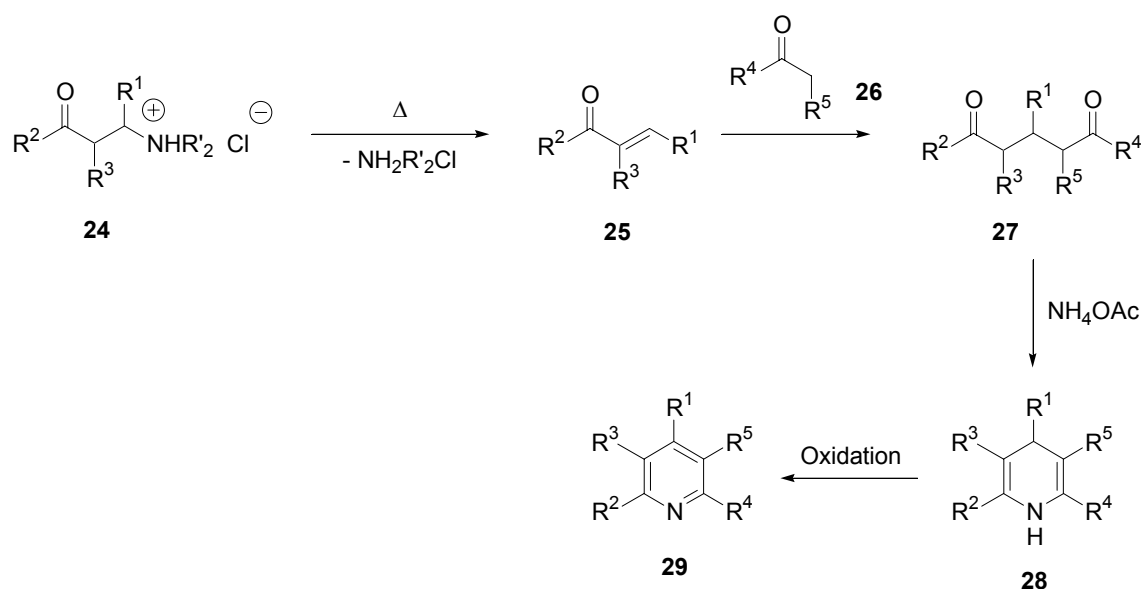
Wählt man die deutlich reaktiveren Enamine **18** der  $\alpha$ -Pyridylketone **17** als Startmaterial und setzt diese mit einem Aldehyd **11** um, erhält man die analogen 1,5-Diketone **19**, aus denen mit Ammoniumacetat leicht die substituierten Pyridinderivate **21-23** zugänglich sind (**Schema 2.2**). Auf diesem Weg gelang Thummel *et al.* erstmals die Synthese verschiedener kondensierter Terpyridine in guter Ausbeute.<sup>[53-58]</sup>



**Schema 2.2:** Synthese kondensierter Terpyridine nach Thummel *et al.*

Darüber hinaus entwickelten Keuper, Sielemann und Risch eine Reihe effizienter Eintopfverfahren, die den Weg zu einer Vielzahl von kondensierten Mono-, Bi- und Terpyridinderivaten ebnet.<sup>[59, 61-62, 71-73]</sup> Erhitzt man Mannich-Basen **24** und enolisierbare Ketone **26** in Gegenwart von Ammoniumacetat, so bildet sich unter den Reaktionsbedingungen das substituierte Pyri-

dinderivat **29**. Aus den Mannich-Basen **24** bilden sich beim Erwärmen unter Amineliminierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone **25**. Diese intermediär gebildeten Michael-Akzeptoren reagieren mit einer Ketokomponente **26** in einer Michael-Addition zu 1,5-Diketonen **27**. Die anschließende Cyclisierung zum Dihydropyridin **28**, gefolgt von der direkten Oxidation zum Pyridinderivat **29**, entspricht der zuvor beschriebenen Reaktionsfolge nach Kröhnke (**Kap. 2.1**).

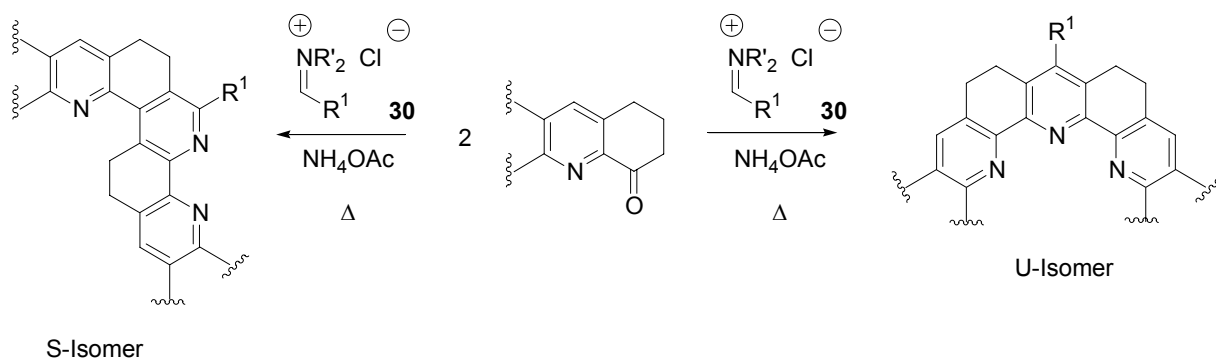


**Schema 2.3:** Synthese substituierter Pyridinderivate ausgehend von Mannich-Basen

### 2.3 Synthese von Terpyridinen mit Hilfe vorgeformter Iminiumsalze

Weiterführende Arbeiten in unserem Arbeitskreis führten zur Entwicklung einer Dominoreaktion, die direkt zu substituierten Terpyridinen führt (**Schema 2.4**).<sup>[59, 74]</sup> Eine heterocyclische Ketokomponente wird *in situ* mit einem ternären Iminiumsalz **30** zur Mannich-Base umgesetzt. Unter Verwendung von zwei Äquivalenten Keton und einem Äquivalent Iminiumsalz **30** in Gegenwart von Ammoniumacetat bildet sich in einer komplexen Reaktionskaskade das S- bzw. U-Terpyridin. Durch die Wahl des Iminiumsalzes **30** lassen sich sowohl aromatische wie bedingt auch aliphatische Reste  $\text{R}^1$  einführen.



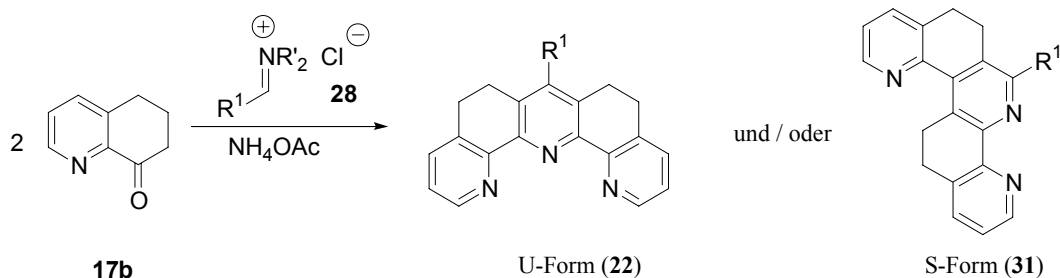


**Scheme 2.4:** Synthese von Terpyridinen mit Hilfe vorgeformter Iminiumsalse

Die Reaktionswege zur Synthese der beiden isomeren Terpyridine, ausgehend von dem durch Amineliminierung entstehenden Michael-Akzeptor, sind unterschiedlich und werden im Folgenden diskutiert.

## 2.4 Selektive Synthese von S- bzw. U-Terpyridinen mit vorgeformten Iminiumsalsen

Substituierte Terpyridine können, wie zuvor beschrieben, in einer effizienten Dominosequenz hergestellt werden. Diese wurde zuerst von Keuper systematisch untersucht.<sup>[59, 74]</sup> In einer Eintopfreaktion werden zwei Äquivalente des Ketons **17b**, ein Äquivalent Iminiumsals **30** und drei Äquivalente Ammoniumacetat in Chloroform suspendiert und unter Rückfluss erhitzt (**Scheme 2.5**).



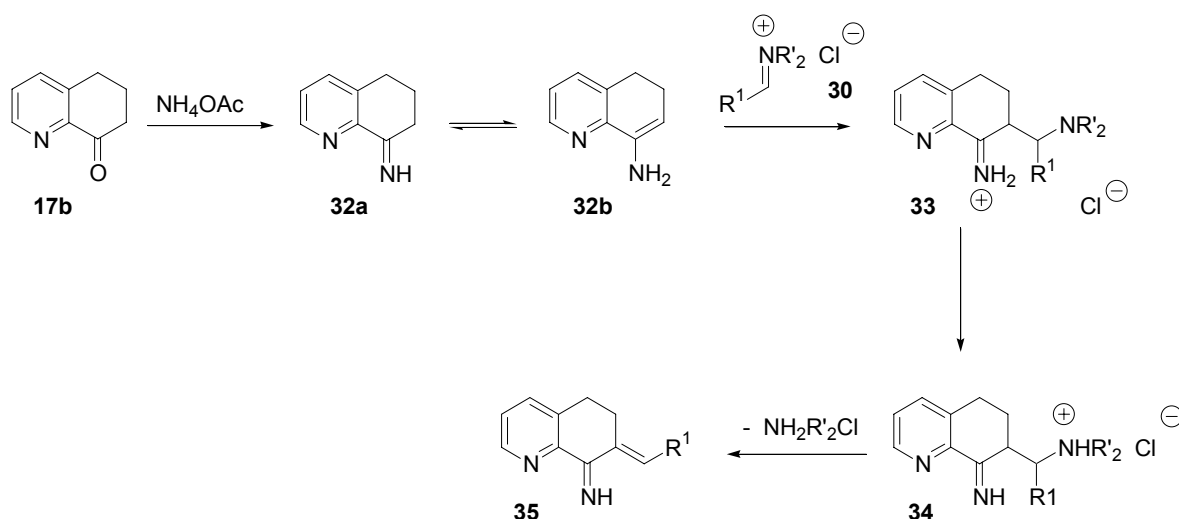
**Scheme 2.5:** Synthese substituierter Terpyridine

Das Isomerenverhältnis der isolierten S- und U-förmigen Terpyridine **22** und **31** hängt dabei stark vom Rest  $R^1$  des Iminiumsalses **30** ab und ist unter diesen Reaktionsbedingungen kaum steuerbar.

Auf den Ergebnissen von Keuper aufbauend wurde der Mechanismus der Reaktionsabfolge von Sielemann detailliert untersucht.<sup>[17]</sup> In früheren Arbeiten im Arbeitskreis Risch konnte gezeigt werden, dass die direkte Aminoalkylierung von Ketonen mit ternären Iminiumsalsen

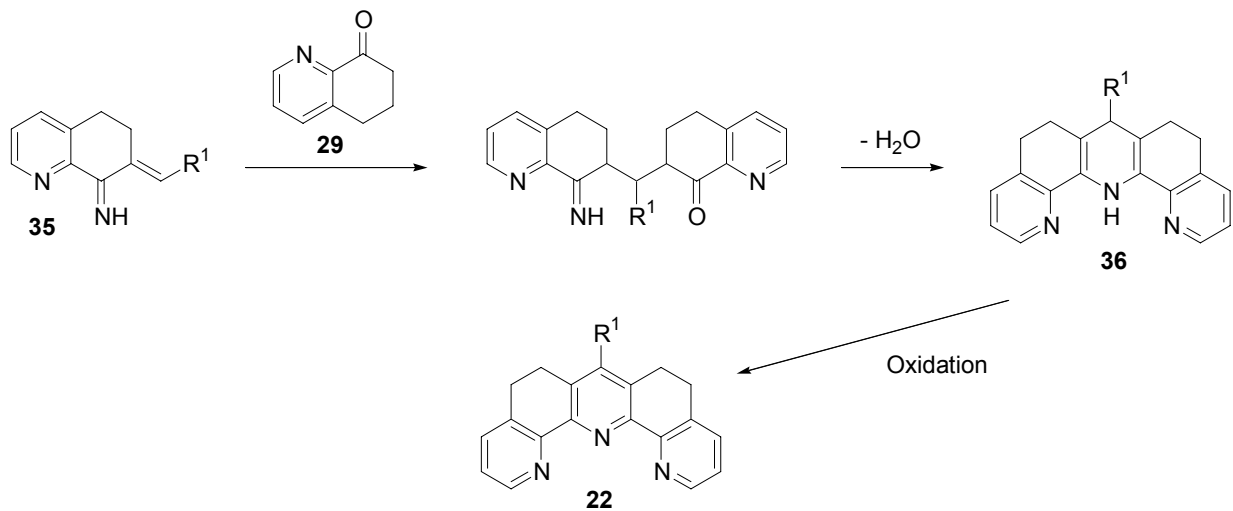
in der Regel nicht möglich ist.<sup>[75-78]</sup> Bekanntermaßen lassen sich jedoch  $\beta$ -Aminoketone leicht durch Umsetzung von Iminen oder Enaminen mit ternären Iminiumsalzen erhalten.<sup>[75,76]</sup>

Die Reaktionssequenz wird in Gegenwart von Ammoniumacetat, das als Ammoniakquelle dient, durchgeführt. Es muss davon ausgegangen werden, dass sich zunächst aus dem Keton **17b** das Imin **32a** bzw. das tautomere Enamin **32b** bildet.<sup>[79]</sup> Dieses Nukleophil reagiert mit dem ternären Iminiumsalz **30** zum Intermediat **33**. Analoge Verbindungen konnten von Merla gezielt synthetisiert und auch isoliert werden.<sup>[80]</sup> In einer Abfolge von Deprotonierung der Iminfunktionalität und Protonierung der sekundären Aminogruppe erhält man das Hydrochlorid der Mannich-Base **34**. Die nun folgende Amineliminierung liefert den Michael-Akzeptor **35**. Dieser kann anschließend auf zwei verschiedene Weisen weiter reagieren, die dann zu den jeweiligen Terpyridin-Isomeren führen.



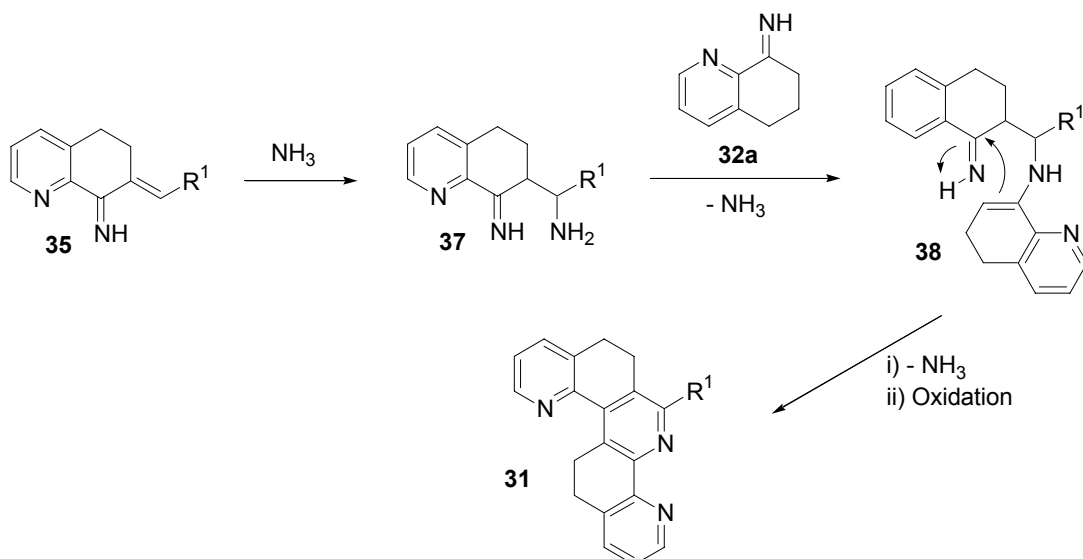
**Schema 2.6:** Bildung des Michael-Akzeptors **35**

Die Michael-Addition eines weiteren Äquivalents des Ketons **17b** bzw. des Enamins **32b** an **35** und Cyclisierung ergibt das Dihydropyridinderivat **36**. Keuper gelang es in einigen Fällen, diese Intermediate säulenchromatographisch zu isolieren und zu charakterisieren.<sup>[74]</sup> Die hervorzuhebende Eigenschaft von 1,4-Dihydropyridinen ist ihre Oxidationsempfindlichkeit; schon mit Luftsauerstoff wandeln sich die isolierten Derivate in die U-förmigen Terpyridine **22** um. Unter den Reaktionsbedingungen (DMSO als Lösungsmittel, Erhitzen auf 120 °C) erfolgt die Oxidation zum U-Terpyridin **22** spontan (**Schema 2.7**).



**Schema 2.7:** Postulierter Mechanismus zur Entstehung des U-Isomers nach Sielemann und Risch<sup>[17]</sup>

Den Ausgangspunkt zur Bildung des S-Isomers bildet ebenfalls der Michael-Akzeptor **35** (**Schema 2.8**). Da diese Reaktion mit einem deutlichen Überschuss an Ammoniumacetat durchgeführt wird, kann auch Ammoniak an die Doppelbindung von **35** addiert werden. Die Cyclisierung zu **31** erfolgt durch Abfolge zweier nukleophiler Additionen. Zunächst greift die Aminogruppe der Mannich-Base **37** den Iminkohlenstoff in **32a** an. Man erhält nach Eliminierung von Ammoniak das Intermediat **38**, welches nach intramolekularem nukleophilen Angriff, erneuter Eliminierung von Ammoniak und abschließender Oxidation unter den Reaktionsbedingungen das S-Terpyridin **31** ergibt.



**Schema 2.8:** Postulierter Mechanismus zur Entstehung des S-Isomers nach Sielemann und Risch<sup>[17]</sup>

Auf diesen mechanistischen Betrachtungen basierend konnten zwei Reaktionsführungen entwickelt werden, die den selektiven Zugang zu den beiden Terpyridin-Isomeren in guten Ausbeuten ermöglichen.<sup>[17]</sup>

Die Synthese des S-Terpyridins erfolgt in einer Eintopfreaktion, bei der das Iminiumsalz **30**, zwei Äquivalente des Ketons **17b** und drei Äquivalente Ammoniumacetat in Chloroform unter Rückfluss erhitzt werden.

Um das U-Isomer zu erhalten, muss die Reaktionsführung konsekutiv erfolgen. Zunächst wird das Imin **32a** separat hergestellt, indem eine Lösung des Ketons **17b** mit 1.1 Äquivalenten Ammoniumacetat in DMSO 5 min bei 85 °C erhitzt wird. Das Iminiumsalz **30** wird mit dem zweiten Äquivalent Keton in heißem DMSO gelöst, zu der Lösung des Imins gegeben und 16 h bei 120 °C erhitzt.

Durch diese Optimierung des Verfahrens können insbesondere die U-förmigen Terpyridine **22** aus einer Vielzahl ternärer Iminiumsalze **30** gezielt synthetisiert werden. Die experimentellen Resultate unterstützen somit die Plausibilität der mechanistischen Überlegungen.

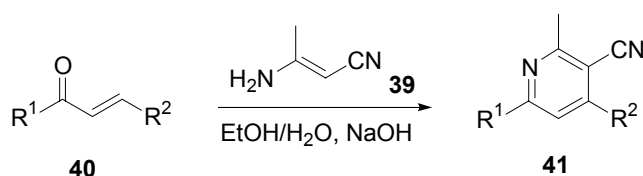
### 3 Nicotinonitrile – Synthesen und Anwendungsbereiche

Der Pyridinring ist eine wichtige Struktureinheit in einer Vielzahl an alkaloiden Naturstoffen. Darüber hinaus sind Pyridinderivate von essentieller Bedeutung für den Energiehaushalt unzähliger Organismen (Nicotinamidadenindinucleotid, NAD).<sup>[81]</sup>

Das Interesse der pharmazeutischen Industrie an Pyridinderivaten ist ungebrochen, da diese von hoher biologischer Aktivität sind. Ihre Bedeutung als Agrochemikalien wurde bereits in **Kap. 1** angesprochen.<sup>[50, 51]</sup>

Aufgrund ihres Stellenwertes als Wirkstoffe und Synthesebausteine in der Organischen Chemie sind zahlreiche Methoden bekannt, Pyridinderivate zu synthetisieren. Dabei sind nicotinonitril-artige Derivate von außerordentlichem synthetischem Interesse<sup>[82-88]</sup> und die Herstellung substituierter Nicotinonitrile ist somit Inhalt zahlreicher Publikationen.<sup>[89-94]</sup>

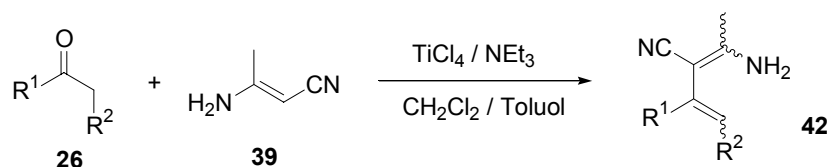
$\beta$ -Enaminonitrile (z. B.  $\beta$ -Aminocrotononitril **39**) sind wichtige Ausgangsmaterialien zur Synthese von Heterocyclen.<sup>[95]</sup> Die Umsetzung von Michael-Akzeptoren **40** mit  $\beta$ -Aminocrotononitril **39** bietet einen attraktiven Zugang zu substituierten Nicotinonitrilen **41**. Die Cyclisierung wird üblicherweise unter den Bedingungen der Hantzschschen Pyridinsynthese (EtOH/H<sub>2</sub>O, aq. NaOH, Rückfluss) durchgeführt (**Schema 3.1**) und liefert die Produkte in guter Ausbeute und großer Flexibilität im Substitutionsmuster.<sup>[96, 97]</sup>



**Schema 3.1:**  $\beta$ -Aminocrotononitril als Schlüsselbaustein für die Synthese substituierter Nicotinonitrile

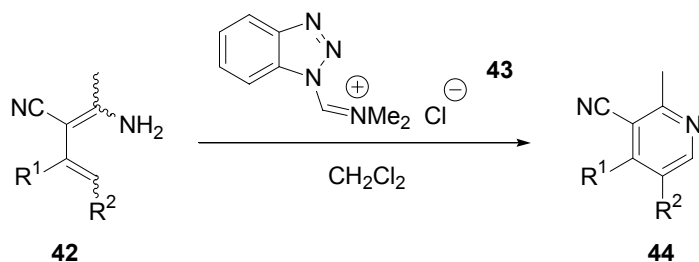
Der Einsatz von Ultraschall bietet darüber hinaus die Möglichkeit, die Reaktion unter deutlich milderen Bedingungen durchzuführen.<sup>[98]</sup>

Katritzky *et al.* konnten zeigen, dass auch konjugierte  $\beta$ -Enaminonitrile **42** exzellente Synthesebausteine für heterocyclische Systeme sind.<sup>[99]</sup> Konjugierte  $\beta$ -Enaminonitrile **42** können aus einer Vielzahl enolisierbarer Ketone **26** und  $\beta$ -Aminocrotononitril **39** mit Triethylamin als Base und TiCl<sub>4</sub> als Lewis-Säure und wasserziehendes Mittel gewonnen werden (**Schema 3.2**).



**Schema 3.2:** Synthese konjugierter  $\beta$ -Enaminonitrile<sup>[99]</sup>

Das Vilsmeier-artige Reagenz **43** bildet mit diesen neuartigen Dienaminen **42** Nicotinonitrile **44**, deren Substitutionsmuster mit den bisherigen Darstellungsmethoden nicht synthetisierbar ist (**Schema 3.3**). Auffällig ist, dass das Iminiumsalz **43** ausschließlich an die  $\gamma$ -Position des  $\beta$ -Enaminonitrils addiert wird, das hier als vinyloges Enamin fungiert. Der Reaktionsverlauf konnte dabei von Katritzky *et al.* NMR-spektroskopisch verfolgt und der Mechanismus zur Bildung substituierter Nicotinonitrile **44** aus den konjugierten  $\beta$ -Enaminonitrilen **42** dadurch aufgeklärt werden.<sup>[99]</sup> Dieser Mechanismus wird im Zusammenhang mit unseren Synthesen in **Kap. 13** detailliert vorgestellt.



**Schema 3.3:** Synthese substituierter Nicotinonitrile nach Katritzky *et al.*<sup>[99]</sup>

Dieser neuartige Syntheseweg ermöglicht einen effizienten Zugang zu den bisher wenig untersuchten 4-Alkyl- oder 4-Phenyl-Derivaten, asymmetrischen 4,5-disubstituierten Nicotinonitrilen sowie neuartigen Bi- und Tricyclen.

## 4 Problemstellung

Grundlage der hier vorliegenden Arbeit sind die vorangegangenen Untersuchungen von Keuper, Sielemann und Risch auf dem Gebiet der Oligopyridine.<sup>[17, 59, 71-74]</sup> Ausgehend von modernen Varianten der Mannich-Reaktion können in effizienten Dominosequenzen gezielt Mono-, Bi- und Terpyridine synthetisiert werden. Diese Methoden sollen hier gezielt eingesetzt werden, um den Zugang zu folgendenden Substanzklassen zu ermöglichen:

### 1. Derivatisierung substituierter Terpyridine

Die im Arbeitskreis Risch entwickelte und optimierte Dominosequenz bietet die Möglichkeit, substituierte U-förmige Terpyridine aus Tetrahydrochinolinonderivaten und Iminiumsalzen in guten Ausbeuten zu synthetisieren. Aufgrund ihrer Geometrie und vergleichsweise starren Struktur ist die Löslichkeit dieser Verbindungsklasse in einer Vielzahl an Lösungsmitteln gering. Hierdurch ist der Einsatz dieser attraktiven Substanzklasse in verschiedenen Anwendungsbereichen bisher limitiert. Durch gezielte Derivatisierungen soll die Löslichkeit – vor allem in protischen Lösungsmitteln – erhöht und somit eine bessere Nutzbarkeit hinsichtlich technischer Applikationen erreicht werden.

### 2. Verwendung von Aldehyden in der Pyridinsynthese

Sowohl die ternären Iminiumsalze als auch die CH-aciden Carbonylkomponenten sind für das Substitutionsmuster der synthetisierten Pyridinderivate von entscheidender Bedeutung. Bisher wurden ausschließlich  $\alpha$ -unverzweigte Ketone verwendet, um Mono-, Bi- oder Terpyridinsysteme aufzubauen. Durch Einsatz  $\alpha$ -unverzweigter Aldehyde sollen die etablierten Methoden angewendet werden, um Pyridinderivate mit neuartigem Substitutionsmuster zu synthetisieren.

### 3. Metallkatalysierte Kupplungsreaktionen zum Aufbau ditoper Liganden

Die modernen Methoden der metallkatalysierten Kupplungsreaktionen<sup>[100]</sup> ermöglichen es, substituierte Terpyridinderivate durch konjugierte Brückensysteme (Spacer, siehe **Abb. 1.2**) miteinander zu verbinden. In vorherigen Arbeiten konnte die Suzuki-Reaktion schon erfolgreich zur Kupplung bromsubstituierter Oligopyridine eingesetzt werden.<sup>[17]</sup> Die dabei gewonnenen Erfahrungen sollen eine breitere Anwendbarkeit dieser Reaktion ermöglichen. Auch die anderen Pd(0)-katalysierten Reaktionen (Heck-<sup>[101, 102]</sup>, Stille-<sup>[103, 104]</sup> und Sonogashira-

Kupplung<sup>[105]</sup>) sollen genutzt werden, um verknüpfte Terpyridinsysteme aufzubauen. Auch die Ni(0)-katalysierte Kupplungsreaktion<sup>[106]</sup> sowie die Olefinmetathese (Grubb's Katalysator)<sup>[107, 108]</sup> sollen in diese Betrachtungen mit einbezogen werden, um ein breites Spektrum konjugierter Spacer zu synthetisieren.

#### 4. Verwendung von Bis-Iminiumsalzen als Baustein für bi- und tritope Liganden

Der Einsatz von Iminiumsalzen in der Synthese von Oligopyridinen ist im Arbeitskreis Risch breit erforscht worden. Bisher ist die Chemie der Bis-Iminiumsalze jedoch kaum untersucht worden. Durch Verwendung von Bis-Iminiumsalzen sollen gezielt verknüpfte Terpyridinderivate in einer Eintopfreaktion (**Kap. 2.4**) erhalten werden. In Ergänzung zu den metallkatalysierten Kupplungsreaktionen ist somit ein flexibles Design der Spacereinheit der ditopen Liganden denkbar.

Das Konzept soll ebenfalls auf die bisher unbekanntenen Tris-Iminiumsalze ausgedehnt werden, um so den Zugang zu tritopen Liganden, die in der Literatur nur wenig beschrieben werden, zu ermöglichen.

#### 5. Darstellung verschiedener Metallkomplexe mit den synthetisierten Liganden

Terpyridine sind aufgrund ihrer komplexierenden Eigenschaften für die Anwendung in der Supramolekularen Chemie prädestiniert. Substituierte „klassische“ Terpyridine sind in dieser Hinsicht intensiv erforscht worden. Zahlreiche Ru(II)-Komplexe der S-förmigen Terpyridine<sup>[74]</sup> sowie Pt(II)-Komplexe der U-Isomere<sup>[17]</sup> wurden im Arbeitskreis Risch synthetisiert und charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die synthetisierten Liganden für Komplexbildungsreaktionen geeignet sind. Die in diesen Arbeiten gewonnenen Erfahrungen sollen hier auf weitere Übergangsmetalle (z. B. Fe(II), Ni(II), Pd(II), etc.) übertragen werden.

#### 6. Darstellung von Koordinationspolymeren und deren Untersuchung mit Lichtstreuung

Polynukleare Komplexe (Koordinationspolymere), die sich aus ditopen oder tritopen Liganden und Metallionen aufbauen, sind eines der elementaren Strukturelemente der Supramolekularen Chemie (**Kap. 1**). Neben den in diesem Arbeitsgebiet etablierten Methoden der Massenspektrometrie und der Viskositätsmessung bietet die Lichtstreuung die Möglichkeit, Informationen über Molekülgröße, -masse und -geometrie in Lösung zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene Koordinationspolymere aufgebaut und mit Hilfe dieser optischen Messmethode untersucht werden.<sup>[109]</sup>



## 7. Synthese substituierter Nicotinonitrile

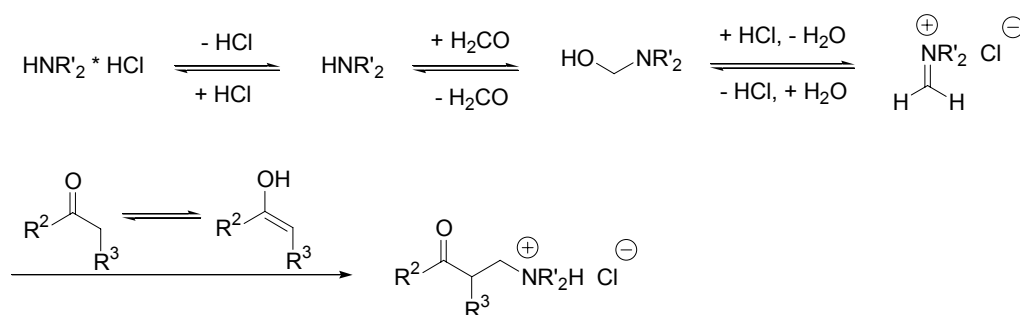
Die von Katritzky *et al.* synthetisierten konjugierten  $\beta$ -Enaminonitrile dienen als Synthesebausteine für substituierte Nicotinonitrile.<sup>[99]</sup> Durch die Reaktion mit einem Vilsmeier-artigen Reagenz wurde gezeigt, dass diese Dienamine ausschließlich als vinyloge Enamine in der  $\gamma$ -Position reagieren. Im abschließenden Teil dieser Arbeit soll untersucht werden, wie diese  $\beta$ -Enaminonitrile mit verschiedenen ternären Iminiumsalzen reagieren.

## 5 Synthese der Edukte

In dem folgenden Abschnitt soll nun auf die Synthese der Edukte eingegangen werden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

### 5.1 Die Mannich-Reaktion

Bei der Mannich-Reaktion (im Jahre 1915 von dem Apotheker und Chemiker Carl Mannich entdeckt und erforscht) wird formal ein zu einer Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständiges H-Atom durch eine Aminomethyl- bzw. Aminoalkylgruppe ersetzt.<sup>[110, 111]</sup> Da Formaldehyd aufgrund seiner hohen Reaktivität die weitaus am häufigsten verwendete Alkylierungskomponente ist, wird die Mannich-Reaktion oft auch als Aminomethylierung bezeichnet. Die Produkte dieser Reaktion werden als Mannich-Basen bezeichnet. Diese sind in großer Anzahl in guten Ausbeuten nach verschiedenen Methoden zugänglich, die zum Teil im Arbeitskreis Risch entwickelt wurden.<sup>[75, 76]</sup> Bei der klassischen Reaktionsführung werden Formaldehyd, eine  $\alpha$ -CH-acide Carbonylverbindung (Aldehyd oder Keton) und das Hydrochlorid eines sekundärenamins in Wasser oder Ethanol suspendiert und unter Rückfluss erhitzt (**Schema 5.1**).<sup>[112]</sup>



**Abb. 5.1:** Vereinfachter Mechanismus der klassischen Mannich-Reaktion

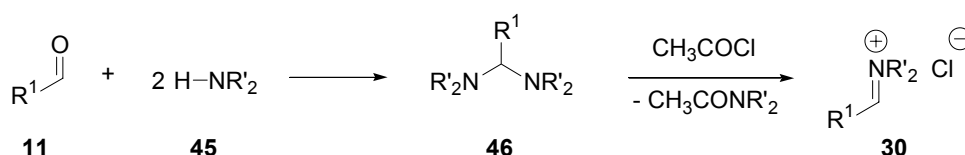
Die Variationsbreite dieser Methode ist jedoch stark limitiert, da auf Seiten der eingesetzten Nucleophile und Elektrophile nur wenig variiert werden kann. Infolge der drastischen Reaktionsbedingungen (lange Reaktionszeiten, hohe Temperaturen) kommt es häufig zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Durch die Verwendung vorgeformter Iminiumsalze lassen sich diese Nachteile z. T. umgehen. Unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen können Mannich-Basen von anderen Aldehyden als Formaldehyd gewonnen werden. Hiervon ausgehend wurde eine Reihe teilweise hoch diastereoselektiver Aminoalkylierungsreaktionen von Keton- oder Aldehydderivaten (Enolether, Enamine, Imine) entwickelt.<sup>[75, 76, 113-117]</sup>

Reicht die Nucleophilie einer Carbonylverbindung nicht aus, um mit ternären Iminiumsalzen zu reagieren, kann auf derartige Varianten zurückgegriffen werden.

Wie schon erwähnt (**Kap. 2**), sind Mannich-Basen attraktive Synthesebausteine für die Synthese verschiedenster Oligopyridinderivate. Bei den im Arbeitskreis Risch entwickelten Verfahren gibt es zwei verschiedene Methoden: Zum einen können die Mannich-Basen *in situ* generiert<sup>[59]</sup> oder andererseits vorher hergestellt und isoliert werden.<sup>[60]</sup> Dem entsprechend werden in dieser Arbeit zunächst eine Reihe ternärer Iminiumsalze und Mannich-Basen synthetisiert.

## 5.2 Darstellung der Iminiumsalze

Die Darstellung der verschiedenen Iminiumsalze erfolgt in Anlehnung an literaturbekannte Methoden. Zur Synthese der Methylen- bzw. Arylideniminiumsalze wird der entsprechende Aldehyd **11** mit einem sekundären Amin **45** in das Aminal **46** übergeführt, welches dann mit Acetylchlorid zum Iminiumsalz **30** gespalten wird (**Schema 5.2**). Diese von Böhme *et al.* entwickelte Methode ist zur Darstellung von Methylen- und Arylideniminiumsalzen – unabhängig vom Aryl- bzw. Aminrest – geeignet.<sup>[118]</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ternären Iminiumsalze sind in **Tabelle 5.1** zusammengefasst.



**Schema 5.2:** Darstellung ternärer Iminiumsalze

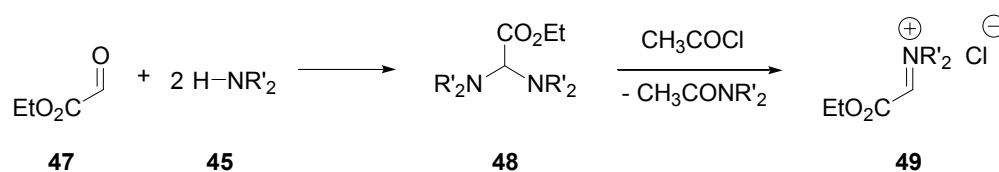
**Tabelle 5.1:** Synthese der Iminiumsalze **30**

Nr.	Iminiumsalz	Ausb. [%]	Nr.	Iminiumsalz	Ausb. [%]
<b>30a</b>		94	<b>30c</b>		90
<b>30b</b>		94	<b>30d</b>		92

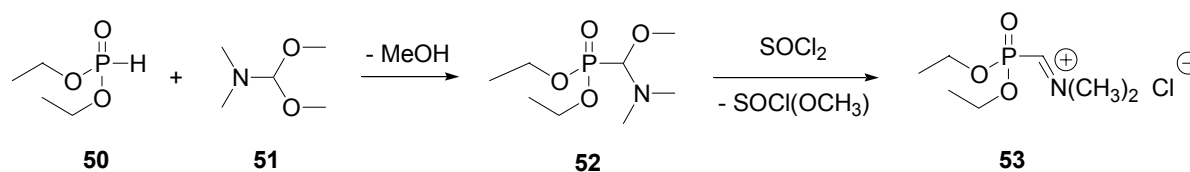
Tabelle 5.1: Fortsetzung

Nr.	Iminiumsalz	Ausb. [%]	Nr.	Iminiumsalz	Ausb. [%]
30e		93	30l		80
30f		88	30m		91
30g		84	30n		83
30h		88	30o		87
30i		83	30p		57
30j		72	30q		68
30k		82			

Frühere Arbeiten im Arbeitskreis Risch haben gezeigt, dass die Synthese der ternären carbon-säureestersubstituierten Iminiumsalze **49** analog zu der schon vorgestellten Darstellungsmethode aus kommerziell erhältlichem Glyoxylsäureethylester **47** durchführbar ist (**Schema 5.3**).<sup>[80, 119, 120]</sup> Da diese Iminiumsalze allerdings äußerst hygroskopisch sind, werden sie *in situ* durch Spaltung der Aminale **48** mit Acetylchlorid generiert und eingesetzt.

Schema 5.3: Darstellung der carbon-säureethylester-substituierten Iminiumsalze **49**

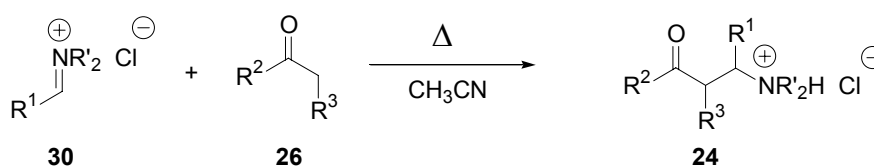
Das phosphonsäurediethylester-substituierte Iminiumsalz **53** wird in guter Ausbeute nach der Methode von Gross und Costisella synthetisiert (Schema 5.4).<sup>[121, 122]</sup> Dazu wird zunächst Diethylphosphit **50** mit Dimethylformamidmethylacetal **51** umgesetzt; das so erhaltene N,O-Acetal **52** wird dann durch Thionylchlorid zum Iminiumsalz gespalten.



Schema 5.4: Darstellung des phosphonsäurediethylester-substituierten Iminiumsalzes **53**

### 5.3 Synthese der Mannich-Basen

Für die Synthese der  $\beta$ -Aminoketonhydrochloride **24** hat sich eine Methode bewährt, die auf die Arbeiten von Kienast und Tietze zurückgeht (Schema 5.5).<sup>[123]</sup> Das Keton **26** und das Iminiumsalz **30** werden in Acetonitril suspendiert und 2 – 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Hydrochloride der Mannich-Basen **24** fallen nach dem Abkühlen in kristalliner Form an.



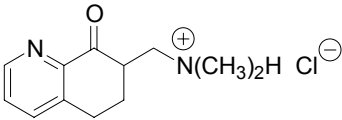
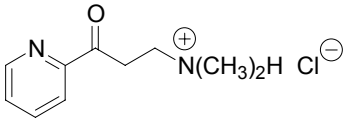
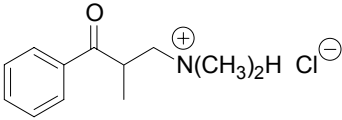
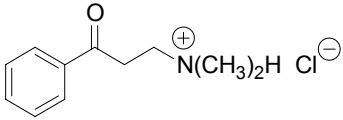
Schema 5.5: Synthese der Mannich-Basen **56**

Auf diese Weise lassen sich vor allem aminomethylierte Ketone einfach und in guten Ausbeuten darstellen. In der nachfolgenden Tabelle 5.2 sind die Mannich-Basen aufgeführt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert und für Folgereaktionen verwendet worden sind.

Tabelle 5.2: Synthese der Mannich-Basen **24**

Nr.	Mannich-Base	Ausb. [%]	Nr.	Mannich-Base	Ausb. [%]
<b>24a</b>		78	<b>24b</b>		81

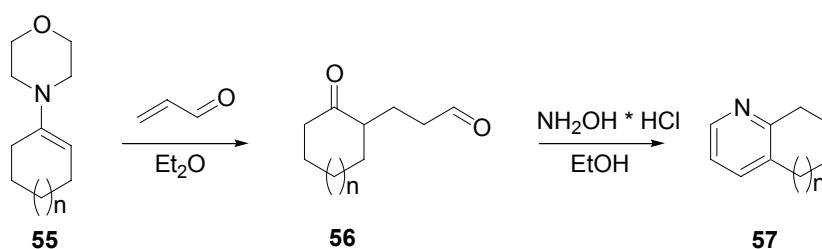
Tabelle 5.2: Fortsetzung

Nr.	Mannich-Base	Ausb. [%]	Nr.	Mannich-Base	Ausb. [%]
24c		56	24d		65
24e		73	24f		73

#### 5.4 Darstellung der Cycloalkenopyridine

Cycloalkenopyridinderivate spielen bei der Synthese annelierter Oligopyridine eine zentrale Rolle (**Kap. 2**). Von besonderer Bedeutung ist dabei das 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin **57b** ( $n = 1$ ), welches großtechnisch von der ehemaligen Degussa AG als Vorstufe für verschiedene Agrochemikalien hergestellt wurde.<sup>[124]</sup> Seit die Produktion eingestellt wurde, ist diese Verbindung aber nicht mehr kommerziell erhältlich. Für die Synthese im Labormaßstab ist ein Verfahren wünschenswert, das gleichermaßen den Zugang zu substituierten wie unsubstituierten Cycloalkenopyridinen unterschiedlicher Ringgröße ermöglicht.

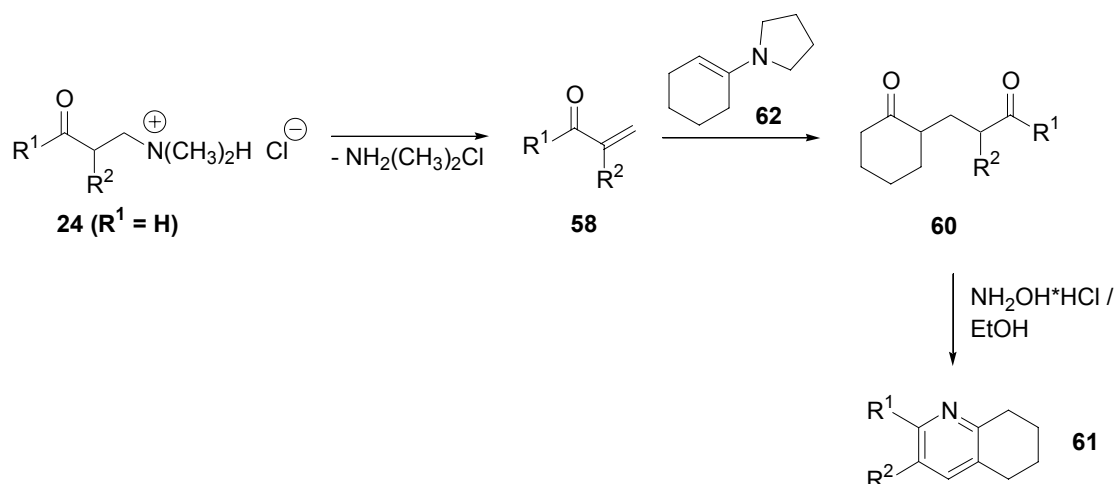
Dabei hat sich die Methode von Epszajn, Bieniek und Brzezinski als effektivster Zugang zu unsubstituierten Cycloalkenopyridinen **57** erwiesen (**Schema 4.6**).<sup>[125]</sup> Acrolein **54** wird mit Morpholin-Enaminen **55** umgesetzt (andere Enamine führen zu unerwünschten Nebenprodukten). Die resultierende 1,5-Dicarbonylverbindung **56** wird anschließend mit Hydroxylammoniumchlorid zum entsprechenden Pyridinderivat **57** cyclisiert. Die Synthese liefert bei einfacher Durchführung – auch in größeren Mengen – die Produkte in zufriedenstellenden Ausbeuten. Der experimentelle Aufwand lässt sich weiter verringern, wenn die 1,5-Dicarbonylverbindung nicht aufgereinigt, sondern direkt zum Cycloalkenopyridin **57** umgesetzt wird.



Schema 5.6: Synthese unsubstituierter Cycloalkenopyridine ( $n = 0, 1, 2$ ) **57**

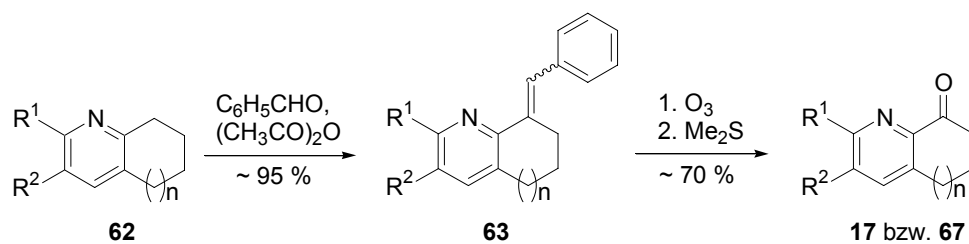
Die effiziente Synthese substituierter Cycloalkenopyridine wurde schon in vorherigen Arbeiten im Arbeitskreis Risch beschrieben.<sup>[60, 73]</sup> Mannich-Basen **24** bilden bekannterweise beim Erwärmen  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone **58**. Diese Michael-Akzeptoren können mit Ketonen bzw. den reaktiveren Enaminen zu 1,5-Dicarbonylverbindungen **60** weiterreagieren. Mit Hilfe einer Ammoniakquelle (z. B. Hydroxylammoniumchlorid oder Ammoniumacetat) können diese Zwischenstufen dann zu den gewünschten Pyridinderivaten cyclisiert werden.

Um funktionalisierte 5,6,7,8-Tetrahydrochinoline **61** zu gewinnen, wird auf das Pyrrolidin-Enamin des Cyclohexanons **59** zurückgegriffen, welches mit der Mannich-Base **24** in Dioxan unter Rückfluss erhitzt wird (**Schema 5.7**). Das 1,5-Diketon kann durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt oder auch direkt mit Hydroxylammoniumchlorid in Ethanol zum Pyridinderivat **61** umgesetzt werden.<sup>[17]</sup>



**Schema 5.7:** Synthese substituierter 5,6,7,8-Tetrahydrochinoline **61**

Um Cycloalkenopyridine **61** in der Synthese von Oligopyridinderivaten einsetzen zu können, ist die Einführung der Ketofunktionalität in der 8-Position des Tetrahydrochinolins notwendig. Dies gelingt über eine Methode von Thummel *et al.*, die im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden kann (**Schema 5.8**).<sup>[126]</sup> Die aldolartige Kondensation von Benzaldehyd an die CH-acide Position des Pyridinderivats **62** erfolgt in sehr guter Ausbeute. Die anschließende Ozonolyse des Pyridinderivats gefolgt von reduktiver Aufarbeitung mit Dimethylsulfid liefert dann das gewünschte Cycloalkenopyridin **17** bzw. **64** (**Tabelle 5.3**). Das Verfahren läßt sich problemlos auf das Fünfring- bzw. Siebenringketon übertragen. Auch oxidierte Octahydroacridinderivate **65**<sup>[127, 128]</sup> und substituierte Tetrahydrochinoline **64** sind in analoger Weise erhältlich.



**Schema 5.8:** Einführung der Ketofunktionalität in Cycloalkenopyridine **62**

**Tabelle 5.3:** Oxidation der Cycloalkenopyridine

Nr.	Keton	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>	Nr.	Keton	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
<b>17a</b>	 n = 0, R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H	68	<b>64a</b>	 n = 1, R <sup>1</sup> = <sup>t</sup> Bu, R <sup>2</sup> = H	69
<b>17b</b>	 n = 1, R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H	75	<b>65a</b>	 CO <sub>2</sub> Et	36
<b>17c</b>	 n = 2, R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H	65	<b>65b</b>	 NO <sub>2</sub>	- <sup>[b]</sup>

<sup>[a]</sup> Isolierte Ausbeute nach Kugelrohrdestillation

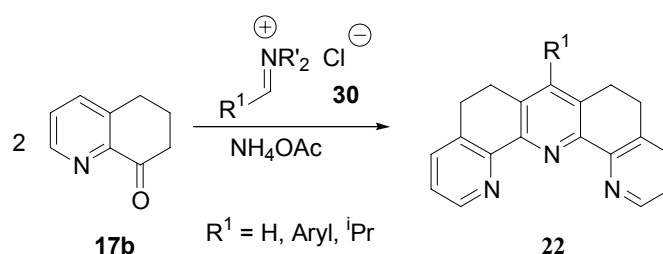
<sup>[b]</sup> Es konnte nach der Ozonolyse kein Produkt isoliert werden.



## 6 Synthese U-förmiger Terpyridine mit vorgeformten Iminiumsalzen

### 6.1 Synthese U-förmiger Terpyridine mit Arylideniminiumsalzen

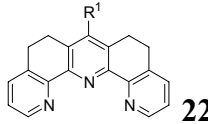
Die im Arbeitskreis Risch entwickelte Dominosequenz (**Kap. 2.3** bzw. **Kap. 2.4**) ermöglicht den selektiven Zugang zur Stoffklasse der U-förmigen Terpyridine.<sup>[17, 59, 74]</sup> Durch Variation des ternären Iminiumsalzes **30** sowie der Ketokomponente (**17**, **64a** und **68**<sup>[129]</sup>) ist die Herstellung einer großen Anzahl funktionalisierter U-Terpyridine möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die von Sielemann und Risch optimierte Reaktionsführung angewandt, um die gewünschten Terpyridine **22** zu synthetisieren (**Schema 6.1**).<sup>[17]</sup>



**Schema 6.1:** Synthese substituierter U-Terpyridine nach Sielemann und Risch

In der schon zuvor beschriebenen Reaktionsfolge wird zunächst eine Lösung von 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **17b** und Ammoniumacetat in abs. DMSO 5 min auf 60 °C erwärmt. Zu der warmen Lösung werden nacheinander eine Suspension des Iminiumsalzes **30** in 5 ml abs. DMSO und ein weiteres Äquivalent des Ketons **17b** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h auf 120 °C erhitzt und anschließend aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (neutrales Aluminiumoxid als stationäre Phase) erhält man die Produkte **22**, die in manchen Fällen leicht durch das S-Isomer verunreinigt sind. Die synthetisierten Terpyridine sind in der nachfolgenden **Tabelle 6.1** zusammengefasst.

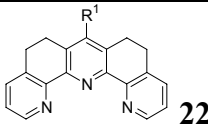
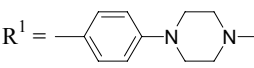
**Tabelle 6.1:** Synthese der U-förmigen Terpyridine **22**

Nr.	Iminiumsalz <b>30</b>	Keton	 <b>22</b>	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
<b>1</b>	<b>30a</b>	<b>17b</b>	<b>22a</b> (R <sup>1</sup> = H)	68
<b>2</b>	<b>30c</b>	<b>17b</b>	<b>22b</b> (R <sup>1</sup> = Ph)	68 <sup>[b]</sup>

<sup>[a]</sup> Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>[b]</sup> Enthält 10 % des S-Isomers, das nicht vollständig abgetrennt werden konnte.

Tabelle 6.1: Fortsetzung

Nr.	Iminiumsalz <b>30</b>	Keton	 <b>22</b>	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
3	<b>30d</b>	<b>17b</b>	<b>22c</b> (R <sup>1</sup> = 3-Cl-Ph)	48
4	<b>30e</b>	<b>17b</b>	<b>22d</b> (R <sup>1</sup> = 4-Cl-Ph)	57
5	<b>30f</b>	<b>17b</b>	<b>22e</b> (R <sup>1</sup> = 3-Br-Ph)	61
6	<b>30g</b>	<b>17b</b>	<b>22f</b> (R <sup>1</sup> = 4-Br-Ph)	59
7	<b>30h</b>	<b>17b</b>	<b>22g</b> (R <sup>1</sup> = 4-MeO-Ph)	37
8	<b>30i</b>	<b>17b</b>	<b>22h</b> (R <sup>1</sup> = 4-BnO-Ph)	28 <sup>[c]</sup>
9	<b>30j</b>	<b>17b</b>	<b>22i</b> (R <sup>1</sup> = 4-Me <sub>2</sub> N-Ph)	45 <sup>[d]</sup>
10	<b>30k</b>	<b>17b</b>	<b>22j</b> (R <sup>1</sup> = 4-Et <sub>2</sub> N-Ph)	31
11	<b>30l</b>	<b>17b</b>	<b>22k</b> R <sup>1</sup> = 	22 <sup>[e]</sup>
12	<b>30m</b>	<b>17b</b>	<b>22l</b> (R <sup>1</sup> = 4-NO <sub>2</sub> -Ph)	55 <sup>[f]</sup>
13	<b>30n</b>	<b>17b</b>	<b>22m</b> (R <sup>1</sup> = 4-Pyridyl)	35
14	<b>30p</b>	<b>17b</b>	<b>22n</b> (R <sup>1</sup> = 2-Furyl)	69
15	<b>30q</b>	<b>17b</b>	<b>22o</b> (R <sup>1</sup> = 2-Thiophenyl)	57

<sup>[c]</sup> Neben dem isolierten Produkt konnte auch das S-Isomer in 16 % Ausbeute erhalten werden.

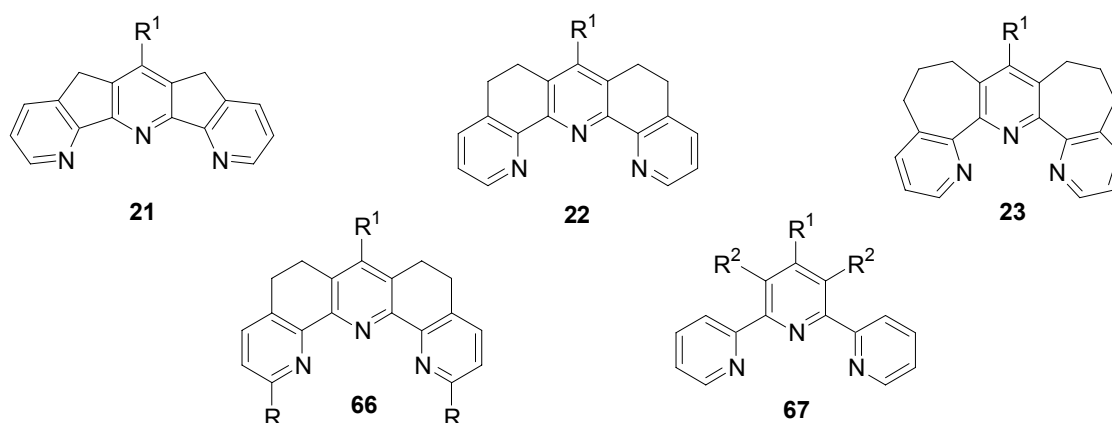
<sup>[d]</sup> Enthält 15 % des S-Isomers, das nicht vollständig abgetrennt werden konnte.

<sup>[e]</sup> Das Produkt ist ein 1:1 Gemisch der U- und S-Isomere und wurde nicht chromatographisch getrennt.

<sup>[f]</sup> Neben dem isolierten Produkt konnte auch das S-Isomer in 20 % Ausbeute erhalten werden.

Im Rahmen dieser Terpyridinsynthesen konnte auch gezeigt werden, dass eine Übertragung der Methode auf Methylketone, wie z. B. 2-Acetylpyridin **10**, nicht möglich ist. Die Aminoalkylierung von Iminen ausgehend von Methylketonen wurde im Arbeitskreis Risch intensiv untersucht. Im Gegensatz zu den Enaminen findet bei den Iminen häufig eine Bisaminoalkylierung statt.<sup>[117]</sup> Der erste Schritt der Reaktionskaskade hin zu U-Terpyridinen ist die Bildung des Imins aus einem Keton, welches dann mit einem ternären Iminiumsalz **30** umgesetzt wird. Unter den drastischen Reaktionsbedingungen (DMSO, 120 °C) kann leicht eine Bisaminoalkylierung erfolgen, was einen Abbruch der Reaktionssequenz zur Folge hat. Hierdurch kann erklärt werden, dass bei Verwendung von 2-Acetylpyridin als Ketokomponente ein komplexes Produktgemisch entsteht.

Neben den cyclischen Ketonen, die eine Synthese von U-förmigen Terpyridinen **21** – **23** mit variabler Ringgröße und solchen mit zusätzlichen Substituenten (z. B. **66**) ermöglichen, sind auch acyclische Ketone von Interesse, die die Synthese substituierter Terpyridine **67** ermöglichen. Diese nehmen eine Zwischenstellung zwischen den „klassischen“ Systemen nach Kröhnke (**Kap. 2.1**) und den starren U-Terpyridinen ein (**Abb. 6.1**).



**Abb. 6.1:** U-Terpyridine mit variabler Ringgröße und substituierte Terpyridine

Stellvertretend für die Stoffklasse der Alkanoylpyridine wurde 2-Propionylpyridin **68**<sup>[129]</sup> synthetisiert und in der Terpyridinchemie zum Einsatz gebracht. Die Umsetzung dieses Propiophenonanalogs **68**, des 5- bzw. 7-Ring Ketons (**17a/c**) und des in 1-Position substituierten Tetrahydrochinolinons **64a** erfolgt entsprechend der zuvor beschriebenen Methode. Die bei diesen Reaktionen erzielten Ergebnisse sind in **Tabelle 6.2** zusammengestellt.

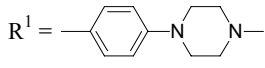
**Tabelle 6.2:** Synthese weiterer Terpyridine mit Hilfe vorgeformter Iminiumsalze

Nr.	Iminiumsalz <b>30</b>	Keton	Terpyridin	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
<b>1</b>	<b>30a</b>	<b>17a</b>	<b>21a</b> (R <sup>1</sup> = H)	43
<b>2</b>	<b>30a</b>	<b>17c</b>	<b>23a</b> (R <sup>1</sup> = H)	17
<b>3</b>	<b>30a</b>	<b>64a</b>	<b>66a</b> (R <sup>1</sup> = H)	27
<b>4</b>	<b>30c</b>	<b>64a</b>	<b>66b</b> (R <sup>1</sup> = Ph)	31 <sup>[b]</sup>
<b>5</b>	<b>30a</b>	<b>68</b>	<b>67a</b> (R <sup>1</sup> = H)	56
<b>6</b>	<b>30c</b>	<b>68</b>	<b>67b</b> (R <sup>1</sup> = Ph)	35
<b>7</b>	<b>30e</b>	<b>68</b>	<b>67c</b> (R <sup>1</sup> = 4-Cl-Ph)	42
<b>8</b>	<b>30f</b>	<b>68</b>	<b>67d</b> (R <sup>1</sup> = 3-Br-Ph)	48

<sup>[a]</sup> Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>[b]</sup> Das 1:1 Gemisch der U- und S-Isomere und konnte säulenchromatographisch nicht getrennt werden.

**Tabelle 6.2:** Fortsetzung

Nr.	Iminiumsalz <b>30</b>	Keton	Terpyridin	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
<b>9</b>	<b>30l</b>	<b>68</b>	<b>67e</b> R <sup>1</sup> = 	– <sup>[c]</sup>
<b>10</b>	<b>30n</b>	<b>68</b>	<b>67f</b> (R <sup>1</sup> = 4-Pyridyl)	17

<sup>[c]</sup> Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Das selektive Syntheseverfahren liefert die verschiedenen U-Terpyridine **21**, **22** und **23** in guter Ausbeute, wobei das S-Isomer dabei nur in wenigen Fällen beobachtet werden kann. Dagegen liefert die Synthese der <sup>t</sup>butyl-substituierten U-Terpyridine **66** ein 1:1 Gemisch der beiden Isomere. In diesen Fällen macht sich besonders die sterische Hinderung durch die zusätzlichen Substituenten bemerkbar. Durch den großen Raumbedarf der *tert.*-Butylgruppen ist die Bildung des U-Terpyridins offenbar stark gehindert, was eine deutlich schlechtere Ausbeute zur Folge hat. Der Einfluss unterschiedlicher Substituenten R auf die Bildung der U-Terpyridine soll in zukünftigen Arbeiten systematisch untersucht werden.

Iminiumsalze **30** (R<sup>1</sup> = Aryl, H oder <sup>i</sup>Pr<sup>[74]</sup>) ermöglichen die Synthese neuartiger Terpyridinsysteme mit variablem Substitutionsmuster. Die im Arbeitskreis Risch untersuchten Aryliden-Iminiumsalze bieten den Zugang zu funktionalisierten Terpyridinen, die für den Aufbau suramolekularer Strukturen geeignet und gleichzeitig attraktive Synthesebausteine hin zu technischen Applikationen sind. In **Kap. 9** wird gezeigt werden, dass die bromsubstituierten Terpyridine durch metallkatalysierte Kupplungsreaktionen in ditope Liganden übergeführt werden können. In diesem Zusammenhang wird auch auf die Verwendung der chlor- bzw. thiophen-substituierten Derivate eingegangen. Die Folgechemie verschiedener U-Terpyridine wird in **Kap. 8** vorgestellt.

## 6.2 Synthese U-förmiger Terpyridine mit weiteren ternären Iminiumsalzen

Ein besonderes Interesse gilt Terpyridinen, die in 4'-Position funktionalisiert sind und keinen zusätzlichen Spacer in Form einer Phenyleinheit besitzen. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für derartige Pyridinderivate des Kröhnke-Typs, die leicht durch Substitutions- oder Kupplungsreaktionen in verbrückte Einheiten übergeführt werden können.<sup>[105, 130-138]</sup> Die rigiden U-Terpyridine mit vergleichbarer Struktur sind dagegen bisher unbekannt. Einen mög-

lichen Weg hin zu 4'-funktionalisierten U-Terpyridinen bieten die nicht arylsubstituierten ternären oder quartären Iminiumsalze **49**, **53**, **69** und **70** (Abb. 6.2).

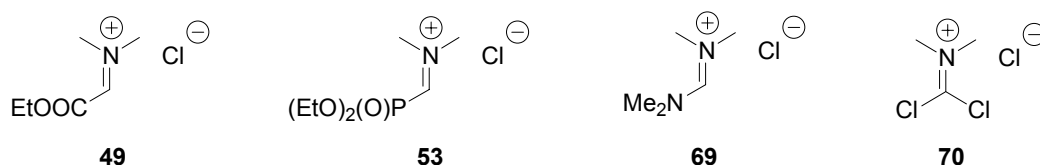
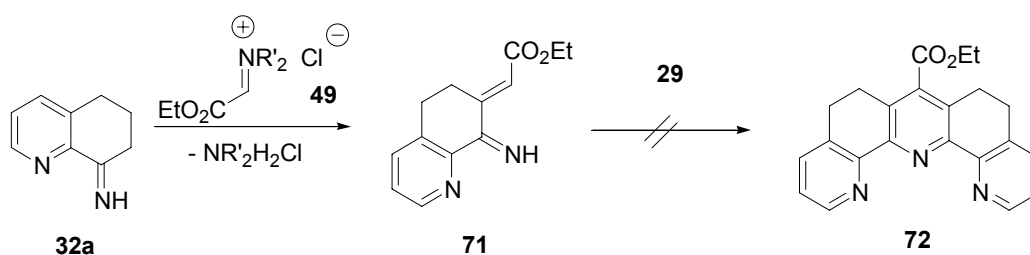


Abb. 6.2: Funktionalisierte ternäre und quartäre Iminiumsalze

Besonders die carbonsäureester-substituierten Terpyridine stellen eine attraktive Substanzklasse dar. Die Estergruppe kann durch Reduktion (z. B. DIBAL) leicht in den Aldehyd transformiert werden. Die Aldehydfunktionalität selbst könnte genutzt werden, um beispielsweise durch die Wittig-Reaktion oder die McMurry-Kupplung Synthesebausteine für die Supramolekulare Chemie darzustellen. Darüber hinaus sollte die Carboxylgruppe eine verbesserte Löslichkeit in protischen Lösungsmitteln bewirken.

Das carbonsäureethylester-substituierte Iminiumsalz **49** kann aus dem Aminoaldehyd **32a** des Glyoxalsäureethylesters **47** durch Spaltung mit Acetylchlorid in abs. DMSO bei 0 °C *in situ* generiert werden (Kap. 5.2). Diese Lösung wird bei 60 °C zu der des Imins **32a** in DMSO getropft. Nach Zugabe des zweiten Äquivalents des Ketons **17b** wird das Reaktionsgemisch 15 h auf 120 °C erhitzt (Schema 6.2).

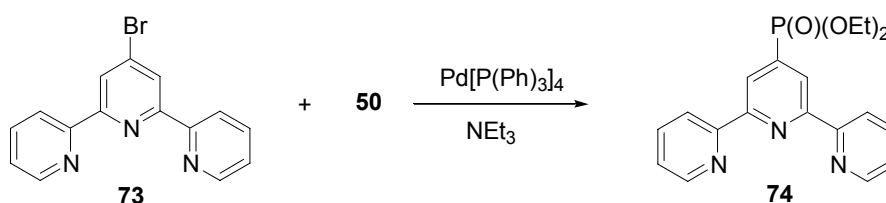


Schema 6.2: Synthese des carbonsäureethylester-substituierten U-Terpyridins **72**

Nach Aufarbeitung wurde ein komplexes Produktgemisch gewonnen, aus dem das gewünschte Terpyridin **72** nicht isoliert werden konnte. Die entscheidende Zwischenstufe der Reaktionskaskade ist der Michael-Akzeptor **71**, der nach Mannich-Reaktion und Amineliminierung gebildet wird. Im Gegensatz zu den arylsubstituierten Intermediaten **35** kann **71** in einer Michael-Addition auf zwei verschiedene Weisen reagieren. Offensichtlich ist der elektronenziehende Einfluss der Estergruppe so stark, dass die Reaktionsabfolge hin zum Terpyridin **72** nicht stattfinden kann. Weitergehende mechanistische Untersuchungen sollen zukünftig Aufschluss über den Reaktionsverlauf geben. In diesem Zusammenhang gilt es zu prüfen, ob und

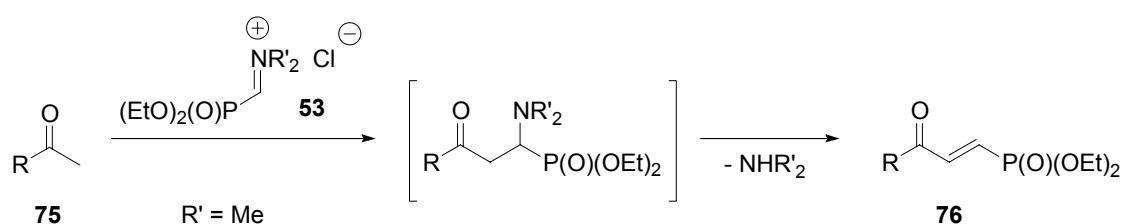
inwieweit bei dieser Reaktion Produkte entstehen, die als Synthesebaustein von Interesse sein könnten. In **Kap. 8.4** werden alternative Ansätze untersucht, das carbonsäureester-substituierte U-Terpyridin **72** zu synthetisieren.

Phosphonsäureestersubstituierte Terpyridine sind bisher kaum in der Literatur beschrieben worden. Grätzel *et al.* gelang durch eine Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktion ausgehend von 4'-Brom-2,2':6',2''-terpyridin **73** und Diethylphosphit **50** die Synthese des Pyridinderivats **74** (**Schema 6.3**).<sup>[136]</sup>



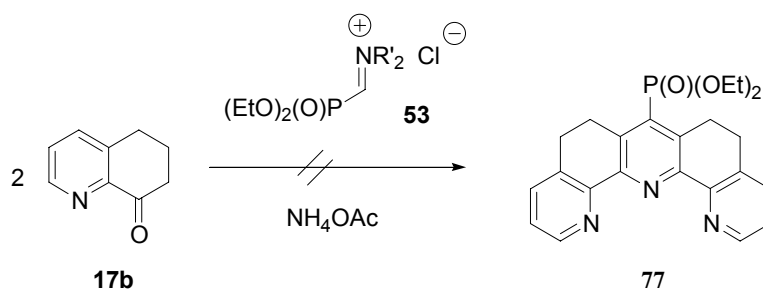
**Schema 6.3:** Synthese eines phosphonsäurediethylstersubstituierten Terpyridins

Das seit mehreren Jahrzehnten bekannte phosphonsäurediethylster-substituierte Iminiumsalz **53** wurde zuerst von Gross und Costisella beschrieben und mit Methylketonen **75** in einer Mannich-Reaktion umgesetzt.<sup>[121, 122]</sup> Die hier gebildeten Mannich-Basen bilden durch eine spontane Amineliminierung den Michael-Akzeptor **76** (**Schema 6.4**). Darüber hinaus gelang es kürzlich im Arbeitskreis Risch, die Bandbreite dieser Reaktion auf Aldehyde und Enamine sowie elektronenreiche Aromaten auszudehnen und die analogen Mannich-Basen zu isolieren.<sup>[139, 140]</sup>



**Schema 6.4:** Phosphonsäurediethylster-substituierte Iminiumsalze **53** in der Mannich-Reaktion

Von diesen Ergebnissen ausgehend soll nun versucht werden, unter Verwendung des Iminiumsalzes **53** einen direkten Zugang zum phosphonsäurediethylster-substituierten U-Terpyridin **77** zu ermöglichen (**Schema 6.5**).



**Schema 6.5:** Synthese des phosphonsäurediethylester-substituierten U-Terpyridins **77**

Wie schon beim carbonsäureethylester-substituierten Derivat konnte auch für das Phosphoranalogon kein definiertes Produkt isoliert werden. Die Gründe hierfür sind allerdings noch unklar und bedürfen in Zukunft weitergehender Untersuchungen.

Für das Formamidiniumsalz **69** sowie das Phosgeniminiumsalz **70** konnten bisher ebenfalls keine erfolgreichen Ergebnisse erzielt werden. Besonders problematisch ist hier die extreme Hygroskopie der Iminiumsalze, welche möglicherweise schon unter den Reaktionsbedingungen hydrolysiert werden. Auch durch Zugabe von Molekularsieb<sup>[17]</sup> oder  $\text{MgSO}_4$  als wasserziehende Komponenten konnte dabei keine Verbesserung erzielt werden.

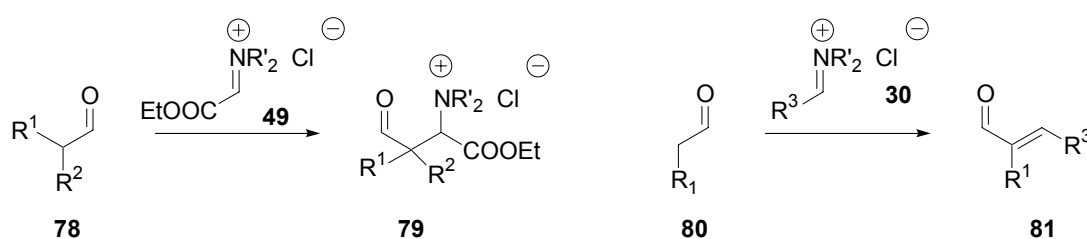
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Synthese von substituierten Terpyridinen ausgehend von sowohl cyclischen als auch von acyclischen Ketonen mit arylsubstituierten ternären Iminiumsalzen **30** in guten Ausbeuten möglich ist. Andererseits lässt sich die Methodik bislang nicht direkt auf die Iminiumsalze **49**, **53**, **69** und **70** übertragen.

## 7 $\alpha$ -Unverzweigte Aldehyde als Synthesebausteine für Oligopyridine

Frühere Arbeiten von Keuper, Sielemann und Risch<sup>[59, 61-62, 71-73]</sup> zeigen, dass die hier im Arbeitskreis entwickelten Eintopfverfahren die effektive Synthese verschiedenster Mono-, Bi- und Terpyridinderivate ermöglichen. Dazu werden die Mannich-Base und ein enolisierbares Keton in Gegenwart von Ammoniumacetat in Ethanol erhitzt (**Kap. 2.2**). Dabei konnte gezeigt werden, dass die CH-Acidität der Ketokomponente von entscheidender Bedeutung für die Ausbeute der Reaktion ist.<sup>[17]</sup>

Eine Vielzahl cyclischer (Cyclopentanon, Cyclohexanon, Tetralon- und Indanonderivate) und acyclischer Ketone (Acetophenon, Propiophenon, *tert*-Butylmethylketon) können als Ketokomponente oder in Form des  $\beta$ -Aminoketons verwendet werden, um sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch substituierte Pyridinderivate zu synthetisieren.<sup>[74]</sup> Enolisierbare Aldehyde sind dagegen bisher nicht im Rahmen dieser Untersuchungen zum Einsatz gekommen.

Die Aminoalkylierung von Aldehyden, die im Vergleich zu Ketonen eine deutlich höhere CH-Acidität haben, mit vorgeformten Iminiumsalzen wurde erstmals von Piper und Risch systematisch untersucht.<sup>[139]</sup> Die Umsetzung von  $\alpha$ -verzweigten Aldehyden **78** mit ternären carbonsäureester-substituierten Iminiumsalzen **49** liefert die  $\beta$ -Aminoaldehyde **79** in sehr guten Ausbeuten. Die  $\alpha$ -unverzweigten Aldehyde **80** ergeben dagegen nach Aminoalkylierung und Amineliminierung die Michael-Akzeptoren **81** (**Schema 7.1**).



**Schema 7.1:** Aminoalkylierung enolisierbarer Aldehyde **78** und **80**

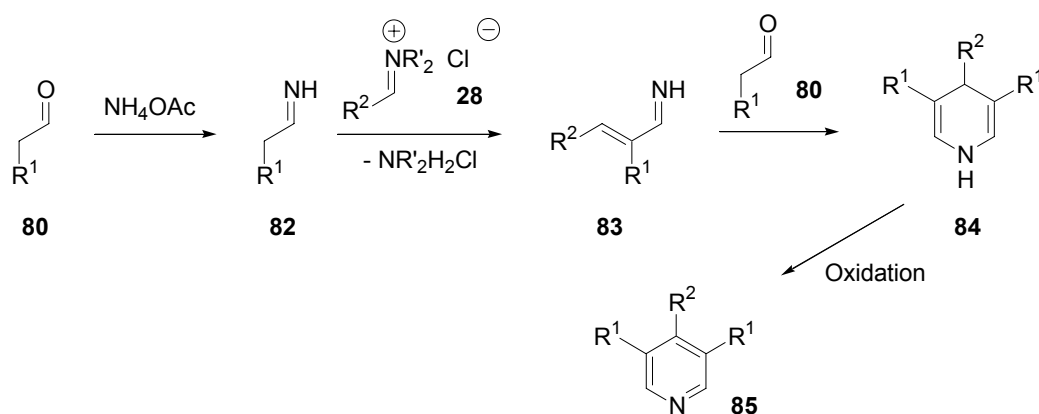
Diese vielversprechenden Ergebnisse sollen nun auf die Anwendbarkeit  $\alpha$ -unverzweigter Aldehyde **80** in der Pyridinsynthese übertragen werden. Hierbei kann der Aldehyd sowohl als Carbonylkomponente wie auch als  $\beta$ -Aminoaldehyd (bzw. dessen Eliminierungsprodukt) fungieren, um gezielt symmetrische und unsymmetrische 3,5-disubstituierte Pyridinderivate herzustellen.



## 7.1 Symmetrische 3,5-disubstituierte Pyridinderivate

Die Herstellung 3,5-disubstituierter Pyridinderivate ist nur vereinzelt in der Literatur beschrieben worden, obwohl besonders die alkylsubstituierten Vertreter interessante Synthesebausteine hin zu Pyridincarbonsäuren<sup>[141]</sup> und pyridinhaltigen Macrocyclen<sup>[142]</sup> sind. Oshiro *et al.* gelang durch 1,4-Cycloaddition von 1-Aza-1,3-butadienen an Enamine der bisher einzige im Labormaßstab anwendbare Zugang zu dieser Substanzklasse in guten Ausbeuten.<sup>[143, 144]</sup> Andere Synthesemethoden fokussieren sich auf die direkte Darstellung aus den unverzweigten Aldehyden, Formaldehyd und Ammoniak im Autoklaven.<sup>[145-146]</sup> Insgesamt müssen aber die drastischen Reaktionsbedingungen, die langen Reaktionszeiten und teilweise geringen Ausbeuten als nachteilig betrachtet werden.

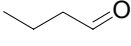
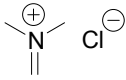
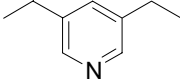
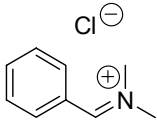
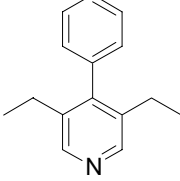
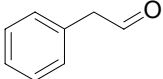
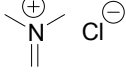
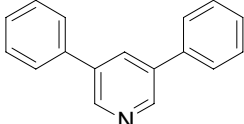
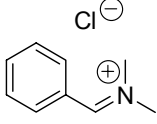
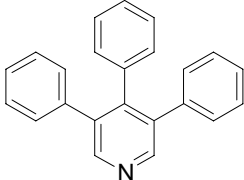
In Anlehnung an die schon beschriebene Methode zur Darstellung der U-förmigen Terpyridine (**Kap. 2.4** bzw. **Kap. 6**) sollen nun symmetrische 3,5-disubstituierte Pyridine synthetisiert werden. Dazu wird der Aldehyd **80** in abs. DMSO mit Ammoniumacetat versetzt und 5 min auf 50 °C erwärmt, um das Imin **82** zu generieren. Zu der warmen Lösung werden nacheinander eine Suspension des Iminiumsalses **28** in abs. DMSO und ein weiteres Äquivalent des Aldehyds **80** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 15 h auf 120 °C erhitzt und das Pyridinderivat **85** nach Aufarbeitung säulenchromatographisch gereinigt (**Schema 7.2**).



**Schema 7.2:** Synthese 2,6-unsubstituierter Pyridinderivate **85**

Die Versuche zur Synthese der symmetrischen Pyridinderivate wurden mit zwei repräsentativen Aldehyden, *n*-Butanal **80a** und 2-Phenyl-acetaldehyd **80b**, durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden **Tabelle 7.1** zusammengefasst.

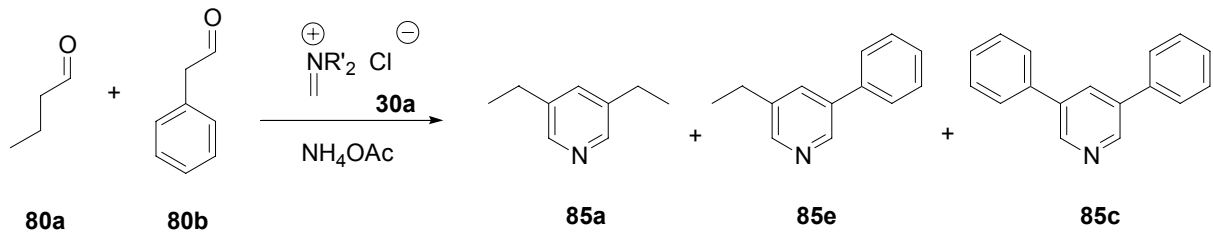
**Tabelle 7.1:** Synthese symmetrischer 3,5-disubstituierter Monopyridine

Nr.	Aldehyd <b>80</b>	Iminiumsalz <b>30</b>	Monopyridin <b>85</b>	Ausb. [%]
1	 <b>80a</b>	 <b>30a</b>	 <b>85a</b>	17 <sup>[a]</sup>
2	<b>80a</b>	 <b>30b</b>	 <b>85b</b>	26 <sup>[b]</sup>
3	 <b>80b</b>	 <b>30a</b>	 <b>85c</b>	53 <sup>[b]</sup>
4	<b>80b</b>	 <b>30b</b>	 <b>85d</b>	48 <sup>[b]</sup>

<sup>[a]</sup> Isolierte Ausbeute nach Kugelrohrdestillation<sup>[b]</sup> Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>.

Diese ersten Beispiele zeigen, dass sich die im Arbeitskreis Risch entwickelte Dominoreaktion direkt auf Aldehyde als CH-acide Carbonylkomponente für die Pyridinsynthese übertragen lässt. Die vergleichsweise niedrige Ausbeute im Falle des *n*-Butanals **80a** ist möglicherweise auf die leichte Flüchtigkeit des Aldehyds zurückzuführen. Durch weitere Variation des Aldehyds **80** sowie des ternären Iminiumsalzes **30** ist somit die Darstellung einer großen Anzahl symmetrischer 3,5-disubstituierter Monopyridine **85** möglich. Derzeit werden Vertreter dieser Stoffklasse (**85c** und **85d**) im Rahmen einer Industriekooperation auf ihre biologische Aktivität hin getestet.

Unsymmetrisch 3,5-disubstituierte Pyridinderivate können nach dieser Methode synthetisiert werden, wenn zwei verschiedene Aldehyde **80** in der Reaktionssequenz zum Einsatz gebracht werden. Ausgehend von den Aldehyden **80a** und **80b** entsteht – unabhängig von der Reihenfolge ihrer Zugabe – ein statistisches Gemisch der drei denkbaren Produkte (**Schema 7.3**).

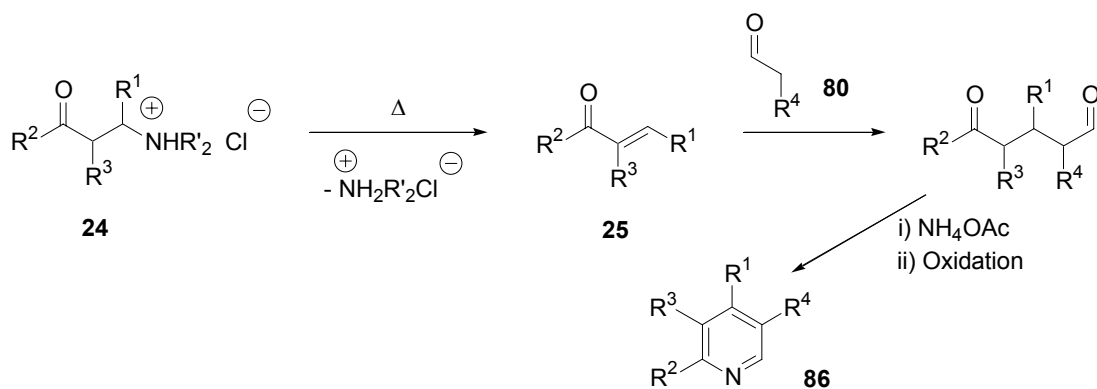


**Schema 7.3:** Synthese unsymmetrischer 3,5-disubstituierter Monopyridine **85**

Diese Beobachtung zeigt, dass sich diese Eintopfvariante nur bedingt zur Synthese unsymmetrisch substituierter Derivate eignet, zumal die Isolierung der Produkte aus dem entstehenden Produktgemisch nur schwer möglich ist. Für die Synthese unsymmetrisch substituierter Pyridinderivate ausgehend von Aldehyden **80** muss daher auf andere Reaktionssequenzen zurückgegriffen werden, die ebenfalls in unserem Arbeitskreis entwickelt worden sind.

## 7.2 Unsymmetrisch substituierte Pyridinderivate

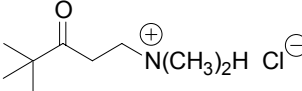
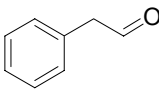
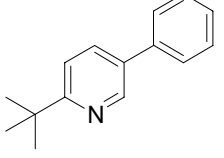
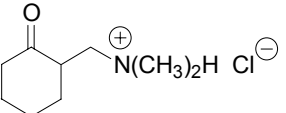
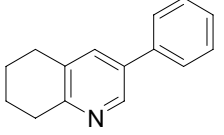
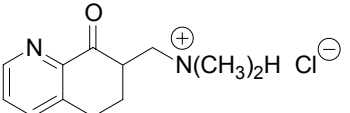
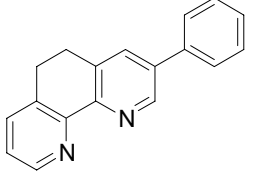
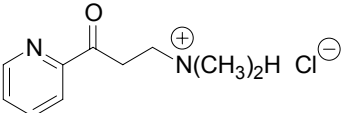
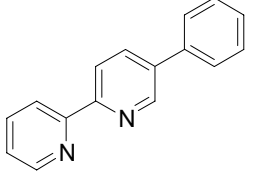
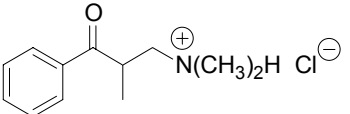
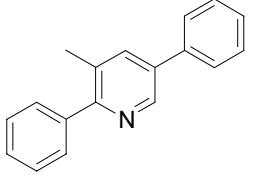
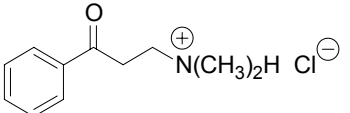
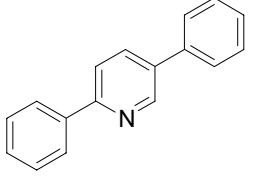
Die Untersuchungen im Arbeitskreis Risch haben gezeigt, dass  $\beta$ -Aminoketone eine Schlüsselverbindung zur Synthese verschiedenster Oligopyridine sind.<sup>[59, 61-62, 71-73]</sup> Wird das Hydrochlorid einer Mannich-Base **24** mit einer enolisierbaren Carbonylkomponente und Ammoniumacetat als Ammoniakquelle in EtOH erhitzt, bildet sich, wie in in **Kap. 2.2** beschrieben, das Pyridinderivat **29**. Da sich die bisherigen Betrachtungen auf enolisierbare Ketone **26** als Carbonylkomponente beschränkten, soll nun geprüft werden, ob die deutlich CH-acideren Aldehyde **80** geeignet sind, in dieser Reaktionsfolge als Carbonylkomponente zu fungieren (**Schema 7.4**).



**Schema 7.4:** Synthese substituierter Pyridinderivate **86**

Im Rahmen unserer Untersuchungen wurden die Mannich-Basen **24** (Kap. 5.3) mit 2-Phenylacetaldehyd **80b** unter den schon beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt und die in **Tabelle 7.2** aufgeführten Mono- und Bipyridine erhalten.

**Tabelle 7.2:** Unsymmetrisch substituierte Pyridinderivate **86** aus der Mannich-Basen und 2-Phenylacetaldehyd

Nr.	Mannich-Base <b>24</b>	Aldehyd <b>80</b>	Pyridinderivat <b>86</b>	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
1	 <b>24a</b>	 <b>80b</b>	 <b>86a</b>	37
2	 <b>24b</b>	<b>80b</b>	 <b>86b</b>	45
3	 <b>24c</b>	<b>80b</b>	 <b>86c</b>	41 <sup>[b]</sup>
4	 <b>24d</b>	<b>80b</b>	 <b>86d</b>	39
5	 <b>24e</b>	<b>80b</b>	 <b>86e</b>	49
6	 <b>24f</b>	<b>80b</b>	 <b>86f</b>	41

<sup>[a]</sup> Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>.<sup>[b]</sup> Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Aldehyde **80** attraktive Synthesebausteine für unsymmetrisch substituierte Pyridine darstellen, die bisher nur vereinzelt in der Literatur beschrieben wurden.<sup>[147-150]</sup> Besonders die Derivate **86c/d** sind von Interesse, da Bipyridine dieses Substitutionsmusters gänzlich unbekannt sind. Durch geeignete Wahl funktionalisierter Aldehydkomponenten (z. B. (p-Bromphenyl)-acetaldehyd **80c**) kann man zusätzlich funktionalisierte Bipyridine erhalten, die als Grundkörper für neuartige supramolekulare Strukturen dienen können. Da über die biologische Aktivität der hier synthetisierten Substanzen **86** keine Informationen bekannt sind, werden sie zur Zeit von einem Industriepartner auf ihr Wirkpotential hin untersucht.

Neben den in vorherigen Arbeiten<sup>[59, 61-62, 71-73]</sup> intensiv untersuchten Ketonen sind auch enolisierbare Aldehyde als Carbonylkomponente für die selektive Darstellung von Mono-, Bi- und Oligopyridinen geeignet. Daher ermöglichen die im Arbeitskreis Risch entwickelten Dominoreaktionen die Darstellung von Pyridinderivaten mit weitgehend beliebigem Substitutionsmuster. Dies unterstreicht die Vielseitigkeit dieser effizienten Dominoreaktionen zusätzlich. Darüber hinaus sollte durch Verwendung  $\beta$ -chiraler Aldehyde die Herstellung chiral-modifizierter Pyridinderivate möglich sein. Solche Strukturen sind viel versprechende Synthesebausteine z. B. für die Herstellung von Alkaloiden.

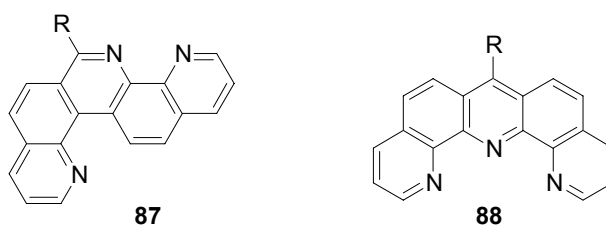
## 8 Derivatisierung und Anwendungen substituierter U-Terpyridine

Die Verwendung von substituierten „klassischen“ Terpyridinen **15** in verschiedenen technischen Applikationen ist bereits intensiv untersucht worden.<sup>[20-27]</sup> Neben den metallkatalysierten Kupplungsreaktionen, auf die später eingegangen werden soll (**Kap. 9**), und den sich aus den Produkten ergebenden Anwendungen in der Supramolekularen Chemie, spielen diese Oligopyridine auch in anderen Bereichen eine wichtige Rolle.

Die besondere Bedeutung von Terpyridin-Pt(II)-Komplexen als potentielle Cytostatika wurde von Lowe *et al.* beschrieben, der diverse Platinkomplexe auf ihre Anti-Tumor-Aktivität gegenüber Gebärmutterkrebs testete.<sup>[42-45]</sup> Kürzlich berichteten Lee *et al.* von der vielversprechenden Topoisomerase-*I* Inhibition der Furyl- bzw. Thiophenyl-substituierten Terpyridine **4** und **5**.<sup>[49]</sup> Da über die biologische Wirkweise von Terpyridinen über diese Forschungsergebnisse hinaus nur wenig bekannt ist, werden derzeit einige der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten U-Terpyridine auf ihre biologische Aktivität hin getestet.

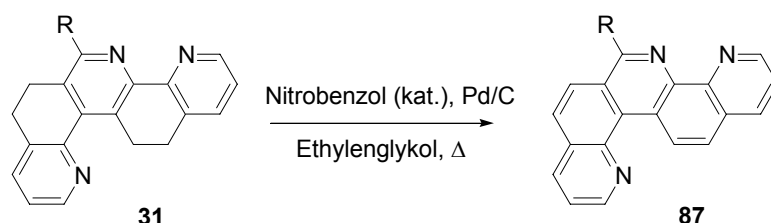
### 8.1 Dehydrierung von Terpyridinen – kurze Zusammenfassung der Ergebnisse von Keuper und Risch

Um einen umfassenden Überblick über die Derivatisierung der in unserem Arbeitskreis synthetisierten Terpyridine zu geben, soll hier zunächst kurz auf die Dehydrierung von polycyclischen Bi- und Terpyridinen eingegangen werden, was bereits von Keuper intensiv untersucht wurde. Die Liganden vom Typ **87** bzw. **88** (**Abb. 8.1**) sind als Bausteine für Komplexe in der Supramolekularen Chemie von ausserordentlichem Interesse, da sie über ein sehr ausgeprägtes  $\pi$ -Elektronensystem verfügen. Komplexe mit derartigen Liganden zeichnen sich durch außergewöhnliche optische und elektrochemische Eigenschaften hinsichtlich ihrer Verwendung als Lichtantennen<sup>[23]</sup> (LAS = Light Absorption Sensitizer) aus.



**Abb. 8.1:** Dehydrierte Terpyridine in der S- (**87**) bzw. in der U-Form (**88**)

Thummel *et al.* konnten zeigen, dass für die Dehydrierung (Pd/C in Ethylenglykol) polycyclischer Derivate die Anwesenheit von Nitrobenzol von entscheidender Bedeutung ist.<sup>[13, 15]</sup> Die Triebkraft der Reaktion ist die Reduktion des Nitrobenzols zum Anilin. Unter diesen Reaktionsbedingungen gelang in unserem Arbeitskreis die Dehydrierung S-förmiger Terpyridine **31** (Schema 8.1).<sup>[74]</sup>

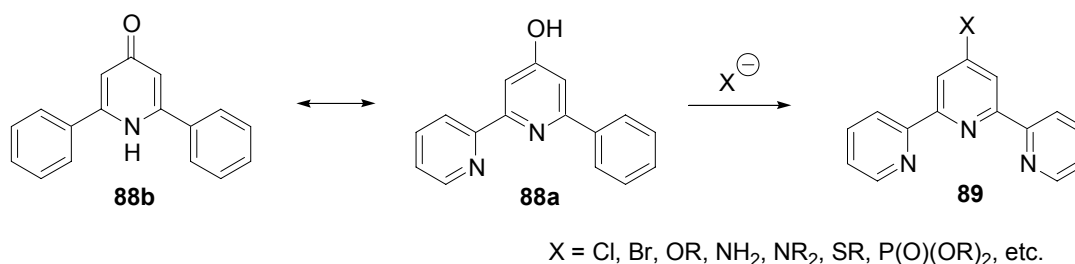


Schema 8.1: Dehydrierung von S-Terpyridinen **31** mit Pd/C und kat. Nitrobenzol

Insgesamt sind die dabei erzielten Ergebnisse nicht befriedigend, da die Produkte in allen Fällen durch größere Mengen Edukt verunreinigt sind. Auch das ungünstige Terpyridin-Katalysator-Verhältnis von 1:1 bedarf weiterer Optimierung. Auf Grund dieser Tatsachen haben wir das Komplexierungsverhalten, die opto-elektronischen Eigenschaften dieser Substanzklasse und die Dehydrierung der U-förmigen Isomere noch nicht näher untersucht.

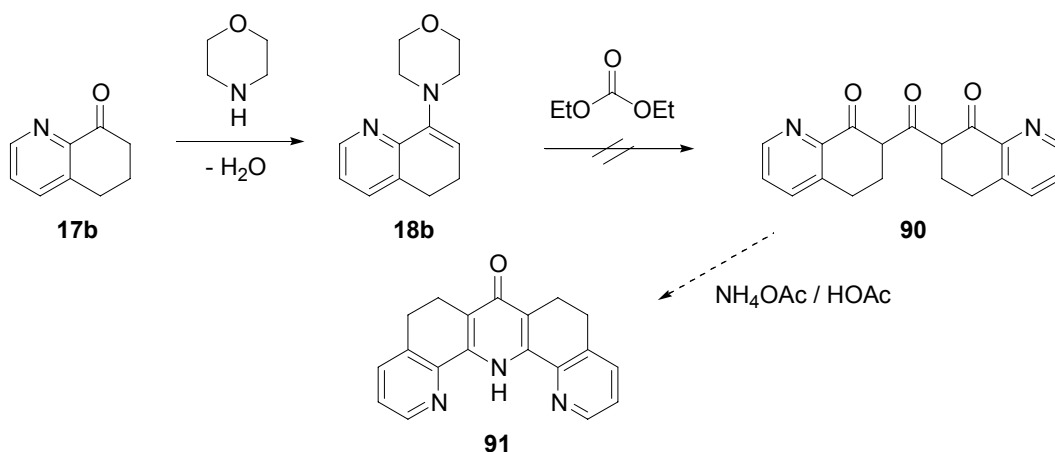
## 8.2 OH- und NH<sub>2</sub>-funktionalisierte U-Terpyridine

In der Chemie der substituierten Terpyridine spielt besonders das Hydroxy-Derivat **88a** (bzw. die tautomere Form **88b**) als Synthesebaustein eine zentrale Rolle, da durch nukleophile Substitutionsreaktionen eine große Vielfalt funktionalisierter Terpyridine **89** einfach darstellbar ist (Schema 8.2).<sup>[130-138]</sup> Darüber hinaus kann **88** nach Deprotonierung als anionischer Ligand fungieren,<sup>[132]</sup> was den ausserordentlichen Stellenwert dieser Verbindung in der Stoffklasse der Terpyridine zusätzlich unterstreicht.



Schema 8.2: Funktionalisierung des Terpyridins **88** durch nukleophile Substitution

Auf Grund ihres hohen Synthesepotentials ist auch die analoge Verbindung **91**, die bisher nicht in der Literatur beschrieben wurde, von großem Interesse. In Anlehnung an die etablierten Methoden<sup>[132, 151]</sup> zur Herstellung von **88** wurde versucht, das hydroxysubstituierte U-Terpyridin **91** ausgehend von 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **17b** zu synthetisieren (**Schema 8.3**).

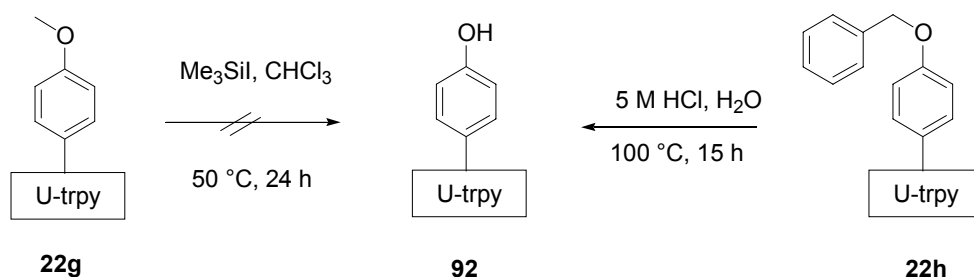


**Schema 8.3:** Synthese des hydroxysubstituierten U-Terpyridins **91**

Das Enamin des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinons **18b**<sup>[152]</sup> wird mit 0.5 Äquivalenten Diethylcarbonat in 1,4-Dioxan 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung konnte aber das Triketon **90** nicht isoliert werden, so dass die anschließende Cyclisierung mit Ammoniumacetat in Eisessig zum gewünschten Produkt **91** nicht durchgeführt werden konnte. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise in der nicht ausreichenden Reaktivität des verwendeten Enamins begründet. Auch Variationen des Lösungsmittels (Toluol, DMSO) bzw. der Reaktionstemperatur oder die Verwendung des deutlich reaktiveren Phosgens<sup>[153]</sup> ( $\text{COCl}_2$ , 1 M Lösung in Toluol) als Elektrophil waren bislang nicht erfolgreich.

In Folge dessen konzentrierten sich die weiteren Arbeiten auf die Darstellung des Phenol-substituierten Terpyridins **92**, das im Vergleich zu **91** einen zusätzlichen Phenylring als Spacer zwischen der Terpyridineinheit und der OH-Gruppe aufweist. Zwar kann **92** als „vinyloge“ Verbindung zu **91** angesehen werden, doch verändert der Spacer den chemischen Charakter der OH-Gruppe derart, dass sie nicht mehr nukleophil substituiert werden kann. Dennoch ist beispielsweise durch Etherbildung<sup>[154]</sup> eine weitere Derivatisierung denkbar, worauf in **Kap 8.6** näher eingegangen wird. Die zusätzliche Hydroxygruppe sollte auch eine verbesserte Löslichkeit in protischen Lösungsmitteln, insbesondere Wasser, zur Folge haben. Durch Schutzgruppenabspaltung sollte **92** aus den beiden geschützten Phenolen **22g** bzw. **22h** zugänglich sein (**Schema 8.4**).<sup>[155]</sup>



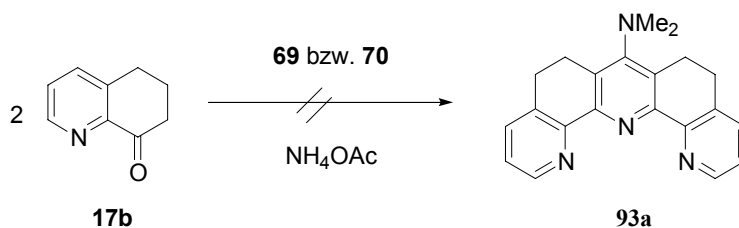


**Schema 8.4:** Synthese des phenolsubstituierten U-Terpyridins **92**

Die Spaltung phenolischer Methylether unter milden Bedingungen kann mit  $\text{Me}_3\text{SiI}$  in Chloroform durchgeführt werden.<sup>[156]</sup> Unter den in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde jedoch **22g** quantitativ zurückgewonnen. Da die Hydrolyse des Benzylethers **22h** unter sauren Bedingungen<sup>[157]</sup> das Phenol **92** in hoher Ausbeute (75 %) liefert, wurde auf weitere Versuche den Methylether zu spalten verzichtet. Über die Anwendung dieses neuartigen U-Terpyridins in der Oxidationskatalyse wird in **Kap. 8.5** berichtet.

Einen besonderen Stellenwert in der organischen Chemie besitzen 4-aminofunktionalisierte Pyridinderivate, wie beispielsweise das 4-Dimethylaminopyridin (DMAP). Steglich und Höfle konnten in ihren Arbeiten zeigen, dass DMAP ein höchst effizienter Acylierungskatalysator ist, der in seiner Wirksamkeit die Stammsubstanz Pyridin um etwa das  $10^4$ -fache übertrifft. Diese hohe Aktivität kann unter anderem dazu genutzt werden, sterisch gehinderte sekundäre oder tertiäre OH-Gruppen zu verestern.<sup>[158, 159]</sup> Die Mn(II)-Komplexe von aminosubstituierten Terpyridinen sind technisch von großem Interesse, da diese eine besonders gute Wirkung als Katalysator in der Peroxidbleiche aufweisen.<sup>[160]</sup>

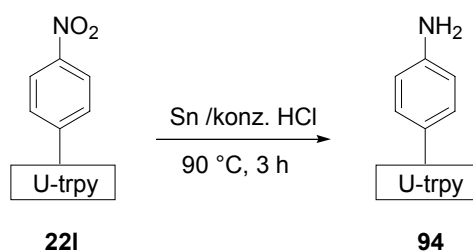
Für die Synthese in 7-Position aminofunktionalisierter U-förmiger Terpyridine **93**, die als DMAP-Derivate angesehen werden können, sind zwei Syntheseansätze denkbar. Ausgehend von Formamidiniumsalz **69** oder Phosgeniminiumsalz **70** wurde versucht, das 4'-NMe<sub>2</sub>-substituierte U-Terpyridin **93a** direkt durch die in **Kap. 2.4** beschriebene Dominoreaktion aufzubauen (**Schema 8.5**). Auf die bei dieser Synthese auftretenden Schwierigkeiten wurde bereits in **Kap. 6** eingegangen.



**Schema 8.5:** Synthese des NMe<sub>2</sub>-substituierten U-Terpyridins **93a**

Ein alternativer Zugang zu U-Terpyridinen **93** mit beliebiger Aminogruppe an der 7-Position sollte vom Hydroxyderivat **91** aus möglich sein. Allerdings konnte dieser Ansatz bisher nicht verfolgt werden, da die Synthese von **91** aus den zuvor geschilderten Gründen nicht möglich war. Die immense Attraktivität, die mit den Eigenschaften und den potentiellen Anwendungen von **91** und **93** verbunden ist, sollte aber die Grundlage für weitergehende Untersuchungen auf diesem Gebiet bilden.

Die Synthese des anilinsubstituierten U-Terpyridins **94** sollte durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung **221** möglich sein. Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Anilinderivaten ist eine der grundlegenden Transformationen in der Organischen Chemie, für die eine große Anzahl etablierter Methoden bekannt sind.<sup>[161]</sup> Die Umsetzung mit elementarem Zinn unter sauren Bedingungen in Ethanol (Schema 8.6)<sup>[162]</sup> bietet anderen Verfahren gegenüber den Vorteil, dass hier kein Übergangsmetall als Reduktionsmittel eingesetzt wird, welches leicht vom U-Terpyridin komplexiert werden kann und somit die Reaktionsführung erschwert. Diese Problematik wird im Zusammenhang mit den metallkatalysierten Kuppelungsreaktionen in **Kap. 9** diskutiert.



Schema 8.6: Synthese des anilinsubstituierten U-Terpyridins **94**

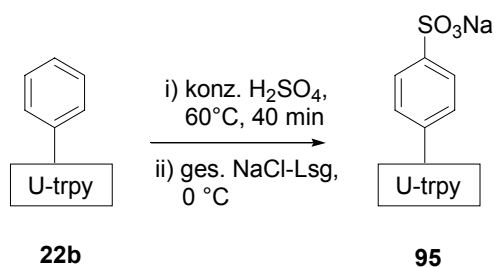
Das bei der Reduktion von **221** gebildete Produkt konnte bisher spektroskopisch nicht charakterisiert werden. Weitere Untersuchungen bezüglich der Reaktionsbedingungen, Produktisolierung und Strukturaufklärung sind durchaus lohnenswert, da **94** eine vielversprechende Substanz hinsichtlich weiterer Derivatisierungen ist (**Kap. 8.6**).

### 8.3 U-Terpyridine mit ionischen Seitengruppen

Die Löslichkeit der U-förmigen Terpyridine ist auf Grund ihrer nahezu planaren, starren Struktur in einer Vielzahl an Lösungsmitteln sehr gering. Durch Einbringen langer Alkylseitenketten kann das Lösungsverhalten in unpolaren, speziell halogenierten Lösungsmitteln deutlich verbessert werden. Für eine Reihe technischer Applikationen<sup>[160]</sup> ist hingegen ein hoher Grad an Hydrophilie erforderlich. Hierfür ist das Vorhandensein polarer Reste oder

ionischer Seitengruppen notwendig. Die Dominoreaktion zur Synthese der U-Terpyridine (**Kap. 2.4**) ermöglicht den direkten Zugang zu funktionalisierten Derivaten und ist mit einer großen Anzahl polarer funktioneller Gruppen verträglich (OR, NR<sub>2</sub>, etc.). Andererseits ist es auf diesem Weg nicht möglich, in einer Eintopfreaktion Terpyridine mit ionischen Gruppen (z. B. SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NR<sub>3</sub><sup>+</sup>) zu erhalten.

Organische Sulfonsäuren (und ihre Salze) sind dank ihres Lösungsverhaltens eine beliebte Struktureinheit in der Tensidchemie und wichtiger Bestandteil in Wasch- und Reinigungsmitteln. Dagegen sind sulfonsäuresubstituierte Terpyridine bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Die Sulfonierung von Pyridinderivaten verläuft nur unter drastischen Bedingungen, mit schlechter Selektivität und oftmals geringer Ausbeute.<sup>[163]</sup> Greift man auf das phenylsubstituierte System **22b** zurück, sollte die Sulfonierung unter Standardbedingungen<sup>[164]</sup> selektiv am Phenylring erfolgen (**Schema 8.7**). Da die Terpyridineinheit einen +I-Effekt auf den Phenylring ausübt und die beiden *ortho*-Positionen sterisch abgeschirmt sind, ist zusätzlich eine hohe *para*-Selektivität zu erwarten.

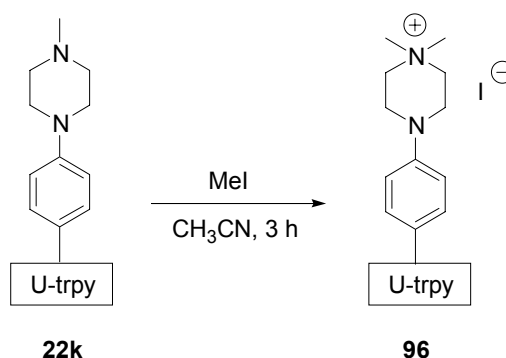


**Schema 8.7:** Synthese des sulfonsäuresubstituierten U-Terpyridins **95**

Tatsächlich liefert die Sulfonierung von **22b** nach Aufarbeitung das Na-Salz der Sulfonsäure **95** in 83 % Ausbeute. Die geringen Mengen NaCl, die das Produkt enthält, sind im Weiteren nicht störend, so dass auf die Aufreinigung verzichtet werden kann. Das <sup>1</sup>H NMR unterstreicht, dass das Produkt ausschliesslich *para*-substituiert ist und bestätigt also die vorangegangenen Betrachtungen.

Neben den Sulfonsäuren bzw. den Sulfonaten als anionische Vertreter sind auch die quartären Ammoniumsalze als Tenside in der Waschmittelindustrie von großer Bedeutung. Die allgemeine Vorgehensweise zur Synthese dieser kationischen Derivate umfasst die erschöpfende Alkylierung eines Amins mit einem Alkylhalogenid. Terpyridine, die eine zusätzliche quartäre Ammoniumgruppe besitzen, wurden auf ihr Potential als Bleichkatalysator hin sehr erfolgreich getestet.<sup>[160]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden die drei aminofunktionalisierten Terpyridine **22i-k** synthetisiert. Das N-Methyl-piperazin-Derivat **22k** wurde für die Quartärnisierung

ausgewählt (**Schema 8.8**), da analoge Verbindungen bereits im Test als Katalysator für die Peroxidbleiche gute Ergebnisse erzielt haben.<sup>[160]</sup>



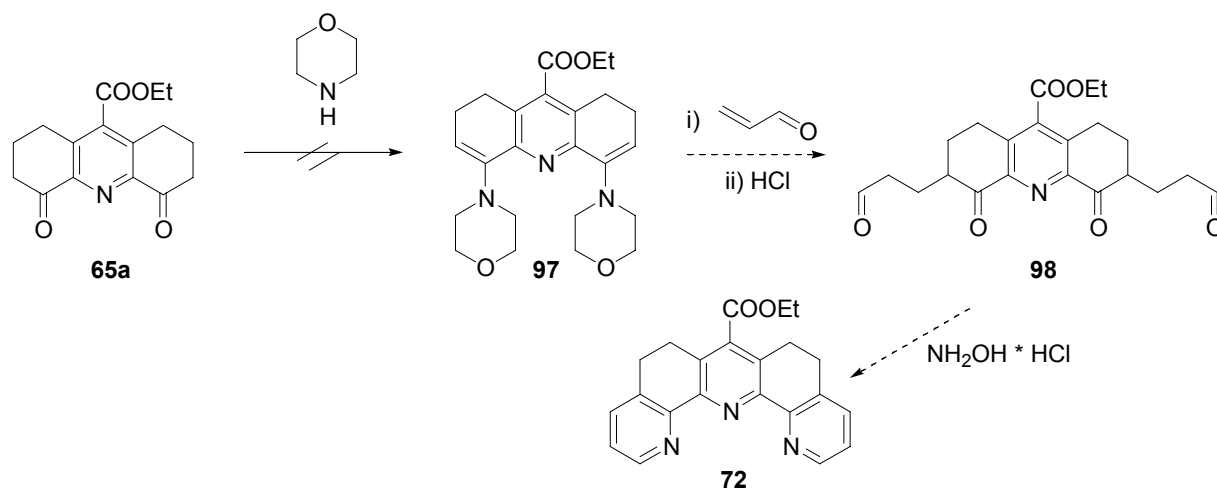
**Schema 8.8:** Synthese des quartären Ammoniumsalzes **30u**

Die Alkylierung mit Methyljodid in Acetonitril<sup>[160]</sup> erfolgt selektiv am sterisch weniger gehinderten, terminalen Stickstoff und liefert das quartäre Ammoniumsalz **96** in 67 % Ausbeute. Die Ergebnisse zeigen, dass durch gezielte Derivatisierung sowohl anionische wie auch kationische U-Terpyridine ohne großen experimentellen Aufwand und in guten Ausbeuten synthetisiert werden können. Wie auch das Phenolderivat **92** werden **95** und **96** hinsichtlich ihres Verhaltens als Oxidationskatalysator in der Peroxidbleiche untersucht (**Kap. 8.5**).

#### 8.4 Carbonsäure- und phosphonsäureester-substituierte Terpyridine

Da die Synthese der carbonsäure- bzw. phosphonsäureester-substituierten Terpyridine **72** und **77** aus den ternären Iminiumsalzen **49** bzw. **53** nicht direkt möglich ist (**Kap. 6**), sollen hier andere Ansätze vorgestellt werden, diese funktionalisierten Terpyridine zu synthetisieren. Das Octahydroacridinderivat **65a** und das furylsubstituierte Terpyridin **22n** sind mögliche Ausgangsverbindungen zur Herstellung des carbonsäureester-substituierten Terpyridins **72**.

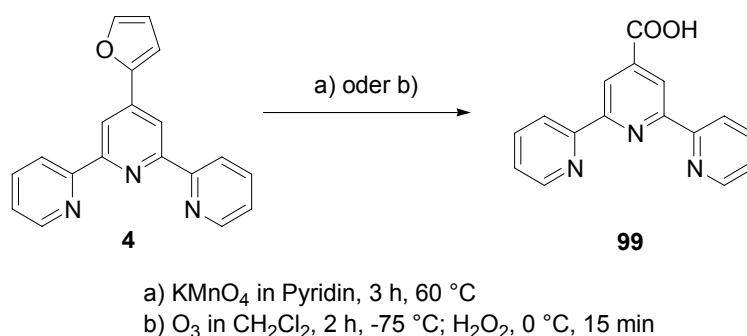
In Analogie zur in **Kap. 5.4** beschriebenen Synthese der Cycloalkenopyridine **57** soll aus dem Enamin **97** zunächst die Bis-(1,5-dicarbonyl)-Verbindung **98** hergestellt werden, die abschliessend mit Hydroxylammoniumchlorid zum gewünschten Produkt **72** cyclisiert werden soll (**Schema 8.9**).



**Schema 8.9:** Synthesepfad zur Herstellung des carboxylester-substituierten Terpyridins **72**

Die Bildung von Enaminen, die sich von bicyclischen Ketonen (z. B. Tetralon oder 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin) ableiten, erweist sich bekanntermaßen als schwierig.<sup>[165]</sup> Weder nach der Methode von Herr und Heyl<sup>[166]</sup> noch nach der  $\text{TiCl}_4$ -Methode<sup>[167]</sup> gelang es, das Enamin **97** zu synthetisieren. Eine weitere Verfolgung dieses Synthesepfades war also nicht möglich.

Der oxidative Abbau von Furanderivaten ist ein etabliertes Verfahren, aromatische Carbonsäuren zu synthetisieren, die auf anderen Wegen nur schwer zugänglich sind. Erste Vorversuche am furyl-substituierten „klassischen“ Terpyridin **4** ergaben, dass dieser Abbau sowohl mit starken Oxidationsmitteln ( $\text{KMnO}_4$  in Pyridin)<sup>[168]</sup> als auch per Ozonolyse<sup>[169]</sup> möglich ist (**Schema 8.10**).

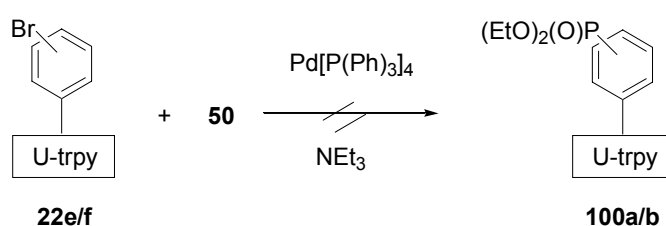


**Schema 8.10:** Versuche zum oxidativen Abbau furylsubstituierter Terpyridine

Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass durch oxidativen Abbau carboxylsubstituierte Terpyridine zugänglich sind. Eine Übertragung der Methoden auf die Stoffklasse der U-Terpyridine erscheint sehr vielversprechend und sollte weiter verfolgt werden.

Die Pd(0)-katalysierte Kupplung von Arylhalogeniden mit Diethylphosphit **50** wurde von Grätzel *et al.* genutzt, um das phosphonsäuresubstituierte Terpyridin **74** zu synthetisieren

(Kap. 6).<sup>[136]</sup> Es konnte auch gezeigt werden, dass über die Phosphonsäuregruppe eine Bindung an nanokristallines TiO<sub>2</sub> möglich ist. In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Marsmann<sup>[170]</sup> sollen funktionalisierte Terpyridine als aktive Komponenten auf Oberflächen von Silicium-Nanokügelchen<sup>[171, 172]</sup> angebracht werden (Kap 8.6). Dieses Projekt bildet eine neuartige Schnittstelle zwischen zwei modernen Forschungsgebieten, der Supramolekularen Chemie und der Nanotechnologie.<sup>[173-185]</sup> In diesem Zusammenhang sind auch phosphonsäuresubstituierte Terpyridine **100a/b** von Interesse, die durch Kupplung mit Diethylphosphit aus den bromphenylsubstituierten Terpyridinen **22e** bzw. **22f** synthetisiert werden sollten (Schema 8.11).



Schema 8.11: Synthese der phosphonsäurediethylester-substituierten U-Terpyridine **100a/b**

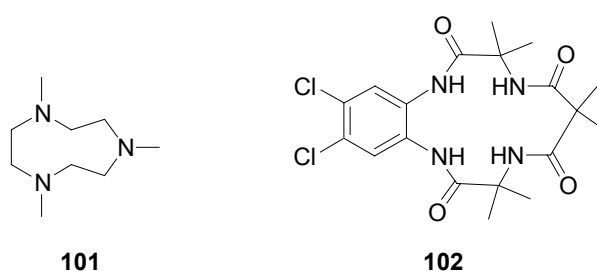
Bisher gelang es uns allerdings nicht, geeignete Reaktionsbedingungen zu finden, um phosphonsäure-substituierte Terpyridine herstellen zu können. Da diese Funktionalität aber hinsichtlich ihrer Anwendung in der Nanotechnologie (Kap. 8.6) sehr attraktiv ist, sind hier weitere Untersuchungen äußerst lohnenswert.

## 8.5 U-Terpyridine als Oxidationskatalysatoren in der Peroxidbleiche

Von den in der Wasch- und Spülmittelindustrie üblichen oxidativen Bleichchemikalien H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO<sub>2</sub> und NaOCl treten die beiden letztgenannten aus Gründen der Umweltverträglichkeit zunehmend in den Hintergrund. Die konventionellen, oft mehrstufigen Bleichsysteme (z. B. Kombination aus Hypochlorit- und anschließender Peroxidbleiche) müssen daher durch ausschliesslich auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleiche basierende Systeme ersetzt werden. Bisherige peroxid-haltige Bleichflotten erzielen bei etwa 90 °C die optimalen Bleichergebnisse, jedoch ist ihr Leistungsvermögen bei niedrigeren Temperaturen unzureichend.<sup>[186]</sup> Seit kurzem werden Metallkomplexe genutzt, um die Wirksamkeit des Peroxids im Wasch- und Bleichprozess deutlich zu verbessern. Dabei darf eine Schädigung des Gewebes bzw. der Farbstoffe nicht eintreten.<sup>[187]</sup> Eine Reihe an Übergangsmetallen, die entweder in Form eines löslichen Salzes oder

als Komplex der Bleichflotte zugesetzt werden, katalysiert die Zersetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Hierdurch kann die Bleichleistung, besonderes bei niedriger Temperatur, hinsichtlich der Substratoxidation gesteigert werden.<sup>[160]</sup>

Die Mn(II)-Komplexe der Liganden **101** und **102** (beide von Unilever) gelten als besonders leistungsstark, da sie unter praktischen Bedingungen hinreichend stabil sind und Mn(II)-Salze im Allgemeinen umweltverträglich sind. Der große Nachteil dieser Produkte ist jedoch die potentielle Schädigung der Gewebefasern und der Farbstoffe.<sup>[160]</sup>



**Abb. 8.2:** Liganden für die Mn(II)-katalysierte Peroxidbleiche

Einige neuere Arbeiten konzentrieren sich auf substituierte Terpyridine des Kröhnke-Typs **15**, um diese in Form ihrer Mn(II)-Komplexe als Oxidationskatalysator nutzen zu können. Besonders die in 4'-Position hydroxy- und aminofunktionalisierten Derivate zeigen eine ausserordentliche Aktivität.<sup>[160]</sup>

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden einige U-Terpyridine **22** bezüglich ihrer Katalyseaktivität getestet.<sup>[160]</sup> Eine Stammlösung des Mn(II)-Komplexes ( $c(\text{Mn}^{2+}) = 7.3 \mu\text{M}$ ) wird bei  $53 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer definierten Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $c^0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.12 \text{ mM}$ ) versetzt und nach 35 min der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt iodometrisch bestimmt. Die nachfolgende **Tabelle 8.1** fasst die Ergebnisse der ersten Messreihe zusammen.

**Tabelle 8.1:** Katalyseaktivität von Mn(II)-Terpyridin-Komplexen

Mn(II)-Verbindung <sup>[a]</sup>	c(Ligand)	c( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), t = 35 min	$\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbrauch
$[\text{Mn}(\mathbf{22b})_2]\text{Cl}_2$	14.6 $\mu\text{M}$	0.98 mM	11 %
$[\text{Mn}(\mathbf{22b})]\text{Cl}_2$	7.3 $\mu\text{M}$	0.96 mM	13 %
$[\text{Mn}(\mathbf{22i})_2]\text{Cl}_2$	14.6 $\mu\text{M}$	1.00 mM	9 %
– <sup>[b]</sup>	–	1.12 mM	0 %
$\text{MnCl}_2$ <sup>[c]</sup>	–	0.65 mM	41 %

<sup>[a]</sup> Die Mn(II)-Komplexe wurden durch Lösen von  $\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und des Liganden (1:1 bzw. 1:2 Stöchiometrie) in einer Carbonat-Pufferlösung (pH 10) hergestellt.

<sup>[b]</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  ohne  $\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und Ligand

<sup>[c]</sup>  $c(\text{Mn}^{2+}) = 7.3 \mu\text{M}$

Die Messwerte zeigen deutlich, dass die Zersetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch den Mn(II)-Komplex mit U-Terpyridinen **22** unabhängig von der Stöchiometrie deutlich reduziert wird. Im Vergleich hierzu zeigt 2,2':6',2''-Terpyridin als Referenzsubstanz einen nahezu quantitativen Peroxidabbau. Es bildet sich bei diesem Zerfall auch nicht, wie bei zahlreichen anderen Mn(II)-Komplexen beobachtet, Braunstein und der unkomplexierte Ligand. Verfolgt man das Experiment UV-spektroskopisch, so ergeben sich signifikante Verschiebungen in Form und Lage der UV-Banden, was nur durch eine Transformation des Komplexes erklärt werden kann. Ob dieser spektroskopische Befund durch die Oxidation des Mn(II) oder durch Veränderungen der Komplexgeometrie hervorgerufen wird, soll künftig durch weitere Experimente untersucht werden.

Die Stabilität der Mn(II)-Komplexe mit U-Terpyridinen **22** kann dadurch erklärt werden, dass die rigiden Liganden einen starren Oktaeder um das Zentralatom bilden, der einen Angriff des Peroxids verhindert. Die Terpyridine **66** und **67** sind in dieser Hinsicht von Interesse. Die methylsubstituierten Systeme **67** nehmen in ihrer Flexibilität eine Zwischenstellung zwischen den „klassischen“ Terpyridinen **15** nach Kröhnke und den U-Terpyridinen **22** ein. Auf Grund ihrer Drehbarkeit kann der Angriff des  $\text{H}_2\text{O}_2$  womöglich besser erfolgen als im Fall der U-Terpyridine. Die sterisch stark gehinderten Derivate **66** sollten wesentlich schlechter oktaedrische Mn(II)-Komplexe bilden können als die entsprechenden unsubstituierten Vertreter. Die von diesen beiden Effekten erhofften Einflüsse auf die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  konnten in dem Experiment zum  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abbau nicht nachgewiesen werden. Die Terpyridine **67a**, **67f** und **66b** ergaben vergleichbare Meßwerte im Peroxidverbrauch (etwa 10 %) bezüglich der U-Terpyridine **22**.

Im Rahmen einer Industriekooperation wurden ausgewählte Terpyridine hinsichtlich ihrer katalytischen Bleichwirkung (katalysierte Teebleiche auf Baumwolle)<sup>[160]</sup> getestet. Die Ergebnisse dieser zweiten Messreihe sind in **Tabelle 8.2** aufgeführt.

Trotz einer deutlichen Stabilisierung der Komplexe hinsichtlich der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung zeigen die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Terpyridine keine katalytische Aktivität in der Peroxidbleiche. Der Schluss liegt nahe, dass diese Oxidationsaktivität von Mn(II)-Terpyridin-Komplexen nur bei speziell substituierten Liganden (Hydroxy- bzw. Aminsubstituenten in 4'-Position) zu beobachten ist.



**Tabelle 8.2:** Katalytische Bleichwirkung von Mn(II)-Terpyridin-Komplexen

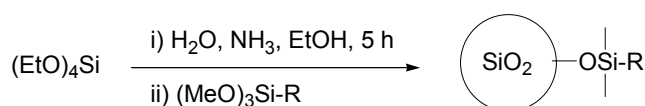
Mn(II)-Verbindung <sup>[a]</sup>	Bleicheffekt mit 50 $\mu$ M Katalysator	Bleicheffekt mit $H_2O_2$ alleine	Bleicheffekt mit $H_2O_2$ und EDTA
[Mn( <b>92</b> )]Cl <sub>2</sub>	– <sup>[b]</sup>	– <sup>[b]</sup>	– <sup>[b]</sup>
[Mn( <b>95</b> )]Cl <sub>2</sub>	11.6	11.9	22.0
[Mn( <b>96</b> )]Cl <sub>2</sub>	11.0	12.9	21.3
[Mn( <b>67f</b> )]Cl <sub>2</sub>	13.7	13.1	21.8
[Mn( <b>67a</b> )]Cl <sub>2</sub>	14.1	12.5	21.6
[Mn( <b>66b</b> )]Cl <sub>2</sub>	15.8	12.7	21.7

<sup>[a]</sup> Die Mn(II)-Komplexe wurden in MeOH aus MnCl<sub>2</sub> und dem Liganden (1:1 Stöchiometrie) hergestellt.

<sup>[b]</sup> Die Testergebnisse liegen nicht vor.

## 8.6 Terpyridin-funktionalisierte monodisperse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

Die Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat (TEOS) nach der Methode von Stöber *et al.*<sup>[171]</sup> liefert sphärische, monodisperse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel mit geringer Größenverteilung, die als Precursor zur Herstellung von Keramiken<sup>[188, 189]</sup> und Kolloiden<sup>[190]</sup> sowie in der Katalyse<sup>[172]</sup> von steigendem Interesse sind. Zahlreiche Arbeiten auf diesem Gebiet haben gezeigt, dass durch eine Kern-Hülle-Morphologie (**Schema 8.12**) die photonischen Eigenschaften (z. B. Nichtlinearität, Bandlücken) kolloider Kristalle verbessert werden können.<sup>[174-176]</sup>



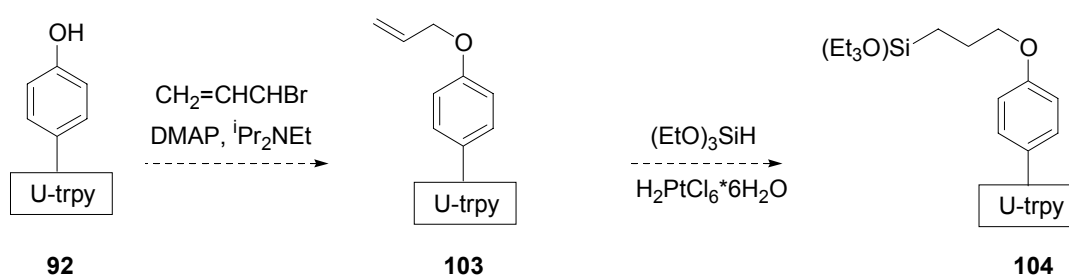
**Schema 8.12:** Synthese von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit Kern-Hülle-Morphologie

Die Möglichkeit, die Eigenschaften dieser Partikel gezielt zu steuern, hat ein großes Interesse an derartigen Strukturen geweckt. Die Struktur, Größe und Zusammensetzung können leicht variiert werden, um die magnetischen, optischen, mechanischen, thermischen, elektronischen, opto-elektronischen oder katalytischen Eigenschaften zu beeinflussen.<sup>[177-182]</sup>

Badley *et al.* konnten zeigen, dass die Effizienz von Katalysatoren dadurch gesteigert werden kann, indem sie auf kolloidalem SiO<sub>2</sub> fixiert werden.<sup>[191]</sup> Hinsichtlich der heterogenen Katalyse erscheint es vielversprechend, SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel mit Terpyridineinheiten zu modifizieren. Eine große Anzahl an Übergangsmetallen (z. B. Ru, Ni, Cu, etc.) spielen als Katalysator in organischen Reaktionen eine bedeutende Rolle. Die Metallionen können durch Terpyridin-

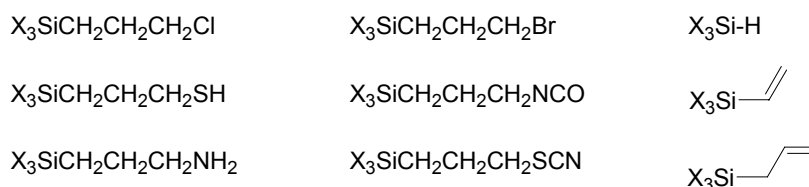
Liganden an dem Partikel koordinativ fixiert und als neuartige Katalysatorsysteme in der Organischen Chemie zum Einsatz gebracht werden. Bislang ist in der Literatur nur ein Beispiel für Terpyridineinheiten bekannt, die an fester Phase gebunden sind. Heintz *et al.* synthetisierten ein Polystyrolharz, das zu 2 % mit  $\text{Si}(\text{Pr})_2\text{Cl}$ -Seitengruppen modifiziert ist. Durch Etherbildung (DMAP,  $\text{Pr}_2\text{NEt}$ ) kann **88** an das Harz gebunden werden.<sup>[192]</sup>

Um den Liganden auf  $\text{SiO}_2$ -Partikel binden zu können, müssen die Terpyridineinheiten zunächst funktionalisiert werden. Das phenol-substituierte U-Terpyridin **92** soll in den Allyl-ether **103** übergeführt werden.<sup>[154]</sup> Die Hydrosilylierung bietet die Möglichkeit, silylsubstituierte Derivate ausgehend von Allylgruppen zu synthetisieren (**Schema 8.13**).<sup>[193-194]</sup>



**Schema 8.13:** Terpyridin **104** als Baustein für funktionalisierte Nanopartikel

Neben diesem Ansatz ist es auch denkbar, zunächst die Nanopartikel zu funktionalisieren und anschließend das Terpyridinfragment einzuführen. Die nachfolgende Übersicht (**Abb. 8.4**) zeigt einige kommerziell erhältliche Siloxane, die teilweise erfolgreich auf die  $\text{SiO}_2$ -Nanokügelchen aufgebracht wurden.<sup>[170]</sup> Geeignete Gruppen X (X = Cl, OMe, OEt, etc.) können unter milden Bedingungen Si-O-Si Bindungen bilden. Der Rest R kann genutzt werden, um mit entsprechend funktionalisierten Terpyridinen gekuppelt zu werden.



**Abb. 8.4:** Kommerziell erhältliche Siloxane zur Funktionalisierung von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln

Die weitere Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen<sup>[109, 170]</sup> auf dem Gebiet der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel ist äußerst viel versprechend und soll auch auf analoge Systeme auf  $\text{TiO}_2$ -Basis ausgedehnt werden. Neben den Terpyridineinheiten sind auch andere Struktureinheiten, wie beispielsweise Farbstoffe (Porphyrine oder Phthalocyanine), hinsichtlich photonischer Kristalle von außerordentlichem Interesse.<sup>[195]</sup>

## 9 Metallkatalysierte Kupplungsreaktionen von U-Terpyridinen

In der modernen Materialforschung, insbesondere in der molekularen Elektronik, sind Strukturen von besonderem Interesse, die räumlich getrennte redox- und/oder photoaktive Zentren besitzen und elektronisch miteinander in Wechselwirkung stehen.<sup>[7, 8, 18, 20, 196]</sup> Wie in **Kap. 1** beschrieben, beruht die Supramolekulare Chemie im Wesentlichen auf intermolekularen Wechselwirkungen. Demnach müssen Systeme entwickelt werden, deren molekulare Komponenten auf die richtige Weise angeordnet und deren Konformationen festgelegt sind (**Abb. 1.2**). Oftmals sind Bi-, Ter- oder Oligopyridine die aktiven terminalen Einheiten derartiger Aggregate. Für den Aufbau linearer Moleküle mit geeigneten Spacern zwischen diesen Funktionalitäten sind Alkene<sup>[197, 198]</sup>, Alkine<sup>[20, 21, 27, 199-201]</sup> und Polyphenylderivate<sup>[202-204]</sup> die in der Literatur verbreitetsten Fragmente. Die Gemeinsamkeit dieser Spacer ist es, dass sie die elektronische Kopplung zwischen den terminalen Untereinheiten ermöglichen. Beispielsweise wird bei zweikernigen lumineszierenden Metallkomplexen die Lebensdauer des Triplettzustands erheblich verlängert, da die Delokalisierung der Elektronen über ein ausgedehntes  $\pi^*$ -Elektronensystem möglich ist. Sauvage *et al.* konnten zeigen, dass sowohl Alken- als auch Polyphenylbrücken photoinduzierte Energie- und Elektronenübertragung über längere Distanzen ermöglichen.<sup>[204]</sup>

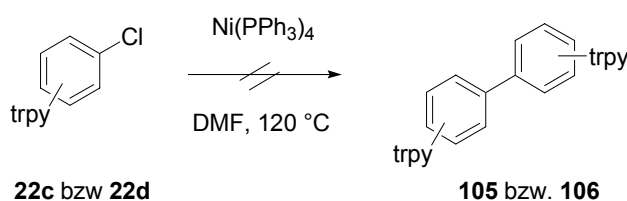
Für die Synthese derartiger verbrückter Systeme sind verschiedene Ansätze möglich. Vor allem bieten sich die modernen, metallkatalysierten Kupplungsreaktionen an, bei denen die zuvor synthetisierten Terpyridinuntereinheiten miteinander verknüpft werden. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die Ni(0)-katalysierte Kupplung von Arylhalogeniden<sup>[106]</sup> sowie die Pd(0)-katalysierten Suzuki-,<sup>[205-209]</sup> Stille-,<sup>[103, 104]</sup> Sonogashira-<sup>[105]</sup> und Heck-Kupplungen.<sup>[101, 102]</sup>

### 9.1 Ni(0)-katalysierte Homokupplung von Arylhalogeniden

Die Ni(0)-katalysierte Kupplung von Arylhalogeniden, insbesondere Arylchloriden, ist ein verbreitetes Verfahren, symmetrisch substituierte Biaryle und Bis-Heteroaromaten zu synthetisieren.<sup>[106, 210]</sup> Trotz der Vielseitigkeit der Methode und der Verträglichkeit mit zahlreichen funktionellen Gruppen, ist diese Reaktion bisher nicht in der Chemie der Terpyridine zum Einsatz gekommen.

Die Kupplungsreaktion, die ein Beispiel für eine radikalische oxidative Addition ist, wird mit katalytischen Mengen  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  in polaren, aprotischen Lösungsmitteln, bevorzugt DMSO oder DMF, durchgeführt. Da der Katalysator äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, empfiehlt es sich, ihn *in situ* aus  $\text{NiCl}_2$ , Zn, und  $\text{PPh}_3$  zu generieren.<sup>[106]</sup>

Für unsere chlorphenyl-substituierten Systeme **22c/d** wird der Katalysator zunächst bei 90 °C in DMF generiert und anschließend das Terpyridinderivat dem Reaktionsgemisch hinzugefügt (**Schema 9.1**).



**Schema 9.1:** Ni(0)-katalysierte Homokupplung von chlor-substituierten Terpyridinen **22c/d**

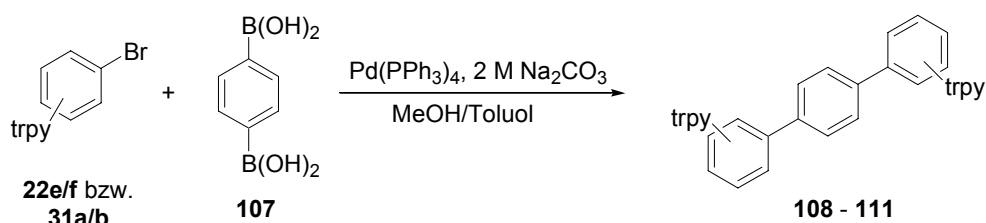
Die Reaktion wurde unter Argonatmosphäre in entgastem Lösungsmittel unter Rückfluss (48 h) durchgeführt. Die Reaktionskontrolle über Dünnschichtchromatographie zeigte allerdings, dass kein Umsatz stattgefunden hat. Da diese verbrückten Bis-Terpyridine **105** und **106** ausgehend von den Bis-Iminiumsalzen, die in **Kap. 10** vorgestellt werden, in guter Ausbeute zugänglich sind, wurde von weiteren Versuchen halogen-substituierte Terpyridine Ni(0)-katalysiert zu koppeln abgesehen.

## 9.2 Aufbau verbrückter Terpyridine durch Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen

### Die Suzuki-Reaktion

Ein besonders Augenmerk gilt der Suzuki-Kupplung, welche es ermöglicht, Boronsäure (bzw. Boronsäureesterderivate) mit halogen-substituierten Alkenyl-, Alkynyl-, Allyl-, Benzyl- oder Arylresten zu verknüpfen.<sup>[208]</sup> Die Reaktion wird in Gegenwart einer Base (z. B. NaOH, NaOEt,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) durch geringe Mengen  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  katalysiert. Sielemann und Risch setzten Benzol-1,4-diboronsäure **107** als bifunktionelles Boronsäurederivat ein, um verschiedene bromphenylsubstituierte S- und U-förmige Terpyridinsysteme miteinander zu verbrücken.<sup>[17]</sup> Dabei wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Suzuki<sup>[208]</sup> Reaktionsbedingungen gewählt, die sich bei der Synthese vergleichbarer Systeme schon bewährt haben.<sup>[205-207]</sup> Zu einem Zweiphasengemisch aus Toluol und MeOH/Wasser mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2 M wässrige Lösung) als Base werden sequenziell zwei Äquivalente der Halogenverbindung, ein Äquivalent der Dibo-

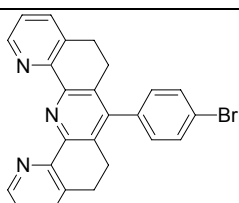
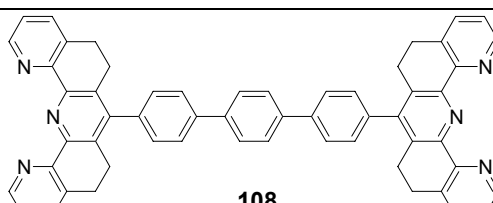
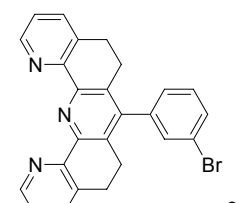
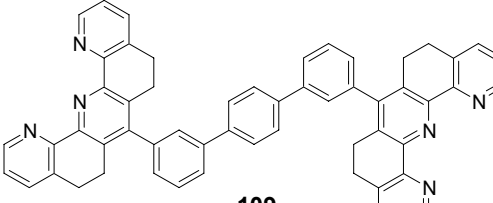
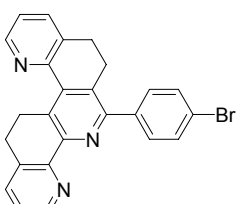
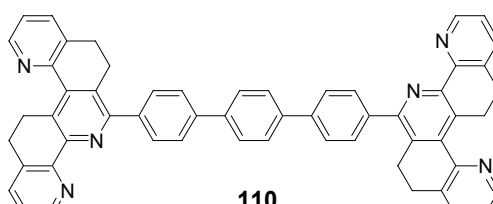
ronsäure und 5 mol-% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann 16 – 48 h unter Rückfluss erhitzt. (**Schema 9.2**). Da der Pd(0)-Katalysator sehr oxidationsempfindlich ist, müssen auch hier die Lösemittel entgast und die Reaktion unter Argonatmosphäre durchgeführt werden.



**Schema 9.2:** Suzuki-Kupplung bromphenyl-substituierter Terpyridine mit Benzol-1,4-diboronsäure **107**

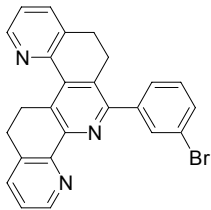
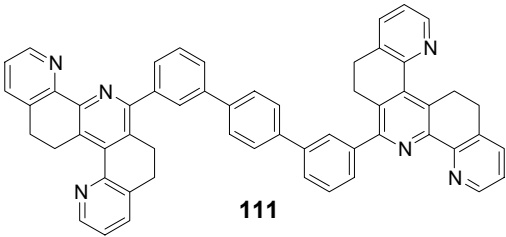
Eine Auswahl der in unserem Arbeitskreis mit dieser Methode hergestellten Kupplungsprodukte ist in **Tabelle 9.1** zusammengefasst.

**Tabelle 9.1:** Suzuki-Kupplung von bromphenyl-substituierten Pyridinderivaten

Terpyridineinheit	Reaktionszeit, Ausbeute <sup>[a]</sup>	Kupplungsprodukt
 <b>22f</b>	48 h, 52 %	 <b>108</b>
 <b>22e</b>	48 h, 43 %	 <b>109</b>
 <b>31a</b>	48 h, 99 %	 <b>110</b>

<sup>[a]</sup> Isolierte Ausbeute nach chromatographischer Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

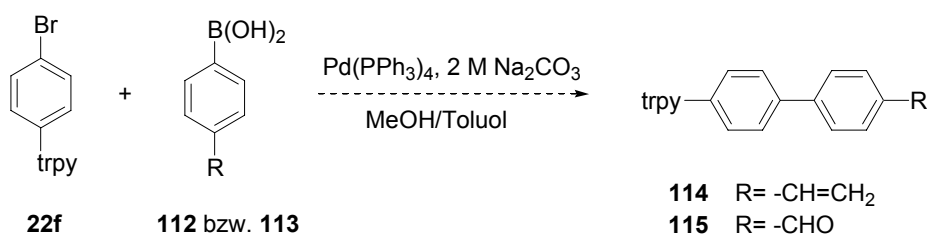
**Tabelle 9.1:** Fortsetzung

Terpyridineinheit	Reaktionszeit, Ausbeute <sup>[a]</sup>	Kupplungsprodukt
 <p><b>31b</b></p>	24 h, 99 %	 <p><b>111</b></p>

Setzt man S-förmige Terpyridine **31** als Kupplungskomponente ein, erhält man die gewünschten Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten. Die Produkte **110** und **111** sind schwerlöslich und fallen schon während der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch aus. Durch die ständige Verschiebung des Gleichgewichts ist der Umsatz nahezu quantitativ. Im Falle der U-Isomere erzielt man dagegen deutlich geringere Ausbeuten. Dies läßt sich z. T. darauf zurückführen, dass eine Komplexierung des Katalysators erfolgen kann und dieser dann dem Katalysezyklus teilweise entzogen wird.

Zusammenfassend bietet die Suzuki-Kupplung dennoch einen effizienten Zugang zu verbrückten Terpyridinderivaten, die als Ligand in der Supramolekularen Chemie von Bedeutung sind. Die Methode ist aber auf bromphenyl-substituierte Terpyridine und Diboronsäuren beschränkt und dadurch in ihrer Flexibilität limitiert. Sowohl die Länge des Spacers als auch das Substitutionsmuster sind nur wenig variabel. Ziel weiterer Arbeiten muss es sein, alternative Reaktionswege zu finden, um diese Einschränkungen zu überwinden.

Neben der Benzol-1,4-diboronsäure **107** sind auch die 4-Vinyl-benzolboronsäure **112** und 4-Formyl-benzolboronsäure **113** interessante Kupplungspartner, die den Zugang zu neuartigen U-Terpyridinen **114** bzw. **115** als Synthesebausteine ermöglichen können (**Schema 9.3**).

**Schema 9.3:** Neuartige U-Terpyridine durch Suzuki-Kupplung mit funktionalisierten Benzolboronsäuren

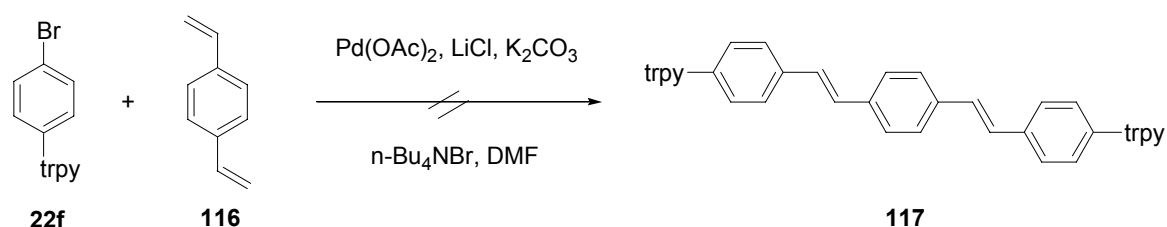
Das vinylsubstituierte Terpyridinsystem **114** ist ein attraktives Derivat, das über eine Kreuzmetathesereaktion, auf die in **Kap. 9.3** eingegangen wird, dimerisiert werden könnte. Auch

für den Aldehyd **115** ist eine vielseitige Folgechemie denkbar. Beispielsweise ist durch Wittig-Reaktion<sup>[163]</sup> oder die McMurry-Kupplung<sup>[211]</sup> ein Aufbau verbrückter Terpyridine möglich und dies soll in Zukunft untersucht werden.

### Weitere Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen

Neben der Suzuki-Reaktion sind vor allem die Heck-, Stille- und Sonogashira-Reaktion in der modernen Synthese weit verbreitete Kupplungsreaktionen.

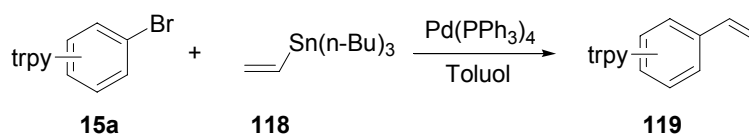
Es ist keine Publikation bekannt, in der beschrieben wird, dass die Heck-Reaktion zur Synthese verbrückter Oligopyridine genutzt wird. Dennoch sollten vinylsubstituierte Styrolerivate (z.B. 1,4-Divinylbenzol **116**<sup>[212]</sup> als Spacerelement) zum Aufbau verbrückter Pyridinderivate **117** geeignet sein. Unter den von de Meijere *et al.* beschriebenen Reaktionsbedingungen (10 mol-% Pd(OAc)<sub>2</sub>, LiCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, n-Bu<sub>4</sub>NBr in abs. DMF, **Schema 9.4**)<sup>[102]</sup> konnte dünn-schichtchromatographisch nur ein geringer Umsatz beobachtet werden. Auch verschiedene Variationen der Reaktionsparameter (längere Reaktionszeit, andere Lösungsmittel, Base, etc.) führten zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. Wie schon im Zusammenhang mit der Suzuki-Reaktion beschrieben, wird der Katalysator offenbar durch Komplexierung zu stark deaktiviert.



**Schema 9.4:** Heck-Kupplung mit 1,4-Divinylbenzol **116**

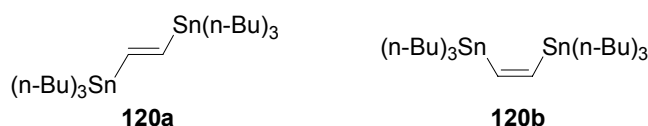
Die Stille-Reaktion bietet die Möglichkeit, Stannyl-Verbindungen durch Pd(0)-Katalyse mit Arylhalogeniden zu verknüpfen. Sielemann und Risch konnten in Vorversuchen zeigen, dass bei Verwendung von Vinyltributylstannan **118** zwar Produkt entsteht, dieses aber chromatographisch nicht vom Edukt **22e/f** getrennt werden konnte.<sup>[17]</sup>

Da in der Literatur Varianten beschrieben sind, die sich auch in der Pyridinchemie bewährt haben,<sup>[103, 104, 213]</sup> wurde zunächst versucht, die Reaktion an dem analogen Terpyridin des Kröhnke-Typs **15a** zu optimieren und die Resultate dann auf die U-förmigen Vertreter **22e/f** zu übertragen. Die Edukte **15a** und **118** werden dazu in entgastem Toluol gelöst, mit dem Katalysator (15 mol-% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) versetzt und 15 h unter Rückfluss erhitzt (**Schema 9.5**).<sup>[213]</sup>



**Schema 9.5:** Stille-Kupplung des Terpyridins **15a** mit Vinyltributylstannan **118**

Nach chromatographischer Reinigung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhält man das vinylsubstituierte Terpyridin **119** in 65 % Ausbeute. Dieses viel versprechende Ergebnis gilt es nun auf die entsprechenden U-Terpyridine **22e/f** zu übertragen. Zusammen mit dem Derivat **114** stellt dieses vinylsubstituierte Terpyridin **119** einen interessanten Baustein für die Olefinmetathese dar (**Kap 9.3**). Die E- und Z-konfigurierten Distannane **120a/b** (**Abb. 9.1**)<sup>[214-216]</sup> sind geeignete Kupplungspartner für doppelte Stille-Reaktionen, die genutzt werden sollen, um verbrückte Systeme mit unterschiedlicher Geometrie herzustellen. Bekanntermaßen bleibt die Stereochemie bei der Stille-Kupplung erhalten. Die Untersuchungen an diesen Systemen wurden aber zunächst zurückgestellt.

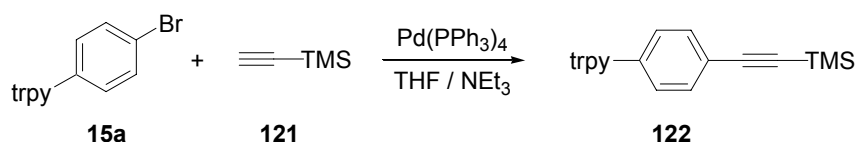


**Abb 9.1:** Distannanverbindungen **120a/b** als Edukte für die doppelte Stille-Kupplung

Die Sonogashira-Reaktion kann genutzt werden, alkinverbrückte Systeme aufzubauen. Diese Methode wurde von Ziesel in die Chemie der Oligopyridine eingeführt und weiterentwickelt.<sup>[20, 21, 27, 105, 201]</sup> Zentraler Ausgangspunkt aller Synthesen ist Trimethylsilylacetylen **121**, welches mit bromsubstituierten Pyridinderivaten gekuppelt wird. Die Abspaltung der TMS-Gruppe erfolgt anschließend mit  $\text{KF}$ . Die freigesetzte Alkingruppe kann dann in weiteren Kupplungsreaktionen eingesetzt werden. Gebräuchlich ist die Verwendung von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  als Katalysator und Diisopropylamin als Lösungsmittel, wodurch ein weiterer Zusatz von Base entfällt.<sup>[105]</sup>

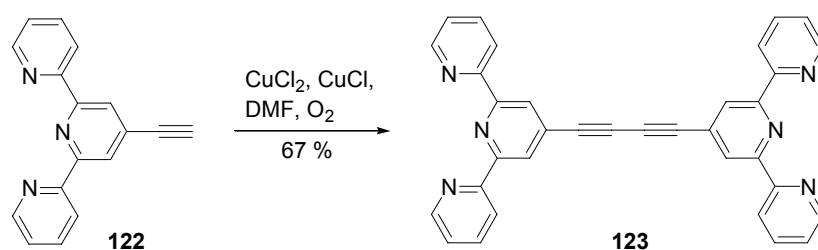
Es hat sich gezeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Terpyridine für eine erfolgreiche Umsetzung eine zu geringe Löslichkeit in Diisopropylamin besitzen. Sielemann und Risch konnten in ersten Vorversuchen zeigen, dass auch bei Zugabe anderer Lösungsmittel (Toluol, THF) der Umsatz unter 5 % liegt.<sup>[17]</sup> Auch weitere Versuche, die Sonogashira-Kupplung in Anlehnung an die Methode von Hovinen und Hakala, die das bromphenylsubstituierte Terpyridin **15a** mit Acetylderivaten kuppelten, waren bisher nicht erfolgreich (**Schema 9.6**).<sup>[217]</sup>





**Schema 9.6:** Sonogashira-Kupplung des Terpyridins **15a** mit TMS-Acetylen **121**

Die große Bedeutung alkin-substituierter Oligopyridine liegt darin, dass sie in guter Ausbeute oxidativ dimerisiert werden können (**Schema 9.7**).<sup>[105, 218]</sup> Die auf diesem Weg erhältlichen verbrückten Systeme sind ideale Bausteine für supramolekulare Systeme. Die Besonderheit liegt darin, dass durch die Alkinbrücken ein hoher Grad an elektronischer Wechselwirkung zwischen den terminalen Einheiten erzeugt wird. Diese Beobachtung wurde an Hand einer Reihe von Komplexen mit d<sup>6</sup>-Übergangsmetallen gezeigt.<sup>[105]</sup> So zeigen z. B. Lösungen von Ru(II)-Komplexen von Bis-terpyridinen mit anderen Spacern bei Raumtemperatur keinerlei Lumineszenz. Sind die Terpyridineinheiten dagegen ethinylverbrückt, ist schon bei Raumtemperatur eine hohe Lumineszenz vorhanden.<sup>[219]</sup>



**Schema 9.7:** Dimerisierung eines alkin-substituierten Terpyridins **122** nach Ziesel

Auch andere Verfahren sind bekannt, um symmetrische und unsymmetrische alkinverbrückte Oligopyridine mit variabler Anzahl an Dreifachbindungen im Spacer zu erhalten.<sup>[218]</sup> Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet scheinen sehr viel versprechend, da es in Anlehnung an die zahlreichen Arbeiten von Ziesel *et al.* möglich sein sollte, verschiedene alkinverbrückte U-Terpyridine zu synthetisieren.

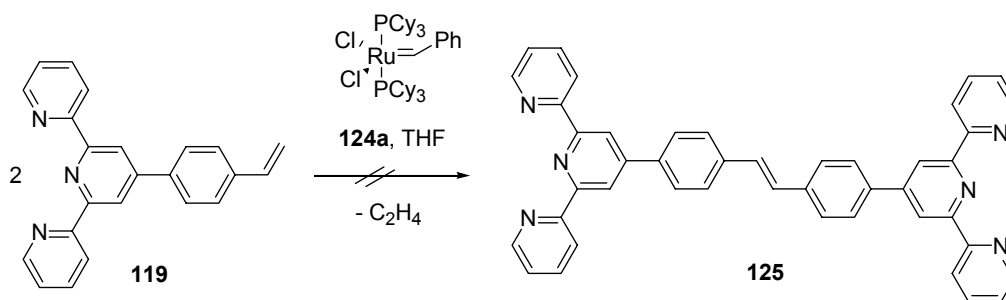
Ob durch eine vorgeschaltete Komplexierung des Terpyridins (z. B. mit Ru) und anschließender Kupplung die grundsätzlichen Probleme bei der Reaktionsführung umgangen werden können, muss durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden.

### 9.3 Kreuzmetathese mit vinylsubstituierten Terpyridinen

Die Olefinmetathese bietet die Möglichkeit, C-C-Doppelbindungen zu knüpfen. Die von Grubbs *et al.* entwickelten Carben-Komplexe werden dabei bevorzugt als Katalysator verwendet.<sup>[220]</sup>

Von besonderer Bedeutung in der Organischen Chemie ist die Ringschlussmetathese (RCM) von  $\alpha,\omega$ -Diolefinen. Die Kreuzmetathese (CCM) zwischen zwei acyclischen Olefinen wird nur präparativ genutzt, um Olefine mit terminaler Doppelbindung zu koppeln (bei höher substituierten Alkenen entsteht ein komplexes Produktgemisch). Triebkraft dieser Reaktionen ist die Abspaltung des leicht flüchtigen Ethylens, das somit dem Gleichgewicht entzogen wird. Symmetrisch substituierte Alkene können durch Selbstmetathese terminaler Olefine erhalten werden.<sup>[221]</sup>

Obwohl die Olefinmetathese in einer Vielzahl an Anwendungen, besonders in der Naturstoffsynthese, zum Einsatz kommt, findet man in der Literatur bisher kein Beispiel für die Metathesereaktion mit Oligopyridinderivaten. Die vinyl-substituierten Terpyridine **114** und **119** sind aber attraktive Edukte für die Kreuzmetathese und somit Bausteine für alkin-verbrückte Bis-terpyridine. Das Terpyridinderivat **119** wird mit 10 mol-% des Grubbs Katalysators versetzt und in THF als Lösungsmittel 48 h unter Rückfluss erhitzt. (**Schema 9.8**).

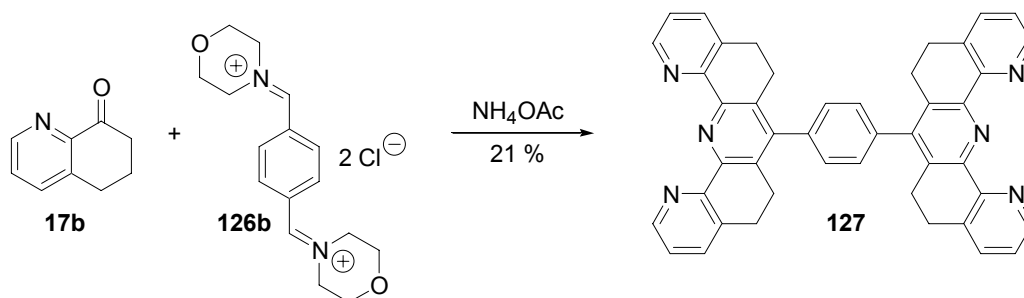


**Schema 9.8:** Kreuzmetathese des vinyl-substituierten Terpyridins **119**

Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt auch nach weiterer Zugabe von 10 mol-% des Katalysators keinen Umsatz; das Edukt kann nach der Aufarbeitung quantitativ zurückgewonnen werden. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass der vergleichsweise labile Carben-Komplex **124a** durch den starken Terpyridin-Liganden zerstört und der Katalysator dadurch deaktiviert wird. Unter den Standardbedingungen<sup>[221]</sup> ist die Metathesereaktion mit vinyl-substituierten Terpyridinen offensichtlich nicht möglich.

## 10 Synthese ditoper Liganden mit vorgeformten Bis-iminiumsalzen

Eine Vielzahl substituierter Benzyliden-Iminiumsalsze **30** konnte für den selektiven Aufbau U-förmiger Terpyridine **22** genutzt werden. Ausgehend von den in **Kap. 6** beschriebenen Ergebnissen erscheint es lohnenswert, dieses Syntheseprinzip auf Bis-iminiumsalze **126** auszuweiten, und so in einer Eintopfreaktion verbrückte U-Terpyridine zu erhalten, die durch metallkatalysierte Kupplungsreaktionen nicht oder nur in schlechter Ausbeute zugänglich sind. Bei vorherigen Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe konnte das Synthesepotential dieser Stoffklasse anhand des Iminiumsalszes **126b** gezeigt werden.<sup>[74, 117]</sup> So wurde beispielsweise das Bis-terpyridin **127** in einer doppelten Dominoreaktion aus vier Äquivalenten Tetrahydrochinolinon **17b**, einem Äquivalent Iminiumsalsz **126b** und Ammoniumacetat in guter Ausbeute erhalten (**Schema 10.1**).

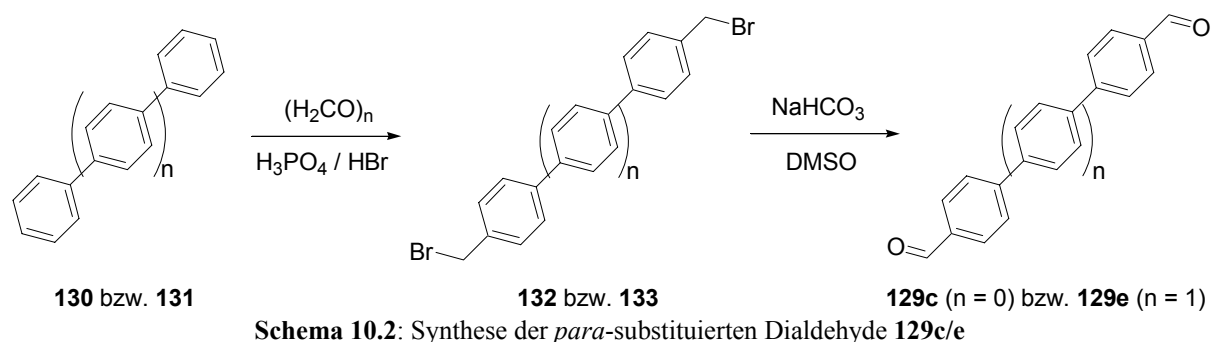


**Schema 10.1:** Synthese des verbrückten U-Terpyridins **127**

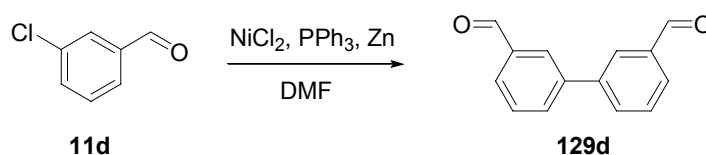
### 10.1 Synthese der Bis-iminiumsalze ausgehend von Dialdehyden

Neben kommerziell erhältlichem Glyoxal **128**, Terephthaldialdehyd **129a** und Isophthaldialdehyd **129b** können weitere Dialdehyde **129** mit unterschiedlichem Substitutionsmuster und variabler Anzahl an Phenylringen in der Synthese von Terpyridinen eingesetzt werden. In der Literatur sind verschiedene Verfahren beschrieben, die den Zugang zu diesen aromatischen Dialdehyden **129** ermöglichen.

Die *para*-substituierten Dialdehyde **129c** und **129e** können aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen Biphenyl **130** und *p*-Terphenyl **131** durch eine Kombination aus Hydroxymethylierung und nukleophiler Substitution, gefolgt von der Oxidation mit DMSO/NaHCO<sub>3</sub> in guter Ausbeute erhalten werden (**Schema 10.2**).<sup>[222]</sup>

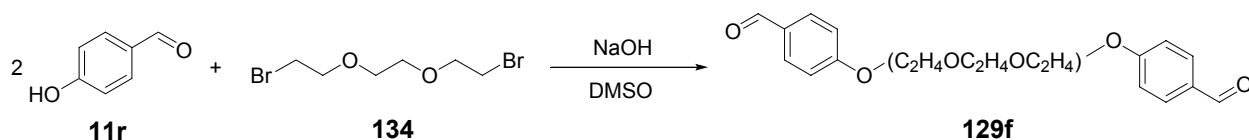


Die Ni(0)-katalysierte Kupplung von 3-Chlorbenzaldehyd **11d** liefert unter den in **Kap. 9.1** beschriebenen Bedingungen 3,3'-Diformyl-biphenyl **129d** (**Schema 10.3**).<sup>[223]</sup>



**Schema 10.3:** Synthese von 3,3'-Diformyl-biphenyl **129d**


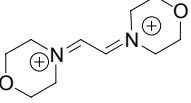
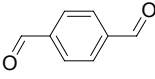
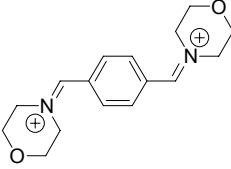
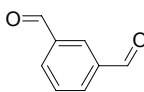
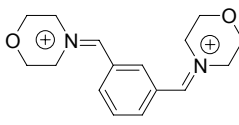
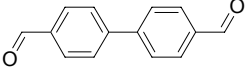
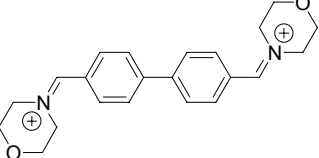
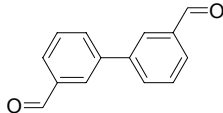
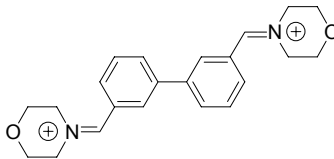
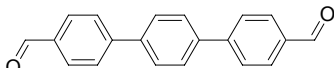
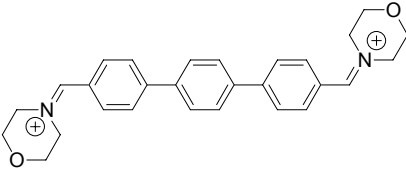
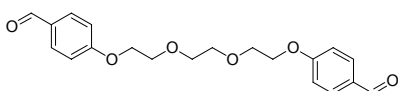
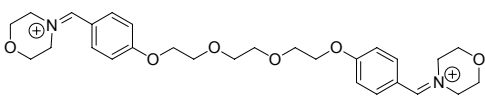
Sind U-Terpyridine ausschließlich durch Phenylgruppen miteinander verbrückt, besitzen diese Derivate – wie schon in **Kap. 6** beschrieben – auf Grund ihrer starren Struktur eine schlechte Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln. Schubert *et al.* synthetisierten Bis-terpyridine, die durch Ethylenglykolbrücken verknüpft sind.<sup>[224]</sup> Obwohl derartige Spacer hinsichtlich Elektronenübertragung ungeeignet sind, resultiert aus der Etherbrücke eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Der Dialdehyd **129f** ist diesbezüglich ein attraktiver Baustein für verbrückte U-Terpyridine, der durch Etherbildung aus 4-Hydroxybenzaldehyd **11r** und der Dibromverbindung **134** einfach zugänglich ist (**Schema 10.4**).<sup>[225]</sup>



**Schema 10.4:** Synthese des ethylenglykol-verbrückten Dialdehyds **129f**

Die Dialdehyde wurden mit vier Äquivalenten Morpholin nach der Methode von Böhme *et al.* (**Kap. 5.2**)<sup>[118]</sup> in die entsprechenden Aminale **135** übergeführt und mit Acetylchlorid zu den Bis-iminiumsalzen **126** gespalten. Die in dieser Arbeit verwendeten Dialdehyde **128** bzw. **129** und die daraus synthetisierten Bis-iminiumsalze **126** sind in **Tabelle 10.1** zusammengefasst.

Tabelle 10.1: Dialdehyde 128/129 und Bis-iminiumsalze 126

Nr.	Dialdehyd	Bis-iminiumsalz 126 <sup>[a]</sup>	Ausb. [%]
1	 128	 126a	75
2	 129a	 126b	94
3	 129b	 126c	88
4	 129c	 126d	94
5	 129d	 126e	97
6	 129e	 126f	91
7	 129f	 126g	89

<sup>[a]</sup> Die Chlorid-Ionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

## 10.2 Bis-iminiumsalze als Synthesebausteine für verbrückte U-Terpyridine

In Analogie zur Synthese substituierter U-Terpyridine **22** (Kap. 6) erhält man die verbrückten Produkte **108** und **136-140** durch das in unserem Arbeitskreis entwickelte Eintopfverfahren in

guten Ausbeuten (30 – 40 %). Die Reaktionsführung entspricht dem schon zuvor beschriebenen Vorgehen, mit dem Unterschied, dass 0.5 Äquivalente des Bis-iminiumsalzes **126** bzgl. des Ketons **17b** verwendet werden. Nach der Aufarbeitung kann das Rohprodukt durch Zugabe von Ethylacetat ausgefällt und anschließend säulenchromatographisch gereinigt werden. Die mit dieser Methode synthetisierten verbrückten Bis-terpyridine sind in der nachfolgenden **Tabelle 10.2** aufgeführt.

**Tabelle 10.2:** Synthese von Bis-terpyridinen aus Bis-iminiumsalzen **126**

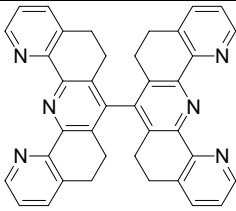
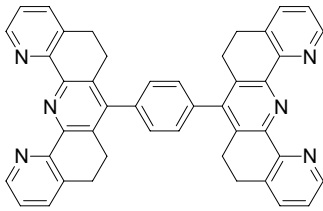
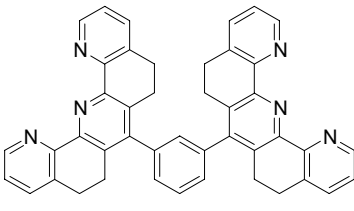
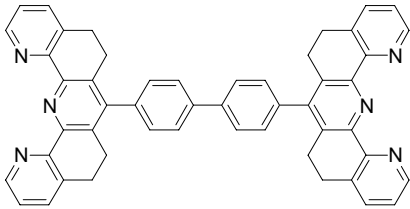
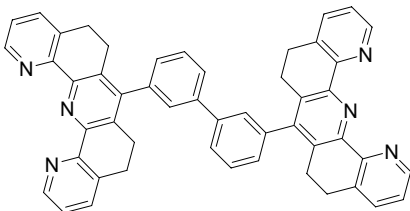
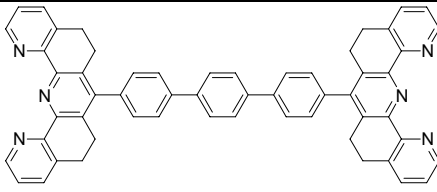
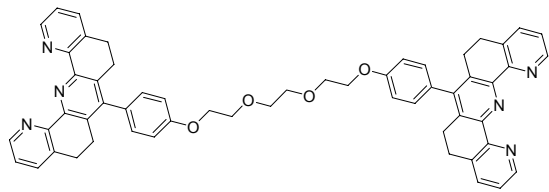
Bis-iminiumsalz	Bis-terpyridin	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
<b>126a</b>	 <b>136</b>	26
<b>126b</b>	 <b>137</b>	36
<b>126c</b>	 <b>138</b>	31
<b>126d</b>	 <b>139</b>	37
<b>126e</b>	 <b>140</b>	42

Tabelle 10.2: Fortsetzung

Bis-iminiumsalz	Bis-terpyridin	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
126f	 108	41
126g	 141	– <sup>[b]</sup>

<sup>[a]</sup> Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>[b]</sup> Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Obwohl dieser Syntheseweg für eine Reihe aromatischer Bis-iminiumsalze die gewünschten Bis-terpyridine in guten Ausbeuten liefert, war die Synthese des ethylenglykol-verbrückten Derivats **141** nicht erfolgreich. Zwar konnte das hoch polare Produktgemisch säulenchromatographisch getrennt werden, eine Identifizierung des Produkts war jedoch nicht möglich. Unter den drastischen Reaktionsbedingungen kann die Spaltung der Ethergruppen durch Säurekatalyse erfolgen. Demnach könnte sich die Verwendung von Ammoniumacetat als Ammoniakquelle als problematisch erweisen. Durch Wahl einer weniger aciden Ammoniakquelle (z. B. Hydroxylamin) könnte dieser Effekt umgangen werden. Da die Gruppe der ethylenglykol-verbrückten Terpyridine auf Grund ihres Lösungsverhaltens<sup>[224]</sup> sehr attraktiv sind, erscheinen weitere Arbeiten in diesem Bereich durchaus lohnenswert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Bis-iminiumsalze **126** einen effizienten Zugang zu verbrückten Pyridinderivaten mit Spacern unterschiedlicher Länge und Geometrie ermöglichen. Damit bietet diese Methode eine gute Ergänzung zu den Pd(0)-katalysierten Kupplungsreaktionen mit ihren in **Kap. 9** beschriebenen Möglichkeiten und Grenzen. Andererseits ist das Verfahren durch die Zugänglichkeit der Dialdehyde bzw. der Iminiumsalze **126** beschränkt. Ziel weiterer Arbeiten auf diesem Gebiet soll es sein, alken- oder alkinverbrückte Dialdehyde (**Abb. 10.1**) in der Synthese von Terpyridinen einzusetzen.

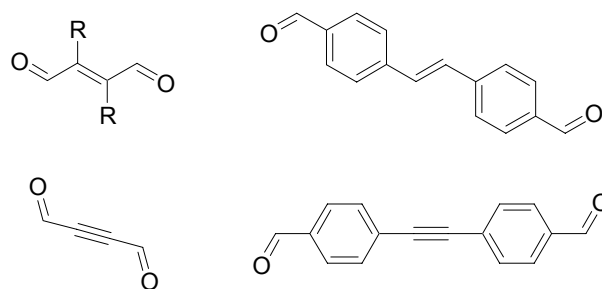


Abb. 10.1: Alken- und alkinverbrückte Dialdehyde als mögliche Synthesebausteine für Bis-terpyridine

### 10.3 Tris-iminiumsalze und tritope Liganden

Metallo-dendritische Strukturen mit Terpyridineinheiten bilden eine spezielle Klasse von Makromolekülen, die auf Grund ihrer photo- und redoxaktiven Zentren gegenwärtig Ziel intensiver Forschungsarbeiten sind.<sup>[11]</sup> Grundsätzlich lassen sich diese Dendrimere in zwei Klassen unterteilen: Dendrimere mit einem Terpyridin-Metallkomplex als Kern<sup>[226]</sup> und solche mit Terpyridin-Metallkomplexen als Verzweigungsstellen bzw. Endgruppen.<sup>[227]</sup>

Tritope Liganden, wie das von Constable *et al.* synthetisierte Tris-terpyridin **142**,<sup>[69]</sup> sind potentielle Bausteine zum Aufbau dendritischer Systeme und können sowohl als Kern und auch als Verzweigungsstelle genutzt werden. Durch Verwendung von Tris-iminiumsalzen, die bisher nicht in der Literatur beschrieben worden sind, soll die Synthese analoger Strukturen mit drei U-Terpyridineinheiten (Abb. 10.2) ermöglicht werden.

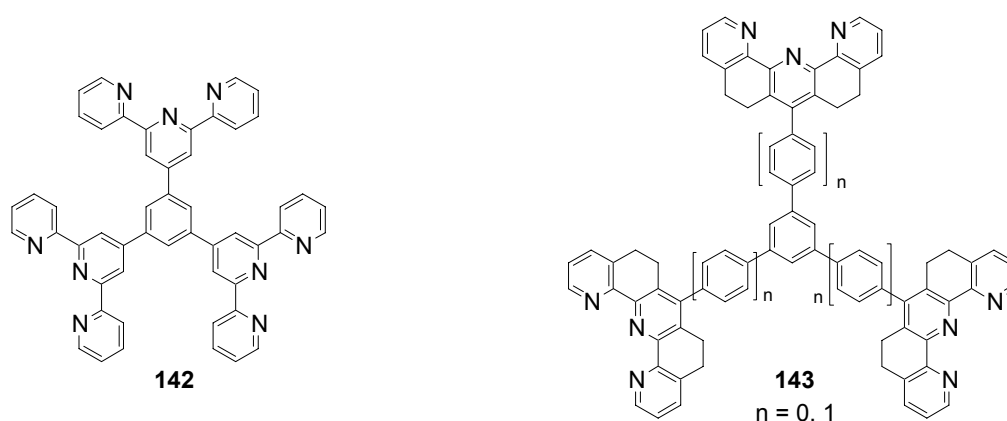
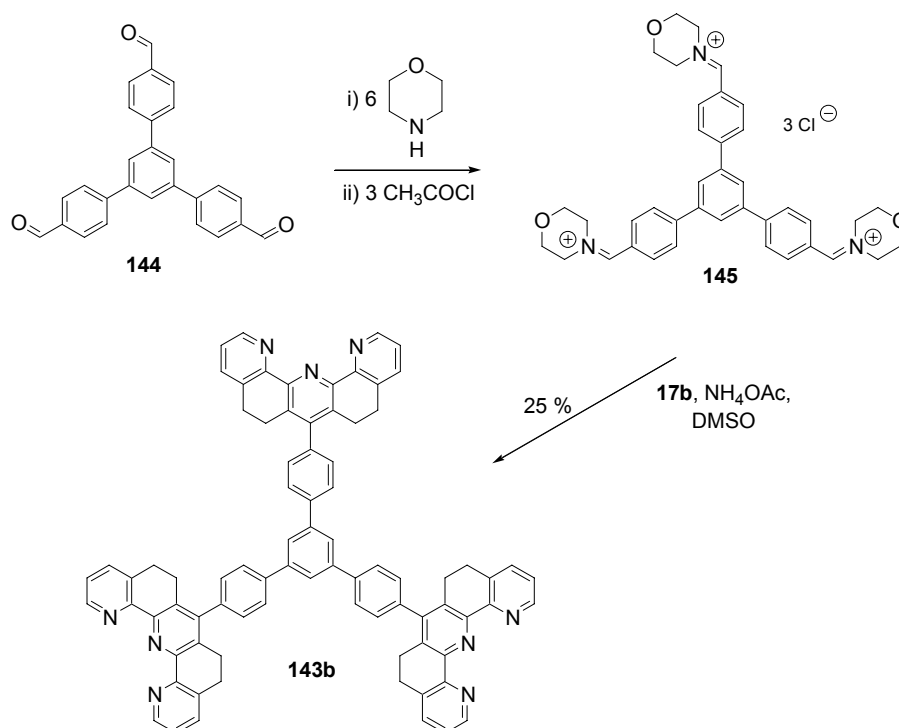


Abb. 10.2: Tritope Terpyridinliganden

Die Synthese der Tris-iminiumsalze erfolgt in Anlehnung an die Methode von Böhme *et al.* (Kap. 5.2),<sup>[118]</sup> die sich schon bei der Herstellung der Bis-iminiumsalze bewährt hat. Aus sterischen Gründen konzentrieren sich die Untersuchungen zunächst auf den Trialddehyd **144**.<sup>[228]</sup>



Nachdem dieser in das Iminiumsalz **145** übergeführt worden ist, wird er in der Synthese der U-förmigen Terpyridine zum Einsatz gebracht (**Schema 10.5**).



**Schema 10.5:** Synthese des Tris-terpyridins **143b**

Die Ergebnisse zeigen, dass die Methode zur selektiven Synthese U-förmiger Terpyridine (**Kap. 6**) direkt auf verbrückte ditope und auch tritope Systeme übertragen werden kann. Somit ermöglicht die in unserem Arbeitskreis entwickelte Vorgehensweise die effiziente Herstellung von Liganden, die durch Komplexierung mit Übergangsmetallen ein- und zweidimensionale Koordinationspolymere bilden können. Die schlechte Löslichkeit von **143b** behindert die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$  NMR-Routinespektrums, daher muss die Strukturaufklärung mittels Massenspektrometrie (z. B.  $\text{FAB}^+$ ) erfolgen.

Auch der Aufbau dendritischer oder sternförmiger Strukturen ist ausgehend von **143b** möglich. Die Synthese und Charakterisierung der Metallkomplexe mit diesen ditopen und tritopen Liganden wird in **Kap. 11** vorgestellt, die spezielle Gruppe der Koordinationspolymere wird in **Kap. 12** beschrieben.

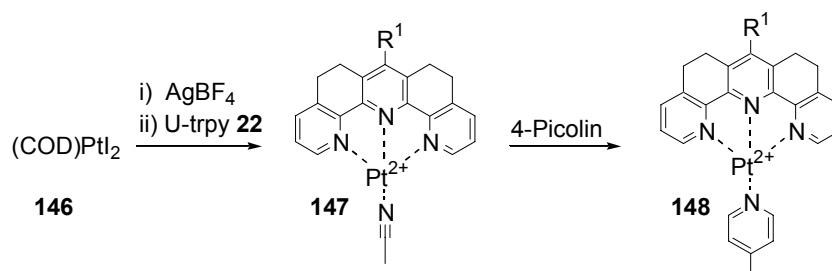
## 11 Komplexe der U-Terpyridine mit Übergangsmetallen

Zu den charakteristischen Eigenschaften der Übergangsmetalle zählt die Fähigkeit, mit verschiedenen organischen Liganden stabile Komplexe bilden zu können. Die Entwicklung der Komplexchemie geht auf Werner zurück, dem es gelang, die geometrischen Strukturmerkmale von Übergangsmetallkomplexen aufzuklären.<sup>[229]</sup> Weit verbreitet sind besonders die quadratisch-planaren Komplexe der  $d^8$ -Metalle (z. B.  $Pt^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cu^+$ ) und die oktaedrischen Komplexe (z. B.  $Ru^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ). Bei den großen Kationen der Lanthanreihe findet man dazu häufig die Koordinationszahl neun. Mehrzählige, chelatisierende Liganden, zu denen auch die in unserem Arbeitskreis synthetisierten Oligopyridine gehören, verleihen den Komplexen zusätzliche Stabilität. Die Komplexierung unterschiedlicher Übergangsmetalle mit „klassischen“ Terpyridinen **15** – besonders mit 2,2':6',2''-Terpyridin – ist von anderen Arbeitsgruppen intensiv untersucht und publiziert worden.<sup>[230-235]</sup> U-förmige Terpyridine **22** sind hinsichtlich ihrer Komplexchemie dagegen nur vereinzelt erforscht worden.<sup>[21, 202, 203]</sup> Anhand einiger Beispiele soll die Vielfältigkeit der U-Terpyridin-Metall-Komplexe vorgestellt und ihre Eigenschaften im Vergleich zu literaturbekannten Vertretern diskutiert werden.

### 11.1 Quadratisch-planare Komplexe mit $d^8$ -Übergangsmetallen

Die Wechselwirkung zwischen doppelsträngiger DNA und Terpyridin-Platin-Komplexen durch Interkalation zwischen zwei benachbarten Basenpaaren wurde vor etwa 30 Jahren erstmalig von Lippard *et al.* beschrieben.<sup>[40, 41]</sup> Lowe *et al.* beobachteten bei dem Versuch, solche Interkalationsverbindungen zu kristallisieren, Ligandenaustauschreaktionen, die bisher nur vom *cis*-Platin bekannt waren.<sup>[42]</sup> Im Laufe seiner Untersuchungen wurden verschiedene Platinkomplexe erfolgreich auf ihre Anti-Tumor-Aktivität gegenüber Gebärmutterkrebs getestet. Ausgehend von diesen Arbeiten synthetisierten Sielemann und Risch eine Reihe neuartiger Platinkomplexe **148**, deren UV- und Fluoreszenzspektren detailliert untersucht wurden.<sup>[17]</sup> Dabei lässt sich der von Lowe entwickelte Syntheseweg problemlos auf unsere Systeme übertragen (**Schema 11.1**).<sup>[236]</sup> Die Iodidliganden des Precursor-Komplexes **146** können leicht mit  $AgBF_4$  abgespalten werden. Bei Zugabe eines Terpyridins wird der schwache Cyclooctadien-Ligand schließlich selbst verdrängt. In Gegenwart von Acetonitril erhält man zunächst den

Acetonitrilkomplex **147**. Das Acetonitril als gute Abgangsgruppe kann leicht durch zahlreiche andere Liganden (z. B. Pyridin,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Thiophen, etc.) ersetzt werden.



Schema 11.1: Darstellung der Pt(II)-U-Terpyridin-Komplexe **148**

Die Synthese der beiden binuklearen Platinkomplexe **149** und **150** (Abb. 11.1) ist hinsichtlich der Darstellung von Koordinationspolymeren und „molekularen“ Drähten von besonderer Bedeutung. Das Synthesekonzept für den Aufbau solcher Koordinationspolymere und die Charakterisierung mittels Lichtstreuung wird in Kap. 12 vorgestellt.

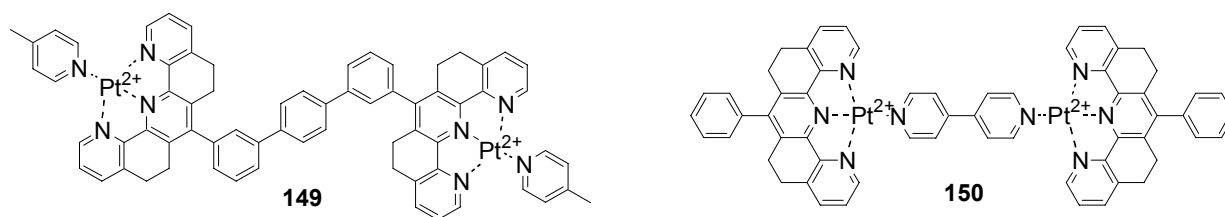


Abb. 11.1: Binukleare Pt(II)-Komplexe **149** und **150**

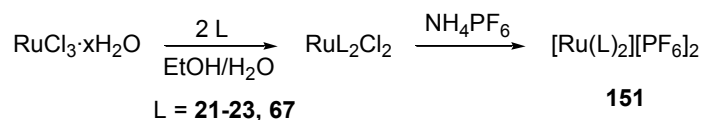
In Analogie zu dem hier beschriebenen Konzept zur Synthese ein- und zweikerniger Pt(II)-Terpyridin-Komplexe sind auch die entsprechenden Verbindungen mit Pd(II) bzw. Cu(I) als Zentralmetall zugänglich.<sup>[237, 238]</sup> Palladiumverbindungen sind als Katalysatoren in der modernen Organischen Chemie von außerordentlicher Bedeutung. Das spezielle Redoxverhalten von Kupfer-Komplexen macht diese für ihre Anwendung in der Supramolekularen Chemie interessant. Die Synthese dieser Komplexe ausgehend von  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$  bzw.  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$  sowie die Untersuchung möglicher Anwendungsbereiche soll in Zukunft weiter erforscht werden.

## 11.2 Oktaedrische Komplexe mit Übergangsmetallen

Eine der charakteristischen Eigenschaften von Oligopyridinen, besonders von Bi- und Terpyridinen, ist die Bildung stabiler, überwiegend oktaedrisch-koordinierter Komplexe mit Übergangsmetallen. Die Komplexierung von 2,2':6',2''-Terpyridin mit nahezu allen Vertretern dieser Elementgruppe ist in zahllosen Publikationen beschrieben. Die Ru(II)-Komplexe mit ihrer gefüllten Unterschalenkonfiguration ( $t_{2g}$ )<sup>6</sup> und substitutionsinerten Koordinationssphäre spielen dabei auf Grund ihrer spektroskopischen,<sup>[7]</sup> elektrochemischen,<sup>[239]</sup> photophysikalischen und -chemischen<sup>[240]</sup> und biochemischen Eigenschaften<sup>[241]</sup> eine herausragende Rolle im Vergleich zu Komplexen mit anderen Zentralmetallen, von denen nur die Fe(II)-, Os(II)- und Ir(III)-Komplexe einen ähnlichen Stellenwert haben. Die technische Bedeutung der Mn(II)-Terpyridin-Komplexe für die Waschmittelindustrie wurde schon in **Kap. 8.5** vorgestellt.

### 11.2.1 Ru(II)-Komplexe mit U-Terpyridinen

Für die Synthese der einkernigen Ru(II)-Komplexe des Typs  $[\text{Ru}(\text{L})_2][\text{PF}_6]_2$  (L = U-trpy) **151** hat sich ein Weg bewährt, der schon von anderen Arbeitsgruppen gewählt wurde, um analoge Komplexe ausgehend von „klassischen“ Terpyridinen zu synthetisieren.<sup>[242, 243]</sup> Hierbei wird  $\text{RuCl}_3$  mit zwei Äquivalenten des Terpyridinliganden in Ethanol/Wasser unter Rückfluss erhitzt. Ein Farbwechsel von schwarz zu dunkelrot zeigt die Bildung von  $\text{RuL}_2\text{Cl}_2$  an. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann der Komplex mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  unter Anionenaustausch ausgefällt werden (**Schema 11.2**).



**Schema 11.2:** Darstellung der einkernigen Ru(II)-Komplexe **151**

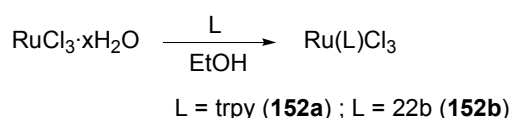
Die Produkte fallen in exzellenten Ausbeuten (> 90 %) als rote Feststoffe an, die säulenchromatographisch an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgereinigt werden können. Da diese Komplexe eine gute Löslichkeit in Acetonitril aufweisen, kann ihre Charakterisierung mittels <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie erfolgen. Die Anzahl der Signale für die aromatischen Protonen weist auf eine hohe Symmetrie in der Komplexgeometrie hin. Offensichtlich verhindert die rigide Struktur der U-förmigen Terpyridine nicht, dass eine oktaedrische Koordination um das Zentralmetall einge-

nommen wird, bei der die beiden Terpyridin-Liganden chemisch gleichwertig sind. Ein Vergleich der NMR-Spektren der freien mit den komplexgebundenen Liganden weist signifikante Unterschiede auf. Besonders auffällig ist das Signal von H-2 bzw. H-12, das gegenüber dem freien Liganden um etwa 1.4 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Die Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass diese Protonen in den Anisotropiebereich des zentralen Pyridinrings des jeweils anderen Ligandenmoleküls zeigen und somit stark abgeschirmt werden. Entsprechend erhält man für die Protonen der verschiedenen Substituenten R<sup>1</sup> einen Tieffeld-Shift von bis zu 0.4 ppm, da diese Gruppen im entschirmten Bereich der Pyridinringe angeordnet sind. Die nachfolgende **Tabelle 11.1** zeigt exemplarisch am Beispiel des Komplexes **151j** die chemischen Verschiebungen im <sup>1</sup>H NMR im Vergleich zu dem furyl-substituierten Liganden **22n**.

**Tabelle 11.1:** <sup>1</sup>H NMR-Daten des U-Terpyridins **22n** und des Komplexes **151j**

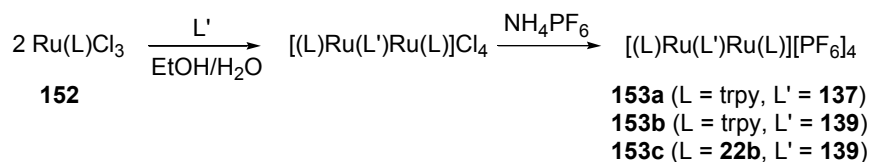
Proton	δ( <b>22n</b> ) / ppm	δ( <b>151j</b> ) / ppm	Δδ / ppm
H-4'	6.48	6.89	0.41
H-3'	6.56	7.00	0.44
H-3 bzw. H-11	7.19	7.11	-0.08
H-4 bzw. H-10	7.51	7.70	0.19
H-5'	7.59	7.96	0.40
H-2 bzw. H-12	8.72	7.36	-1.36

Die Synthese der mehrkernigen Ru(II)-Komplexe **153** geht von den Precursor-Komplexen **152** aus, die nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden können (**Schema 11.3**).<sup>[244]</sup>



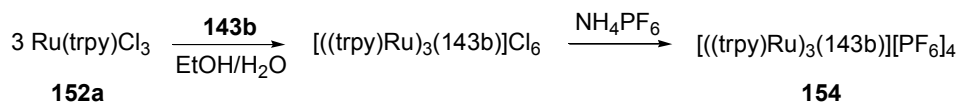
**Schema 11.3:** Darstellung der Precursor-Komplexe **152**

Die Precursor-Komplexe **152** sind ideale Synthesebausteine zum Aufbau gemischter Komplexe des Typs [Ru(L)(L')]<sup>2+</sup>.<sup>[234]</sup> Ist L' ein ditoper Ligand, z. B. ein verbrücktes Terpyridin (**Kap. 10**), so ermöglicht diese Strategie die Herstellung zweikerniger Ru(II)-Komplexe **153** des Typs [(L)Ru(L')Ru(L)]<sup>4+</sup> (**Schema 11.4**).<sup>[242]</sup> Dazu werden jeweils zwei Äquivalente des Precursors **152** mit dem Liganden in einem EtOH/H<sub>2</sub>O-Gemisch 48 h unter Rückfluss erhitzt. Der Farbwechsel der zunächst schwarzen Reaktionslösung nach rot zeigt auch hier an, dass eine Koordination stattgefunden hat. Die Komplexe können ebenfalls durch Fällung mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> unter Anionenaustausch isoliert und chromatographisch an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt werden.



**Schema 11.4:** Darstellung der zweikernigen Ru(II)-Komplexe **153**

Im Gegensatz zu den einkernigen Vertretern **151** ist eine Charakterisierung mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie nur eingeschränkt möglich. Als wesentliches Indiz können dabei die Integralverhältnisse zwischen aliphatischen und aromatischen Protonen dienen. Gleiches gilt für den dreikernigen Komplex **154**, der **Schema 11.4** entsprechend aus dem tritopen Liganden **143b** und drei Äquivalenten des Precursors **152a** synthetisiert werden kann (**Schema 11.5**).

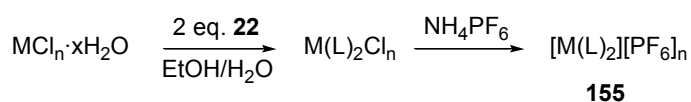


**Schema 11.5:** Darstellung des dreikernigen Ru(II)-Komplexes **154**

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten zwei- und dreikernigen Ru(II)-Komplexe sind wichtige Modellverbindungen hinsichtlich polymerer Strukturen. Lineare Koordinationspolymere sowie dendritische bzw. sternförmige Strukturen sind Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten auch anderer Arbeitsgruppen.<sup>[69, 242, 245]</sup> Auf die Synthese solcher Verbindungen und die Charakterisierung durch Lichtstreuexperimente wird in **Kap. 12** eingegangen.

### 11.2.2 Darstellung weiterer oktaedrisch-kordinierter Komplexe

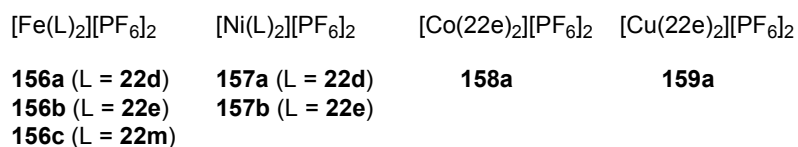
Für die Synthese oktaedrisch-kordinierter Komplexe mit anderen Zentralmetallen bietet sich ein Verfahren an, dass sich zur Herstellung zahlreicher Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{trpy})_2][\text{PF}_6]_n$  etabliert hat. Hierbei wird das Metallchlorid mit zwei Äquivalenten des Terpyridinliganden **22** in einem EtOH/H<sub>2</sub>O-Gemisch 24 h unter Rückfluss erhitzt. Wie auch die Ru(II)-Analoge können die Komplexe **155** mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> unter Anionenaustausch ausgefällt werden (**Schema 11.6**).



**Schema 11.6:** Darstellung weiterer oktaedrisch-kordinierter Komplexe **155** aus U-Terpyridinen

Auf Grund ihres Redoxverhaltens sind neben den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Ru(II)-Komplexen auch Fe(II)-Komplexe **156** von Interesse, die als violette, mikrokristalline Feststoffe anfallen und durch Kristallisation aus Aceton gereinigt werden können.<sup>[231]</sup> Da Fe(II)-Verbindungen oxidationslabil sind und fast immer Spuren des paramagnetischen Fe(III) enthalten, ist eine Charakterisierung der isolierten Komplexe mit NMR-Spektroskopie nur bedingt möglich. Das <sup>1</sup>H NMR des Komplexes **156a** (L = **22d**) weist ähnliche Besonderheiten auf, wie sie schon bei den Ru(II)-Komplexen beobachtet wurden. Der Hochfeld-Shift der Signale von H-2 und H-12 ist mit etwa 1 ppm allerdings weniger stark ausgeprägt als bei den Komplexen **151** ( $\Delta\delta = 1.4$  ppm).

Die allgemeine Anwendbarkeit des Syntheseverfahrens (**Schema 11.6**) kann anhand der exemplarisch hergestellten, einkernigen Metallkomplexe **157** – **159**<sup>[246]</sup> ausgehend von den entsprechenden Metallchloriden aufgezeigt werden (**Abb. 11.2**). Für diese Verbindungen muss die Charakterisierung ausschließlich durch Elementaranalyse erfolgen, da die hochauflösende NMR-Spektroskopie für paramagnetische Verbindungen ungeeignet ist.



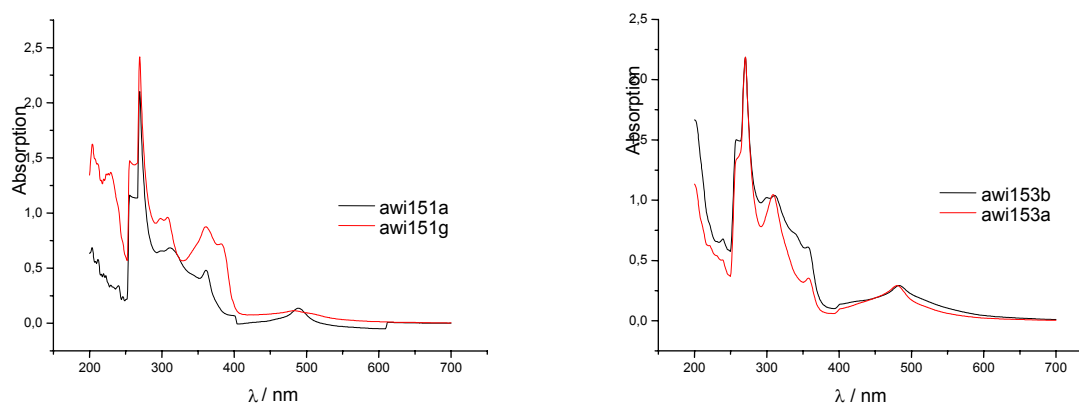
**Abb. 11.2:** Weitere oktaedrisch-koodinierte Komplexe aus U-Terpyridinen

### 11.2.3 Elektronenspektroskopie

Im folgenden Abschnitt sollen die UV/Vis-Spektren der synthetisierten oktaedrischen Komplexe exemplarisch diskutiert werden. Die genauen Messparameter sind dabei dem experimentellen Teil zu entnehmen.

In **Abb. 11.3** sind repräsentativ die Spektren der einkernigen Ru(II)-Komplexe **151a** und **151g** abgebildet. Die breite Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums bei 488 nm für **151a** bzw. 482 nm für **151g** kann einem MLCT-Übergang aus den  $t_{2g}$ -Orbitalen des Metalls in die anti-bindenden  $\pi^*$ -Orbitale des Liganden zugeordnet werden. Zusätzlich findet man einen weiteren MLCT-Übergang bei 255 nm. Die teilweise nur schwach ausgeprägten Banden im Bereich von 300 – 360 nm können durch Vermischung von IL- und MLCT-Übergängen erklärt werden und hängen von der Struktur des Liganden ab. Die äusserst intensive Bande bei 269 nm ist charakteristisch für Metall-Terpyridin-Komplexe und ist auf  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge innerhalb

des Liganden zurückzuführen. Insgesamt zeigt ein Vergleich dieser Spektren mit dem des literaturbekannten, intensiv untersuchten Standardsystems  $[\text{Ru}(\text{trpy})_2][\text{PF}_6]_2$  kaum signifikanten Unterschiede auf. Die schwach erkennbare Feinstruktur der Bande bei etwa 300 nm deutet auf eine erhöhte Planarität der Liganden relativ zum Standardsystem hin, woraus eine bessere Franck-Condon-Überlappung zwischen Grund- und angeregtem Zustand resultiert.<sup>[234, 243]</sup>



**Abb. 11.3:** UV/Vis-Spektren der einkernigen Ru(II)-Komplexe **151a** und **151g** (links) und der zweikernigen Ru(II)-Komplexe **153a** und **153b** (rechts)

Die UV-Spektren der zweikernigen Komplexe **153a/b** sowie des dreikernigen Komplexes **154** weisen nur geringfügige Unterschiede bezüglich der einkernigen Vertreter **151** auf. Die minimale Differenz in der Lage der charakteristischen Banden deutet darauf hin, dass eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren vernachlässigbar ist. Die mehrkernigen Komplexe ähneln in ihren Eigenschaften stark den mononuklearen Komplexen.<sup>[69]</sup>

Die UV-Spektren der weiteren Metall-Terpyridin-Komplexe **156** – **159** ( $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) zeigen ebenfalls keine besonderen Unterschiede bezüglich der analogen, literaturbekannten Referenzsubstanzen  $[\text{M}(\text{trpy})_2][\text{PF}_6]_2$ <sup>[231, 246]</sup> und werden hier nicht detailliert diskutiert. Hervorzuheben sind allerdings die Fe(II)-Komplexe, die intensive MLCT-Übergänge bei etwa 550 nm (zusätzliche Schulter bei 475 nm) aufweisen. Auch die Banden der IL-Übergänge im Bereich von 300 – 350 nm sind sehr stark ausgeprägt. Die Ni(II)-, Co(II)- sowie Cu(II)-Komplexe zeigen ein vergleichsweise komplexes UV-Spektrum, jedoch können im sichtbaren Bereich keinerlei MLCT-Banden beobachtet werden.



### 11.2.4 Cyclovoltametrie

Die Cyclovoltametrie (CV) ist ein wichtiges Messverfahren, um das elektrochemische Verhalten von Substanzen zu studieren. Die Reversibilität von Oxidations- und Reduktionsvorgängen ist die Grundvoraussetzung für die Eignung von Metall-Terpyridin-Komplexen bei verschiedenen Anwendungen.<sup>[18, 23, 34, 198, 246-250]</sup> Nach einem Elektronentransfer muss ein Komplex dabei in der oxidierten bzw. reduzierten Form stabil sein. Unter diesem Aspekt wurden die redoxaktiven Ru(II)- und Fe(II)-Komplexe unter den im experimentellen Teil (**Kap. 15**) beschriebenen Bedingungen mit dieser Methode untersucht.

Die Voltamogramme der Ru(II)-Komplexe in Acetonitril zeigen drei Ein-Elektronen-Übergänge. Dabei erscheint der reversible Oxidationsschritt (1.78 V – 2.12 V), der dem Redoxpaar  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  zugeordnet werden kann, besonders deutlich (**Tabelle 11.2**). Die beiden weniger stark ausgeprägten Reduktionsschritte entsprechen den Elektronenübergängen  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{1+}$  und  $\text{Ru}^{1+}/\text{Ru}^0$ . Nach den diagnostischen Kriterien von Shain und Nichols<sup>[251, 252]</sup> handelt es sich dabei um einen quasireversiblen und einen irreversiblen Schritt.

**Tabelle 11.2:** CV-Daten der Ru(II)-Komplexe **151** ( $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  Oxidationsschritt)

Ru(II)-Komplex <b>151</b>	$E_{\text{Ox}}$ [V]	Klassifizierung
<b>151a</b>	1.271	rev.
<b>151d</b>	1.214	rev.
<b>151e</b>	1.212	rev.
<b>151l</b>	1.196	rev.
$[\text{Ru}(\text{trpy})_2](\text{PF}_6)_2$	1.179	rev.

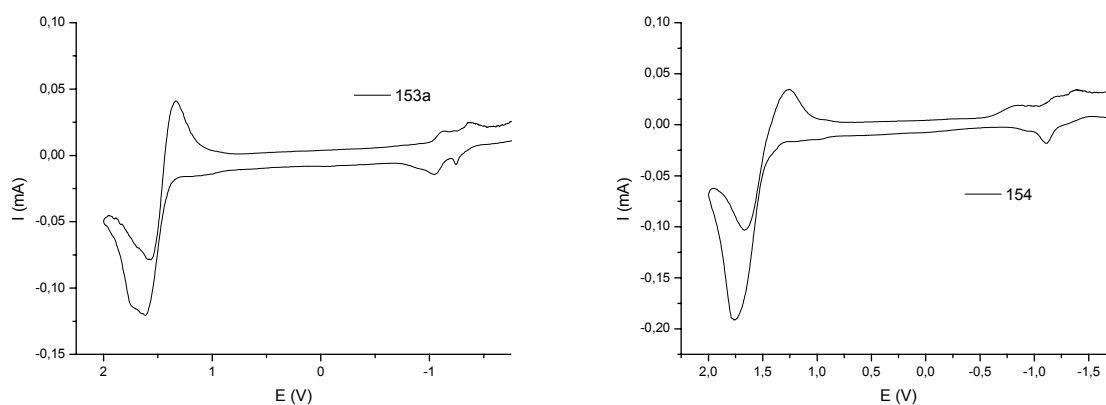
Das Oxidationspotential unserer Ru(II)-Komplexe **151** ist im Vergleich zur Referenzsubstanz  $[\text{Ru}(\text{trpy})_2](\text{PF}_6)_2$  um bis zu 0.1 V zu positiveren Werten verschoben. Die in der Literatur beschriebenen Komplexe mit substituierten „klassischen“ Terpyridinen zeigen vergleichbare Werte.<sup>[21, 203, 204]</sup> Der elektronische Einfluss der aromatischen Substituenten bewirkt, dass diese Ru(II)-Komplexe deutlich schwerer zu oxidieren sind.<sup>[234, 253]</sup> Aus den Oxidationspotentialen kann auch auf die relativen Energien der  $t_{2g}$ -Orbitale geschlossen werden, da beim Oxidationsschritt ein Elektron aus diesen Orbitalen entfernt wird. Offensichtlich liegen sie energetisch niedriger als bei dem Referenzkomplex.

Ein besonderes Augenmerk gilt der Fragestellung, ob in den mehrkernigen Metallkomplexen **153** und **154** ein Elektronentransfer von einem Metallzentrum zum anderen möglich ist. Sind signifikante Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren vorhanden, hat die Oxidation des

ersten Ru-Kerns Auswirkungen auf die Oxidationspotentiale der weiteren Metallzentren. Diese Wechselwirkung macht sich oftmals durch eine Aufspaltung der entsprechenden Welle im CV-Spektrum bemerkbar.<sup>[204, 254]</sup>

In **Abb. 11.4** sind die Voltamogramme des zweikernigen Ru(II)-Komplexes **153a** und des dreikernigen Vertreters **154** wiedergegeben, wobei eine Aufspaltung der  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ -Welle für unsere Systeme nicht beobachtet werden kann. Diese Ergebnisse zeigen, zusammen mit denen der Elektronenspektroskopie (**Kap. 11.2.3**), dass die Metallzentren innerhalb des mehrkernigen Komplexes identisch sind und elektronisch nicht miteinander in Wechselwirkung stehen. Diese Beobachtungen stehen durchaus im Einklang mit denen von Constable *et al.* bei der Untersuchung mehrkerniger Ru(II)-Komplexe.<sup>[69]</sup>

Auffällig ist die deutliche Verschiebung der Reduktionswelle  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^+$ , die bei unseren Derivaten bei etwa  $-1,3$  V (Referenz  $E(\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^+) = -0,85$  V) liegt. Durch die Methylenbrücken der ditopen Liganden wird eine annähernd planare Konformation eingenommen, so dass ein ausgedehntes konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem entsteht. Bei der Reduktion wird dem System ein zusätzliches Elektron zugeführt, welches über das gesamte  $\pi$ -Elektronensystem delokalisiert ist. Diese charakteristische elektrochemische Eigenschaft macht annelierte Terpyridine zu attraktiven Liganden für Metallkomplexe in der Supramolekularen Chemie.



**Abb. 11.4:** Voltamogramme der mehrkernigen Ru(II)-Komplexe **153a** und **154**

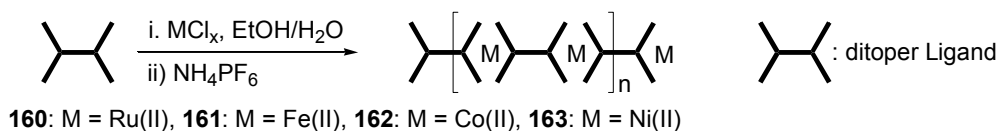
Die CV-Daten der Fe(II)-Komplexe **156** zeigen ebenfalls eine stark ausgeprägte reversible Oxidationswelle ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) bei etwa 1.1 V, deren Potential sich aber kaum von dem der analogen Referenzsubstanz  $[\text{Fe}(\text{trpy})_2](\text{PF}_6)_2$  unterscheidet.<sup>[246]</sup> Das elektrochemische Verhalten mehrkerniger Fe(II)-Komplexe sowie das Reduktionsverhalten der übrigen oktaedrisch-kordinierten Komplexe **157–159** gilt es in zukünftigen Arbeiten zu studieren.

## 12 Koordinationspolymere in der Supramolekularen Chemie

### 12.1 Synthese von Koordinationspolymeren

Selbstorganisierte supramolekulare Strukturen aus molekularen Bausteinen sind vielversprechende Materialien für moderne technologische Anwendungen, z. B. als photoaktive Drähte.<sup>[20, 21, 24, 134, 218, 255]</sup> Koordinationspolymere und -oligomere mit definierten elektronischen oder geometrischen Eigenschaften können beispielsweise durch Selbstorganisation geeigneter multidentaler Liganden und Metallionen hergestellt werden. Oligopyridine sind dabei ideale Liganden für den Aufbau solcher Strukturen, da sie durch spontane Selbstorganisation mit einer großen Anzahl Metallionen stabile Komplexe formen.<sup>[69, 256]</sup> Besonders Terpyridin-Metall-Komplexe sind Gegenstand intensiver Forschung zahlreicher Arbeitsgruppen.<sup>[11, 20, 206, 256]</sup>

Die Synthese linearer Koordinationspolymere ist durch Komplexierung der in **Kap. 9** und **Kap. 10** vorgestellten Bis-terpyridine mit Metallionen möglich. Hinsichtlich möglicher Anwendungen (z. B. als molekulare Drähte) ist dabei der Einbau redoxaktiver Metallzentren erforderlich. Vor allem die oktaedrischen Ru(II)-, Fe(II)- und Os(II)-Komplexe sind unter diesem Aspekt von großem Interesse. Die Herstellung solcher Polymere erfolgt in Anlehnung an die in **Kap. 11.2** vorgestellte Methode zur Synthese mehrkerniger Ru(II)-Komplexe. Ein äquimolares Gemisch des ditopen Liganden und des Metallsalzes wird in EtOH/H<sub>2</sub>O 48 h unter Rückfluss erhitzt (**Schema 12.1**). Die gebildeten Polymere können anschließend durch Fällung mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> unter Anionenaustausch in sehr guten Ausbeuten (> 90 %) isoliert werden.



**Schema 12.1:** Synthese oktaedrisch-koordinierter Koordinationspolymere (schematisch)

Die synthetisierten Koordinationspolymere **160** – **163** sind in der nachfolgenden **Tabelle 12.1** zusammengefasst. Auf eine NMR-spektroskopische Charakterisierung wurde auf Grund der geringen Löslichkeit verzichtet. Die Bestimmung des relativen Molekulargewichts von Polymeren kann beispielsweise massenspektrometrisch (MALDI-TOF) oder durch Viskosimetrie-messungen erfolgen. Neben der besonders in diesem Arbeitsgebiet etablierten Methode der

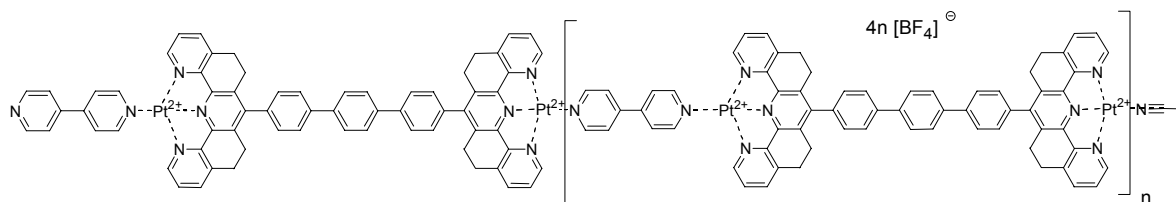
Viskositätsmessung<sup>[257]</sup> bietet die Lichtstreuung die Möglichkeit, Informationen über Molekülgröße, -masse und -geometrie in Lösung zu bestimmen. In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Huber<sup>[109]</sup> ist diese Messmethode erstmals systematisch zur Untersuchung von Koordinationspolymeren herangezogen worden.

**Tabelle 12.1:** Oktaedrisch-koordinierte Koordinationspolymere  $[(ML)_n](PF_6)_{2n}$

Metall	L = tppz <sup>[a]</sup>	L = <b>137</b>	L = <b>139</b>
Ru(II)	<b>160a</b>	<b>160b</b>	
Fe(II)	<b>161a</b>		
Co(II)	<b>162a</b>		
Ni(II)	<b>163a</b>	<b>163b</b>	<b>163c</b>

<sup>[a]</sup> tppz: 2,3,5,6-Tetra-(pyridin-2-yl)-1,4-pyrazin<sup>[258]</sup>

Strukturell interessant sind Koordinationspolymere, die sich von quadratisch-planaren Komplexen ableiten (**Kap. 11.1**). Sie sind bislang nicht in der Literatur beschrieben. Sielemann und Risch entwickelten eine Synthesestrategie, bei der zwei verschiedene Ligandtypen als Baustein eingesetzt wurden.<sup>[17]</sup> Ausgehend von der durch Lowe *et al.*<sup>[236]</sup> eingeführten Methode zur Herstellung von Platin-Terpyridin-Komplexen wurde zunächst der Pt(II)-Precursor **146** mit dem ditopen Liganden **108** komplexiert. Die „Polymerisation“ erfolgt anschließend durch Zugabe von 1.1 Äquivalenten 4,4'-Bipyridyl. An diesem Pt(II)-Koordinationspolymer **164** (**Abb. 12.1**) wurden im Arbeitskreis Huber<sup>[109]</sup> erste, vielversprechende Lichtstreuexperimente durchgeführt. Diese bilden eine Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen.<sup>[17]</sup>



**Abb. 12.1:** Pt(II)-Koordinationspolymer **164**

## 12.2 Grundlagen der Statischen Lichtstreuung

Die Statische Lichtstreuung (SLS) ist eine wichtige Methode zur Bestimmung der Molmasse von Makromolekülen, die zusätzliche Informationen über die Teilchengröße und -gestalt liefert. Die Theorie der Lichtstreuung geht auf die grundlegenden Arbeiten von Rayleigh und Debye zurück und ist ausführlich in der Literatur beschrieben.<sup>[259]</sup> Im Folgenden sollen die wichtigsten Gleichungen kurz vorgestellt werden.

Die nach B. H. Zimm<sup>[260]</sup> benannte Gleichung **Gl. 12.1** bildet die Grundlage für die Auswertung der SLS-Experimente.

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_{\Theta}} = \frac{1}{M_W} + \frac{R_g^2}{3 \cdot M_W} \cdot q^2 + 2 \cdot A_2 \cdot c \quad (\text{Gl. 12.1})$$

Die gelösten Moleküle der Konzentration  $c$  und massen-mittlerer Molmasse  $M_W$  zeigen eine Nettostreuintensität  $\Delta R_{\Theta}$ . Diese auch als Rayleigh-Verhältnis bezeichnete Größe setzt sich aus der winkelabhängigen Streuintensität  $I_{\Theta}$  und dem literaturbekannten Wert für das Referenzlösungsmittel (Toluol) zusammen (**Gl. 12.2**):

$$\Delta R_{\Theta} = \frac{(I_{\Theta} - I_{\Theta,LM})}{I_{\Theta,Toluol}} \cdot R_{\Theta,Toluol} \quad (\text{Gl. 12.2})$$

Der Kontrastfaktor  $K$  ergibt sich gemäß **Gl. 12.3** aus der Avogadro-Zahl  $N_A$ , der Wellenlänge des Primärlichts im Vakuum  $\lambda_0$ , dem Brechungsindex des Lösemittels  $n_0$ , sowie dem Brechungsindexinkrement  $(\partial n / \partial c)$ . Dieser Streukontrast ist die Ursache für das emittierte Streulicht.

$$K = \frac{4 \cdot \pi^2}{N_A \cdot \lambda_0^4} \cdot n_0^2 \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 R_{\Theta,Toluol} \quad (\text{Gl. 12.3})$$

Den vom Streuwinkel  $\Theta$  abhängigen Streuvektor  $q$  erhält man aus **Gl. 12.4**:

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_0}{\lambda_0} \cdot \sin(\Theta / 2) \quad (\text{Gl. 12.4})$$

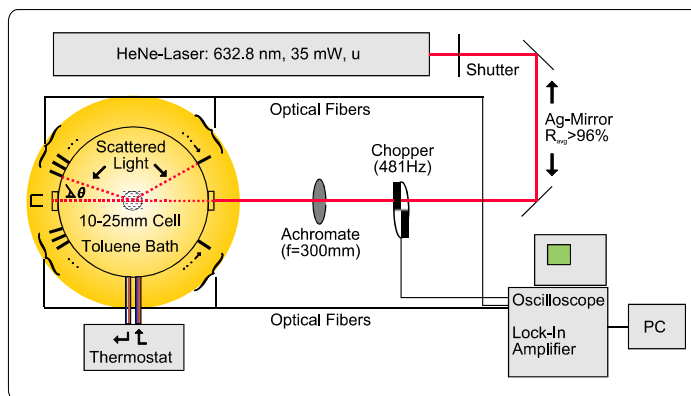
Der Zusammenhang zwischen dem Trägheitsradius  $R_g$  und dem Abstand  $r_i$  des  $i$ -ten Segments vom Schwerpunkt wird durch **Gl. 12.5** beschrieben.

$$R_g^2 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n r_i^2 \quad (\text{Gl. 12.5})$$

Durch lineare Regression einer Auftragung von  $K \cdot c / \Delta R_{\Theta}$  gegen  $q^2$  ergibt sich das massen-mittlere Molekulargewicht  $M_W$  aus dem inversen Ordinatenabschnitt und der Trägheitsradius  $R_g$  aus der Steigung.

### 12.3 Experimenteller Aufbau für die SLS

Der typische Aufbau einer Apparatur für die SLS ist schematisch in **Abb. 12.2** dargestellt. Das Messprinzip beruht darauf, dass die in einem temperierten Toluolbad befindliche Probe definierter Konzentration mit monochromatischem, vertikal-polarisiertem Licht (HeNe-Laser, 632.8 nm) bestrahlt wird. Gelöste Makromoleküle streuen Licht, wobei die Intensität  $I_\theta$  des gestreuten Lichts in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$  registriert wird. Das eingestrahelte Licht darf dabei nicht von der Probe absorbiert werden. Durch zuvor durchgeführte UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen können Informationen über den Absorptionsbereich der Probe gewonnen werden. Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit Hilfe des *ALV Fit and Plot* Programms.



**Abb. 12.2:** Schem. Aufbau einer Lichtstreuapparatur<sup>[109]</sup>

### 12.4 SLS an Pt(II)-Koordinationspolymeren

Sielemann und Risch untersuchten in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Huber<sup>[109]</sup> das Pt(II)-Koordinationspolymer **164** mit Lichtstreuexperimenten. Dazu wurde das Polymer **164** in abs. Acetonitril gelöst, mit vertikal polarisiertem Licht der Wellenlänge 532 nm bestrahlt und die Streulichtintensität in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel gemessen. Erste Vorversuche zeigten dabei eine interessante Konzentrationsabhängigkeit.<sup>[17]</sup> Die Polymerisation ist in Gegenwart von Acetonitril reversibel, da Acetonitril als schwacher Ligand an die Metallzentren koordinieren und so eine Depolymerisation verursachen kann.<sup>[206]</sup> In Abhängigkeit von der Konzentration wurden Aggregate verschiedener Größe detektiert. Die maximale Größe konnte bei einer Konzentration von etwa 1,08 g/l beobachtet werden. Die mittlere Molmasse des Polymers beträgt hier 97.400 g/mol.

Diese ersten Messungen wurden mit einem 1,5-fachem Überschuss an 4,4'-Bipyridin durchgeführt. Für die ideale Stöchiometrie, die eine maximale Teilchengröße erwarten lässt, wird allerdings nur ein Äquivalent des Bipyridins benötigt. Eine detaillierte Untersuchung der

Teilchengröße in Abhängigkeit von der Stöchiometrie kann weiteren Aufschluss über das Verhalten dieses Polymers **164** in Lösung liefern.

Nachteilig ist jedoch, dass das zu untersuchende System von zahlreichen Parametern abhängt. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Qualität des Lösungsmittels. Wird für die Messungen nicht absolutiertes Acetonitril verwendet, kann man nur eine geringe Streuintensität beobachten. Es konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von Wasser zu einer Lösung von **164** in abs. Acetonitril das Polymer abgebaut wird.

Auf Grund der schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Lichtstreuexperimente an den Pt(II)-Koordinationspolymeren wurde zunächst auf weitere Messungen verzichtet. Trotzdem ist es lohnenswert, solche strukturell neuartigen Systeme – auch basierend auf den quadratisch-planar-kordinierenden Cu(I)- oder Pd(II)-Ionen – mit dieser Messmethode näher zu untersuchen.

## 12.5 SLS an oktaedrisch-kordinierten Koordinationspolymeren

Beispiele für lineare Koordinationspolymere basierend auf Bis-terpyridinen und oktaedrisch-kordinierenden Metallzentren sind in der Literatur beschrieben.<sup>[11, 134, 257]</sup> Die mit der Synthese der eindimensionalen, steifen Polymere verbundene Schwerlöslichkeit der Systeme kann durch Einbringen von langkettigen Alkylseitenketten umgangen werden. Für die Anwendung solcher Strukturen als molekulare Drähte muss ein schneller Elektronenaustausch zwischen den Metallzentren möglich sein. Die von *Ziessel et al.* synthetisierten alkinverbrückten Terpyridine sind unter diesem Aspekt besonders vielversprechend.<sup>[218, 219]</sup> Auch die Arbeitsgruppen um Sauvage, Barigoletti und Balzani untersuchen die Lumineszenz- und Elektronentransfereigenschaften von Koordinationspolymeren mit steifen ditopen Liganden.<sup>[261-265]</sup> Diese Koordinationspolymere sind mehrheitlich aus Ru(II)-, Fe(II)- oder Os(II)-Komplexen aufgebaut, da diese auf Grund ihres Redoxverhaltens für verschiedene Anwendungen prädestiniert sind.<sup>[239-241]</sup>

Um die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Koordinationspolymere mit Lichtstreuexperimenten untersuchen zu können, dürfen diese nicht im Bereich der eingestrahnten Wellenlänge absorbieren (**Kap. 12.3**). Da die UV/Vis-Spektren der Ru(II)- und Fe(II)-Polymere **160** und **161** im sichtbaren Bereich von starken MLCT-Banden dominiert werden, können diese Strukturen nicht mit dieser Messmethode charakterisiert werden. Im Gegensatz zu den ein-

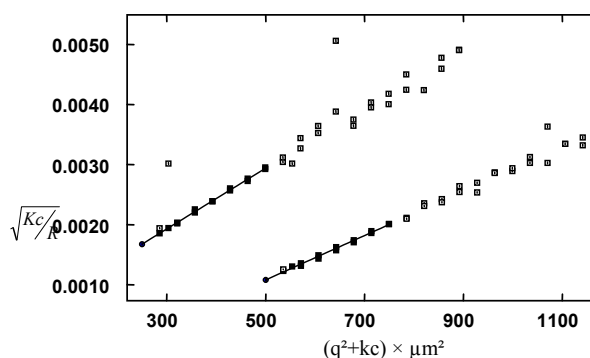
kernigen Komplexen **158** zeigt auch das Co(II)-Koordinationspolymer **162a** eine deutliche Absorptionsbande im relevanten Wellenlängenbereich.

Die Ni(II)-Derivate zeigen in dieser Hinsicht ein interessantes Verhalten. Das Ni(II)-tppz-Koordinationspolymer **163a** zeigt keine Absorption im langwelligen Bereich. Sind die komplexierenden Terpyridineinheiten phenyl-verbrückt (**163b/c**), beobachtet man einen deutlichen bathochromen Effekt, der durch das ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensystem der Liganden **137** und **139** hervorgerufen wird.

Auf Grund der UV/Vis-Spektren wurde die Ni(II)-tppz-Verbindung **163a** als Modellsubstanz für Lichtstreuexperimente an oktaedrisch-kooordinierten Polymeren ausgewählt.

Der Komplex **163a** zeigt bei einer Stöchiometrie von 2:1 (2 Äquivalente tppz) ein extrem schwaches Streusignal, wobei keine Winkelabhängigkeit gemessen bzw. keine zusammenhängende Streukurve erhalten werden kann. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, dass bei dieser Stöchiometrie kein Koordinationspolymer gebildet wird. Die Koordinationstellen der Metallzentren sind vollständig abgesättigt und es liegt ausschließlich der einkernige Komplex  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2](\text{BF}_4)_2$  in Lösung vor, welcher auf Grund seiner Größe mit dieser Messmethode nicht detektiert werden kann.

Bei einer Stöchiometrie von 1:1 sollte die maximale Teilchengröße erreicht werden, da unter der Annahme eines Mechanismus, welcher dem der Polykondensation analog ist, ein ideales Kettenwachstum erwartet wird. **Abb. 12.3** zeigt beispielhaft die Ergebnisse zweier typischer Streukurven. Es finden sich apparente Radien in einem Bereich von 90-140 nm. Die entsprechenden apparenten Molmassen sind weiter gestreut und verteilen sich über einen Bereich von  $10^5$ - $10^6$  g/mol.



**Abb. 12.3:** Typische Streukurven von **163a** (Stöchiometrie 1:1);  $c = 0.5835$  g/l; Auswertung nach Berry.<sup>[259]</sup>

Eine Variation der Stöchiometrie sollte demnach einen Übergang von oligomeren zu polymeren Aggregaten liefern. Hierbei ist es erforderlich, dass die Stöchiometrien nach Flory<sup>[266]</sup> in der Nähe der idealen Stöchiometrie liegen. Eine experimentelle Überprüfung erwies sich je-



doch als schwierig, da die Präparation der Lösungen bisher mit Problemen behaftet ist. Sowohl Ligand als auch Salz sind in Acetonitril unlöslich, so dass bei allen Messungen mit Stammlösungen von Gemischen (1:1 bzw. 2:1) gearbeitet wurde.

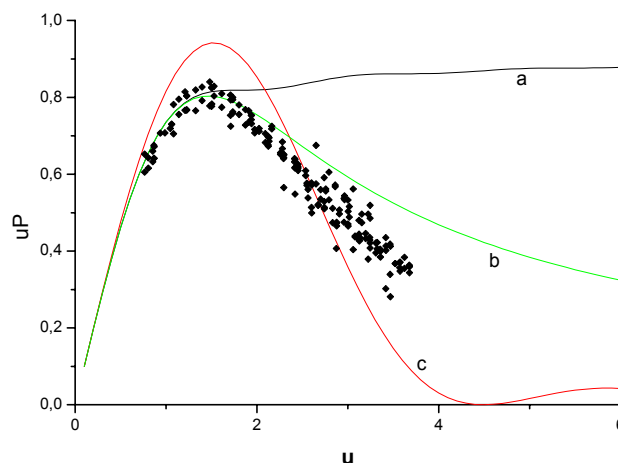
Die Herstellung der Koordinationspolymere erfolgte auf zwei unterschiedlichen Wegen: Das kommerziell erhältliche  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde im Hochvakuum bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet, so dass der Wasseranteil um ca. 30-50 % reduziert wurde. Zusammen mit einer stöchiometrischen Menge tppz wurde in abs. Acetonitril eine Stammlösung der Konzentration 1 g/l erstellt. Alternativ kann ein äquimolares Gemisch des Hexahydrats und des Liganden in abs. Acetonitril für 1 h unter Rückfluss erhitzt werden. Die zweite Methode erscheint zuverlässiger, da hierbei auf die schwer kontrollierbare Trocknung des Salzes verzichtet werden kann. Die Lösungen für die stöchiometrische Reihe wurden durch geeignetes Mischen von 1:1- und 2:1-Stammlösungen erhalten.

Es zeigt sich, dass die zu untersuchenden Lösungen, hier besonders die 1:1-Stöchiometrie, teilweise nur schwer filtriert werden konnten (PTFE-Filter,  $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ). In einigen Fällen waren die Lösungen trüb oder enthielten einen feinen Bodensatz, der nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Es ist anzunehmen, dass sich Koordinationspolymere bilden, welche aber nicht wieder in Lösung gebracht werden können oder beim Filtrieren abgetrennt werden. Somit liegen die eigentlichen Oligomere bzw. Polymere nicht oder nur in geringer Anzahl in Lösung vor, so dass die Streuexperimente eine breite Verteilung bezüglich Radius und Molmasse aufweisen und eine Reproduktion bisher ausschließen. Eine Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen, ist die Verwendung einer geeigneten Stammlösung (z. B. 1.5:1), welche auf Grund ihrer Stöchiometrie lösliche Aggregate enthält, die durch Filtration nicht abgetrennt werden. Durch Zugabe einer entsprechenden Lösung komplementärer Zusammensetzung (z. B. 0.5:1) würden die Teilchen erst in der Streuküvette aufgebaut werden. Diesen Ansatz gilt es in weiteren Untersuchungen experimentell zu überprüfen.

Die vorhandenen Streukurven lassen bereits Rückschlüsse auf die Form der streuenden Teilchen zu. Durch die Betrachtung des Formfaktors, der ebenfalls aus den Streukurven ermittelt werden kann, ist hier eine qualitative Betrachtung der Teilchengometrie möglich. Die nachfolgende **Abb. 12.4** zeigt in Form der Holtzer-Auftragung den Formfaktor der in **Abb. 12.3** gezeigten Streukurven sowie einer daraus abgeleiteten stöchiometrischen Reihe (1.005-1.02 eq. Ligand). Zum Vergleich sind die Kurven für den monodispersen Stab (a), die monodisperse Kugel (b) und das monodisperse Knäuel (c) mit eingezeichnet. Es wird deutlich, dass für

das Koordinationspolymer **163a** keine starren, linearen Aggregate vorliegen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Komplexe eine verzerrt-oktaedrische Struktur aufweisen, welche zu einer gewinkelten Geometrie an den Metallzentren führt.



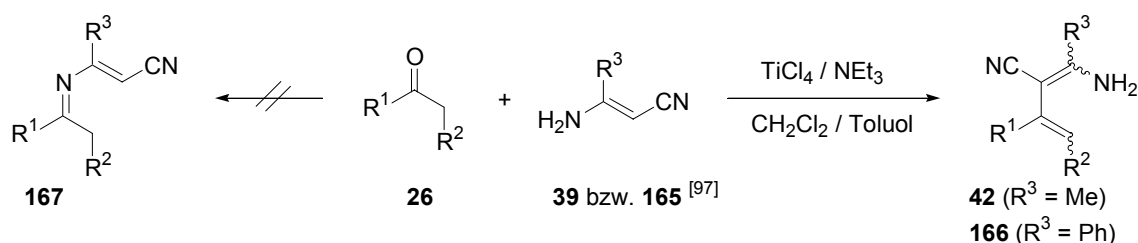
**Abb. 12.4:** Holtzer-Auftragung zur Bestimmung der Formfaktoren

Die Lichtstreuexperimente zeigen, dass mit den hier vorgestellten Synthesekonzepten Koordinationspolymere aufgebaut werden können. Die Lichtstremethodik liefert wichtige Informationen über Größe und Form der Teilchen, welche über die klassischen Analysenmethoden wie NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie nicht zugänglich sind. Für detailliertere Messungen ist es erforderlich, die Präparation so zu verbessern, dass Fehler durch die Synthese der Polykomplexe und deren Handhabung ausgeschlossen werden können.

## 13 Synthese von Nicotinonitrilen mit ternären Iminiumsalzen

### 13.1 Herstellung der konjugierten $\beta$ -Enaminonitrile

Um die bei der Synthese von Chinolinen erzielten Ergebnisse<sup>[267]</sup> auf die Synthese substituierter Nicotinonitrile (**Kap. 3**) auszudehnen, versuchten Katritzky *et al.*, Imine **167** aus enolisierbaren Ketonen **26** und  $\beta$ -Aminocrotononitril **39** nach der  $\text{TiCl}_4$ -Methode<sup>[167]</sup> zu synthetisieren. An Stelle der erwarteten Imine **167** bilden sich unter diesen Reaktionsbedingungen jedoch die bislang unbekannten konjugierten  $\beta$ -Enaminonitrile **42** (**Schema 13.1**).<sup>[99]</sup>





**Schema 13.1:** Synthese konjugierter  $\beta$ -Enaminonitrile **42** und **166**

In einer Abfolge von Alkylierung und Eliminierung reagiert **39** mit dem enolisierbaren Keton **26**. Die Bildung von **42** kann dadurch erklärt werden, dass **39** nicht als primäres Amin sondern als Enamin fungiert, dessen  $\alpha$ -C-Atom nukleophil am Carbonylkohlenstoff angreift.<sup>[268]</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten  $\beta$ -Enaminonitrile **42** und **166** sind in **Tabelle 13.1** zusammengefasst.

**Tabelle 13.1:** konjugierte  $\beta$ -Enaminonitrile **42** und **166**

kon. $\beta$ -Enaminonitril	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
<b>42a</b>	Et	Me	Me	68
<b>42b</b>	<i>i</i> Pr	H	Me	54
<b>42c</b>	<i>t</i> Bu	H	Me	84
<b>42d</b>	CF <sub>3</sub>	H	Me	48
<b>42e</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		Me	72
<b>42f</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		Me	60
<b>42g</b>	Ph	H	Me	71
<b>42h</b>	Ph	Me	Me	68

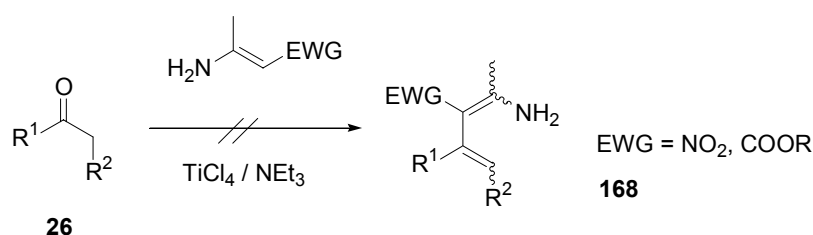
Tabelle 13.1: Fortsetzung

kon. $\beta$ -Enaminonitril	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
<b>42i</b>	Ph	Ph	Me	71
<b>42j</b>			Me	54
<b>42k</b>			Me	76
<b>166a</b>	<sup>t</sup> Bu	H	Ph	79
<b>166b</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		Ph	81
<b>166c</b>	Ph	H	Ph	78
<b>166d</b>	H	Ph	Ph	46

<sup>[a]</sup> Ausbeute des Rohprodukts.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Katritzky *et al.* entstehen die Produkte in guten Ausbeuten und Regioselektivitäten und können ohne zusätzliche Aufreinigung für weitere Reaktionen eingesetzt werden. Hervorzuheben ist das neuartige Derivat **166d**, das sich vom Phenylacetaldehyd **80b** ableitet. Versucht man dagegen andere enolisierbare Aldehyde (z. B. *n*-Butanal **80a**) mit  $\beta$ -Aminocrotononitril **39** umzusetzen, bildet sich ein komplexes Produktgemisch.<sup>[99]</sup> Die besondere Stabilität von **166d** kann dadurch erklärt werden, dass durch die Phenylsubstituenten ein konjugiertes System entsteht.

In ersten Vorversuchen gelang es nicht, konjugierte  $\beta$ -Enaminonitrile **168** mit anderen elektronenziehenden Gruppen zu synthetisieren. Weder das Nitro-, noch das Carbonsäureester-Derivat **168** konnten isoliert werden (Schema 13.2).



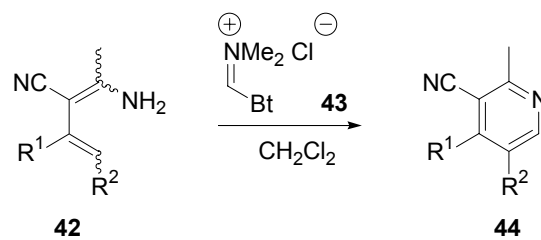
Schema 13.2: Synthese konjugierter  $\beta$ -Enaminonitrile **168**

Die von Katritzky *et al.* entwickelte Methode ermöglicht den effizienten Zugang zu einer Vielzahl konjugierter  $\beta$ -Enaminonitrile **42** bzw. **166**, die als wertvolle Synthesebausteine für die Herstellung substituierter N-Heterocyclen dienen können. Cyclische und acyclische Dialkyl- bzw. Alkylarylketone sowie sterisch gehinderte Ketone können leicht in die Produkte **42** oder **166** übergeführt werden. Die einzige Limitierung, die das Syntheseverfahren aufweist, ist die Beschränktheit auf die Nitril-Gruppe als elektronenziehende Komponente.

### 13.2 Synthese von Nicotinonitrilen mit Methylen- und Arylideniminiumsalzen

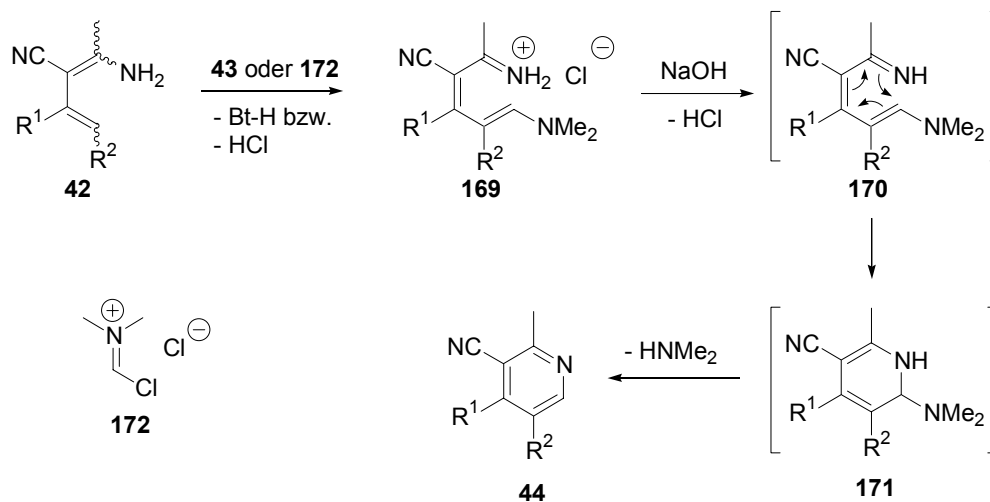
Auf Grund des Interesses an Pyridinderivaten, besonders der substituierten Nicotinonitrile, sind eine große Anzahl an Syntheseverfahren für diese spezielle Substanzklasse entwickelt worden (**Kap. 3**).<sup>[82-94]</sup>

Katritzky *et al.* nutzten die Reaktivität des Vilsmeier-artigen Reagenzes **43**, um eine effiziente Synthese substituerter Nicotinonitrile **44** zu ermöglichen (**Schema 13.3**).<sup>[99]</sup>



**Schema 13.3:** Synthese substituerter Nicotinonitrile **44** nach Katritzky *et al.*<sup>[99]</sup>

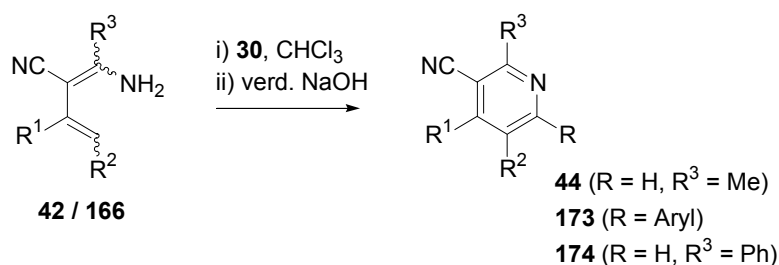
Wie in **Kap. 3** beschrieben, wird das Iminiumsalz **43** ausschließlich an die  $\gamma$ -Position des vinylogenen Enamins **42** addiert. Die Benzotriazol-Gruppe (Bt) dient in dieser Reaktion als gute Abgangsgruppe. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte das auf diesem Weg gebildete Intermediat **169** anhand seiner <sup>13</sup>C NMR-Daten eindeutig identifiziert werden. Durch Zugabe von verd. NaOH-Lsg. wird die konjugierte Base **170** aus dem Hydrochlorid freigesetzt. Nach spontaner Cyclisierung wird das Produkt **44** durch Amineliminierung aus **171** gebildet (**Schema 13.4**).



**Schema 13.4:** Mechanismus für die Bildung substituerter Nicotinonitrile **44**<sup>[99]</sup>

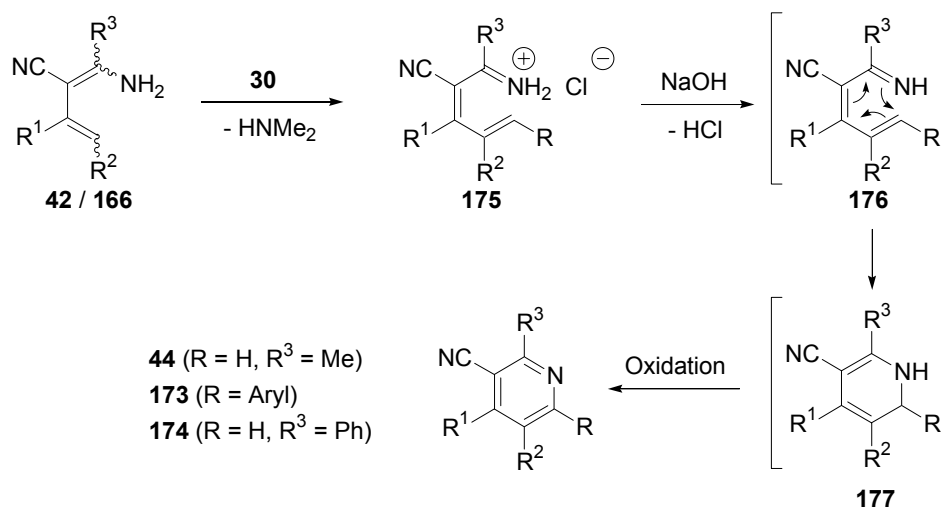
Es konnte in ersten Vorversuchen gezeigt werden, dass das Vilsmeier-Iminiumsalz **172** nach dem gleichen Mechanismus wie das Bt-Derivat **43** reagiert und die Produkte **44** in ähnlichen Ausbeuten (50 – 70 %) liefert. Da auf diesem Weg das Iminiumsalz *in situ* aus DMF und Oxalylechlorid gebildet werden kann<sup>[269]</sup>, wird der experimentelle Aufwand gegenüber der Methode von Katritzky *et al.* deutlich verringert.

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen unseres Arbeitskreises zu vinylogenen Varianten der Mannich-Reaktion wurden auch Methylen- und Arylidiminiumsalze **30** mit  $\beta$ -Enaminonitrilen umgesetzt. In Anlehnung an das zuvor beschriebene Verfahren<sup>[99]</sup> wird das vinyloge Enamin (**42** bzw. **166**) mit dem Iminiumsalz **30** 16 h in Chloroform unter Rückfluss erhitzt und dann mit verd. NaOH-Lsg. versetzt (**Schema 13.4**).



**Schema 13.5:** ternäre Iminiumsalze **30** als Synthesebaustein für substituierte Nicotinonitrile

In Analogie zu dem in **Schema 13.4** abgebildeten Mechanismus wird intermediär das Trien **176** gebildet, das zum Dihydropyridinderivat **177** cyclisiert. Während das Intermediat **171** unter Amineliminierung aromatisieren kann, erfolgt im Falle der ternären Iminiumsalze eine Oxidation des Dihydropyridins **177** zum Nicotinonitril **173/174** unter den Reaktionsbedingungen (**Schema 13.6**).



**Schema 13.6:** Mechanismus für die Bildung substituierter Nicotinonitrile **44 / 173**

Die nachfolgende **Tabelle 13.2** zeigt die durch Umsetzung ternärer Iminiumsalze **30** erhaltenen substituierten Nicotinonitrile **44** und **173**.

**Tabelle 13.2:** Substituierte Nicotinonitrile **44** und **173**

konj. $\beta$ -Enaminonitril	Iminiumsalz <b>30</b>	Nicotinonitril	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
<b>42a</b>	<b>30a</b>	<b>44a</b> (R = H)	41
<b>42a</b>	<b>30b</b>	<b>173a</b> (R = Ph)	38
<b>42b</b>	<b>30a</b>	<b>44b</b> (R = H)	48
<b>42b</b>	<b>30b</b>	<b>173b</b> (R = Ph)	45
<b>42c</b>	<b>30a</b>	<b>44c</b> (R = H)	47
<b>42c</b>	<b>30b</b>	<b>173c</b> (R = Ph)	51
<b>42d</b>	<b>30a</b>	<b>44d</b> (R = H)	34 <sup>[b]</sup>
<b>42e</b>	<b>30a</b>	<b>44e</b> (R = H)	39
<b>42e</b>	<b>30b</b>	<b>173d</b> (R = Ph)	49
<b>42e</b>	<b>30o</b>	<b>173e</b> (R = 2-Pyridyl)	53 <sup>[b]</sup>
<b>42f</b>	<b>30a</b>	<b>44f</b> (R = H)	45
<b>42f</b>	<b>30b</b>	<b>173f</b> (R = Ph)	41
<b>42f</b>	<b>30o</b>	<b>173g</b> (R = 2-Pyridyl)	39
<b>42g</b>	<b>30a</b>	<b>44g</b> (R = H)	43
<b>42g</b>	<b>30b</b>	<b>173h</b> (R = Ph)	37
<b>42g</b>	<b>30o</b>	<b>173i</b> (R = 2-Pyridyl)	47
<b>42h</b>	<b>30a</b>	<b>44h</b> (R = H)	47
<b>42h</b>	<b>30b</b>	<b>173j</b> (R = Ph)	28
<b>42i</b>	<b>30b</b>	<b>173k</b> (R = Ph)	38 <sup>[b]</sup>
<b>42j</b>	<b>30b</b>	<b>173l</b> (R = Ph)	45
<b>42k</b>	<b>30a</b>	<b>44i</b> (R = H)	41
<b>42k</b>	<b>30b</b>	<b>173m</b> (R = Ph)	47
<b>166</b>	<b>30a</b>	<b>174a</b> (R = H)	53
<b>166b</b>	<b>30a</b>	<b>174b</b> (R = H)	37
<b>166b</b>	<b>30b</b>	<b>173n</b> (R = Ph)	45
<b>166c</b>	<b>30b</b>	<b>173o</b> (R = Ph)	42
<b>166d</b>	<b>30b</b>	<b>173o</b> (R = Ph)	47

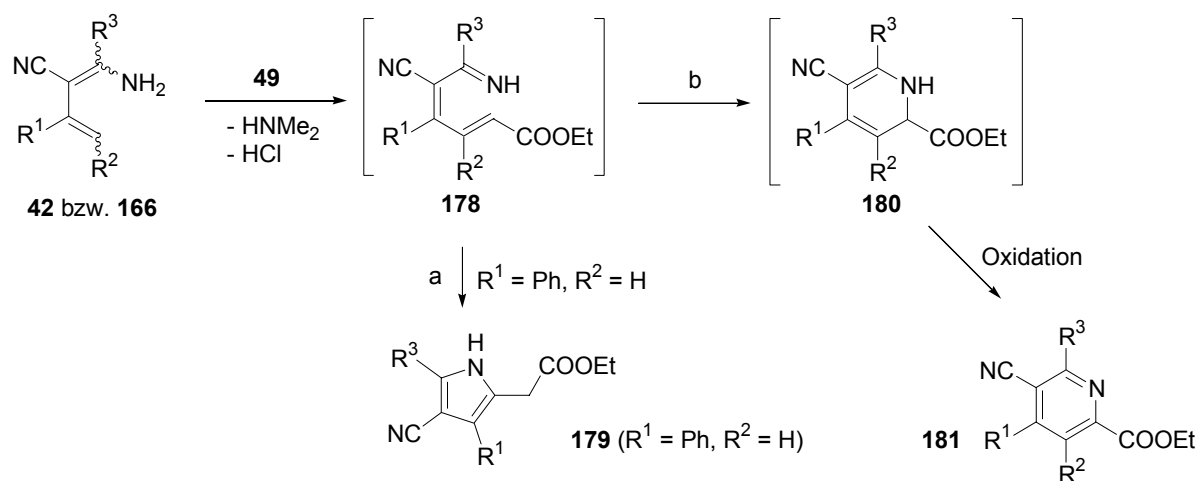
<sup>[a]</sup> Isolierte Ausbeute nach Kugelrohrdestillation bzw. Chromatographie an SiO<sub>2</sub>.

<sup>[b]</sup> Die Ausbeute wurde gaschromatographisch bestimmt.

Die Reaktion der konjugierten  $\beta$ -Enaminonitrile **42** bzw. **166** mit ternären Iminiumsalzen **30** kann als Ergänzung zu der von Katritzky *et al.* erarbeiteten Methode angesehen werden. Zwar zeigen die Umsetzungen mit dem Methyleniminiumsalz **30a** im Vergleich zum Vilsmeier-Iminiumsalz **172** niedrigere Ausbeuten, doch ist jene Methode ausschließlich auf die Synthese in 6-Position unsubstituierter Derivate **44** beschränkt. Die ternären Iminiumsalze **30** bieten die Möglichkeit, eine Vielzahl, teilweise neuartiger substituierter Nicotinonitrile in guten Ausbeuten unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen zu synthetisieren.

### 13.3 Synthese von Nicotinonitrilen mit weiteren ternären Iminiumsalzen

Eine Sonderstellung bezüglich der Reaktion mit  $\beta$ -Enaminonitrilen **42** oder **166** nimmt das carbonsäureethylester-substituierte Iminiumsalz **49** ein. Nach Addition dieses Iminiumsalzes und Eliminierung von Dimethylamin entsteht aus dem Enaminonitril zunächst das Intermediat **178** (Schema 13.7). In Abhängigkeit von den Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  kann **178** auf zwei verschiedene Weisen weiterreagieren.



**Schema 13.7:** Reaktion von  $\beta$ -Enaminonitrilen mit dem carbonsäureethylester-substituierten Iminiumsalz **49**

Durch die Esterfunktionalität werden die elektronischen Verhältnisse der Verbindung **178** im Vergleich zu dem in **Schema 13.5** abgebildetem Analogon **176** deutlich verschoben. Das Intermediat **178** kann in einer Abfolge von intramolekularer Michael-Reaktion und Isomerisierung der Doppelbindungen zum Pyrrol-Derivat **179** reagieren. Dieser Reaktionsweg a kann allerdings nur für  $\beta$ -Enaminonitrile mit terminaler Doppelbindung ( $R^2 = \text{H}$ ) eingeschlagen werden. Die essigsäureethylester-substituierten Pyrrole **179** können für  $R^1 = \text{Ph}$  in guter Aus-

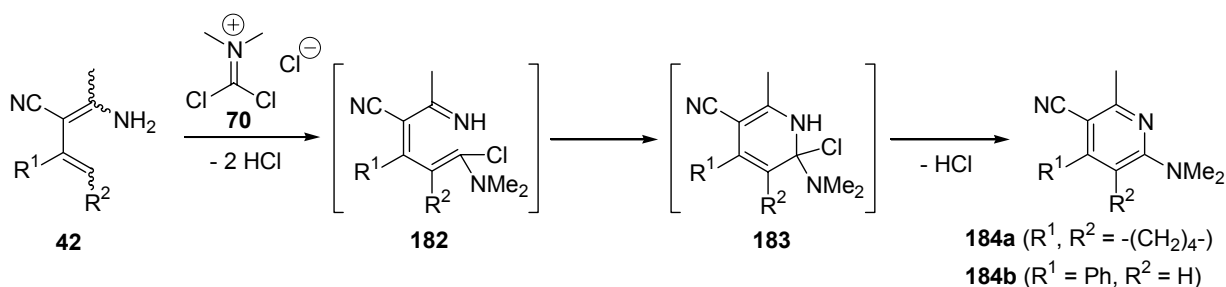


beute isoliert werden. Sie sind Vertreter einer Substanzklasse, die bisher nicht in der Literatur beschrieben wurde. Diese neuartigen Pyrrole können zum einen auf Grund ihrer Funktionalitäten als interessante Synthesebausteine dienen. Auch werden die Verbindungen **179a** ( $R^3 = \text{Me}$ ) und **179b** ( $R^3 = \text{Ph}$ ) im Rahmen einer Industriekooperation auf ihre biologische Aktivität hin getestet. Das Enaminonitril **42c** ( $R^1 = \text{tBu}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ) ergibt jedoch unter den gleichen Reaktionsbedingungen das carbonsäureester-substituierte Nicotinonitril **181a** (Reaktionsweg b). Diese Beobachtung kann durch den sterischen Einfluß der tBu-Gruppe erklärt werden, die verhindert, dass eine den Reaktionsweg a bevorzugende Konformation im Intermediat **178** eingenommen wird. Dieser Effekt verhindert offensichtlich die aus elektronischen Gründen bevorzugte Cyclisierung zum Fünfring. In zukünftigen Untersuchungen soll dieses interessante Verhalten durch Variation von  $R^2$  (z. B.  $\text{tPr}$ ,  $\text{CF}_3$ , etc.) detailliert erforscht werden.

Erste Vorversuche mit den  $\beta$ -Enaminonitrilen **42e** und **42f** ( $R^2 \neq \text{H}$ ) ergaben ein komplexes Produktspektrum, wobei die gewünschten carbonsäureester-substituierten Nicotinonitrile **181b/c** ( $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_3-$  bzw.  $-(\text{CH}_2)_4-$ ) mittels GC-MS-Analyse identifiziert werden konnten. Auch hier sind weitere Arbeiten hinsichtlich Optimierung der Reaktionsführung sowie der Produktreinigung lohnenswert.

Das Phosgeniminiumchlorid **70** ist hinsichtlich seiner Reaktivität von Viehe *et al.* intensiv untersucht worden.<sup>[270]</sup> Das chemische Verhalten dieses reaktiven quartären Iminiumsalzes gleicht dem der ternären Iminiumsalze. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch darin, dass die Mannich-Basen aus einem Keton **26** und dem Iminiumsalz **70** leicht HCl eliminieren; die Abspaltung der Aminkomponenten ist in der Literatur nicht beschrieben.

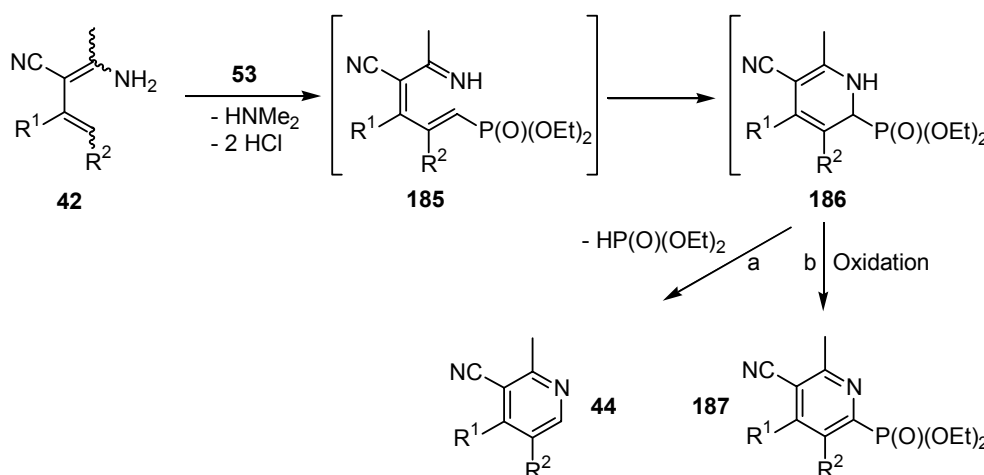
Die Umsetzung vom  $\beta$ -Enaminonitrilen **42** mit dem Phosgeniminiumsalz **70** unter den für die ternären Iminiumsalze **30** beschriebenen Reaktionsbedingungen eröffnet den Zugang zur neuartigen Gruppe der 5-amino-funktionalisierten Nicotinonitrile **184** (Schema 13.8) in guten Ausbeuten (> 50 %). Die Bildung der analogen chlor-substituierten Nicotinonitrile kann nicht beobachtet werden.



Schema 13.8: Reaktion von  $\beta$ -Enaminonitrilen **42** mit dem Phosgeniminiumsalz **70**

Derzeit werden das Carbonsäureester- und die dimethylamino-substituierten Nicotinonitrile (**184a/b** und **181a**) im Rahmen einer Industriekooperation auf ihr Wirkpotential hin getestet.

Ein vergleichsweise komplexes Reaktionsverhalten zeigt das phosphonsäureester-substituierte Iminiumsalz **53** auf. Die Addition dieses Iminiumsalzes an ein  $\beta$ -Enaminonitril **42** führt nach Amineliminierung und Cyclisierung zu dem Intermediat **186** (Schema 13.9). Die Aromatisierung des Dihydropyridins kann entweder durch Eliminierung des Phosphonsäureesters (Reaktionsweg a) oder durch Oxidation unter den Reaktionsbedingungen (b) erfolgen.



**Schema 13.7:** Reaktion von  $\beta$ -Enaminonitrilen **42** mit dem phosphonsäureester-substituierten Iminiumsalz **53**

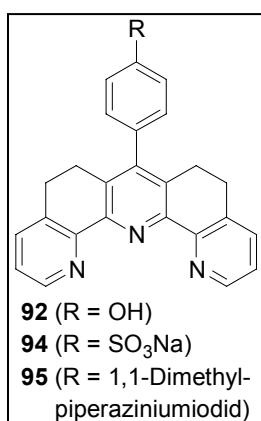
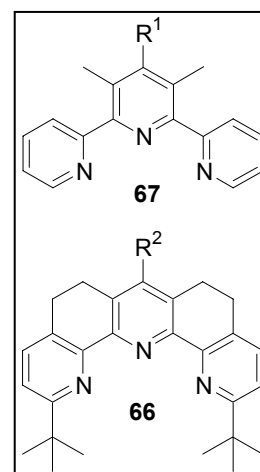
$\beta$ -Enaminonitrile **42** liefern nach entsprechender Umsetzung mit **53** jedoch ein komplexes Produktgemisch. Die eliminierten Produkte **44f** ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_4-$ ) und **44g** ( $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$ ) können nach säulenchromatographischer Reinigung in mäßiger Ausbeute (15 – 20 %) isoliert werden. Das phosphonsäureester-substituierte Nicotinonitril **187a** ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_3-$ ) konnte bisher nur mittels GC-MS-Analyse (Ausbeute etwa 20 %) nachgewiesen werden.

Die funktionalisierten Iminiumsalze **49**, **53** und **70** reagieren mit  $\beta$ -Enaminonitrilen **42** bzw. **166** zu Nicotinonitrilen, deren Substitutionsmuster bisher nicht in der Literatur beschrieben ist. Besonders das Carbonsäureester-substituierte Iminiumsalz **49** ist ein wichtiger Schlüsselbaustein für die Synthese Carbonsäureester-funktionalisierter Pyridine **181** und Pyrrole **179**. Die Bedeutung dieser vielversprechenden Produkte sowie der amino-substituierten Vertreter **184** als Synthesebausteine soll in zukünftigen Arbeiten erforscht werden.

## 14 Zusammenfassung und Ausblick

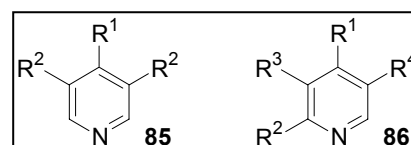
Das aus dem immensen Anwendungspotential substituierter Oligopyridine im Bereich nanostrukturierter Materialien resultierende Interesse hat in den letzten Jahren zur Entwicklung einer Reihe effizienter Synthesemethoden für die wichtigen Stoffklassen der Mono-, Bi- und Terpyridine geführt.<sup>[103, 104, 213]</sup> Die in unserem Arbeitskreis entwickelten Verfahren zur Herstellung substituierter Pyridinderivate<sup>[17, 74]</sup> konnten im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen und auf bislang nicht untersuchte Systeme übertragen werden. Dieses Vorgehen ermöglicht einen einfachen Zugang zu einer großen Auswahl an Grundbausteinen, die u. a. zum Aufbau supramolekularer Strukturen geeignet sind.

Die Umsetzung von ternären Iminiumsalzen **30** mit den pyridin-funktionalisierten Ketonen **17**, **64a** und **68** in Gegenwart von Ammoniumacetat unter den von Sielemann und Risch entwickelten Bedingungen<sup>[17]</sup> ermöglicht die selektive Darstellung U-förmiger Terpyridine. Die neuartigen substituierten Terpyridine **67** nehmen strukturell eine Zwischenstellung zwischen den „klassischen“ Terpyridinen **15** und den rigiden U-Terpyridinen **21** – **23** ein. Die *t*-butyl-substituierten Derivate **66** sind sterisch gehindert, was hinsichtlich ihres eingeschränkten Komplexierungsverhaltens von Interesse ist.



Um die U-Terpyridine **22** in verschiedenen Applikationen verwenden zu können, wurde systematisch versucht, diese gezielt zu derivatisieren. Durch Einbringen polarer und ionischer Seitengruppen konnten die Lösungseigenschaften dieser U-Terpyridine **92**, **95** und **96**, besonders in Wasser, deutlich verbessert werden. Diese spezielle Eigenschaft ist eine wichtige Voraussetzung in einer Reihe möglicher Anwendungsbereiche. Exemplarisch sei hier deren Verwendung in Form ihrer Mn(II)-Terpyridin-Komplexe in der Peroxidbleiche erwähnt.<sup>[190]</sup>

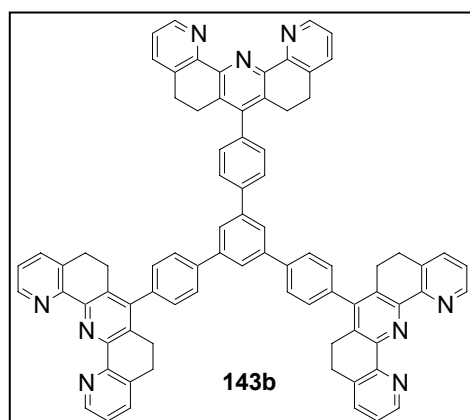
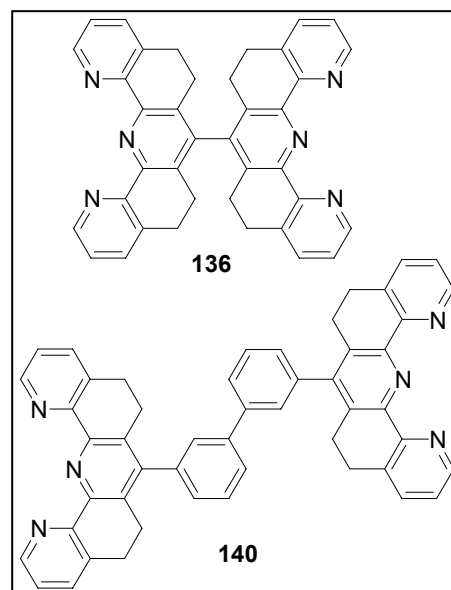
Neben enolisierbaren Ketonen **26** dienen auch  $\alpha$ -unverzweigte Aldehyde **80** als Synthesebausteine für neuartige substituierte Mono- und Bipyridine. Sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch substituierte Pyridin-Derivate **85** und **86** können durch die im Ar-



beitskreis Risch entwickelten Methoden einfach hergestellt werden. Die Verwendung  $\beta$ -chiraler Aldehyde könnte in zukünftigen Untersuchungen genutzt werden, chiral-modifizierte Pyridinderivate zu synthetisieren, was beispielsweise für die Naturstoffsynthese (z. B. Alkaloide) von Interesse ist.

Um Ligandsysteme basierend auf U-Terpyridinen für die Supramolekulare Chemie bereitstellen zu können, wurden zwei Synthesestrategien verfolgt. Mit Hilfe der Suzuki-Kupplung konnten die terphenyl-verbrückten Bis-terpyridine **108** und **109** hergestellt werden. Allerdings war es nicht möglich, weitere Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen zu nutzen, um beispielsweise thiophen-, alken- oder alkin-verbrückte Bis-terpyridine zu synthetisieren. Zukünftige Arbeiten sollten sich auf die Synthese derartiger Ligandsysteme konzentrieren, wobei eine vorgeschaltete Komplexierung des Terpyridins durch ein Übergangsmetall von großer Bedeutung sein sollte.

Alternativ konnten Bis-iminiumsalze **126** verwendet werden, um in einer effizienten Eintopfreaktion direkt aryl-verbrückte Bis-terpyridine herzustellen. Dieses Vorgehen besitzt gegenüber der Suzuki-Kupplung den Vorteil, dass Ligandsysteme **136-140** mit variablem Substitutionsgrad und verschiedener Spacerlänge gezielt synthetisiert werden können. Diese ditopen Liganden eignen sich zum Aufbau mehrkerniger Komplexe und supramolekularer Strukturen. Eine große Anzahl strukturell verschiedener Dialdehyde sollte in weiteren Untersuchungen genutzt werden, die äußerst vielversprechende Gruppe der Bis-iminiumsalze weiter zu erforschen.

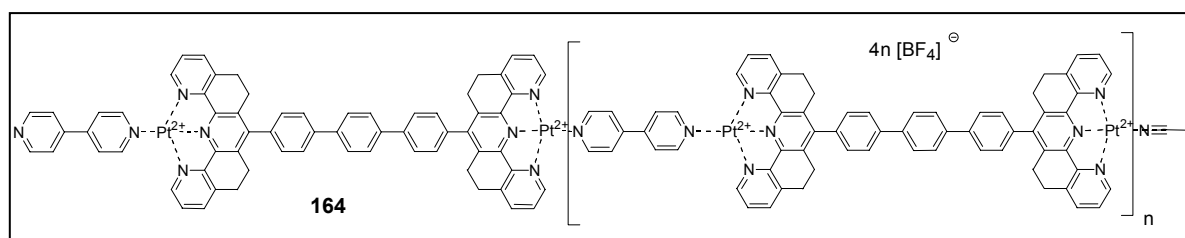


Das Vorgehen, das sich schon bei der Umsetzung der Bis-iminiumsalze bewährt hat, ließ sich hier auch auf die bislang unbekanntes Tris-iminiumsalze übertragen. Durch Umsetzung des Tris-iminiumsalzes **145** mit sechs Äquivalenten des Ketons **17b** in Gegenwart von Ammoniumacetat konnte der tritope Ligand **143b** synthetisiert werden. Dieser Ligand kann als Core-Molekül zum Aufbau dendrimarer oder sternförmiger

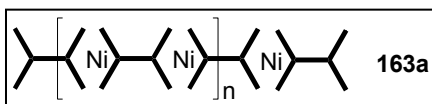
Strukturen und für die Bildung vernetzter bzw. zweidimensionaler Koordinationspolymere verwendet werden, was in zukünftigen Arbeiten näher zu untersuchen sein soll.

Grundlegende Erkenntnisse über das Komplexierungsverhalten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten mono-, di- und tritopen Liganden wurden besonders anhand der oktaedrisch-koordinierten Ru(II)- und Fe(II)-Komplexe **151** und **156** gewonnen. Wichtige strukturelle und optoelektronische Informationen konnten durch  $^1\text{H}$  NMR- und Elektronen-Spektroskopie sowie durch Cyclovoltametrie gesammelt werden. Analoge Untersuchungen an den mehrkernigen Ru(II)-Komplexen **153** und **154** zeigten, dass offensichtlich keine elektronische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren eines Komplexes besteht. In Zukunft gilt es, weitere Ligandsysteme zu synthetisieren, die prinzipiell einen solchen Elektronenübergang ermöglichen (z. B. alkin-verbrückte Derivate). Auch die Komplexierung der Terpyridinliganden mit anderen Übergangsmetallen (z. B. Os(II), Ir(III), V(II), Eu(III), etc.), von denen vielversprechende spektroskopische bzw. elektronische Eigenschaften zu erwarten sind, sollen in diesem Zusammenhang untersucht werden.<sup>[242, 271-273]</sup>

Mit der von Sielemann und Risch entwickelten Strategie<sup>[17]</sup> wurde das Pt(II)-Koordinationspolymer **164** synthetisiert. Dieses und die auf den ditopen Liganden **108**, **137** und **138** aufbauenden M(II)-Koordinationspolymere **160** – **163** (M = Ru, Fe, Co, Ni) wurden elektronenspektroskopisch untersucht. Mit derartigen polymeren Strukturen sind eine Reihe von potentiellen Anwendungen verbunden,<sup>[206]</sup> so dass grosses Interesse an der Herstellung neuartiger Koordinationspolymere besteht.



Das Ni(II)-Polymer **163a** (L= tppz) wurde als Modellsubstanz gewählt, um das Verhalten solcher Verbindungen in Lösung mit Lichtstreuexperimenten zu untersuchen. Mit dieser

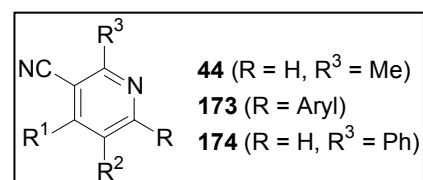


Messmethode konnten erste Informationen über die Größe und Molekülmasse des Polymers gesammelt werden.

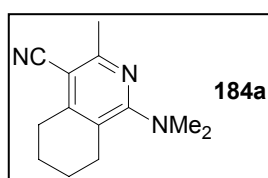
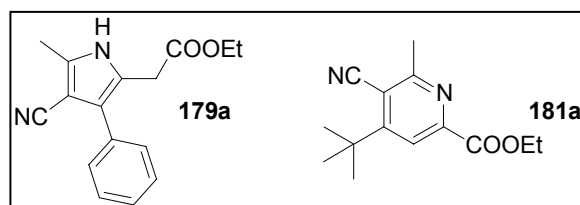
Aggregate mit apparenten Trägheitsradien von 90-140 nm und apparenten relativen Molmassen im Bereich  $10^5$ - $10^6$  g/mol konnten detektiert werden. In

weiteren Experimenten gilt es, Aufschluss über die Abhängigkeit der Teilchengröße von verschiedenen Parametern wie Konzentration, Stöchiometrie und Temperatur zu gewinnen.

$\beta$ -Enaminonitrile **42** und **166** sind attraktive Ausgangsverbindungen für die Synthese von Stickstoff-Heterocyclen, was im Rahmen dieser Arbeit bei der Umsetzung mit ternären Iminiumsalzen **30** gezeigt werden konnte. Durch Übertragung der bei der Synthese der Terpyridine verwendeten Methodik konnte eine große Anzahl substituierter Nicotinonitrile **44**, **173** und **174** auf diesem Weg effizient hergestellt werden.



Das carbonsäureester-substituierte Iminiumsalz **49** zeigt ein interessantes Reaktionsverhalten. In Abhängigkeit von den Substituenten des  $\beta$ -Enaminonitrils erhält man essigsäureester-substituierte Pyrrole **179** oder carbonsäureester-substituierte Pyridine **181**. Diese Strukturtypen sind bisher nicht in der Literatur beschrieben und stellen Bausteine dar, deren Synthesepotential in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden soll.



Die dimethylamino-substituierten Derivate **184** sind eine weitere Klasse funktionalisierter Nicotinonitrile, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden. Das Phosgeniminiumsalz **70** ist Ausgangsverbindung für diese Gruppe neuartiger Heterocyclen.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass Iminiumsalze und Mannich-Basen höchst effiziente Synthesebausteine in der präparativen Chemie sind. Durch Anwendung einfacher Syntheseverfahren erschließt sich, auf der Mannich-Reaktion aufbauend, der Zugang zu einer großen Palette interessanter Mono-, Bi-, Ter- und Oligopyridine. Diese Verbindungsklassen sind auf Grund ihres Anwendungspotentials von außerordentlichem Interesse für die Organische, Anorganische sowie die Supramolekulare Chemie. Die große Vielfalt an Perspektiven, die sich hieraus ergibt, wird dazu führen, dass dieses Forschungsgebiet in der Zukunft eine bedeutende Rolle in der Chemie einnehmen wird.

## 15 Experimenteller Teil

### 15.1 Allgemeines

Die analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Kieselgelfertigfolien (Kieselgel 60 F254, 0.2 mm) und mit Aluminiumoxid beschichteten Aluminiumfertigfolien (Aluminiumoxid 60 F254, neutral, Typ E, 0.2 mm) der Fa. Merck AG durchgeführt. Die Detektion der Substanzen erfolgte mit Hilfe von UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

Für die präparative Säulenchromatographie dienten Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 – 0.063 mm) der Fa. Merck AG bzw. Aluminiumoxid 90 (neutral, Aktivität III, Korngröße 0.063 – 0.200 mm) der Fa. Macherey & Nagel als stationäre Phase. Als Laufmittel kamen destillierte technische Lösungsmittel zum Einsatz. Die Zusammensetzung der Laufmittelgemische ist in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

Die Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden.<sup>[154]</sup>

Die Ozonolysen wurden mit einem Ozongenerator der Fa. Fischer, Modell OZ 500 M, durchgeführt.

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 zwischen NaCl-Platten aufgenommen.

Die  $^1\text{H}$  NMR-,  $^{13}\text{C}$  NMR- und  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern ARX 200 (200 bzw. 50 MHz) und AMX 300 (300 bzw. 75 MHz) der Fa. Bruker aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm relativ zu TMS (interner Standard). Für die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren wird  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Standard verwendet. Die Multiplizitäten der Kohlenstoffatome wurden den zugehörigen DEPT135-Spektren entnommen.

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

Die CV-Messungen wurden im Meßzellenstand Metrohm E 505 mit 15 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, einen Platindraht als Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Elektrode mit ges. LiCl in abs. Ethanol als Referenzelektrode bewerkstelligt. Als Leitelektrolyt wurde Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ( $\text{TBAPF}_6$ ,  $c = 0.1 \text{ mol/l}$ ; Fa. Fluka) zum verwendeten Acetonitril gegeben. Die formalen Redoxpotentiale  $E^f$  ergaben sich aus  $E^f = (E_{p,\text{ox}} + E_{p,\text{red}})/2$  und wurden anhand des Bezugssystems  $E^f(\text{Ferrocen}^+/\text{Ferrocen}) = 400 \text{ mV vs. NHE}$  auf das Potential vs. NHE umgerechnet. Die Auswertung der Cyclovoltamogramme erfolgte mit Hilfe der diagnostischen Kriterien nach Nicholson und Shain.<sup>[251, 252]</sup>

Die UV-Spektren wurden mit  $10^{-5}$  molaren Lösungen an einem UV-Spektrometer UV-2101 PC der Fa. Shimadzu gemessen.

Einige Ausgangssubstanzen und Analogverbindungen wurden von Auszubildenden und Praktikanten hergestellt, denen ich an dieser Stelle für ihre Mitwirkung danken möchte. Die Ausbeuten dieser Synthesen sind nicht optimiert worden.

## 15.2 Darstellung der Aminale mit Dimethylamin

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1)

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 Raumtemperatur und sättigt die Lösung anschließend mit  $K_2CO_3$ . Hierbei kommt es zur Ausbildung zweier Phasen. Die obere Phase wird abgetrennt, über  $K_2CO_3$  getrocknet und destilliert. Nach einem geringen Vorlauf erhält man das Aminoal als farblose, stechend riechende Flüssigkeit.

Die Darstellung der aromatischen Aminoalderivate erfolgt nach der gleichen Vorschrift. Hierbei kommt es in einigen Fällen nach der Zugabe von  $K_2CO_3$  nicht zu einer Phasentrennung. Das Produkt wird dann mit Diethylether aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und anschließend destillativ aufgereinigt.

### N,N,N',N'-Tetramethyl-methandiamin (46a)

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

Ausb.: 16.7 g (81 %), farblose Flüssigkeit, Sdp.: 82 °C (Lit.<sup>[274]</sup> Ausb.: 85 %, Sdp.: 81.5 – 83 °C).

–  $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.23 (s, 12 H), 2.72 (s, 2 H).

### N,N,N',N''-Tetramethylamino-phenyl-methan (46b)

Aus 10.2 ml (0.10 mol) Benzaldehyd und 25.4 ml (0.20 mol) 40 %-ige Dimethylamin-Lösung.

Ausb.: 13.9 g (78 %), farblose Flüssigkeit, Sdp. 63 °C / 1.8 mbar (Lit.<sup>[275]</sup> Ausb.: 80 %, Sdp.: 60 °C / 1.4 mbar).

–  $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.15 (s, 12 H), 3.42 (s, 1 H), 7.20 – 7.37 (m, 5 H).

### N,N,N',N'-Tetramethylamino-(4-pyridyl)-methan (46n)

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

Ausb.: 18.1 g (84 %), farblose Flüssigkeit, Sdp.: 65 °C / 1.8 mbar (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 86 %, Sdp.: 60 °C / 1.3 mbar).



–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.12$  (s, 12 H), 3.43 (s, 1 H), 7.11 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H), 8.60 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H).

### **N,N,N',N'-Tetramethylamino-(2-pyridyl)-methan (46o)**

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

Ausb.: 20.6 g (96 %) hellgelbe Flüssigkeit, Sdp.: 55 °C / 1.8 mbar (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 95 %, Sdp.: 60 °C / 2.1 mbar).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.19$  (s, 12 H), 3.64 (s, 1 H), 7.14 – 7.18 (m, 1 H), 7.26 – 7.29 (m, 1 H), 7.62 – 7.66 (m, 1H), 8.57 – 8.60 (m, 1 H).

## **15.3 Darstellung der Aminale mit Morpholin**

### **Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2)**

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 Raumtemperatur kräftig rühren. In einigen Fällen erstarrt die Reaktionslösung. 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 Ethanol oder Diethylether.

### **Bismorpholino-phenylmethan (46c)**

Aus 10.6 g (0.10 mol) Benzaldehyd und 17.4 ml (0.20 mol) Morpholin.

Ausb.: 18.2 g (69 %), farbloser Feststoff, Smp.: 100 °C (Lit.<sup>[276]</sup> Ausb.: 77 %, Smp.: 101 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.38$  – 2.51 (m, 8 H), 3.60 – 3.71 (m, 9 H), 7.18 – 7.38 (m, 5 H).

### **Bismorpholino-(3-chlorophenyl)-methan (46d)**

Aus 7.0 g (0.05 mol) 3-Chlorbenzaldehyd und 8.8 ml (0.10 mol) Morpholin.

Ausb.: 12.3 g (83 %), schwach gelber Feststoff, Smp.: 115 °C.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.37$  – 2.48 (m, 8 H), 3.55 – 3.68 (m, 9 H), 6.94 – 7.05 (m, 4 H).

### **Bismorpholino-(4-chlorophenyl)-methan (46e)**

Aus 14.01 g (0.1 mol) 4-Chlorbenzaldehyd und 17.4 ml (0.20 mol) Morpholin.

Ausb.: 12.3 g (87 %), farbloser Feststoff, Smp.: 131 °C (Lit.<sup>[277]</sup> Ausb.: 90 %, Smp.: 133 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.35$  – 2.48 (m, 8 H), 3.54 – 3.70 (m, 9 H), 7.02 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.15 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H).

**Bismorpholino-(3-bromophenyl)-methan (46f)**

Aus 18.5 g (0.10 mol) 3-Brombenzaldehyd und 19.3 ml (0.22 mol) Morpholin.

Ausb.: 28.1 g (97 %), farbloser Feststoff, Smp.: 105 °C (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 98 %, Smp.: 107.9 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.37 – 2.49 (m, 8 H), 3.45 (s, 1 H), 3.61 – 3.73 (m, 8 H), 7.17 – 7.21 (m, 2 H), 7.37 (s, 1 H), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H).

**Bismorpholino-(4-bromphenyl)-methan (46g)**

Aus 6.1 g (0.03 mol) 4-Brombenzaldehyd und 7.0 ml (0.08 mol) Morpholin.

Ausb.: 10.8 g (95 %), farbloser Feststoff, Smp.: 133 °C (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 99 %, Smp.: 135.8 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.35 – 2.47 (m, 8 H), 3.59 – 3.72 (m, 9 H), 7.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H), 7.50 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H).

**Bismorpholino-(4-methoxyphenyl)-methan (46h)**

Aus 13.6 g (0.1 mol) Anisaldehyd und 19.3 ml (0.22 mol) Morpholin.

Ausb.: 23.7 g (81 %), farbloser Feststoff, Smp.: 118 °C (Lit.<sup>[278]</sup> Ausb.: 85 %, Smp.: 119 – 120 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.32 – 2.39 (m, 8 H), 3.57 – 3.69 (m, 9 H), 3.83 (s, 3 H), 6.89 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2 H), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2 H).

**(4-Benzyloxyphenyl)-morpholino-methanol (46i)**

Aus 5.0 g (23.6 mmol) 4-Benzyloxybenzaldehyd und 4.4 ml (50 mmol) Morpholin.

Ausb.: 6.3 g (89 %), gelblicher Feststoff, Smp.: 156 °C. (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 88 %).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.71 (s, 1 H), 2.76 – 2.89 (m, 4 H), 3.49 – 3.65 (m, 8 H), 5.19 (s, 2 H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H), 7.24 – 7.44 (m, 5 H), 7.84 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H).

**Bismorpholino-(4-dimethylaminophenyl)-methan (46j)**

Aus 14.9 g (0.1 mol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd und 19.3 ml (0.22 mol) Morpholin.

Ausb.: 26.3 g (86 %), gelber Feststoff, Smp.: 124 °C (Lit.<sup>[278]</sup> Ausb.: 91 %, Smp.: 126 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.32 – 2.44 (m, 8 H), 3.01 (s, 6 H), 3.58 – 3.73 (m, 9 H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H), 7.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H).

**Bismorpholino-(4-diethylaminophenyl)-methan (46k)**

Aus 8.9 g (50 mmol) 4-Diethylaminobenzaldehyd und 9.6 ml (0.1 mol) Morpholin.

Ausb.: 15.2 g (91 %) rotbraunes Öl, (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 95 %).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.18 – 1.27 (m, 6 H), 2.33 – 2.44 (m, 8 H), 3.42 – 3.49 (m, 4 H), 3.55 – 3.71 (m, 9 H), 6.76 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H).

**Bismorpholino-4-(4'-methylpiperazin-1'-yl-phenyl)-methan (46l)**

Aus 20.4 g (0.1 mol) 4-(4'-Methylpiperazin-1-yl)benzaldehyd und 19.3 ml (0.22 mol) Morpholin.

Ausb.: 27.4 g (76 %) zähes gelbes Öl.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33$  (s, 3 H), 2.38 – 2.47 (m, 8 H), 2.53 – 2.61 (m, 4 H), 3.15 – 3.23 (m, 4 H), 3.54 (s, 1 H), 3.57 – 3.68 (m, 8 H), 6.88 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H), 7.04 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H).

—  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.6$  (q), 49.2 (t), 49.9 (t), 55.5 (t), 67.6 (t), 89.0 (d), 115.3 (d), 125.6 (s), 130.0 (d), 151.1 (s).

**Bismorpholino-(4-nitrophenyl)-methan (46m)**

Aus 15.1 g (0.1 mol) 4-Nitrobenzaldehyd und 19.3 ml (0.22 mol) Morpholin.

Ausb.: 23.1 g (75 %), gelber Feststoff, Smp.: 166 °C (Lit.<sup>[278]</sup> Ausb.: 70 %, Smp.: 186 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33$  – 2.48 (m, 8 H), 3.52 – 3.67 (m, 8 H), 3.81 (s, 1 H), 7.29 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H), 8.11 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H).

**Bismorpholino-(2-furfuryl)-methan (46p)**

Aus 9.6 g (0.1 mol) frisch destillierten Furfural und 19.3 ml (0.22 mol) Morpholin.

Ausb.: 20.9 g (83 %) rotbraunes Öl (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 69 %, Smp.: 120 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.31$  – 2.42 (m, 8 H), 3.58 – 3.71 (m, 9 H), 6.14 (d,  $^3J = 3.2$  Hz, 1 H), 6.29 – 6.32 (m, 1 H), 7.36 – 7.40 (m, 1H).

**Bismorpholino-(2-thiophenyl)-methan (46q)**

Aus 25.0 ml (0.27 mol) Thiophen-2-aldehyd und 47.0 ml (0.53 mol) Morpholin.

Ausb.: 59.4 g (83 %), gelber Feststoff, Smp.: 98 °C (Lit.<sup>[277]</sup> Ausb.: 92 %, Smp.: 97 – 101 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.52$  – 2.60 (m, 8 H), 3.62 – 3.71 (m, 8 H), 4.01 (s, 1 H), 6.85 – 6.89 (m, 1H), 6.99 – 7.04 (m, 1 H), 7.26 – 7.30 (m, 1 H).

**1,1,2,2-Tetramorpholino-ethan (135a)**

Aus 22.9 ml (0.2 mol, 40 %ige Lösung in Wasser) Glyoxal **128** und 70 ml (0.8 mol) Morpholin.

Ausb.: 56.3 g (76 %), gelber Feststoff, Smp.: 109 °C (Lit.<sup>[277]</sup> Ausb.: 81 %, Smp.: 112 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.37$  – 2.41 (m, 16 H), 3.51 – 3.64 (m, 16 H), 4.26 (s, 2 H).

**1,4-Bis-(dimorpholinomethyl)-benzol (135b)**

Aus 26.8 g (0.2 mol) Terephthalaldehyd **129a** und 70 ml (0.8 mol) Morpholin.

Ausb.: 74.1 g (83 %), schwach gelber Feststoff, Smp.: 214 °C (Lit.<sup>[277]</sup> Ausb.: 95 %, Smp.: 216 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.35$  – 2.46 (m, 16 H), 3.52 – 3.66 (m, 18 H), 7.14 (s, 4 H).

**1,3-Bis-(dimorpholinomethyl)-benzol (135c)**

Aus 6.7 g (50 mol) Isophthaldialdehyd **129b** und 10.5 ml (0.12 mol) Morpholin.

Ausb.: 19.4 g (87 %), gelber Feststoff, Smp.: 198 °C.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.38 – 2.46 (m, 16 H), 3.55 (s, 2 H), 3.57 – 3.65 (m, 16 H), 6.91 – 7.13 (m, 4 H).

**4,4'-Bis-(dimorpholinomethyl)-biphenyl (135d)**

Aus 8.4 g (40 mol) 4,4'-Biphenyldicarbaldehyd **129c** und 14.0 ml (160 mmol) Morpholin.

Ausb.: 20.1 g (96 %), farbloser Feststoff, Smp.: > 250 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2959, 2805, 1492, 1452, 1394, 1301, 1290, 1207, 1138, 1016, 1001, 876. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.37 – 2.48 (m, 16 H), 3.54 – 3.72 (m, 18 H), 7.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4 H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.4 (t), 67.7 (t), 89.3 (d), 127.1 (d), 129.2 (d), 134.9 (s), 135.2 (s). — MS (70 eV); m/z (%): 522 (M<sup>+</sup>, 3), 435 (100), 349 (49), 292 (26), 277 (22), 175 (71). — C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (522.7): ber. C 68.94, H 8.10, N 10.72; gef. C 69.01, H 8.07, N 10.75.

**3,3'-Bis-(dimorpholinomethyl)-biphenyl (135e)**

Aus 3.0 g (14 mmol) 3,3'-Biphenyldicarbaldehyd **129d** und 4.9 ml (56 mmol) Morpholin.

Ausb.: 6.9 g (95 %), farbloser Feststoff, Smp.: 231 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2976, 2856, 2821, 1475, 1348, 1270, 1205, 1141, 1114, 1018, 869, 756. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.37 – 2.45 (m, 16 H), 3.62 – 3.75 (m, 18 H), 7.16 – 7.22 (m, 2 H), 7.38 – 7.51 (m, 6 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.0 (t), 67.6 (t), 89.5 (d), 127.2 (d), 127.9 (d), 128.2 (d), 128.6 (d), 135.0 (s), 141.2 (s). — MS (70 eV); m/z (%): 436 (9), 211 (15), 88 (100), 57 (98). — C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (522.7): ber. C 68.94, H 8.10, N 10.72; gef. C 68.89, H 8.15, N 10.68.

**4,4''-Bis-(dimorpholinomethyl)-p-terphenyl (136f)**

Aus 14.3 g (50 mmol) p-Terphenyl-4,4'' dicarbaldehyd **129e** und 17.5 ml (200 mmol) Morpholin.

Ausb.: 26.3 g (88 %), gelblicher Feststoff, Smp.: > 250 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2854, 2813, 1701, 1602, 1484, 1398, 1274, 1105, 1016, 877, 821, 765. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.35 – 2.46 (m, 16 H), 3.59 – 3.72 (m, 16 H), 3.83 (s, 2 H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H), 7.63 (s, 4 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.0 (t), 67.6 (t), 89.2 (d), 127.4 (d), 127.8 (d), 129.7 (d), 133.6 (s), 104.1 (s), 140.5 (s). — MS (70 eV); m/z (%): 327 (68), 267 (55), 242 (100), 87 (36). — C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (598.8): ber. C 72.21, H 7.74, N 9.36; gef. C 72.25, H 7.70, N 9.41.

**1,3,5-Tris-(4',4'',4''')-Bismorpholinomethylphenyl)-benzol (144)**

Aus 1.42 g (3.6 mmol) 1,3,5-Tris(4',4'',4''')-formylphenyl)-benzol und 1.9 ml (21.6 mol) Morpholin.

Ausb.: 3.01 g (97 %), gelber Feststoff, Smp.: > 250 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2952, 2848, 2807, 1504, 1452, 1394, 1270, 1207, 1139, 1114, 1016, 875. —

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.39 - 2.52 (m, 24 H), 3.59 - 3.73 (m, 27 H), 7.34 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 6 H), 7.72 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 6 H), 7.82 (s, 3 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 50.0 (t), 67.6 (t), 89.2 (d), 125.4 (d), 127.2 (d), 129.7 (d), 133.9 (s), 141.0 (s), 142 (s). —  $\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_6$  (859.1): ber. C 71.30, H 7.74, N 9.78; gef. C 71.26, H 7.78, N 9.83.

**15.4 Darstellung weiterer Aminale und N,O-Acetale****Bis-dimethylamino-essigsäureethylester (48a)**

Eine 50%-ige Lösung des Glyoxalsäureethylesters in Toluol (18.8 ml, 0.1 mol) wird mit 20 ml Toluol verdünnt und ca. 1 h auf 60 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur versetzt man die Lösung mit trockenem Dimethylamin Hydrochlorid (17.1 g, 0.21 mol) und tropft möglichst langsam Triethylamin (29.2 ml, 0.21 mol) zu. Nach beendeter Reaktion gibt man  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu, um das gebildete Wasser aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt kann ohne weitere Aufreinigung in den folgenden Reaktionen eingesetzt werden.

Ausb.: 13.9 g (80 %) braune Flüssigkeit (Lit.<sup>[80]</sup> Ausb.: 95 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3 H), 2.30 (s, 12 H), 3.14 (s, 1 H), 4.26 (q,  $^3J$  = 7.1 Hz, 2 H).

**(Dimethylamino-methoxy-methyl)-phosphonsäurediethylester (52)**

Ein Gemisch aus 11.9 g (0.1 mol) Dimethylformamididimethylacetal und 13.8 g (0.1 mol) Phosphorigsäurediethylester wird unter Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach etwa 10 min erwärmt sich das Reaktionsgemisch; durch Kühlen wird die Temperatur auf 30 °C gehalten. Die Reaktion ist beendet, wenn die Mischung einen konstanten Brechungsindex ( $n_D^{22} = 1.4181$ ) erreicht hat. Das Rohprodukt wird mittels Kugelrohrdestillation gereinigt.

Ausb.: 16.4 g (73 %), farblose Flüssigkeit, Sdp.: 86 – 88 °C / 0.5 mbar (Lit.<sup>[121]</sup> Ausb.: 66 %, Sdp.: 65 °C, 0.02 Torr).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.18 – 2.29 (m, 6 H), 2.48 (s, 6 H), 3.33 (s, 3 H), 3.96 – 4.12 (m, 5 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 16.8 (q,  $^3J_{\text{CP}}$  = 5.4 Hz), 41.0 (q,  $^3J_{\text{CP}}$  = 5.9 Hz), 59.3 (q,  $^3J_{\text{CP}}$  = 12.8 Hz), 62.6 (t,  $^2J_{\text{CP}}$  = 17.2 Hz), 94.1 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 195.4 Hz). —  $^{31}\text{P}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.67 (s).

## 15.5 Synthese der Iminiumchloride

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3)

Zu einer eisgekühlten Lösung oder Suspension des Amins (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 Raumtemperatur stehen. Anschließend nützt man das ausgefallene Iminiumsalz ab, wäscht möglichst schnell mit Et<sub>2</sub>O und entfernt dann die Lösungsmittelreste an der Vakuumpumpe. Iminiumsalze sind in der Regel hygroskopisch und hydrolyseempfindlich, daher sollten die Salze unter Argon oder im Exsiccator über Phosphorpentoxid gelagert werden.

### N,N-Dimethyl-methylen-ammonium-chlorid (30a)

Aus 10.20 g (0.10 mol) Aminoal 46a und 8.5 ml (0.12 mol) Acetylchlorid.

Ausb.: 8.79 g (94 %), farbloser Feststoff (Lit.<sup>[279]</sup> Ausb.: 92 %).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.78 (s, 6 H), 8.48 (s, 2 H).

### Benzyliden-dimethyl-ammonium-chlorid (30b)

Aus 17.83 g (0.1 mol) Aminoal 46b und 7.1 ml (0.1 mol) Acetylchlorid.

Ausb.: 15.94 g (94 %), farbloser Feststoff (Lit.<sup>[280]</sup> Ausb.: 80 %).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.91 (s, 3 H), 4.12 (s, 3 H), 7.55 – 7.62 (m, 3 H), 7.93 – 7.98 (m, 2 H), 10.49 (s, 1 H).

### N-(Benzyliden)-morpholinium-chlorid (30c)

Aus 13.1 g (50.0 mmol) Aminoal 46c und 3.6 ml (50.0 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 9.4 g (90 %), farbloser Feststoff (Lit.<sup>[ ]</sup> Ausb.: 80 %).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.03 – 4.10 (m, 4 H), 4.23 – 4.31 (m, 4 H), 8.05 – 8.40 (m, 5 H), 10.46 (s, 1 H).

### N-(3'-Chlorbenzyliden)-morpholinium-chlorid (30d)

Aus 5.93 g (20 mmol) Aminoal 46d und 1.4 ml (20 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 4.53 g (92 %), farbloser Feststoff.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.25 – 3.29 (m, 2 H), 3.85 – 3.91 (m, 2 H), 4.12 – 4.17 (m, 2 H), 4.45 – 4.49 (m, 2 H), 7.33 – 7.38 (m, 1 H), 7.73 – 7.77 (m, 2 H), 8.02 (s, 1H), 10.45 (s, 1 H).

### N-(4'-Chlorbenzyliden)-morpholinium-chlorid (30e)

Aus 29.68 g (0.1 mol) Aminoal 46e und 7.2 ml (0.1 mol) Acetylchlorid.

Ausb.: 22.89 g (93 %), farbloser Feststoff (Lit.<sup>[281]</sup> Ausb.: 88 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.13 - 3.20$  (m, 2 H), 3.93 – 3.98 (m, 4 H), 4.25 – 4.31 (m, 2 H), 7.61 -7.70 (m, 4 H), 10.29 (s, 1 H).

### **N-(3'-Brombenzyliden)-morpholinium-chlorid (30f)**

Aus 6.0 g (18.0 mmol) Aminal **46f** und 1.4 ml (20.0 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 4.5 g (88 %), farbloser Feststoff (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 89 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.15 - 3.22$  (m, 2 H), 3.89 – 3.95 (m, 2 H), 4.03 – 4.09 (m, 2 H), 4.44 – 4.49 (m, 2 H), 7.38 – 7.41 (m, 1 H), 7.71 – 7.78 (m, 2 H), 7.99 (s, 1H), 10.43 (s, 1 H).

### **N-(4'-Brombenzyliden)-morpholinium-chlorid (30g)**

Aus 10.0 g (29.3 mmol) Aminal **46g** und 2.2 ml (31.0 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 6.87 g (84 %), farbloser Feststoff (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 83 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.13 - 3.16$  (m, 2 H), 3.95 - 4.01 (m, 4 H), 4.31 – 4.37 (m, 2 H), 7.73 – 7.79 (m, 4 H), 10.44 (s, 1 H).

### **N-(4'-Methoxybenzyliden)-morpholinium-chlorid (30h)**

Aus 7.31 g (25 mmol) Aminal **46h** und 1.8 ml (27 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 5.32 g (88 %), gelblicher Feststoff (Lit.<sup>[117]</sup> Ausb.: 87 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.19$  (br, 2 H), 3.63 (s, 3 H), 4.02 (br, 2 H), 4.11 (br, 2 H), 4.45 (br, 2 H), 6.78 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H), 7.76 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H), 9.99 (s, 1 H).

### **N-(4'-Benzyloxybenzyliden)-morpholinium-chlorid (30i)**

Aus 3.00 g (10 mmol) Aminal **46i** und 1 ml (14 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 2.55 g (83 %), gelber Feststoff (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 85 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.19 - 3.31$  (br, 4 H), 3.95 - 4.11 (br, 4 H), 5.22 (s, 2 H), 7.11 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.31 – 7.48 (m, 5 H), 7.88 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H), 9.92 (br s, 1 H).

### **N-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-morpholinium-chlorid (30j)**

Aus 7.63 g (25 mmol) Aminal **46j** und 1.8 ml (27 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 4.58 g (72 %), gelber Feststoff (Lit.<sup>[282]</sup> Ausb.: %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.05$  (s, 6 H), 3.14 – 3.20 (m, 2 H), 4.02 – 4.07 (br, 2 H), 4.38 – 4.45 (br, 2 H), 4.57 – 4.61 (br, 2 H), 6.80 – 6.86 (m, 2 H), 7.72 – 7.79 (m, 2 H), 9.91 (br, 1 H).

### **N-(4'-Diethylaminobenzyliden)-morpholinium-chlorid (30k)**

Aus 5.00 g (15 mmol) Aminal **46k** und 1.1 ml (16 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 3.48 g (82 %), rot-brauner Feststoff.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21 - 1.27$  (m, 6 H), 3.44 – 3.49 (m, 4 H), 3.82 – 3.87 (m, 4 H), 4.11 – 4.18 (m, 2 H), 4.23 – 4.26 (m, 2 H), 6.75 – 6.80 (m, 2 H), 7.76 – 7.80 (m, 2 H), 9.97 (br, 1 H).

### **N-(4'-N-Methylpiperazinobenzyliden)-morpholinium-chlorid (30l)**

Aus 30.00 g (83 mmol) Aminoal **46l** und 6.5 ml (91 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 25.78 g (80 %), gelb-oranger Feststoff.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.11$  (s, 3 H), 2.92 – 2.95 (m, 4 H), 3.33 – 3.36 (m, 6 H), 3.55 – 3.59 (m, 2 H), 3.83 – 2.91 (m, 2 H), 4.02 – 4.09 (m, 2 H), 6.95 – 7.01 (m, 2 H), 7.82 – 7.86 (m, 2 H), 9.94 (br, 1 H).

### **N-(4'-Nitrobenzyliden)-morpholinium-chlorid (30m)**

Aus 7.63 g (25 mmol) Aminoal **46m** und 1.8 ml (27 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 5.84 g (91 %), gelber Feststoff (Lit.<sup>[282]</sup> Ausb.: 90 %).

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

### **N,N-Dimethyl-pyridin-4-yl-methylen-ammonium-chlorid (30n)**

Aus 8.96 g (50 mmol) Aminoal **46n** und 3.6 ml (51 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 7.04 g (83 %), hygroskopischer, braun-violetter Feststoff (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 87 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.02$  (br, 6 H), 7.85 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H), 8.85 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H), 10.61 (br, 1 H).

### **N,N-Dimethyl-pyridin-2-yl-methylen-ammonium-chlorid (30o)**

Aus 8.96 g (50 mmol) Aminoal **46o** und 3.6 ml (51 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 7.38 g (87 %), brauner Feststoff (Lit.<sup>[74]</sup> Ausb.: 83 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.27$  (br, 6 H), 7.62 – 7.69 (m, 1 H), 8.03 – 8.09 (m, 1 H), 8.51 – 8.56 (m, 1 H), 8.88 – 8.92 (m, 1 H), 10.55 (br, 1 H).

### **N-(2-Furfuryliden)-morpholinium-chlorid (30p)**

Aus 12.61 g (50 mmol) Aminoal **46p** und 3.6 ml (50 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 5.75 g (57 %), dunkelbrauner Feststoff.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.92 - 3.96$  (m, 2 H), 4.07 (br, 2 H), 4.41 (br, 2 H), 4.57 (br, 2 H), 6.85 (br, 1 H), 8.24 (br, 1 H), 8.28 (d,  $^3J = 3.76$  Hz, 1 H), 10.38 (s, 1 H).

### **N-(2-Thiophenyliden)-morpholinium-chlorid (30q)**

Aus 20.13 g (75 mmol) Aminoal **46q** und 5.7 ml (80 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 11.10 g (68 %), gelber Feststoff.



–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.98 - 4.03$  (m, 4 H), 4.44 (br, 2 H), 4.59 (br, 2 H), 6.99 – 7.03 (m), 7.11 (br, 1 H), 7.32 – 7.36 (m, 1 H), 10.21 (s, 1 H).

#### **4,4'-Ethendiyliden-bismorpholinium-dichlorid (126a)**

Aus 18.52 g (50 mmol) Aminoal **135a** und 7.8 ml (110 mol) Acetylchlorid.

Ausb.: 10.09 g (75 %), stark hygroskopischer, brauner Feststoff.

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

#### **1,4-Bismorpholinomethylen-benzol-dichlorid (126b)**

Aus 22.33 g (50 mmol) Aminoal **135b** und 7.8 ml (0.11 mol) Acetylchlorid.

Ausb.: 16.23 g (94 %), gelber Feststoff.

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

#### **1,3-Bismorpholinomethylen-benzol-dichlorid (126c)**

Aus 11.17 g (25 mmol) Aminoal **135c** und 3.8 ml (50 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 7.55 g (88 %), gelber Feststoff.

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

#### **4,4'-Bismorpholinomethylen-biphenyl-dichlorid (126d)**

Aus 10.45 g (20 mmol) Aminoal **135d** und 3.0 ml (42 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 7.92 g (94 %), gelber Feststoff.

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

#### **3,3'-Bismorpholinomethylen-biphenyl-dichlorid (126e)**

Aus 5.23 g (10 mmol) Aminoal **135e** und 1.6 ml (22 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 4.09 g (97 %), gelber Feststoff.

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

#### **4,4''-Bismorpholinomethylen-p-terphenyl-dichlorid (126f)**

Aus 14.97 g (25 mmol) Aminoal **135f** und 3.7 ml (52 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 11.32 g (91 %), gelber Feststoff.

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

#### **4',4'',4'''-Tris(4-morpholinomethylen-phenyl)-benzol-trichlorid (145)**

Aus 1.89 g (2.2 mmol) Aminoal **144** und 0.5 ml (7 mmol) Acetylchlorid.

Ausb.: 1.41 g (90 %), gelber Feststoff.

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

### **N,N-Dimethylamino-chlormethanphosphorsäurediethylester (53)**

Zu 4.50 g (20 mmol) N,O-Acetal **52** tropft man unter Eiskühlung 2.38 g (20 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid und rührt 20 min bei Raumtemperatur. Das abgeschiedene Öl wird vom Lösungsmittel getrennt, mit 25 ml abs. Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausb.: 4.36 g (95 %), gelbes Öl (Lit.<sup>[121]</sup> Ausb.: 92 %).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.21 – 1.27 (m, 6 H), 2.79 (br, 6 H), 4.21 – 4.28 (m, 4 H), 6.48 (br, 1 H).

## **15.6 Darstellung der Mannich-Basen**

### **Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4)**

Das jeweilige Keton (10 mmol) wird in 25 ml wasserfreiem Acetonitril unter Rühren mit 0.94 g (10 mmol) N,N-Dimethyl-methylen-ammoniumchlorid (**30a**) versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Feuchtigkeitsausschluss 2 – 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend lässt man abkühlen, wobei die Hydrochloride der Mannich-Basen auskristallisieren. Das Produkt wird abfiltriert und anschließend im Vakuum getrocknet.

### **1-Dimethylamino-4,4-dimethyl-pentan-3-on-hydrochlorid (24a)**

Aus 19.8 g (0.2 mol) 3,3-Dimethyl-2-butanon und 18.0 g (0.2 mol) Iminiumsalz **30a**.

Ausb.: 27.6 g (78 %), farblose Kristalle, Smp.: 174 °C (Lit.<sup>[283]</sup> Ausb.: 88%, Smp.: 173 – 174 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13 (s, 9 H), 2.79 (s, 3 H), 2.83 (s, 3 H), 3.19 – 3.24 (m, 4 H), 12.65 (br, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.74 (q), 32.3 (t), 43.6 (q), 45.3 (s), 53.2 (t), 212.5 (s).

### **2-Dimethylaminomethyl-cyclohexanon-hydrochlorid (24b)**

Aus 2.00 g (20.0 mmol) Cyclohexanon und 1.87 g (20.0 mmol) Iminiumsalz **30a**.

Ausb.: 2.93 g (81 %), farblose Kristalle, Smp.: 146 °C (Lit.<sup>[60]</sup> Ausb.: 88 %, Smp.: 146 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.70 – 1.92 (m, 2 H), 2.03 – 2.07 (m, 2 H), 2.32 – 2.35 (m, 2 H), 2.84 (s, 3 H), 2.92 (s, 3 H), 3.13 – 3.16 (m, 2 H), 3.68 – 3.72 (m, 1 H), 12.55 (br, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 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).

### **7-Dimethylaminomethyl-6,7-dihydro-5H-chinolin-8-on-hydrochlorid (24c)**

Aus 2.94 g (20.0 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon und 1.87 g (20.0 mmol) Iminiumsalz **30a**.

Ausb.: 2.70 g (56 %), rot-brauner Feststoff, Smp.: 163 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2938, 2641, 1680, 1607, 1411, 1232, 1165, 1091, 963, 768. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.91 (s, 6 H), 3.05 – 3.12 (m, 6 H), 3.75 – 3.79 (m, 1 H), 7.28 – 7.34 (m, 1 H), 7.66 (d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1 H), 8.76 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 1 H), 12.41 (br, 1 H). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}$  (240.7): ber. C 59.87, H 7.12, N 11.64; gef. C 60.01, H 7.02, N 11.55.

### 3-Dimethylamino-1-pyridin-2-yl-propan-1-on-hydrochlorid (24d)

Aus 2.42 g (20.0 mmol) 2-Acetylpyridin und 1.87 g (20.0 mmol) Iminiumsals **30a**.

Ausb. 2.79 g (65 %), grauer Feststoff, Smp.: 147 °C

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.86 (s, 6 H), 3.63 (t,  $^3J$  = 6.3 Hz, 2 H), 3.74 (t,  $^3J$  = 6.3 Hz, 2 H), 7.38 – 7.41 (m, 1 H), 7.92 – 7.97 (m, 1 H), 8.11 – 8.21 (m, 1 H), 8.72 – 8.78 (m, 1 H), 12.38 (br, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 34.3 (t), 42.9 (q), 53.6 (t), 119.7 (d), 125.8 (d), 136.1 (d), 148.7 (s), 154.5 (s), 196.3 (s). —  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}$  (214.7): ber. C 55.94, H 7.04, N 13.05; gef. C 56.12, H 7.11, N 12.88.

### 3-Dimethylamino-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on-hydrochlorid (24e)

Aus 2.68 g (20.0 mmol) Propiophenon und 1.87 g (20.0 mmol) Iminiumsals **30a**.

Ausb.: 3.65 g (73 %), farblose Kristalle, Smp.: 155 °C (Lit.<sup>[60]</sup> Ausb.: 84 %, Smp.: 153 – 154 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.32 (d,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3 H), 2.62 (s, 3 H), 2.86 (s, 3 H), 3.15 – 3.18 (m, 1 H), 3.81 – 3.84 (m, 1 H), 4.97 – 5.01 (m, 1 H), 7.47 – 7.52 (m, 3 H), 8.06 – 8.09 (m, 2 H), 12.41 (br, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 18.8 (q), 38.2 (d), 42.4 (q), 45.3 (q), 59.0 (t), 129.1 (d), 129.5 (d), 134.8 (d), 134.9 (s), 201.6 (s).

### 3-Dimethylamino-1-phenyl-propan-1-on hydrochlorid (24f)

Aus 2.41 g (20.0 mmol) Acetophenon und 2.00 g (22.0 mmol) Iminiumsals **30a**.

Ausb.: 4.54 g (73 %), farblose Kristalle, Smp.: 152 °C (Lit.<sup>[60]</sup> Ausb.: 62 %, Smp.: 146 – 148 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.86 (s, 6 H), 3.58 – 3.62 (m, 2 H), 3.73 – 3.78 (m, 2 H), 7.41 – 7.62 (m, 3 H), 7.94 – 7.97 (m, 2 H), 12.43 (br, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 34.2 (t), 43.7 (q), 53.1 (t), 128.7 (d), 129.30 (d), 134.52 (d), 135.8 (s), 196.2 (s).

## 15.7 Darstellung symmetrisch 3,5-disubstituierter Monopyridine

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 5)

Der  $\alpha$ -unverzweigte Aldehyd **80** (5.05 mmol) und das Iminiumsals **30** (5.1 mmol) werden in 10 ml abs. DMSO suspensiert und so lange unter Argonatmosphäre erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht (etwa 1 h). In einem zweiten Kolben werden 5.05 mmol **80** und 425 mg (5.5 mmol) Ammoniumacetat in 15 ml DMSO gelöst und 5 min bei 60 °C erhitzt. Nun gibt man die noch warme Lösung des Imini-

umsalzes und des Aldehyds zu der DMSO-Lösung im zweiten Kolben und erhitzt 15 h unter Feuchtigkeitsausschluss bei 120 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man das Reaktionsgemisch mit 25 ml Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (3 x 25 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mehrfach mit Wasser gewaschen (5 x 20 ml), über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Das entsprechende Pyridinderivat kann durch Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> oder durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden.

### 3,5-Diethyl-pyridin (85a)

Aus 290 mg (4.04 mmol) Butyraldehyd (**80a**), 206 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30a** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 48 mg (17 %), farbloses Öl, nach Kugelrohrdestillation, Sdp.: 53 °C / 2.5 mbar (Lit.<sup>[144]</sup> Ausb.: 72 %, Sdp.: 52-56 °C / 2.6 mbar).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.37 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6 H), 2.89 (q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4 H), 8.08 (s, 1 H), 8.55 (s, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.3 (q), 28.5 (t), 133.6 (d), 138.4 (s), 144.3 (d). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 136 (86, [M+1]<sup>+</sup>), 135 (100, M<sup>+</sup>), 95 (17).

### 3,5-Diethyl-4-phenyl-pyridin (85b)

Aus 290 mg (4.04 mmol) Butyraldehyd (**80a**), 348 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30b** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 155 mg (26 %), gelbliches Öl, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, EtOAc/PE 3:7 (Lit.<sup>[144]</sup> Ausb.: 55 %, Sdp.: 150 °C / 2.5 mbar).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.04 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 6 H), 2.33 (q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 4 H), 6.93 – 7.34 (m, 5 H), 8.37 (s, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.8 (q), 21.9 (t), 127.1 (d), 128.4 (d), 128.9 (d), 134.3 (s), 138.2 (s), 143.6 (s), 148.1 (d). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 213 (100, [M+1]<sup>+</sup>), 212 (57, M<sup>+</sup>).

### 3,5-Diphenyl-pyridin (85c)

Aus 485 mg (4.04 mmol) Phenylacetaldehyd (**80b**), 206 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30a** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 247 mg (53 %), farblose Kristalle, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, EtOAc/PE 1:2, Smp.: 136 °C (Lit.<sup>[144]</sup> Ausb.: 73 %, Smp.: 138-139 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25 – 7.36 (m, 2 H), 7.48 – 7.52 (m, 5 H), 7.69 – 7.73 (m, 3 H), 8.09 (s, 1 H), 8.87 (s, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 127.7 (d), 128.7 (d), 129.6 (d), 133.4 (d), 137.1 (s), 138.2 (s), 147.4 (d). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 232 (100, M<sup>+</sup>), 231 (42), 202 (9).

### 3,4,5-Triphenyl-pyridin (85d)

Aus 485 mg (4.04 mmol) Phenylacetaldehyd (**80b**), 348 mg (2.05 mmol) Iminiumsals **30b** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 298 mg (48 %), farbloser Feststoff, nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 153 °C.

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25 – 7.53 (m, 9 H), 7.61 – 7.68 (m, 6 H), 8.84 (s, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 127.6 (d), 127.7 (d), 128.7 (d), 129.0 (d), 129.6 (d), 129.9 (d), 130.9 (s), 136.2 (s), 138.4 (s), 143.2 (s), 147.4 (d). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 308 (100, [M+1]<sup>+</sup>), 307 (36, M<sup>+</sup>), 276 (16), 199 (5).

## 15.8 Darstellung unsymmetrisch substituierter Mono- und Bipyridine

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 6)

Eine Suspension des α-unverzweigten Aldehyds **80** (5 mmol), des Hydrochlorids der Mannich-Base **24** (6 mmol) und 16 mmol Ammoniumacetat in 25 ml abs. Ethanol wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand mit 15 ml 2 M HCl-Lösung aufgenommen und zur Entfernung nicht-basischer Bestandteile mit Diethylether (2 x 25 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wird durch Zugabe von 25 ml NH<sub>3</sub>-Lösung (25 %ige NH<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O 1 : 4) basisch gestellt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird dann säulenchromatographisch gereinigt (die stationäre Phase und das Laufmittel ist bei den jeweiligen Produkten angegeben).

### 2-<sup>t</sup>Butyl-5-phenyl-pyridin (86a)

Aus 1.16 g (6 mmol) Mannich-Base **24a**, 600 mg (5 mmol) 2-Phenylacetaldehyd (**80b**) und 1.23 g (16 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 391 mg (37 %), farbloses Öl, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, EtOAc/PE 3:7 (Lit.<sup>[149]</sup> Ausb.: 23 %, Smp.: 60 °C).

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.36 (s, 9 H), 7.19 – 7.38 (m, 6 H), 7.81 – 7.89 (m, 1 H), 8.80 (s, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.7 (q), 35.1 (s), 121.8 (d), 128.8 (d), 129.1 (d), 130.0 (d), 131.4 (s), 132.6 (s), 137.4 (d), 149.6 (d), 159.8 (s).

### 3-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (86b)

Aus 1.15 g (6 mmol) Mannich-Base **24b**, 600 mg (5 mmol) 2-Phenylacetaldehyd (**80b**) und 1.23 g (16 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 471 mg (45 %), gelbes Öl, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, EtOAc/PE 1:2 (Lit.<sup>[147]</sup> Ausb.: 31 %, Sdp.: 211 °C / 24 mbar).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 1.77 – 2.01 (m, 4 H), 2.84 – 2.93 (m, 2 H), 2.99 – 3.06 (m, 2 H), 7.19 – 7.32 (m, 5 H), 7.76 (s, 1 H), 8.61 (s, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.2 (t), 23.5 (t), 29.3 (t), 32.6 (t), 127.4 (d), 128.7 (d), 128.9 (s), 129.4 (d), 129.5 (s), 132.6 (s), 135.6 (d), 147.4 (d), 156.7 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 211 (17,  $[\text{M}+1]^+$ ), 210 (100,  $\text{M}^+$ ), 209 (13), 180 (7).

### 3-Phenyl-5,6-dihydro-[1,10]phenanthrolin (86c)

Aus 1.44 g (6 mmol) Mannich-Base **24c**, 600 mg (5 mmol) 2-Phenylacetaldehyd (**80b**) und 1.23 g (16 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 529 mg (41 %), gelbliche Kristalle, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Smp.: 138 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3062, 2942, 1587, 1456, 1379, 1255, 1107, 1088, 775. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 2.95 – 3.04 (m, 4 H), 7.13–7.25 (m, 2 H), 7.39 – 7.56 (m, 3 H), 7.56 – 7.61 (m, 1 H), 7.61 – 7.66 (m, 1 H), 7.67 – 7.72 (m, 1 H), 8.56 – 8.76 (m, 1 H), 8.85 – 9.01 (m, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.7 (d), 27.8 (d), 123.9 (d), 127.5 (d), 128.6 (d), 129.4 (s), 129.5 (d), 134.0 (s), 134.4 (d), 136.2 (d), 136.7 (s), 137.9 (s), 147.7 (d), 149.3 (d), 150.9 (s), 151.9 (s). —  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (258.2): ber. C 83.69, H 5.47, N 10.84; gef. C 83.73, H 5.52, N 10.75.

### 5-Phenyl-[2,2']bipyridin (86d)

Aus 1.29 g (6 mmol) Mannich-Base **24d**, 600 mg (5 mmol) 2-Phenylacetaldehyd (**80b**) und 1.23 g (16 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 432 mg (39 %), gelbes Öl, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2927, 2816, 1588, 1524, 1463, 1256, 1248, 1109, 1067, 772, 695. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.06 – 7.09 (m, 1 H), 7.29 – 7.38 (m, 5 H), 7.68 – 7.75 (m, 2 H), 8.53 – 8.57 (m, 3 H), 8.79 (s, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 119.7 (d), 122.8 (d), 123.1 (d), 127.4 (d), 128.0 (d), 129.2 (d), 131.2 (s), 134.2 (d), 135.9 (s), 137.1 (d), 149.5 (d), 149.9 (d), 155.7 (s), 156.9 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 232 (100,  $\text{M}^+$ ), 204 (25), 102 (16), 78 (18).

### 2,5-Diphenyl-3-methyl-pyridin (86e)

Aus 1.37 g (6 mmol) Mannich-Base **24e**, 600 mg (5 mmol) 2-Phenylacetaldehyd (**80b**) und 1.23 g (16 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 600 mg (49 %), nach Kristallisation aus Aceton/MTBE, 1:5, Smp.: 130 °C (Lit.<sup>[144]</sup> Ausb.: 16 %, Smp.: 132 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 2.32 (s, 3 H), 7.14 – 7.35 (m, 9 H), 8.03 (m, 2 H), 8.58 (s, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.6 (q), 127.1 (d), 127.3 (d), 128.2 (d), 128.9 (d), 129.6 (s), 130.9 (s), 133.4 (d), 134.8 (s), 137.9 (s), 147.2 (d), 158.4 (s).

### 2,5-Diphenyl-pyridin (86f)

Aus 1.28 g (6 mmol) Mannich-Base **24f**, 600 mg (5 mmol) 2-Phenylacetaldehyd (**80b**) und 1.23 g (16 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 474 mg (41 %), nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 175 °C (Lit.<sup>[149]</sup> Ausb.: 62 %, Smp.: 177 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.17 – 7.23 (m, 2 H), 7.36 – 7.51 (m, 6 H), 7.62 – 7.69 (m, 2 H), 7.95 – 8.06 (m, 2 H), 8.77 (m, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 121.9 (d), 127.2 (d), 127.6 (d), 127.7 (d), 128.3 (d), 129.2 (d), 129.6 (d), 130.1 (s), 133.9 (d), 134.7 (s), 135.8 (s), 148.5 (d), 157.6 (s).

## 15.9 Darstellung der U-förmigen Terpyridine

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 7)

750 mg (5.05 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon (**17b**) und Iminiumsalz **30** (5.1 mmol) werden in 10 ml abs. DMSO suspensiert und unter Argonatmosphäre erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht (2 – 3 h). In einem zweiten Kolben werden 750 mg (5.05 mmol) **17b** und 425 mg (5.5 mmol) Ammoniumacetat in 15 ml abs. DMSO gelöst und 5 min bei 85 °C erwärmt. Nun gibt man die noch warme Lösung des Iminiumsalzes und des Ketons zur DMSO-Lösung im zweiten Kolben und erhitzt 16 h unter Luftatmosphäre bei 130 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man das Reaktionsgemisch mit 40 ml Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (3 x 25 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (5 x 20 ml), über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingeengt. Das entsprechende U-Terpyridin kann durch Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isoliert werden.

### 5,6,8,9-Tetrahydro-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22a)

Aus 596 mg (4.04 mmol) **17b**, 192 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30a** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 392 mg (68 %), hellbraune Kristalle, 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.: 181 °C (Lit.<sup>[59]</sup> Ausb.: 31 %, Smp.: 183 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.88 – 2.91 (m, 4 H), 2.95 – 3.00 (m, 4 H), 7.12 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1 H), 7.19 – 7.41 (m, 3 H), 7.51 – 7.56 (m, 1 H), 8.62 (m, 1 H), 8.74 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.4 (t), 27.8 (t), 28.1 (t), 28.2 (t), 123.0 (d), 126.1 (d), 127.1 (d), 127.4 (d), 128.8 (d), 132.3 (s), 132.7 (s), 133.7 (s), 134.6 (s), 135.4 (d), 135.6 (d), 137.9 (s), 149.0 (d), 150.0 (s), 151.8 (s), 152.3 (s).

**5,6,8,9-Tetrahydro-7-phenyl-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22b)**

Aus 596 mg (4.04 mmol) **17b**, 434 mg (2.05 mmol) Iminiumsals **30c** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 489 mg (68 %), hellbrauner Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton, 10:1, Smp.: > 250 °C (Lit.<sup>[59]</sup> Ausb.: 65 %, Smp: 254 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.61 – 2.75 (m, 4 H), 2.79 – 2.85 (m, 4 H), 7.18 – 7.22 (m, 4 H), 7.43 – 7.56 (m, 5 H), 8.77 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.5 (t), 27.4 (t), 123.4 (d), 127.9 (d), 128.6 (d), 128.9 (d), 132.3 (s), 133.3 (s), 135.7 (d), 137.2 (s), 147.8 (s), 148.5 (d), 150.2 (s), 152.5 (s).

**5,6,8,9-Tetrahydro-7-(3'-chlorphenyl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22c)**

Aus 596 mg (4.04 mmol) **17b**, 505 mg (2.05 mmol) Iminiumsals **30d** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 384 mg (48 %), gelblicher Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 25:1, Smp.: 236 °C.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.61 – 2.70 (m, 4 H), 2.83 – 2.89 (m, 4 H), 7.11 – 7.17 (m, 3 H), 7.32 – 7.39 (m, 2 H), 7.49 – 7.65 (m, 3 H), 8.75 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.7 (t), 27.6 (t), 123.6 (s), 123.9 (d), 127.4 (d), 131.2 (d), 131.4 (d), 132.0 (d), 132.1 (s), 133.8 (s), 135.9 (d), 140.1 (s), 146.2 (s), 149.9 (d), 150.9 (s), 152.8 (s).

**5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-chlorphenyl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22d)**

Aus 596 mg (4.04 mmol) **17b**, 505 mg (2.05 mmol) Iminiumsals **30e** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 456 mg (57 %), brauner Feststoff, 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.: > 250 °C (Lit.<sup>[152]</sup> Ausb.: 63 %, Smp: > 250 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.63 – 2.71 (m, 4 H), 2.75 – 2.81 (m, 4 H), 7.17 – 7.28 (m, 4 H), 7.46 – 7.59 (m, 4 H), 8.75 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.8 (t), 27.7 (t), 123.9 (d), 129.5 (d), 130.5 (d), 132.7 (s), 133.7 (s), 134.6 (s), 135.8 (s), 136.0 (d), 147.0 (s), 149.1 (d), 150.8 (s), 152.3 (s).

**5,6,8,9-Tetrahydro-7-(3'-bromophenyl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22e)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 596 g (2.05 mmol) Iminiumsals **30f** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 538 mg (61 %), braune Kristalle, 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.: > 250 °C (Lit.<sup>[17]</sup> Ausb.: 65 %, Smp.: > 250 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.66 – 2.74 (m, 4 H), 2.86 – 2.95 (m, 4 H), 7.19 – 7.28 (m, 3 H), 7.35 – 7.41 (m, 2 H), 7.52 – 7.67 (m, 3 H), 8.71 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



$\delta$  = 25.9 (t), 27.8 (t), 123.3 (s), 123.8 (d), 127.8 (d), 130.9 (d), 131.6 (d), 131.9 (d), 132.4 (s), 133.5 (s), 135.6 (d), 139.7 (s), 146.4 (s), 149.5 (d), 151.2 (s), 152.6 (s).

### **5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-bromophenyl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22f)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 596 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30g** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 481 mg (59 %), hellbrauner Feststoff, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 25:1, Smp.: > 250 °C (Lit.<sup>[17]</sup> Ausb.: 66 %, Smp.: 291 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.72 – 2.77 (m, 4 H), 2.88 – 2.92 (m, 4 H), 7.30 – 7.36 (m, 4 H), 7.71 – 7.76 (m, 4 H), 8.63 – 8.69 (m, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.5 (t), 27.4 (t), 123.1 (s), 124.3 (d), 130.4 (d), 132.7 (d), 132.4 (s), 133.5 (s), 136.2 (d), 139.2 (s), 147.4 (s), 148.7 (d), 150.5 (s), 152.3 (s).

### **5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-methoxy-phenyl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22g)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 495 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30h** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 297 mg (37 %), hell-gelber Feststoff, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 25:1, Smp.: 235 °C (Lit.<sup>[59]</sup> Ausb.: %, Smp.: 234 – 235 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.70 – 2.75 (m, 4 H), 2.83 – 2.89 (m, 4 H), 3.89 (s, 3 H), 7.04 – 7.14 (m, 4 H), 7.21 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 H), 7.52 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 H), 8.75 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.5 (t), 27.5 (t), 55.4 (q), 114.2 (d), 123.2 (d), 129.3 (s), 129.9 (d), 132.7 (s), 133.2 (s), 135.3 (d), 147.5 (s), 148.9 (d), 150.5 (d), 152.4 (s), 159.3 (s).

### **5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-benzyloxy-phenyl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22h)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 651 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30i** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 268 mg (28 %), brauner Feststoff, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 25:1, Smp.: > 251 °C (Lit.<sup>[59]</sup> Ausb.: 31 %, Smp.: 270 – 272 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.79 – 2.85 (m, 4 H), 3.02 – 3.08 (m, 4 H), 5.05 (s, 2 H), 6.92 – 6.96 (m, 2 H), 7.15 – 7.22 (m, 2 H), 7.38 – 7.49 (m, 7 H), 7.63 – 7.68 (m, 2 H), 8.72 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.8 (t), 27.8 (t), 70.6 (t), 115.4 (d), 123.7 (d), 127.8 (d), 127.9 (d), 128.6 (s), 129.1 (d), 129.8 (d), 130.3 (s), 131.2 (s), 133.2 (s), 133.7 (s), 135.7 (d), 137.1 (s), 147.9 (s), 149.2 (d), 150.7 (s), 152.7 (s), 158.9 (s).

### **5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-dimethylamino-phenyl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22i)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 522 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30j** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 373 mg (45 %), gelber Feststoff, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 50:1, Smp.:  $> 250\text{ }^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>[152]</sup> Ausb.: 49 %, Smp.:  $280 - 285\text{ }^\circ\text{C}$ ).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.75 - 2.81$  (m, 8 H), 3.04 (s, 6 H), 6.83 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.08 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.15 – 7.21 (m, 2 H), 7.50 (dd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 2 H), 8.74 (dd,  $^3J = 4.8$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.1$  (t), 27.2 (t), 40.4 (q), 112.2 (d), 123.6 (s), 124.0 (d), 129.4 (d), 133.6 (s), 133.7 (s), 136.4 (d), 148.1 (d), 149.4 (s), 149.8 (s), 150.1 (s), 151.7 (s).

### **5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-diethylamino-phenyl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22j)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 580 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30k** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 275 mg (31 %), zähes braunes Öl, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 50:1 (Lit.<sup>[59]</sup> Ausb.: 37 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.16$  (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 6 H), 2.65 – 2.71 (m, 4 H), 2.84 – 2.93 (m, 4 H), 3.41 (q,  $^3J = 6.5$  Hz), 6.75 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H), 7.01 – 7.06 (m, 2 H), 7.19 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H), 7.48 – 7.52 (m, 2 H), 8.63 (d,  $^3J = 4.6$  Hz). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.7$  (q), 24.6 (t), 26.8 (t), 42.9 (t), 110.9 (d), 122.1 (s), 122.7 (d), 129.2 (d), 132.5 (s), 132.9 (s), 134.8 (d), 146.2 (s), 147.6 (d), 147.8 (s), 149.5 (s), 151.5 (s).

### **5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-(4''-methyl-piperazin-1-yl)-phenyl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22k)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 635 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30l** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 207 mg (22 %), braunes Öl, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 50:1.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.56 - 2.93$  (m, 12 H), 3.03 (s, 3 H), 3.62 – 3.75 (m, 4 H), 6.73 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.17 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.21 – 7.29 (m, 2 H), 7.61 – 7.67 (m, 2 H), 8.68 – 8.72 (m, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.1$  (t), 29.5 (t), 48.7 (t), 54.8 (d), 45.8 (q), 111.9 (d), 122.8 (d), 125.9 (s), 126.8 (d), 134.5 (s), 135.6 (s), 136.2 (d), 141.6 (s), 148.0 (s), 148.6 (d), 149.8 (s), 151.1 (s). — MS (70 eV); m/z (%): 460 ( $[\text{M}+1]^+$ , 51), 391 (100), 376 (15), 344 (33), 336 (53), 309 (30), 285 (78), 269 (68).

### **5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-nitrophenyl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22l)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 526 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30m** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 295 mg (36 %), oranger Feststoff, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 50:1, Smp.:  $> 250\text{ }^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>[152]</sup> Ausb. 29 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.81 - 2.87$  (m, 4 H),  $2.96 - 3.04$  (m, 4 H),  $7.33 - 7.41$  (m, 2 H),  $7.53 - 7.71$  (m, 4 H),  $8.49$  (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H),  $8.83 - 8.86$  (m, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.7$  (t),  $27.4$  (t),  $123.8$  (d),  $124.0$  (d),  $124.6$  (d),  $128.7$  (s),  $130.3$  (s),  $136.5$  (d),  $139.8$  (s),  $141.6$  (s),  $144.6$  (s),  $149.7$  (d),  $151.0$  (s),  $152.3$  (s).

### **5,6,8,9-Tetrahydro-7-(pyridin-4-yl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22m)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 350 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30n** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 255 mg (35 %), brauner Feststoff, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 50:1, Smp.:  $> 250$  °C (Lit.<sup>[152]</sup> Ausb.: 32 %, Smp.:  $> 300$  °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.63 - 2.69$  (m, 4 H),  $2.85 - 2.96$  (m, 4 H),  $7.21 - 7.29$  (m, 4 H),  $7.52 - 7.55$  (m, 2 H),  $8.71$  (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2 H),  $8.77 - 8.80$  (m, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.6$  (t),  $27.6$  (t),  $122.6$  (d),  $124.1$  (d),  $131.8$  (s),  $135.8$  (d),  $136.0$  (s),  $145.3$  (s),  $145.8$  (s),  $147.3$  (d),  $150.7$  (d),  $152.1$  (s),  $158.6$  (s).

### **5,6,8,9-Tetrahydro-7-(furan-2-yl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22n)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 413 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30p** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 410 mg (57 %), brauner Feststoff, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ , 10:1, Smp.:  $204$  °C (Lit.<sup>[59]</sup> Ausb.: 69 %, Smp.:  $206$  °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.73 - 2.89$  (m, 8 H),  $6.45 - 6.48$  (m, 1 H),  $6.53 - 6.58$  (m, 1 H),  $7.15 - 7.19$  (m, 2 H),  $7.48 - 7.52$  (m, 2 H),  $7.56 - 7.59$  (m, 1 H),  $8.69$  (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.7$  (t),  $27.8$  (t),  $110.9$  (d),  $112.3$  (d),  $122.9$  (d),  $133.4$  (d),  $133.9$  (s),  $135.1$  (s),  $137.5$  (s),  $143.2$  (d),  $148.4$  (s),  $149.3$  (d),  $151.3$  (s),  $152.5$  (s),  $195.1$  (s).

### **5,6,8,9-Tetrahydro-7-(thiophen-2-yl)-chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin (22o)**

Aus 596 mg (4.1 mmol) **17b**, 446 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30q** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 429 mg (57 %), braune Kristalle, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 25:1, Smp.:  $232$  °C.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.77 - 2.99$  (m, 8 H),  $6.97 - 7.03$  (m, 1 H),  $7.15 - 7.36$  (m, 3 H),  $7.47 - 7.68$  (m, 3 H),  $8.75$  (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.6$  (t),  $27.6$  (t),  $124.2$  (d),  $127.2$  (d),  $128.0$  (d),  $134.0$  (s),  $136.4$  (d),  $137.1$  (s),  $148.8$  (d),  $150.3$  (s),  $152.2$  (s). —  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (258.2): ber. C 75.18, H 4.66, N 11.44; gef. C 75.22, H 4.62, N 11.75.

**10,12-Dihydro-4,5,6-triaza-indeno[2,1-b]fluoren (21a)**

Aus 596 mg (4.04 mmol) **17a**, 192 mg (2.05 mmol) Iminiumsalm **30a** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 223 mg (43 %), farbloser Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 226 °C (Lit.<sup>[60]</sup> Ausb.: 48 %, Smp: 229 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.91 (s, 4 H), 7.26 – 7.42 (m, 2 H), 7.88 – 7.98 (m, 2 H), 8.08 (s, 1 H), 8.72 – 8.78 (m, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.2 (t), 122.9 (d), 130.3 (d), 133.4 (d), 137.8 (s), 138.2 (s), 148.8 (d), 158.3 (s).

**3,3':5',3''-Bis(trimethylen)-2,2':6',2''-terpyridin (23a)**

Aus 651 mg (4.04 mmol) **17c**, 192 mg (2.05 mmol) Iminiumsalm **30a** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 107 mg (17 %), brauner Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 5:1, Smp.: > 250 °C (Lit.<sup>[59]</sup> Ausb.: 21 %, Smp: > 310 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.23 – 2.31 (m, 4 H), 2.55 – 2.63 (m, 8 H), 7.21 – 7.25 (m, 2 H), 7.47 (s, 1 H), 7.53 – 7.57 (m, 2 H), 8.71 (d, <sup>3</sup>J = 4,8 Hz, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.6 (t), 29.9 (t), 32.4 (d), 123.1 (d), 135.0 (s), 135.3 (s), 136.5 (d), 137.2 (d), 148.2 (d), 155.4 (s), 157.1 (s).

**2,12-Di-<sup>t</sup>butyl-5,6,8,9-tetrahydro-1,13,14-triaza-dibenzo[a,j]anthracen (66a)**

Aus 821 mg (4.04 mmol) **64a**, 192 mg (2.05 mmol) Iminiumsalm **30a** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 216 mg (27 %), gelber Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/PE, 1:1; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 197 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3033, 2950, 2877, 1571, 1503, 1432, 1375, 1229, 1159, 1034, 851, 745, 694. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.52 (s, 18 H), 2.92 – 3.01 (m, 8 H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2 H), 7.40 – 7.45 (m, 3 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.1 (t), 29.2 (t), 31.4 (q), 36.2 (s), 116.2 (d), 133.6 (s), 134.1 (s), 134.5 (d), 137.4 (d), 152.8 (s), 153.9 (s), 158.7 (s),

**2,12-Di-<sup>t</sup>butyl-7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-1,13,14-triaza-dibenzo[a,j]anthracen (66b)**

Aus 821 mg (4.04 mmol) **64a**, 434 mg (2.05 mmol) Iminiumsalm **30c** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 296 mg (31 %), brauner Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp. > 250 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3042, 2912, 2877, 1598, 1467, 1388, 1200, 1112, 1032, 855, 783, 659. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.48 (s, 18 H), 2.88 – 3.07 (m, 8 H), 7.34 – 7.76 (m, 7 H), 8.16 – 8.21 (m, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.6 (t), 31.1 (t), 31.5 (q), 36.8 (s), 116.7 (d), 127.1 (d), 128.5 (d), 129.0 (d), 133.0 (s), 134.1 (d), 135.0 (s), 136.5 (s), 148.6 (s), 152.8 (s), 153.7 (s), 158.9 (s).

**3',5'-Dimethyl-[2,2':6',2'']terpyridin (67a)**

Aus 546 mg (4.04 mmol) **68**, 192 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30a** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 296 mg (56 %), hell-braune Kristalle, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 176 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3650, 3040, 2940, 2830, 1565, 1430, 1400, 1338, 1215, 1108, 819, 778, 667. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.53 (s, 6 H), 7.11 – 7.18 (m, 2 H), 7.51 – 7.56 (m, 2 H), 7.81 – 7.93 (m, 3 H), 8.74 – 8.79 (m, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.1 (q), 118.7 (s), 122.9 (d), 124.8 (d), 132.4 (s), 136.9 (d), 143.0 (d), 148.7 (s), 159.5 (s). — C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (261.3): ber. C 78.13, H 5.79, N 16.08; gef. C 78.25, H 5.66, N 16.08.

**3',5'-Dimethyl-4'-phenyl-[2,2':6',2'']terpyridin (67b)**

Aus 546 mg (4.04 mmol) **68**, 434 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30c** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 238 mg (35 %), brauner Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 75:1, Smp.: 197 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3042, 2955, 2865, 1589, 1543, 1400, 1360, 1210, 1145, 1096, 905, 820, 635. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.55 (s, 6 H), 7.23 – 7.68 (m, 9 H), 7.95 – 8.02 (m, 2 H), 8.66 – 8.71 (m, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.8 (q), 116.7 (d), 121.9 (d), 126.3 (s), 127.4 (d), 128.1 (d), 129.5 (d), 133.4 (s), 135.8 (d), 151.1 (d), 151.4 (s), 156.7 (s), 157.2 (s).

**4'-(4-Chlorophenyl)-3',5'-dimethyl-[2,2':6',2'']terpyridin (67c)**

Aus 546 mg (4.04 mmol) **68**, 505 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30e** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 315 mg (42 %), brauner Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton, 10:1, Smp.: 205 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3027, 2938, 2827, 1601, 1543, 1332, 1208, 1121, 1111, 927, 853, 676. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.53 (s, 6 H), 7.11 – 7.48 (m, 6 H), 7.79 – 8.01 (m, 4 H), 8.89 – 8.93 (m, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.4 (q), 122.9 (d), 124.8 (d), 132.3 (s), 136.5 (s), 137.1 (d), 139.8 (s), 143.1 (d), 148.5 (d), 152.3 (d), 151.5 (s), 153.3 (s), 159.2 (s).

**3',5'-Dimethyl-4'-pyridin-4-yl-[2,2':6',2'']terpyridin (67f)**

Aus 546 mg (4.04 mmol) **68**, 350 mg (2.05 mmol) Iminiumsalz **30n** und 170 mg (2.2 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 117 mg (17 %), nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 25:1, Smp.: 175 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3048, 2931, 2893, 1583, 1400, 1391, 1250, 1145, 1090, 990, 926, 817. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.55 (s, 6 H), 7.21 – 7.29 (m, 2 H), 7.55 (d, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 2 H), 7.65 – 7.73 (m, 2 H), 8.37 (d, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz), 8.81 – 8.87 (m, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.5 (q), 122.5

(d), 124.1 (d), 124.6 (d), 125.3 (d), 127.2 (s), 137.5 (d), 145.4 (s), 146.6 (s), 149.1 (s), 150.4 (d), 157.8 (s), 159.8 (s). — MS (70 eV); m/z (%): 338 (7), 325 (100), 220 (31), 193 (13), 116 (27), 89 (39), 78 (59).

## 15.10 Derivatisierung der U-förmigen Terpyridine

### 4-(5,6,8,9-Tetrahydro-1,13,14-triaza-dibenzo[a,j]anthracen-7-yl)-phenol (92)

Eine Suspension von **22h** (935 mg, 2 mmol) in 25 ml 5 M HCl wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einem Eisbad gekühlt und der sich dabei bildende Niederschlag anschließend abgesaugt. Der fein-kristalline Feststoff wird nacheinander mit 10 ml kaltem Wasser und 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.<sup>[157]</sup>

Ausb.: 566 mg (75 %), gelber Feststoff, Smp.: > 250 °C.

— IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3453, 3004, 2875, 1601, 1536, 1517, 1473, 1298, 1226, 1207, 853, 769, 741. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 2.49 – 2.83 (m, 4 H), 2.84 – 3.23 (m, 4 H), 6.77 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H), 7.79 – 8.10 (m, 2 H), 8.36 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2 H), 8.67 (d, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.9 (t), 24.9 (t), 115.8 (d), 126.3 (s), 127.1 (d), 130.3 (d), 137.8 (s), 137.9 (s), 139.6 (d), 142.2 (s), 144.2 (s), 146.6 (d), 156.3 (s). — MS (70 eV); m/z (%): 377 (M<sup>+</sup>, 100), 374 (31), 282 (11), 221 (13), 188 (12), 147 (17), 123 (18), 73 (38), 36 (94).

### 4-(5,6,8,9-Tetrahydro-1,13,14-triaza-dibenzo[a,j]anthracen-7-yl)-benzolsulfonsäure Natriumsalz (95)

Eine Suspension von **22b** (420 mg, 1.16 mmol) in 348 mg konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird 40 min bei 60 °C gerührt. Der Ansatz wird anschließend mit 3 ml ges. NaCl-Lösung versetzt und 12 h im Gefrierfach (-12 °C) gelagert. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 3 ml kalter ges. NaCl-Lösung gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.<sup>[164]</sup>

Ausb.: 448 mg (83 %), farbloser Feststoff, Smp.: > 250 °C.

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 2.81 – 2.96 (m, 4 H), 3.11 – 3.22 (m, 4 H), 7.26 – 7.31 (m, 2 H), 7.55 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H), 7.93 – 8.04 (m, 2 H), 8.46 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H), 8.72 – 8.78 (m, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 127.4 (d), 128.7 (d), 129.5 (d), 130.9 (s), 136.2 (s), 139.9 (d), 141.7 (s), 142.6 (s), 146.9 (d), 148.8 (s), 152.2 (s), 153.8 (s),

### 1,1-Dimethyl-4-[4-(5,6,8,9-tetrahydro-1,13,14-triaza-dibenzo[a,j]anthracen-7-yl)-phenyl]-piperazin-1-ium-iodid (96)

Zu einer Lösung von 460 mg (1 mmol) **22k** in 10 ml abs. Acetonitril wird Methyljodid (4 ml) in einem Zeitraum von 30 min unter Eiskühlung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschliessend am Rotationsverdampfer entfernt. Der zähe braune

Rückstand wird in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und das Produkt durch langsame Zugabe von 1 ml Diethylether ausgefällt.<sup>[160]</sup>

Ausb.: 468 mg (78 %), brauner Feststoff, nach Fällung mit Diethylether, Smp. > 250 °C.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 2.63 – 3.04 (m, 12 H), 3.34 (s, 6 H), 3.62 – 3.80 (m, 4 H), 3.85 – 4.03 (m, 4 H), 6.82 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H), 7.25 – 7.33 (m, 2 H), 7.61 – 7.67 (m, 2 H), 8.88 – 8.93 (m, 2 H).

## 15.11 Suzuki-Kupplungen mit brom-substituierten Terpyridinen

### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Suzuki-Kupplung (AAV 8)

Man löst 1.00 mmol des zu kuppelnden Terpyridins und 57 mg (0.05 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 7 ml entgasstem 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 20 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.<sup>[17]</sup>

### 4,4''-Di-(5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-[1,1';4',1'']terphenyl (108)

Aus 252 mg (0.57 mmol) **22f**, 47 mg (0.29 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure (**107**), 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 3.5 ml MeOH und 3.5 ml Toluol. Reaktionszeit: 48 h.

Ausb.: 121 mg (53 %), 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 (Lit.<sup>[17]</sup> Aus. 52 %, Smp. > 250 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD, 20:1): δ = 2.75 – 2.83 (m, 8 H), 2.89 – 2.92 (m, 8 H), 7.21 – 7.35 (m, 12 H), 7.57 – 7.63 (m, 4 H), 7.79 – 7.84 (m, 4 H), 8.52 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 4 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD, 20:1): δ = 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).

### 3,3''-Di-(5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-[1,1';4',1'']terphenyl (109)

Aus 252 mg (0.57 mmol) **22e**, 47 mg (0.29 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure (**107**) 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 3.5 ml MeOH und 3.5 ml Toluol. Reaktionszeit: 48 h.

Ausb.: 99 mg (45 %) 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 (Lit.<sup>[17]</sup> Ausb. 43 %, Smp. > 250 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ , 20:1):  $\delta = 2.78 - 2.83$  (m, 8 H),  $2.88 - 2.93$  (m, 8 H),  $7.21 - 7.28$  (m, 6 H),  $7.53 - 7.68$  (m, 8 H),  $7.72 - 7.78$  (m, 6 H),  $8.79$  (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 4 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9$  (t),  $27.8$  (t),  $123.9$  (d),  $127.0$  (d),  $127.5$  (d),  $128.1$  (d),  $129.9$  (d),  $132.8$  (s),  $133.7$  (s),  $136.6$  (d),  $138.3$  (s),  $140.2$  (s),  $141.4$  (s),  $148.0$  (s),  $149.2$  (d),  $150.9$  (s),  $152.6$  (s).

## 15.12 Synthese verbrückter Terpyridine mit Bis- und Tris-iminiumsalzen

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 9)

883 mg (6 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon (**17b**) und das Bis-iminiumsalz **126** (6.1 mmol) werden in 15 ml abs. DMSO suspendiert und so lange unter Argonatmosphäre erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht (etwa 3 h). In einem zweiten Kolben werden 883 mg (6 mmol) **17b** und 500 mg (6.5 mmol) Ammoniumacetat in 15 ml abs. DMSO gelöst und 5 min bei  $85^\circ\text{C}$  erwärmt. Nun gibt man die noch warme Lösung des Bis-iminiumsalzes und des Ketons zur DMSO-Lösung im zweiten Kolben und erhitzt 16 h unter Luftatmosphäre bei  $125^\circ\text{C}$ . Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (4 x 30 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (5 x 20 ml), über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt kann durch Zugabe von 25 ml Ethylacetat ausgefällt und dann durch Säulenchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigt werden.

### 5,6,8,9,5',6',8',9'-Octahydro-[7,7']bi[1,13,14-triaza-dibenzo[a,j]anthracenyl] (**136**)

Aus 1.76 g (12.0 mmol) **17b**, 0.82 g (3.05 mmol) Bis-iminiumsalz **126a** und 500 mg (6.5 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 444 mg (26 %), braunes Pulver, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 50:1, Smp.:  $> 250^\circ\text{C}$ .

– IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3028, 2935, 2883, 2829, 1563, 1442, 1400, 1225, 1176, 845, 778, 759$ . —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.88 - 3.09$  (m, 16 H),  $7.18 - 7.39$  (m, 8 H),  $8.67$  (m, 4 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.6$  (t),  $27.8$  (t),  $123.9$  (d),  $133.9$  (s),  $136.3$  (s),  $136.4$  (d),  $147.5$  (s),  $148.8$  (d),  $152.1$  (s),  $156.2$  (s).

### 1,4-Di-(5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-benzol (**137**)

Aus 1.76 g (12.0 mmol) **17b**, 1.05 g (3.05 mmol) Bis-iminiumsalz **126b** und 500 mg (6.5 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 696 mg (36 %), hellbraunes Pulver, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 50:1, Smp.:  $> 250^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>[152]</sup> Ausb.: 26 %, Smp.  $> 300^\circ\text{C}$ ).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.74 - 2.89$  (m, 8 H),  $2.93 - 3.09$  (m, 8 H),  $7.16 - 7.24$  (m, 4 H),  $7.33$  (s, 4 H),  $7.51 - 7.58$  (m, 4 H),  $8.76 - 8.85$  (m, 4 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9$  (t),



27.9 (t), 124.0 (d), 129.5 (d), 132.6 (s), 133.9 (s), 136.0 (d), 137.3 (s), 147.5 (d), 149.2 (s), 150.9 (s), 152.5 (s).

### **1,3-Di-(5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-benzol (138)**

Aus 1.76 g (12.0 mmol) **17b**, 1.05 g (3.05 mmol) Bis-iminiumsalz **126c** und 500 mg (6.5 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 600 mg (31 %), brauner Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 50:1, Smp.: > 250 °C (Lit.<sup>[152]</sup> Ausb.: 17 %).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.77 – 3.12 (m, 16 H), 7.08 – 7.29 (m, 8 H), 7.55 – 7.62 (m, 4 H), 8.79 – 8.92 (m, 4 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.8 (t), 27.8 (t), 124.0 (d), 125.3 (d), 127.5 (d), 129.1 (d), 132.5 (s), 133.7 (s), 136.2 (d), 138.8 (s), 147.5 (d), 149.1 (s), 150.8 (s), 152.3 (s).

### **4,4'-Di-(5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-biphenyl (139)**

Aus 1.76 g (12.0 mmol) **17b**, 1.29 g (3.05 mmol) Bis-iminiumsalz **126d** und 500 mg (6.5 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 802 mg (37 %), hellbrauner Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 50:1, Smp.: > 250 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950, 2829, 1637, 1557, 1550, 1438, 1390, 1214, 1112, 815, 782, 615. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.81 – 2.92 (m, 8 H), 2.97 – 3.06 (m, 8 H), 7.03 – 7.28 (m, 12 H), 7.55 – 7.62 (m, 4 H), 8.72 – 8.78 (m, 4 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.8 (t), 27.8 (t), 124.0 (d), 127.9 (d), 129.7 (d), 132.9 (s), 134.6 (s), 136.3 (d), 136.8 (s), 140.5 (s), 149.0 (d), 150.7 (s), 153.1 (s), 156.3 (s).

### **3,3'-Di-(5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-biphenyl (140)**

Aus 1.76 g (12.0 mmol) **17b**, 1.29 g (3.05 mmol) Bis-Iminiumsalz **126e** und 500 mg (6.5 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 908 mg (42 %), hellbraunes Pulver, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 50:1, Smp.: > 250 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2933, 2817, 1625, 1555, 1431, 1375, 1222, 1116, 819, 781, 615. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.79 – 2.93 (m, 16 H), 7.05 – 7.09 (m, 4 H), 7.28 – 7.37 (m, 6 H), 7.47 – 7.58 (m, 6 H), 8.75 – 8.81 (m, 4 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.8 (t), 27.6 (t), 123.7 (d), 124.9 (d), 125.8 (d), 127.5 (s), 129.6 (d), 133.0 (s), 136.1 (d), 136.5 (d), 147.4 (s), 138.1 (s), 148.7 (d), 150.2 (s), 153.8 (s), 156.7 (s).

**4,4''-Di-(5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-[1,1';4',1'']terphenyl (108)**

Aus 1.76 g (12.0 mmol) **17b**, 1.52 g (3.05 mmol) Bis-iminiumsalz **126f** und 500 mg (6.5 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 980 mg (41 %), 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.

Die spektroskopischen Daten sind mit denen in **Kap. 16.11** identisch.

**1,3,5-Tris-[(5,6,8,9-Tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-phenyl]-benzol (143b)**

Aus 1.76 g (12.0 mmol) **17b**, mg (4.05 mmol) Tris-iminiumsalz **145** und 361 mg (4.3 mmol) Ammoniumacetat.

Ausb.: 578 mg (25 %), nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 50:1, Smp.: > 250 °C.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2935, 2883, 2806, 1564, 1440, 1222, 1176, 820, 789, 705. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.76 – 2.95 (m, 24 H), 7.05 – 7.11 (m, 4 H), 7.48 – 7.62 (m, 21 H), 8.71 – 8.85 (m, 6 H).

**15.13 Darstellung der Platinkomplexe****Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 10)**

55 mg (0.10 mmol) Diido(cycloocta-1,5-dien)platin(II) und 39 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub> werden in 1 ml Aceton suspendiert und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch eine mit Watte gefüllte Pipette filtiert, um das ausgefallene AgI abzutrennen und direkt zu einer Suspension des Terpyridinliganden (0.08 mmol bzw. 0.04 mmol bei den ditopen Liganden) in 0.5 ml Acetonitril zugetropft. Man rührt ca. 30 min bei Raumtemperatur, wobei der Ligand in Lösung geht und der Acetonitril-Komplex **147** 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 **148** kristallisieren bei Zugabe von Diethylether aus und können durch langsame Diffusion von Diethylether in Lösungen der Komplexe in Acetonitril aufgereinigt werden.<sup>[17]</sup>

**Komplex 149: [Pt<sub>2</sub>(L)(4-Picolin)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>4</sub> (L =109)**

Aus 55 mg (0.10 mmol) PtCODI<sub>2</sub>, 40 mg (0.20 mmol) AgBF<sub>4</sub>, 32 mg (0.04 mmol) **109** und 25  $\mu$ l 4-Picolin.

Ausb.: 57 mg (83 %), gelber Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O (Lit.<sup>[17]</sup> Ausb.: 74 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 2.69 (s, 6 H), 3.04 – 3.09 (m, 8 H), 3.30 – 3.37 (m, 8 H), 7.38 – 7.42 (m, 2 H), 7.54 – 7.88 (m, 14 H), 7.88 – 7.94 (m, 8 H), 8.14 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 4 H), 8.91 (d,  $^3J$  = 6.5 Hz, 4 H).

### Komplex 150: $[\text{Pt}_2\text{L}_2(4,4'\text{-bipy})][\text{BF}_4]_4$ (L = 22b)

Aus 55 mg (0.10 mmol)  $\text{PtCODI}_2$ , 40 mg (0.20 mmol)  $\text{AgBF}_4$ , 29 mg (0.08 mmol) **22b** und 0.4 ml (0.04 mmol) einer 0.1 M 4,4'-Bipyridin-Lsg. in Acetonitril.

Ausb.: 42 mg (63 %), gelber Feststoff, nach Kristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$  (Lit.<sup>[17]</sup> Ausb.: 74 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.02 – 3.09 (m, 8 H), 3.29 – 3.35 (m, 8 H), 7.39 – 7.45 (m, 4 H), 7.63 – 7.72 (m, 10 H), 7.84 (d,  $^3J$  = 5.5 Hz, 4 H), 8.15 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 4 H), 9.27 (d,  $^3J$  = 5.5 Hz, 4 H).

## 15.14 Darstellung der Rutheniumkomplexe

### 15.14.1 Synthese der Precursor-Komplexe $\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}_3$

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 11)

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (5 mmol) und das Terpyridin (5 mmol) werden in 125 ml abs. Ethanol 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden 50 ml Aceton zugesetzt und die resultierende Mischung über Nacht bei 0 °C im Kühlschrank gelagert. Der dunkle, mikrokristalline Feststoff wird abgenutscht, mit Wasser (3 x 10 ml) und Diethylether (3 x 10 ml) gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.<sup>[74]</sup>

#### Precursor-Komplex 152a: $\text{Ru}(\text{trpy})\text{Cl}_3$

Aus 1.31 g (5 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und 1.17 g (5 mmol) 2,2':6',2''-Terpyridin.

Ausb.: 2.12 g (96 %), schwarz-violetter Feststoff (Lit.<sup>[234]</sup> Ausb.: 98 %).

#### Precursor-Komplex 152b: $\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}_3$ (L = 22b)

Aus 622 mg (2.75 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und 904 mg (2.5 mmol) **22b**.

Ausb.: 1.32 g (93 %), schwarzer Feststoff.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3447, 3062, 2978, 2941, 2896, 1617, 1574, 1493, 1375, 1300, 1038, 851, 750, 635.

### 15.14.2 Darstellung der Komplexe des Typs $[\text{Ru}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 12)

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0.27 mmol) und der entsprechende Terpyridinligand (0.6 mmol) werden in 15 ml eines Ethanol-Wasser-Gemisches (1:1) 24 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der

Ansatz zur Abtrennung evtl. vorhandener unlöslicher Rückstände filtriert. Das Filtrat wird mit 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt und der orange-rote Feststoff anschließend (nach Kristallisation im Kühlschrank) abgenutscht. Zur Reinigung kann der Komplex entweder aus Toluol/Acetonitril (1:1) umkristallisiert oder an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit diesem Laufmittel chromatographiert werden.<sup>[234]</sup>

#### **Komplex 151a: $[\text{Ru}(\text{L})_2][\text{PF}_6]_2$ (L = 22b)**

Aus 41 mg (0.2 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 181 mg (0.5 mmol) **22b** und 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 209 mg (94 %), roter Feststoff, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Toluol}$ , 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3438, 3111, 3052, 2946, 1616, 1541, 1429, 1401, 1345, 1298, 1012, 855, 714, 543$ . —

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.24 - 3.77$  (m, 16 H), 7.08 – 7.19 (m, 4 H), 7.35 – 7.41 (m, 4 H), 7.53 – 7.91 (m, 14 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 488 (2740), 361 (9620), 311(13700), 269 (42020), 255 (23220).

#### **Komplex 151b: $[\text{Ru}(\text{L})_2][\text{PF}_6]_2$ (L = 22c)**

Aus 41 mg (0.2 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 198 mg (0.5 mmol) **22c** und 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 218 mg (92 %), orange-roter Feststoff, nach Kristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Toluol}$  1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3427, 3099, 3035, 2889, 1623, 1567, 1438, 1333, 1256, 1023, 859, 714$ . —  $^1\text{H}$  NMR

(200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.96 - 3.33$  (m, 16 H), 7.04 – 7.48 (m, 16 H), 7.53 – 7.59 (m, 2 H), 7.81 – 7.88 (m, 2 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 468 (992), 327 (4914), 291 (6554), 269 (7920), 255 (6840), 240 (6716), 218 (7990).

#### **Komplex 151c: $[\text{Ru}(\text{L})_2][\text{PF}_6]_2$ (L = 22d)**

Aus 41 mg (0.2 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 198 mg (0.5 mmol) **22d** und 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 227 mg (96 %), orange-roter Feststoff.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3389, 3077, 3021, 2912, 1701, 1634, 1559, 1426, 1329, 1228, 1017, 956, 856, 721$ .

—  $^1\text{H}$  NMR: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering. — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 482 (1230), 359 (2588), 311 (3698), 298 (3468), 269 (5212), 255 (2192), 208 (4190).

#### **Komplex 151d: $[\text{Ru}(\text{L})_2][\text{PF}_6]_2$ (L = 22e)**

Aus 41 mg (0.2 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 220 mg (0.5 mmol) **22e** und 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 234 mg (97 %), roter Feststoff, nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Toluol}$ , 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3307, 3108, 3076, 2945, 1678, 1623, 1555, 1421, 1219, 1026, 967, 888, 737$ . —

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.11 - 3.20$  (m, 8 H), 3.26 – 3.31 (m, 8 H), 7.06 – 7.11 (m, 4 H), 7.29 – 7.35 (m, 4 H), 7.53 – 7.71 (m, 8 H), 7.78 – 7.84 (m, 4 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 482 (3540), 358 (8260), 309 (12640), 270 (45500), 255 (25660), 204 (21000).

**Komplex 151e: [Ru(L)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 22f)**

Aus 41 mg (0.2 mmol) RuCl<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O, 220 mg (0.5 mmol) **22f** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 229 mg (97 %), roter Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3089, 2844, 1610, 1450, 1433, 1399, 1051, 834. — <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 3.06 – 3.18 (m, 16 H), 7.02 – 7.08 (m, 4 H), 7.21 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4 H), 7.29 – 7.33 (m, 4 H), 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4 H), 8.01 – 8.06 (m, 4 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 482 (1324), 359 (4936), 310 (6806), 269 (7210), 255 (5466), 226 (8680).

**Komplex 151f: [Ru(L)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 22g)**

Aus 41 mg (0.2 mmol) RuCl<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O, 196 mg (0.5 mmol) **22g** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 213 mg (91 %), orange-roter Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3098, 3008, 2951, 1671, 1542, 1416, 1358, 1200, 1033, 988, 853, 737. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 3.44 (s, 6 H), 3.01 – 3.17 (m, 16 H), 6.92 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H), 7.09 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H), 7.11 – 7.15 (m, 4 H), 7.62 – 7.81 (m, 8 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 482 (2300), 382 (14380), 361 (17500), 308 (19220), 269 (48300), 255 (29550), 229 (27380), 204 (32500).

**Komplex 151g: [Ru(L)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 22i)**

Aus 41 mg (0.2 mmol) RuCl<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O, 202 mg (0.5 mmol) **22i** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 230 mg (96 %), roter Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3089, 2844, 1610, 1450, 1389, 1245, 1051, 845, 712. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 3.05 (s, 12 H), 3.09 – 3.22 (m, 16 H), 7.08 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4 H), 7.15 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H), 7.20 – 7.26 (m, 4 H), 7.62 – 7.81 (m, 8 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 483 (746), 359 (4114), 308 (5026), 269 (8294), 255 (6080), 210 (7512).

**Komplex 151h: [Ru(L)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 22j)**

Aus 41 mg (0.2 mmol) RuCl<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O, 216 mg (0.5 mmol) **22j** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 246 mg (98 %), roter Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3118, 3078, 2978, 1756, 1465, 1425, 1234, 1109, 940, 764. — <sup>1</sup>H NMR: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering. — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 482 (2960), 358 (6840), 270 (47100), 253 (27120), 204 (17960).

**Komplex 151i: [Ru(L)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 22m)**

Aus 41 mg (0.2 mmol) RuCl<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O, 181 mg (0.5 mmol) **22m** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 194 mg (87 %), roter Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3434, 3085, 2931, 1717, 1578, 1512, 1428, 1402, 1341, 1279, 1173, 841, 741, 559. — <sup>1</sup>H NMR: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering. — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 478 (314), 351 (2402), 307 (3198), 295 (3676), 270 (6440), 256 (4706), 238 (4750), 212 (6262).

**Komplex 151j: [Ru(L)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 22n)**

Aus 41 mg (0.2 mmol) RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, 176 mg (0.5 mmol) **22n** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 209 mg (95 %), rot-brauner Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430, 3111, 2955, 2745, 1613, 1530, 1436, 1410, 1325, 1295, 1234, 1212. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 3.36 – 3.47 (m, 8 H), 3.51 – 3.66 (m, 8 H), 6.87 – 6.89 (m, 2 H), 7.00 – 7.02 (m, 2 H), 7.08 – 7.14 (m, 4 H), 7.34 – 7.39 (m, 4 H), 7.54 – 7.71 (m, 4 H), 7.92 – 7.98 (m, 2 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 481 (1400), 358 (8060), 310 (11240), 296 (11560), 270 (42480), 255 (23100), 204 (15560).

**Komplex 151k: [Ru(L)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 23a)**

Aus 41 mg (0.2 mmol) RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, 157 mg (0.5 mmol) **23a** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 154 mg (76 %), rot-brauner Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3437, 3107, 2959, 1619, 1539, 1431, 1410, 1385, 1295, 1234, 1212, 1026, 967. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.33 – 2.41 (m, 4 H), 3.17 – 3.31 (m, 16 H), 7.01 – 7.05 (m, 4 H), 7.13 – 7.20 (m, 4 H), 7.59 – 7.65 (m, 4 H), 7.94 (s, 2 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 481 (1900), 399 (2620), 269 (44480), 255 (25200), 203 (17080).

**Komplex 151l: [Ru(L)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 67a)**

Aus 41 mg (0.2 mmol) RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, 131 mg (0.5 mmol) **67a** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 174 mg (95 %), roter Feststoff, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3431, 3098, 2946, 1625, 1545, 1426, 1418, 1379, 1231, 1207, 1031, 967, 875. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 3.10 (s, 12 H), 7.07 – 7.13 (m, 4 H), 7.29 – 7.35 (m, 4 H), 7.78 – 7.92 (m, 4 H), 8.03 (s, 2 H), 8.56 – 8.61 (m, 4 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 485 (3000), 316 (13780), 269 (45380), 255 (22220), 233 (8240).

**Komplex 151m: [Ru(L)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 67d)**

Aus 41 mg (0.2 mmol) RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, 208 mg (0.5 mmol) **67d** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 221 mg (91 %), roter Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3089, 2844, 1610, 1450, 1460, 1403, 1051, 834. — <sup>1</sup>H NMR: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering. — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 496 (414), 269 (5300), 255 (3096), 203 (3496).

**Komplex 151n: [Ru(L)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 67f)**

Aus 41 mg (0.2 mmol) RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, 169 mg (0.5 mmol) **67f** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 182 mg (85 %), rot-brauner Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Toluol, 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3429, 3085, 2958, 2841, 1605, 1467, 1447, 1402, 1242, 1215, 1160, 1107, 837, 763, 613. —  $^1\text{H}$  NMR: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering. — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 459 (1126), 269 (9484), 261 (7422), 232 (5834), 211 (6486).

### 15.14.3 Darstellung der mehrkernigen Ru(II)-Komplexe

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 13)

Ru(L)Cl<sub>3</sub> **152** (0.42 mmol) und der ditope Terpyridinligand (0.2 mmol) werden in 15 ml eines Ethanol-Wasser-Gemisches (1:1) 24 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Ansatz zur Abtrennung evtl. vorhandener unlöslicher Rückstände filtriert. Das Filtrat wird mit 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> versetzt und der orange-rote Feststoff anschließend (nach Kristallisation im Kühlschrank) abgenutscht. Zur Reinigung kann der Komplex entweder aus Toluol/Acetonitril (1:1) umkristallisiert oder an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit diesem Laufmittel chromatographiert werden.

#### Komplex 153a: [(trpy)Ru(L)Ru(trpy)][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> (L = 137)

Aus 129 mg (0.2 mmol) **137**, 185 mg (0.42 mmol) Ru(trpy)Cl<sub>3</sub> **152a** und 300 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 352 mg (93 %), roter Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Toluol 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3653, 3586, 3098, 2992, 2835, 1607, 1453, 1418, 1234, 850, 762. — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 480 (5860), 358 (7240), 309 (21120), 269 (48940).

#### Komplex 153b: [(trpy)Ru(L)Ru(trpy)][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> (L = 139)

Aus 144 mg (0.2 mmol) **139**, 185 mg (0.42 mmol) Ru(trpy)Cl<sub>3</sub> **152a** und 300 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 374 mg (95 %), roter Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Toluol 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435, 1610, 1466, 1441, 857, 763, 563. — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 483 (5880), 357 (12380), 310 (20860), 269 (48960), 255 (30260), 203 (33220).

#### Komplex 153c: [(22b)Ru(L)Ru(22b)][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> (L = 139)

Aus 144 mg (0.2 mmol) **139**, 217 mg (0.42 mmol) Ru(22b)Cl<sub>3</sub> **152b** und 300 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 411 mg (97 %), roter Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Toluol 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3107, 2951, 1605, 1450, 1222, 835. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.32 – 2.41 (m, 8 H), 3.21 – 3.48 (m, 8 H), 7.14 – 7.83 (m, 38 H), 7.92 – 8.11 (m, 4 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 483 (5880), 357 (12380), 311 (20860), 299 (20480), 269 (48960), 255 (30260), 203 (33220).

#### Komplex 154: [((trpy)Ru)<sub>3</sub>(L)][PF<sub>6</sub>]<sub>6</sub> (L = 143b)

Aus 116 mg (0.1 mmol) **143b**, 154 mg (0.35 mmol) Ru(trpy)Cl<sub>3</sub> **152a** und 150 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Ausb.: 285 mg (94 %), rot-brauner Feststoff, nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Toluol 1:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430, 3092, 2961, 1630, 1574, 1429, 1395, 1308, 1175, 1071, 837, 721, 704, 635. —  
 $^1\text{H}$  NMR: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering. — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 483 (2176), 357 (11980), 311 (16282), 299 (12180), 269 (48294), 255 (29486).

## 15.15 Darstellung weiterer oktaedrisch-kordinierter Komplexe

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 14)

Das Metallchlorid  $\text{MCl}_n$  (0.27 mmol) und das entsprechende U-Terpyridin **22** (0.6 mmol) werden in 15 ml eines Ethanol-Wasser-Gemisches (1:1) 24 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Ansatz zur Abtrennung evtl. vorhandener unlöslicher Rückstände filtriert. Das Filtrat wird mit 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt und das Produkt anschließend (nach Kristallisation im Kühlschrank) abgenutscht.

### Komplex 156a: $[\text{Fe}(\text{L})_2][\text{PF}_6]_2$ (L = 22d)

Aus 40 mg (0.2 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 198 mg (0.5 mmol) **22d** und 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 221 mg (97 %), violetter, mikrokristalliner Feststoff, nach Kristallisation aus Aceton.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.25 – 3.51 (m, 16 H), 7.39 – 7.51 (m, 4 H), 7.65 – 7.79 (m, 8 H), 7.87 (d,  $^3\text{J}$  = 8.7 Hz, 4 H), 8.30 – 8.47 (m, 4 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 553 (1640), 365 (3686), 342 (5044), 310 (5054), 299 (5830), 269 (5926), 255 (4430), 221 (7642).

### Komplex 156b: $[\text{Fe}(\text{L})_2][\text{PF}_6]_2$ (L = 22e)

Aus 40 mg (0.2 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 220 mg (0.5 mmol) **22e** und 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 228 mg (93 %), rot-violetter Feststoff, nach Kristallisation aus Aceton/ $\text{CH}_3\text{CN}$ , 1:1.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.23 – 3.29 (m, 8 H), 3.39 – 3.45 (m, 8 H), 7.42 – 7.49 (m, 4 H), 7.58 – 7.82 (m, 10 H), 7.95 – 8.01 (m, 4 H), 8.31 – 8.44 (m, 4 H). — UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 551 (1720), 366 (3800), 344 (5040), 309 (5100), 298 (5990), 269, (6100), 255 (4800), 220 (7550).

### Komplex 156c: $[\text{Fe}(\text{L})_2][\text{PF}_6]_2$ (L = 22m)

Aus 40 mg (0.2 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 181 mg (0.5 mmol) **22m** und 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 203 mg (95 %), blau-violetter Feststoff, nach Kristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ , 2:1.

– UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 558 (1130), 364 (3506), 344 (3910), 310 (4646), 301 (4602), 269 (7226), 255 (6044), 239 (5898), 213 (7094).

### Komplex 157a: $[\text{Ni}(\text{L})_2][\text{PF}_6]_2$ (L = 22d)

Aus 47 mg (0.2 mmol)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 198 mg (0.5 mmol) **22d** und 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 203 mg (89 %), grün-gelber Feststoff, nach Kristallisation aus Aceton/ $\text{Et}_2\text{O}$ .



– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430, 3092, 2961, 1728, 1630, 1575, 1429, 1395, 1308, 1175, 1071, 837, 721, 698, 635. — UV/VIS:  $\lambda_{\max}(\epsilon)$ : 369 (5980), 351 (5500), 269 (42100), 255 (23800). —  $C_{50}H_{36}Cl_2F_{12}N_6NiP_2$  (1140,39): ber. C 52.67, H 3.18, N 7.37; gef. C 53.01, H 3.22, N 7.41.

### Komplex 157b: $[Ni(L)_2][PF_6]_2$ (L = 22e)

Aus 47 mg (0.2 mmol)  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 220 mg (0.5 mmol) **22e** und 150 mg  $NH_4PF_6$ .

Ausb.: 224 mg (91 %), grün-gelber Feststoff, nach Kristallisation aus Aceton/ $Et_2O$ .

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3048, 2967, 1466, 1406, 1232, 1026, 841, 764, 708, 615, 558. — UV/VIS:  $\lambda_{\max}(\epsilon)$ : 369 (4438), 352 (4498), 310 (4916), 269 (8056), 255 (6852), 227 (9340). —  $C_{50}H_{36}Br_2F_{12}N_6NiP_2$  (1229,29): ber. C 48.85, H 2.95, N 6.84; gef. C 48.79, H 2.89, N 6.95.

### Komplex 158a: $[Co(L)_2][PF_6]_2$ (L = 22e)

Aus 26 mg (0.2 mmol)  $CoCl_2$ , 220 mg (0.5 mmol) **22e** und 150 mg  $NH_4PF_6$ .

Ausb.: 209 mg (85 %), roter Feststoff, nach Kristallisation aus Aceton/ $Et_2O$ .

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3441, 2961, 1605, 1466, 1424, 1406, 841, 766, 733, 558. — UV/VIS:  $\lambda_{\max}(\epsilon)$ : 351 (3948), 298 (6114), 269 (8294), 255 (7242), 230 (9670). —  $C_{50}H_{36}Br_2CoF_{12}N_6P_2$  (1229,53): ber. C 48.84, H 2.95, N 6.84; gef. C 48.88, H 3.06, N 6.77.

### Komplex 159a: $[Cu(L)_2][PF_6]_2$ (L = 22e)

Aus 34 mg (0.2 mmol)  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , 220 mg (0.5 mmol) **22e** und 150 mg  $NH_4PF_6$ .

Ausb.: 195 mg (79 %), grüner Feststoff, nach Kristallisation aus Aceton/ $Et_2O$ .

– UV/VIS:  $\lambda_{\max}(\epsilon)$ : 376 (19980), 359 (21200), 320 (44940), 312 (45040), 269 (80560), 255 (65000), 221 (84680). —  $C_{50}H_{36}Br_2CuF_{12}N_6P_2$  (1234,14): ber. C 48.66, H 2.94, N 6.81; gef. C 48.75, H 3.01, N 6.89.

## 15.16 Herstellung der Koordinationspolymere

### Pt(II)-Koordinationspolymer (164)

Die Darstellung erfolgt gemäß **AAV 10** aus 55 mg (0.1 mmol)  $PtCODI_2$ , 40 mg (0.2 mmol)  $AgBF_4$ , 32 mg (0.04 mmol) Bis-terpyridin **108** und 0.6 ml einer 0.1 M 4,4'-Bipyridin-Lsg. in Acetonitril.

Ausb.: 65 mg, gelber Feststoff, der während der Reaktion ausfällt (Lit.<sup>[17]</sup>).

### Ru(II)-Koordinationspolymer (160a)

Die Darstellung erfolgt gemäß **AAV 12**. Aus 41 mg (0.2 mmol)  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ , 78 mg (0.2 mmol) tppz und 82 mg (0.5 mmol)  $NH_4PF_6$ .

Ausb.: 142 mg, blau-violetter Feststoff.

**Ru(II)-Koordinationspolymer (160b)**

Die Darstellung erfolgt gemäß **AAV 12**. Aus 41 mg (0.2 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 129 mg (0.2 mmol) Bis-terpyridin **137** und 82 mg (0.5 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 164 mg, violetter Feststoff.

**Fe(II)-Koordinationspolymer (161a)**

Die Darstellung erfolgt gemäß **AAV 14**. Aus 68 mg (0.2 mmol)  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 78 mg (0.2 mmol) tppz.

Ausb.: 119 mg, blauer Feststoff, nach Fällung mit Diethylether.

**Co(II)-Koordinationspolymer (162a)**

Die Darstellung erfolgt gemäß **AAV 14**. Aus 26 mg (0.2 mmol)  $\text{CoCl}_2$ , 78 mg (0.2 mmol) tppz und 82 mg (0.5 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 134 mg, roter Feststoff.

**Ni(II)-Koordinationspolymer (163a)**

Die Darstellung erfolgt gemäß **AAV 14**. Aus 68 mg (0.2 mmol)  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 78 mg (0.2 mmol) tppz und 82 mg (0.5 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 144 mg, gelber Feststoff.

**Ni(II)-Koordinationspolymer (163b)**

Die Darstellung erfolgt gemäß **AAV 14**. Aus 26 mg (0.2 mmol)  $\text{NiCl}_2$ , 129 mg (0.2 mmol) Bis-terpyridin **137** und 82 mg (0.5 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 155 mg, grün-gelber Feststoff.

**Ni(II)-Koordinationspolymer (163c)**

Die Darstellung erfolgt gemäß **AAV 14**. Aus 26 mg (0.2 mmol)  $\text{NiCl}_2$ , 144 mg (0.2 mmol) Bis-terpyridin **139** und 82 mg (0.5 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Ausb.: 169 mg, grün-gelber Feststoff.

## 15.17 Darstellung der konjugierten $\beta$ -Enaminonitrile

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 15)

Zu einer Lösung von 4.9 g (60 mmol)  $\beta$ -Aminocrotononitril und 15.3 ml (110 mmol) Triethylamin in 60 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird langsam unter Schutzgas bei 0 °C  $\text{TiCl}_4$  (3.3 ml, 30 mmol) in 40 ml abs. Toluol zugetropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird der klumpige Niederschlag vorsichtig mit einem Spatel zerkleinert. 50 mmol der jeweiligen Carbonylverbindung werden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der klebrige Rückstand mit 200 ml Diethylether versetzt und dann gerührt, bis er zu einem feinen Pulver gemahlen ist. Das Pulver wird über Celite abgenutscht und mit 200 ml Diethylether gewaschen. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man das rohe  $\beta$ -Enaminonitril, das ohne Aufreinigung für die weiteren Reaktionen verwendet werden kann.<sup>[99]</sup>

### 2-(1-Aminoethyliden)-3-ethyl-pentennitril (42a)

Aus 4.31 g (50.0 mmol) Diethylketon und 4.9 g (60.0 mmol)  $\beta$ -Aminocrotononitril **39**.

Ausb.: 5.11 g (68 %), gelbes Öl (Lit.<sup>[99]</sup> Ausb.: 65 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.93 – 1.05 (m, 3 H), 1.68 – 1.71 (m, 2 H), 2.12 – 2.24 (m, 6 H), 4.76 (br, 2 H), 5.44 – 5.57 (m, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.6 (q), 13.2 (q), 20.0 (q), 22.9 (t), 82.0 (s), 122.0 (s), 125.4 (d), 134.9 (s), 154.9 (s).

### 2-Aminomethyliden-3-isopropyl-3-pentennitril (42b)

Aus 4.31 g (50.0 mmol)  $^t$ Propylmethylketon und 4.9 g (60.0 mmol)  $\beta$ -Aminocrotononitril **39**.

Ausb.: 4.06 g (54 %), gelbes Öl (Lit.<sup>[99]</sup> Ausb.: 72 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.02 (d,  $^3J$  = 6.3 Hz, 6 H), 2.11 (s, 3 H), 2.37 – 2.48 (m, 1 H), 4.72 (br, 2 H), 5.08 (s, 1H), 5.23 (s, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 17.4 (q), 21.2 (q), 32.2 (d), 82.2 (s), 120.2 (t), 121.9 (s), 132.9 (s), 152.8 (s).

### 2-Amino-2-[1-( $^t$ butyl)vinyl]-2-butennitril (42c)

Aus 5.00 g (50.0 mmol)  $^t$ Butylmethylketon und 4.9 g (60.0 mmol)  $\beta$ -Aminocrotononitril **39**.

Ausb.: 6.90 g (84 %), gelbe Kristalle, Smp.: 75 °C (Lit.<sup>[99]</sup> Ausb.: 73 %, Smp.: 77 – 79 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.17 (s, 9 H), 2.17 (s, 3 H), 4.48 (br, 2 H), 5.02 (s, 1 H), 5.37 (s, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.3 (q), 29.9 (q), 38.5 (s), 81.1 (s), 117.1 (d), 122.9 (s), 151.2 (s), 156.0 (s).

**2-Amino-2-[1-(trifluoromethyl)vinyl]-2-butennitril (42d)**

Aus 5.60 g (50.0 mmol) 1,1,1-Trifluoracetone und 4.9 g (60.0 mmol)  $\beta$ -Aminocrotononitril **39**.

Ausb.: 4.23 g (48 %), gelbes Öl.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.22 (s, 3 H), 4.44 (br, 2 H), 5.46 (s, 1 H), 5.68 (s, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.5 (q), 83.4 (s), 112.6 (d), 119.5 (s,  $^1J_{\text{CF}}$  = 263 Hz), 121.7 (s), 139.7 (s), 158.1 (s). — GC-MS (80 eV);  $m/z$  (%): 177 (97,  $[\text{M}+1]^+$ ), 176 (100,  $\text{M}^+$ ), 136 (28), 107 (47).

**3-Amino-2-(1-cyclopenten-1-yl)-2-butennitril (42e)**

Aus 4.21 g (50.0 mmol) Cyclopentanone und 4.9 g (60.0 mmol)  $\beta$ -Aminocrotononitril **39**.

Ausb.: 5.33 g (72 %), gelbes Öl (Lit.<sup>[99]</sup> Ausb.: 69 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.72 – 1.86 (m, 4 H), 2.09 (s, 3 H), 2.44 – 2.65 (m, 2 H), 4.99 (br, 2 H), 5.66 (br, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.5 (q), 23.7 (t), 33.8 (t), 36.4 (t), 79.5 (s), 122.0 (s), 126.3 (d), 136.6 (s), 155.3 (s).

**3-Amino-2-(1-cyclohexen-1-yl)-2-butennitril (42f)**

Aus 4.91 g (50.0 mmol) Cyclohexanon und 4.9 g (60.0 mmol)  $\beta$ -Aminocrotononitril **39**.

Ausb.: 4.87 g (60 %), gelber Feststoff, Smp.: 77 °C (Lit.<sup>[99]</sup> Ausb.: 65 %, Smp.: 76 – 77 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.55 – 1.73 (m, 4 H), 2.05 – 2.16 (m, 4 H), 2.11 (s, 3 H), 4.56 (br, 2 H), 5.71 (br, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.0 (q), 22.3 (t), 23.1 (t), 25.9 (t), 28.5 (t), 82.7 (s), 121.7 (s), 128.4 (d), 131.3 (s), 154.8 (s).

**2-Amino-2-(1-phenylvinyl)-2-butennitril (42g)**

Aus 18.02 g (150 mmol) Acetophenone und 14.7 g (180 mmol)  $\beta$ -Aminocrotononitril **39**.

Ausb.: 19.62 g (71 %), gelbes Öl (Lit.<sup>[99]</sup> Ausb.: 66 %).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.49 (s, 3 H), 4.55 (br, 2 H), 5.43 (s, 1 H), 5.62 (s, 1 H), 7.33 - 7.61 (m, 5 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.5 (q), 79.8 (s), 117.5 (t), 122.5 (s), 125.7 (d), 128.6 (d), 129.0 (d), 138.7 (s), 141.6 (s), 157.1 (s).

**2-(1-Amino-ethyliden)-3-phenyl-pent-3-ennitril (42h)**

Aus 6.71 g (50 mmol) Propiophenone und 4.9 g (60 mmol)  $\beta$ -Aminocrotononitril **39**.

Ausb.: 6.74 g (68 %), gelber Feststoff, Smp.: 53 °C.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.77 (d,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3 H), 2.22 (s, 3 H), 4.37 (br, 2 H), 6.03 (q,  $^3J$  = 7.4 Hz, 1 H), 7.25 - 7.57 (m, 5 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.3 (q), 20.4 (q), 82.3 (s), 111.8 (d), 117.5 (d), 121.5 (s), 126.7 (d), 128.7 (d), 129.0 (d), 136.4 (s), 142.0 (s), 156.4 (s).

**2-(1-Amino-ethyliden)-3-phenyl-pent-3-enitril (42i)**

Aus 4.91 g (25 mmol) Desoxybenzoin und 2.45 g (30 mmol)  $\beta$ -Aminocrotonitril **39**.

Ausb.: 4.62 g (71 %), zähes gelb-oranges Öl.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.17 (s, 3 H), 4.49 (br, 2 H), 6.87 (s, 1 H), 7.08 - 7.45 (m, 10 H).

—  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.7 (q), 84.4 (s), 121.5 (s), 123.6 (d), 126.4 (d), 126.7 (d), 127.4 (d), 127.6 (d), 128.5 (d), 128.7 (d), 129.0 (d), 129.4 (d), 133.7 (s), 134.8 (s), 141.5 (s), 155.9 (s).

**3-Amino-2-(3*H*-inden-1-yl)-2-butennitril (42j)**

Aus 3.30 g (25 mmol) Indanon und 2.45 g (30 mmol)  $\beta$ -Aminocrotonitril **39**.

Ausb.: 2.65 g (54 %), gelbes Öl.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.23 (s, 3 H), 3.17 – 3.32 (m, 2 H), 4.51 (br, 2 H), 6.31 (t,

$^3J = 7.2$  Hz, 1 H), 7.09 - 7.25 (m, 4 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.0 (q), 30.1 (t), 79.2 (s), 121.9 (s), 122.5 (d), 126.1 (d), 126.8 (d), 127.6 (d), 129.1 (d), 135.2 (s), 135.8 (s), 139.2 (s), 156.7 (s).

— GC-MS (80 eV);  $m/z$  (%): 197 (91,  $[\text{M}+1]^+$ ), 196 (100,  $\text{M}^+$ ), 42 (37).

**3-Amino-2-(3,4-dihydro-naphthalin-1-yl)-2-butennitril (42k)**

Aus 7.31 g (50 mmol) Tetralon und 4.9 g (60 mmol)  $\beta$ -Aminocrotonitril **39**.

Ausb.: 7.99 g (76 %), gelber Feststoff, Smp.: 55 °C (Lit.<sup>[99]</sup> Ausb.: 77 %, Smp.: 57 – 60 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.29 (s, 3 H), 2.36 – 2.51 (m, 2 H), 2.77 – 2.91 (m, 2 H), 4.40 (br, 2 H), 6.24 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.13 - 7.21 (m, 5 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.7 (q), 23.8 (t), 28.1 (t), 78.7 (s), 122.6 (s), 124.7 (d), 125.7 (d), 127.1 (d), 128.1 (d), 128.7 (d), 132.4 (s), 136.8 (s), 138.3 (s), 156.2 (s).

**2-(Amino-phenyl-methylen)-4,4'-dimethyl-3-methylen-3-pentennitril (166a)**

Aus 3.68 g (37 mmol) *t*-Butylmethylketon und 4.08 g (28.0 mmol) 3-Amino-3-phenyl-acrylnitril (**165**).

Ausb.: 5.01 g (79 %), gelbes Öl.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (s, 9 H), 4.57 (br, 2 H), 5.23 (s, 1 H), 5.51 (s, 1H), 7.39 – 7.59 (m, 5 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 30.1 (q), 38.8 (s), 82.1 (s), 117.5 (t), 122.7 (s), 128.5 (d), 129.1 (d), 130.7 (d), 131.4 (s), 151.7 (s), 158.1 (s). — GC-MS (80 eV);  $m/z$  (%): 227 (100,  $\text{M}^+$ ), 169 (89), 115 (26), 49 (64).

**3-Amino-2-cyclohex-1-enyl-3-phenyl-acrylnitril (166b)**

Aus 3.43 g (35.0 mmol) Cyclohexanon und 6.00 g (41.6 mmol) 3-Amino-3-phenyl-acrylnitril (**165**).

Ausb.: 6.36 g (81 %), gelbe Kristalle, Smp.: 93 °C.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.67 - 1.89$  (m, 4 H), 2.09 – 2.27 (m, 4 H), 4.76 (br, 2 H), 5.97 (br, 1 H), 7.16 – 7.31 (m, 5 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.4$  (t), 23.2 (t), 26.0 (t), 28.4 (t), 84.7 (s), 123.1 (s), 125.7 (d), 126.4 (d), 128.4 (d), 129.1 (d), 138.3 (s), 156.3 (s), 162.0 (s).

### **2-(Amino-phenyl-methylen)-3-phenyl-3-butennitril (166c)**

Aus 6.01 g (50 mmol) Acetophenon und 8.65 g (60 mmol) 3-Amino-3-phenyl-acrylnitril (**165**).

Ausb.: 9.61 g (78 %), gelbes Öl.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.53$  (br, 2 H), 5.66 (s, 1H), 5.75 (s, 1 H), 7.11 - 7.54 (m, 10 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 80.9$  (s), 114.5 (t), 121.9 (s), 126.8 (d), 127.1 (d), 128.6 (d), 128.9 (d), 129.0 (d), 129.3 (d), 132.6 (s), 135.7 (s), 152.1 (s), 164.3 (s).

### **2-(Amino-phenyl-methylen)-4-phenyl-3-butennitril (166d)**

Aus 6.01 g (50 mmol) Phenylacetaldehyd und 8.65 g (60 mmol) 3-Amino-3-phenyl-acrylnitril (**165**).

Ausb.: 5.67 g (46 %), zähes gelbes Öl.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.74$  (br, 2 H), 6.26 (d,  $^2J = 6.4$  Hz, 1 H), 6.79 (d,  $^2J = 6.4$  Hz, 1 H), 7.08 - 7.53 (m, 10 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 81.8$  (s), 124.5 (d), 122.5 (s), 126.4 (d), 126.8 (d), 127.1 (d), 127.5 (d), 128.1 (d), 128.5 (d), 128.9 (d), 129.1 (d), 129.5 (d), 133.1 (s), 134.6 (s), 155.8 (s), 162.7 (s).

## **15.18 Darstellung der substituierten Nicotinonitrile und Pyrrole**

### **Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 16)**

*Variante A:* Das Iminiumsalz (5.5 mmol) wird unter Schutzgas zu einer Lösung des konjugierten  $\beta$ -Enaminonitrils (5 mmol) in abs. Chloroform (25 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird 2 N NaOH-Lösung (25 ml) hinzugefügt und weitere 15 min gerührt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (3 x 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt kann mittels Kugelrohrdestillation oder säulenchromatographisch aufgereinigt werden.

*Variante B:* Zu einer Lösung des Aminals (5.5 mmol) in 25 ml abs. Chloroform wird bei 0 °C Acetylchlorid (5.5 mmol) langsam unter Schutzgas zugegeben und man rührt 1 h bei dieser Temperatur. Anschließend wird das konjugierte  $\beta$ -Enaminonitril (5 mmol) in 5 ml abs.  $\text{CHCl}_3$  hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 15 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (15 ml) beendet. Die wässrige Phase wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x

20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (1 x 25 ml) gewaschen. Es wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt kann säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt werden.

#### 4-Ethyl-2,5-dimethyl-nicotinonitril (44a)

Aus 3.76 g (25 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42a** und 2.8 g (30 mmol) Iminiumsalz **30a** nach Variante A.

Ausb.: 1.64 g (41 %), hellgelbe Flüssigkeit, nach Kugelrohrdestillation, Sdp.: 105 – 110 °C / 0.3 mbar (Lit.<sup>[99]</sup> Ausb.: 75 %).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.19 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 2.73 (s, 3 H), 2.89 (q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H), 8.39 (s, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.8 (q), 15.2 (q), 23.5 (q), 25.4 (t), 105.7 (s), 117.1 (s), 128.1 (s), 152.7 (d), 156.1 (s), 159.5 (s).

#### 4-Isopropyl-2-methyl-nicotinonitril (44b)

Aus 3.14 g (20 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42b** und 2.33 g (25 mmol) Iminiumsalz **30a** nach Variante A.

Ausb.: 2.52 g (78 %), gelbes Öl, nach Kugelrohrdestillation, Sdp.: 125 / 0.5 mbar (Lit.<sup>[99]</sup> Ausb.: 57 %).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.35 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 6 H), 2.81 (s, 3 H), 3.36 (m, 1 H), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 1 H), 8.60 (d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.2 (q), 23.7 (q), 33.1 (d), 108.5 (s), 116.8 (s), 117.5 (d), 152.0 (s), 161.2 (s), 161.5 (s).

#### 4-<sup>t</sup>Butyl-2-methyl-nicotinonitril (44c)

Aus 3.38 g (20 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42c** und 2.33 g (25 mmol) Iminiumsalz **30a** nach Variante A.

Ausb.: 1.64 g (47 %), nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 55 °C (Lit.<sup>[99]</sup> Ausb.: 56 %, Smp.: 57 – 59 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.54 (s, 9 H), 2.82 (s, 3 H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 1 H), 8.57 (d, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.6 (q), 31.4 (q), 38.1 (s), 107.9 (s), 117.7 (d), 118.4 (s), 152.2 (d), 163.4 (s), 167.6 (s).

#### 2-Methyl-4-trifluormethyl-nicotinonitril (44d)

Aus 4.40 g (25 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42d** und 2.8 g (30 mmol) Iminiumsalz **30a** nach Variante A.

Ausb.: 1.58 g (34 %), gelbe Flüssigkeit, nach Kugelrohrdestillation, Sdp.: 102 – 105 °C / 0.5 mbar.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.22 (s, 1 H), 8.89 (s, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.8 (q), 109.2 (s), 112.3 (s, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 261 Hz), 119.1 (s), 122.4 (d), 151.8 (s), 153.6 (d), 161.9 (s).

**3-Methyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[2]pyridin-4-carbonitril (44e)**

Aus 3.71 g (25 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42e** und 2.8 g (30 mmol) Iminiumsals **30a** nach Variante A.

Ausb.: 1.54 g (39 %), nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 76 °C (Lit.<sup>[99]</sup>: Ausb.: 68 %, Smp.: 74 – 75 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.09 – 2.12 (m, 2 H), 2.61 (s, 3 H), 2.88 – 2.95 (m, 2 H), 3.02 – 3.11 (m, 2 H), 8.42 (s, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.3 (s) 24.5 (t), 30.3 (t) 32.6 (t), 104.9 (s), 117.1 (s), 137.2 (s), 148.5 (s), 158.4 (d), 159.2 (s).

**3-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-isoquinolin-4-carbonitril (44f)**

Aus 4.06 g (25 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42f** und 2.8 g (30 mmol) Iminiumsals **30a** nach Variante A.

Ausb.: 1.94 g (45 %), nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 98 °C (Lit.<sup>[99]</sup>: Ausb.: 74 %, Smp.: 100 – 101 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.82 – 1.92 (m, 4 H), 2.73 – 2.81 (m, 2 H), 2.77 (s, 3 H), 2.93 – 3.02 (m, 2 H), 8.48 (s, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.5 (t), 22.2 (t), 23.1 (s) 25.8 (t), 27.2 (t), 106.3 (s), 116.8 (s), 130.3 (s), 150.2 (s), 153.1 (d), 158.5 (s).

**2-Methyl-4-phenyl-nicotinonitril (44g)**

Aus 4.62 g (25 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42g** und 2.8 g (30 mmol) Iminiumsals **30a** nach Variante A.

Ausb.: 2.09 g (43 %), nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 101 °C (Lit.<sup>[99]</sup>: Ausb.: 60 %, Smp.: 103 – 104 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.83 (s, 3 H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, 1 H), 7.43 – 7.61 (m, 5 H), 8.67 (d, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.4 (q), 107.5 (s), 116.5 (d), 121.1 (s), 128.3 (d), 128.8 (d), 129.7 (d), 134.9 (s), 151.4 (s), 153.2 (d), 162.6 (s).

**2,5-Dimethyl-4-phenyl-nicotinonitril (44h)**

Aus 1.09 g (6 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42h** und 0.56 g (6 mmol) Iminiumsals **30a** nach Variante A.

Ausb.: 0.61 g (47 %), nach Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 151 °C.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.21 (s, 3 H), 2.84 (s, 3 H), 7.31 – 7.44 (m, 3 H), 7.56 – 7.64 (m, 2 H), 8.51 (s, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.3 (q), 24.1 (q), 109.8 (s), 116.9 (s), 126.0 (d), 128.1 (s), 128.7 (d), 129.3 (d), 129.6 (d), 135.9 (s), 153.4 (s), 160.0 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 209 (100, [M+1]<sup>+</sup>), 208 (23, M<sup>+</sup>), 180 (7). — C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (208.3): ber. C 80.74, H 5.81, N 13.45; gef. C 80.69, H 5.85, N 13.41.

**2-Methyl-5,6-dihydrobenzo[*f*]isochinolin-1-carbonitril (44i)**

Aus 0.79 g (4 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42k** und 0.47 g (5 mmol) Iminiumsals **30a** nach Variante A.



Ausb.: 0.34 g (41 %), nach Kristallisation aus Ethanol, Smp.: 166 °C (Lit.<sup>[99]</sup>: Ausb.: 55 %, Smp.: 165 – 167 °C).

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.56 – 2.93 (m, 4 H), 2.85 (s, 3 H), 7.22 – 7.45 (m, 3 H), 8.41 – 8.50 (m, 2 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.6 (q), 25.9 (t), 29.0 (t), 104.8 (s), 118.5 (s), 125.7 (s), 127.4 (d), 127.7 (d), 128.8 (d), 129.4 (d), 131.2 (s), 131.3 (s), 140.2 (s), 150.9 (d), 162.3 (s).

#### 4-<sup>t</sup>Butyl-2-phenyl-nicotinonitril (174a)

Aus 0.79 g (3.5 mmol) β-Enaminonitril **166a** und 0.37 g (4 mmol) Iminiumsals **30a** nach Variante A.

Ausb.: 0.44 g (53 %), nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 89 °C.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.62 (s, 9 H), 7.41 (d, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 1 H), 7.48 – 7.63 (m, 3 H), 7.72 – 7.92 (m, 2 H), 8.75 (d, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.8 (q), 36.6 (s), 106.9 (s), 118.9 (s), 119.6 (d), 128.9 (d), 129.8 (d), 130.2 (d), 138.4 (s), 148.7 (s), 152.4 (d), 164.6 (s).

#### 3-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-isochinolin-4-carbonitril (174b)

Aus 1.23 g (5.5 mmol) β-Enaminonitril **166b** und 0.56 g (6 mmol) Iminiumsals **30a** nach Variante A.

Ausb.: 0.48 g (37 %), nach Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 116 °C.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.88 – 2.03 (m, 4 H), 2.76 – 2.94 (m, 2 H), 3.03 – 3.12 (m, 2 H), 7.42 – 7.63 (m, 3 H), 7.81 – 7.95 (m, 2 H), 8.57 (s, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.3 (t), 26.5 (t), 28.5 (t), 108.1 (s), 117.0 (s), 128.9 (d), 129.2 (d), 130.1 (d), 132.2 (s), 138.1 (s), 151.5 (s), 153.2 (d), 159.4 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 234 (100, M<sup>+</sup>), 219 (38), 205 (11).

#### 4-Ethyl-2,5-dimethyl-6-phenyl-nicotinonitril (173a)

Aus 0.75 g (5 mmol) β-Enaminonitril **42a** und 0.94 g (5.5 mmol) Iminiumsals **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.45 g (38 %), Smp.: 96 – 98 °C.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 (t, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 3 H), 2.32 (s, 3 H), 2.86 (s, 3 H), 3.00 (q, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H), 7.24 – 7.61 (m, 5 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.9 (q), 16.0 (q), 22.9 (q), 26.4 (t), 106.7 (s), 116.8 (s), 128.3 (s), 128.5 (d), 128.9 (d), 129.4 (d), 134.8 (s), 155.3 (s), 160.2 (s), 164.7 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 237 (100, [M+1]<sup>+</sup>), 236 (18, M<sup>+</sup>), 219 (9).

#### 4-Isopropyl-2-methyl-6-phenyl-nicotinonitril (173b)

Aus 0.75 g (5 mmol) β-Enaminonitril **42b** und 0.94 g (5.5 mmol) Iminiumsals **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.53 g (45 %), zähes Öl, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 30:1.

– IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3943, 3756, 3691, 2684, 2520, 2410, 2304, 1421, 1274, 894. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 6 H), 2.25 (q, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H), 2.85 (s, 3 H), 7.16 – 7.62 (m, 5 H), 8.07 (s, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.9 (q), 24.6 (q), 33.0 (d), 107.3 (s), 114.9 (d),

117.4 (s), 127.9 (d), 129.3 (d), 130.5 (d), 138.6 (s), 160.0 (s), 162.3 (s), 162.4 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 236 (3, M<sup>+</sup>), 217 (73), 173 (100).

#### 4-<sup>t</sup>Butyl-2-methyl-6-phenyl-nicotinonitril (173c)

Aus 0.82 g (5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42c** und 0.94 g (5.5 mmol) Iminiumsals **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.64 g (51 %), nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp: 111 °C.

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.52 (s, 9 H), 2.37 (s, 3 H), 7.21 – 7.73 (m, 5 H), 8.11 (s, 1 H). —

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.9 (q), 29.8 (q), 36.4 (s), 106.8 (s), 115.4 (d), 120.2 (s), 127.9 (d), 129.4 (d), 130.5 (d), 134.4 (s), 160.5 (s), 162.5 (s), 163.9 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 251 (91, [M+1]<sup>+</sup>), 250(100, M<sup>+</sup>), 235 (36), 208 (16), 165 (7).

#### 3-Methyl-1-phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[2]pyridin-4-carbonitril (173d)

Aus 0.59 g (4 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42e** und 0.85 g (5 mmol) Iminiumsals **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.46 g (49 %), nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 103 °C.

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.11 – 2.17 (m, 2 H), 2.89 – 2.93 (m, 2 H), 2.59 (s, 3 H), 3.05 –

3.11 (m, 2 H), 7.32 – 7.55 (m, 5 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.5 (s), 24.7 (t), 30.1 (t), 32.5 (t), 105.3 (s), 117.5 (s), 127.8 (d), 128.4 (d), 129.1 (d), 134.5 (s), 136.9 (s), 151.0 (s), 159.9 (s), 164.5 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 234 (100, M<sup>+</sup>), 218 (17), 165 (12), 91 (23), 77 (25).

#### 3-Methyl-1-(pyridin-2-yl) -6,7-dihydro-5H-cyclopenta[2]pyridin-4-carbonitril (173e)

Aus 0.59 g (4 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42e** und 0.85 g (5 mmol) Iminiumsals **30o** nach Variante A.

Ausb.: 0.50 g (53 %), braunes Öl, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.09 – 2.13 (m, 2 H), 2.85 – 2.91 (m, 2 H), 2.61 (s, 3 H), 3.07 –

3.13 (m, 2 H), 7.06 – 7.11 (m, 1 H), 7.62 – 7.66 (m, 1 H), 8.51 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 1 H), 8.61 (d,

<sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.3 (s), 24.5 (t), 30.3 (t), 32.7 (t), 105.8 (s),

117.1 (s), 121.1 (d), 123.0 (d), 134.8 (s), 138.4 (d), 150.4 (d), 150.7 (s), 158.1 (s), 160.2 (s), 165.1 (s).

— GC-MS (80 eV); m/z (%): 235 (100, M<sup>+</sup>), 219 (9), 184 (13).

#### 3-Methyl-1-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-isochinolin-4-carbonitril (173f)

Aus 0.65 g (4 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42f** und 0.85 g (5 mmol) Iminiumsals **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.41 g (41 %), nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 115 °C.

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.66 – 2.06 (m, 4 H), 2.56 – 2.75 (m, 2 H), 2.77 (s, 3 H), 2.95 –

3.19 (m, 2 H), 7.35 – 7.74 (m, 5 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.0 (t), 22.8 (t), 23.8 (q),

27.8 (t), 29.7 (t), 108.6 (s), 116.8 (s), 128.7 (d), 128.0 (d), 129.2 (d), 129.4 (s), 139.6 (s), 151.3 (s),

158.4 (s), 161.5 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 249 (100, [M+1]<sup>+</sup>), 233 (11), 219 (9).

**3-Methyl-1-(pyridin-2-yl)-5,6,7,8-tetrahydro-isochinolin-4-carbonitril (173g)**

Aus 0.81 g (5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42f** und 1.20 g (7 mmol) Iminiumsalz **30o** nach Variante A.

Ausb.: 0.49 g (39 %), braunes Öl, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.68 – 2.02 (m, 4 H), 2.80 (s, 3 H), 2.74 – 2.88 (m, 2 H), 2.99 – 3.20 (m, 2 H), 7.66 – 7.87 (m, 1 H), 7.87 – 8.08 (m, 1 H), 8.14 – 8.39 (m, 1 H), 8.78 – 9.03 (m, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.6 (t), 22.4 (t), 23.6 (q), 26.9 (t), 29.1 (t), 111.3 (s), 116.0 (s), 125.6 (d), 126.8 (s), 131.2 (s), 142.1 (s), 145.4 (s), 153.1 (s), 153.7 (s), 154.3 (s), 158.9 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 250 (100, [M+1]<sup>+</sup>), 249 (67, M<sup>+</sup>), 221 (11).

**2-Methyl-4,6-diphenyl-nicotinonitril (173h)**

Aus 0.74 g (4 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42g** und 0.85 g (5.5 mmol) Iminiumsalz **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.40 g (37 %), nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 118 °C (Lit.<sup>[98]</sup>: Smp.: 122 °C).

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.91 (s, 3 H), 7.28 – 7.74 (m, 8 H), 8.04 – 8.11 (m, 3 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.8 (q), 106.3 (s), 117.7 (s), 118.4 (d), 127.9 (d), 128.8 (d), 129.3 (d), 129.4 (d), 130.3 (d), 130.7 (d), 136.9 (s), 138.2 (d), 154.3 (d), 159.7 (d), 163.2 (d).

**2-Methyl-4-phenyl-6-(pyridin-2-yl)-nicotinonitril (174i)**

Aus 1.02 g (5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42g** und 1.36 g (8 mmol) Iminiumsalz **30o** nach Variante A.

Ausb.: 0.64 g (47 %), nach Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp.: 171 °C (Lit.<sup>[92]</sup>: Smp.: 173 – 175 °C).

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.97 (s, 3 H), 7.34 – 7.47 (m, 1 H), 7.51 – 7.62 (m, 3 H), 7.67 – 7.78 (m, 2 H), 7.83 – 7.98 (m, 1 H), 8.47 (s, 1 H), 8.57 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1 H), 8.70 – 8.78 (m, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.8 (q), 107.6 (s), 117.7 (s), 118.9 (d), 122.6 (d), 125.2 (d), 129.0 (d), 129.3 (d), 130.3 (d), 136.9 (s), 137.5 (d), 149.9 (d), 154.5 (s), 154.9 (s), 158.1 (s), 162.8 (s).

**2-Methyl-4,5-diphenyl-nicotinonitril (173j)**

Aus 1.43 g (5.5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42h** und 0.56 g (6 mmol) Iminiumsalz **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.41 g (28 %), nach Kristallisation aus Ethanol, Smp.: 164 °C.

— <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.63 (s, 3 H), 7.12 – 7.68 (m, 10 H), 8.11 (s, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.1 (q), 104.8 (s), 121.6 (s), 127.3 (d), 127.9 (s), 128.4 (d), 129.0 (d), 130.1 (d), 134.6 (s), 133.5 (d), 136.2 (s), 151.2 (s), 154.9 (d), 160.9 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 270 (100, M<sup>+</sup>), 255 (19), 227 (9), 176 (8).

**2-Methyl-4,5,6-triphenyl-nicotinonitril (173k)**

Aus 1.30 g (5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42i** und 0.95 g (5.5 mmol) Iminiumsalz **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.66 g (38 %), nach Kristallisation aus Ethanol, Smp.: 234 °C.

—  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.62 (s, 3 H), 6.99 – 7.68 (m, 13 H), 8.04 – 8.10 (m, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.0 (q), 106.3 (s), 120.9 (s), 126.5 (s), 127.1 (d), 127.5 (d), 127.6 (d), 128.5 (d), 128.9 (d), 129.1 (t), 129.4 (d), 129.8 (d), 136.4 (s), 137.1 (s), 137.6 (s), 153.3 (s), 158.7 (s), 164.8 (s). — GC-MS (80 eV);  $m/z$  (%): 347 (100,  $[\text{M}+1]^+$ ), 346 (92,  $\text{M}^+$ ), 329 (7), 276 (9), 176 (12).

### 3-Methyl-1-phenyl-9H-inden[2,1-c]pyridin-4-carbonitril (173l)

Aus 0.79 g (4 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42j** und 0.85 g (5 mmol) Iminiumsalz **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.51 g (45 %), nach Kristallisation aus Ethanol, Smp.: 205 °C.

—  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.81 (s, 3 H), 4.02 – 4.09 (s, 2 H), 7.11 – 7.63 (m, 7 H), 7.91 – 7.96 (m, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.6 (q), 36.4 (t), 98.5 (s), 117.2 (s), 125.8 (d), 126.1 (s), 126.7 (d), 127.4 (d), 127.8 (d), 128.2 (d), 128.8 (d), 129.1 (d), 136.1 (s), 139.5 (s), 140.2 (s), 155.8 (s), 159.1 (s), 160.5 (s). — GC-MS (80 eV);  $m/z$  (%): 282 (100,  $\text{M}^+$ ), 240 (13), 151 (9), 51 (18).

### 2-Methyl-4-phenyl-5,6-dihydrobenzo[*f*]isochinolin-1-carbonitril (173m)

Aus 1.05 g (5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42k** und 0.95 g (5.5 mmol) Iminiumsalz **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.69 g (47 %), nach Kristallisation aus Ethanol, Smp.: 256 °C.

—  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.72 – 2.81 (m, 2 H), 2.82 – 2.91 (m, 2 H), 2.93 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.31 – 7.42 (m, 1 H), 7.44 – 7.55 (m, 5 H), 7.56 – 7.66 (m, 2 H), 8.37 – 8.46 (m, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.7 (q), 26.5 (t), 29.3 (t), 103.6 (s), 118.9 (s), 127.6 (d), 127.7 (d), 128.4 (d), 128.9 (d), 129.1 (s), 129.5 (d), 130.2 (s), 130.8 (s), 131.1 (d), 139.4 (s), 140.1 (s), 146.8 (s), 160.1 (s), 161.1 (s). — GC-MS (80 eV);  $m/z$  (%): 296 (100,  $\text{M}^+$ ), 279 (11), 190 (13), 77 (9). —  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (296.33): ber. C 85.11, H 5.44, N 9.45; gef. C 85.17, H 5.41, N 9.42.

### 1,3-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-isochinolin-4-carbonitril (173n)

Aus 1.23 g (5.5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **166b** und 1,10 g (6 mmol) Iminiumsalz **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.77 g (45 %), nach Kristallisation aus Ethanol, Smp.: 133 °C.

—  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.63 – 2.04 (m, 4 H), 2.77 – 2.83 (m, 2 H), 3.03 – 3.11 (m, 2 H), 7.39 – 7.64 (m, 8 H), 7.92 – 8.01 (m, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.2 (t), 22.9 (t), 28.2 (t), 29.3 (t), 107.0 (s), 117.5 (s), 128.7 (d), 128.9 (d), 129.2 (d), 129.3 (d), 129.4 (d), 130.0 (d), 138.3 (s), 139.9 (d), 152.2 (s), 158.6 (s), 161.8 (s). — GC-MS (80 eV);  $m/z$  (%): 311 (100,  $[\text{M}+1]^+$ ), 292 (14).

### 2,4,6-Triphenyl-nicotinonitril (173o)

Aus 1.23 g (5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **166c** und 0.87 g (5.1 mmol) Iminiumsalz **30b** nach Variante A.

Ausb.: 0.69 g (42 %), nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 221 °C (Lit.<sup>[284]</sup>: Smp.: 225 °C).

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.55 - 7.62$  (m, 6 H), 7.71 – 7.78 (m, 2 H), 7.87 (s, 1 H), 8.06 – 8.13 (m, 2 H), 8.19 – 8.27 (m, 2 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 104.8$  (s), 118.1 (s), 119.6 (d), 128.0 (d), 128.9 (d), 129.1 (d), 129.4 (d), 129.8 (d), 130.3 (d), 130.5 (d), 130.9 (d), 137.2 (s), 138.0 (s), 138.4 (s), 155.9 (s), 159.6 (s), 162.8 (s).

### 2,5,6-Triphenyl-nicotinonitril (173p)

Aus 1.23 g (5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **166d** und 0.87 g (5.1 mmol) Iminiumsalz **30b** nach Variante A. Ausb.: 0.61 g (47 %), nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 172 °C.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.22 - 7.58$  (m, 11 H), 8.02 – 8.09 (m, 2 H), 8.12 – 8.16 (m, 2 H), 8.19 (s, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 105.8$  (s), 122.4 (s), 126.3 (s), 126.9 (d), 127.1 (d), 127.2 (d), 128.4 (d), 128.7 (d), 129.1 (d), 130.2 (d), 130.6 (d), 130.9 (d), 136.5 (s), 137.1 (s), 137.5 (s), 143.2 (d), 158.4 (s), 162.7 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 331 (100,  $\text{M}^+$ ), 51 (27).

### 4-<sup>t</sup>Butyl-5-cyano-6-methyl-pyridin-2-carbonsäureethylester (181a)

Aus 0.82 g (5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42c**, 0.96 g (5.5 mmol) Aminal **48** und 0.4 ml (5.5 mmol) Acetylchlorid nach Variante B.

Ausb.: 0.52 g (42 %), nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$ , EtOAc/PE 1:1, Smp: 71 °C.

–  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.63$  (t,  $^3J = 7.9$  Hz, 3 H), 1.61 (s, 9 H), 2.92 (s, 3 H), 4.55 (q,  $^3J = 7.9$  Hz, 2 H), 8.07 (s, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.7$  (q), 24.8 (q), 29.7 (q), 36.5 (s), 63.0 (t), 110.9 (s), 117.9 (s), 119.8 (s), 150.0 (s), 164.1 (s), 165.0 (s), 165.2 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 247 (100,  $[\text{M}+1]^+$ ), 174 (54), 159 (17).

### (4-Cyano-5-methyl-3-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)-essigsäureethylester (179a)

Aus 1.10 g (6 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **42g**, 1.55 g (6 mmol) Aminal **48** und 0.43 ml (6 mmol) Acetylchlorid nach Variante B.

Ausb.: 0.55 g (34 %), rot-braunes Öl, nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$ , EtOAc/Petrolether 1:1.

– IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3299, 2983, 2215, 1731, 1540, 1446, 1369, 1251, 1027, 701$ . —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29$  (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 3.65 (s, 2 H), 4.23 (q,  $^3J = 6.8$  Hz, 2 H), 7.33 – 7.51 (m, 5 H), 9.33 (br, 1 H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.7$  (q), 14.5 (q), 31.6 (t), 62.0 (t), 92.0 (s), 117.8 (s), 120.1 (s), 124.9 (s), 127.5 (d), 129.1 (d), 129.2 (d), 133.1 (s), 137.9 (s), 171.4 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 268 (100,  $\text{M}^+$ ), 195 (49), 192 (23), 167 (8). —  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (268.3): ber. C 71.62, H 6.01, N 10.44; gef. C 71.55, H 5.98, N 10.35.

### (4-Cyano-3,5-diphenyl-1H-pyrrol-2-yl)-essigsäureethylester (179b)

Aus 1.29 g (5 mmol)  $\beta$ -Enaminonitril **166c**, 1.55 g (6 mmol) Aminal **48** und 0.43 ml (6 mmol) Acetylchlorid nach Variante B.

Ausb.: 0.63 g (38 %), oranges Öl, nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub>, EtOAc/Petrolether 1:1.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.32 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 3 H), 3.78 (s, 2 H), 4.24 (q, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2 H), 7.76 – 7.97 (m, 10 H), 9.98 (br, 1 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.5 (q), 35.8 (t), 62.9 (t), 99.3 (s), 117.6 (s), 117.9 (s), 124.1 (s), 126.5 (s), 126.9 (d), 128.7 (d), 129.5 (d), 129.7 (d), 130.5 (d), 130.8 (d), 134.6 (s), 135.2 (s), 172.5 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 330 (72, M<sup>+</sup>), 257 (68), 84 (12), 49 (100). — C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (330.4): ber. C 76.34, H 5.49, N 8.48; gef. C 76.28, H 5.52, N 8.44.

### **1-Dimethylamino-3-methyl-5,6,7,8-tetrahydro-isoquinolin-4-carbonitril (184a)**

Aus 0.49 g (3 mmol) β-Enaminonitril **42f** und 0.57 g (3.5 mmol) Phosgeniminiumchlorid (**70**) nach Variante A.

Ausb.: 0.34 g (53 %), nach Kristallisation aus EtOH, Smp.: 115 – 117°C.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.59 – 1.78 (m, 2 H), 1.79 – 1.96 (m, 2 H), 2.52 – 2.68 (m, 2 H), 2.61 (s, 3 H), 2.79 – 2.95 (m, 2 H), 2.99 (s, 6 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.2 (t), 23.2 (t), 23.7 (q), 27.6 (t), 28.8 (t), 41.8 (q), 100.5 (s), 118.5 (s), 119.6 (s), 150.0 (s), 157.9 (s), 163.1 (s). — GC-MS (80 eV); m/z (%): 215 (100, M<sup>+</sup>).

### **6-Dimethylamino-2-methyl-4-phenyl-nicotinonitril (184b)**

Aus 0.55 g (3 mmol) β-Enaminonitril **42g** und 0.57 g (3.5 mmol) Phosgeniminiumchlorid (**70**) nach Variante A.

Ausb.: 0.43 g (61 %), nach Kristallisation aus Ethanol, Smp.: 153 °C.

– <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.71 (s, 3 H), 3.22 (s, 6 H), 6.37 (s, 1 H), 7.43 – 7.66 (m, 5 H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.6 (q), 38.3 (q), 94.5 (s), 103.3 (d), 119.5 (s), 128.7 (d), 129.1 (d), 129.6 (d), 138.2 (s), 153.9 (s), 159.3 (s), 163.2 (s). — C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (237.3): ber. C 75.92, H 6.37, N 17.71; gef. C 75.85, H 6.44, N 17.71.

## 16 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. Sabatini, 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] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3016-3050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2892-2926.
- [12] V. Hedge, C.-Y. Hung, P. Madhukar, R. Cunningham, T. Höpfner, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 872-878.
- [13] C.-Y. Hung, T. Höpfner, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12601-12602.
- [14] C.-Y. Huang, L. A. Cabell, V. Lynch, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1900-1901.
- [15] V. Hedge, P. Madhukar, J. D. Madura, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4549-4550.
- [16] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159-244.
- [17] D. Sielemann, *Synthese polycyclischer Pyridinderivate – Mannich-Basen und Iminiumsalze als Schlüsselbausteine für den Aufbau von neuartigen Ligandsystemen*, Dissertation, Universität-GH Paderborn, **2000**.
- [18] L. De Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 301-346.
- [19] M. Hissler, A. El-Ghayoury, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1804-1807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1717-1720.
- [20] V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1211-1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1100-1113.
- [21] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1956-1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1884-1885.
- [22] J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7214-7217.
- [23] V. Balzani, L. De Cola, F. Barigelletti, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *158*, 31-71.
- [24] R. Ziessel, *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds* (Hrsg.: M. Kuppustramy & K. Kalyanasundaram), Kluwer Academic Publisher, Dordrecht **1993**.
- [25] J. R. Reynolds, *J. Mol. Electron.* **1986**, *2*, 1-12.
- [26] J. R. Barker, *Molecular Electronics* (Hrsg.: M. R. Bryce, D. Bloor & M. C. Petty), Edward Arnold, London **1995**.
- [27] A. El-Ghayoury, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2471-2474.
- [28] M. Milkevitch, H. Storrie, E. Brauns, K. J. Brewer, B. W. Shirley, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4534-4538.

- [29] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart **1989**.
- [30] D. L. Carlson, D. H. Huchital, E. J. Mantilla, R. D. Sheardy, W. R. Murphy jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6424-6425.
- [31] J. K. Barton, C. V. Kumar, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6391-6393.
- [32] 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.
- [33] J. K. Barton, A. T. Danishefsky, J. M. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2172-2176.
- [34] A. E. Friedman, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4960-4962.
- [35] K. Jennette, S. J. Lippard, G. Vassiliades, W. Bauer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1974**, *71*, 3839-3843.
- [36] H. Q. Liu, T. C. Cheung, S. M. Peng, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 509-510.
- [37] A. McCoubrey, H. C. Latham, P. R. Cook, A. Rodger, G. Lower, *FEBS Lett.* **1996**, *380*, 73-78.
- [38] P. M. V. Vliet, M. S. Toekimin, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, O. Novákóva, O. Vrána, V. Brabec, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 57-64.
- [39] P. J. Carter, C. C. Cheng, H. H. Thorp, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 632-642.
- [40] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102-111.
- [41] S. J. Lippard, P. J. Bond, K. C. Wu, W. R. Bauer, *Science* **1976**, *194*, 726-727.
- [42] G. Lowe, J. McCloskey, J. Ni, T. Vilaivan, *Bioorganic Med. Chem.* **1996**, *4*, 1007-1013.
- [43] A. Chernega, A. S. Droz, K. Prout, T. Vilaivan, G. Weaver, G. Lowe, *J. Chem. Res. (S)* **1996**, 402-403.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] C. M. Che, M. Yang, K.-H. Wong, H.-L. Chan, W. Lam, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3350-3356.
- [47] K. V. Thimann, S. Satler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, 2770-2774.
- [48] J. W. Earl, R. Kennedy, *Phytochemistry* **1975**, *14*, 1507-1511.
- [49] L.-X. Zhao, T. S. Kim, S.-H. Ahn, T.-H. Kim, E.-k. Kim, W.-J. Cho, H. Choi, C.-S. Lee, J.-A. Kim, T. C. Jeong, C.-j. Chang, E.-S. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 2659-2662.
- [50] J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.* **1997**, *14*, 605-618.
- [51] 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**.
- [52] F. Gatta, M. R. del Giudice, M. Pomponi, M. Marta, *Heterocycles* **1992**, *34*, 991-1004.
- [53] R. P. Thummel, F. Lefoulon, D. Williamson, M. Chavan, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1675-1679.
- [54] R. P. Thummel, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6851-6886.
- [55] R. P. Thummel, Y. Jahng, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2407-2412.
- [56] R. P. Thummel, V. Hegde, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1720-1725.
- [57] R. P. Thummel, C. Hery, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7894-7896.
- [58] R. P. Thummel, *Synlett* **1992**, 1-12.
- [59] R. Keuper, N. Risch, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Lieb. Ann.* **1996**, *5*, 705-715.
- [60] U. Westerwelle, A. Esser, N. Risch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 571-576.
- [61] D. Sielemann, R. Keuper, N. Risch, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 487-491.



- [62] D. Sielemann, R. Keuper, N. Risch, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 543-548.
- [63] W. Zecher, F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **1961**, 690-707.
- [64] F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 317-329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 380-392.
- [65] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1-24.
- [66] F. Kröhnke, K.-F. Gross, *Chem. Ber.* **1959**, 22-36.
- [67] A. Hantzsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1882**, 215, 1.
- [68] E. C. Constable, A. M. W. Cargil Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2947-2950.
- [69] E. C. Constable, A. M. W. Cargil Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3467-3475.
- [70] G. W. V. Cave, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **2001**, 3258-3264.
- [71] N. Risch, R. Keuper, *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 424-429.
- [72] R. Keuper, N. Risch, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2609-2615.
- [73] R. Keuper, N. Risch, *Lieb. Ann.* **1996**, 5, 716-723.
- [74] R. Keuper, *Iminiumsalsze – Schlüsselbausteine in neuartigen Dominoreaktionen zum Aufbau polycyclischer Stickstoffheterocyclen*, Dissertation, Universität-GH Paderborn, **1996**.
- [75] M. Arend, N. Risch, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2861-2862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2861-2862.
- [76] N. Risch, M. Arend, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2531-2533; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2422-2423.
- [77] M. Arend, B. Westermann, N. Risch, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1096-1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1044-1070.
- [78] B. Merla, M. Arend, N. Risch, *Synlett* **1997**, 177-178.
- [79] A. Le Bris, G. Lefebvre, F. Coussement, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 1366-1374.
- [80] B. Merla, *Diastereoselektive Synthese von 1,3-Diaminen,  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -ketocarbonsäureestern und ihren Derivaten – Anwendung moderner Varianten der Mannich-Reaktion*, Dissertation, Universität-GH Paderborn, **1997**.
- [81] A. F. Pozharskii, A. T. Soldatenkov, A. R. Katritzky, *Heterocycles in Life and Society*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester **1997**.
- [82] F. Placios, C. Alonso, G. Rubiales, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1146-1154.
- [83] S. H. Reich, M. Melnick, M. J. Pino, M. A. N. Fuhry, A. J. Trippe, K. Appelt, J. F. Davies II, B. W. Wu, L. Musick, *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 2781-2794.
- [84] R. Lavilla, T. Gotsens, M. Guerrero, J. Bosch, *Synthesis* **1995**, 382-384.
- [85] R. Vohra, D. B. MacLean, *Heterocycles* **1994**, 39, 445-448.
- [86] T. Nakajima, T. Izawa, T. Kashiwabara, S. Nakajima, Y. Munezuka, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, 42, 2475-2482.
- [87] E. K. Moltzen, H. Pedersen, K. P. Bøgesø, E. Meier, K. Frederiksen, C. Sánchez, H. L. Lembøl, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 4085-4099.
- [88] P. Boquel, C. Taillefurnier, Y. Chapleur, P. Renaut, S. Samreth, F. D. Bellamy, *Tetrahedron* **1993**, 49, 83-96.
- [89] I. Katsuyama, S. Ogawa, Y. Yamagushi, K. Funabiki, M. Matsui, H. Muramatsu, K. Shibata, *Synthesis* **1997**, 1321-1324.
- [90] S. A. Petrich, F. A. Hicks, D. R. Wilkinson, J. G. Tarrant, S. M. Bruno, M. Vargas, K. N. Hosein, J. T. Gupton, J. A. Sikorski, *Tetrahedron* **1995**, 51, 1575.
- [91] Y. Sakakibara, Y. Ido, K. Sasaki, M. Sakai, N. Uchino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2776-2778.
- [92] M. Matsui, A. Oji, K. Hiramatsu, K. Shibata, H. Muramatsu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 201-206.
- [93] L.-L. Gundersen, F. Rise, K. Undheim, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5647-5656.

- [94] T. L. Shing, W.-L. Chia, M.-J. Shiao, T.-Y. Chau, *Synthesis* **1991**, 849-850.
- [95] A. W. Erian, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1991.
- [96] D. G. Powers, D. S. Casebier, D. Fokas, W. J. Ryan, J. R. Troth, D. L. Coffen, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4085-4096.
- [97] Y. Yamaguchi, I. Katsuyama, K. Funabiki, M. Matsui, K. Shibata, *J. Heterocyclic Chem.* **1998**, *35*, 805-810.
- [98] K. Shibata, K. Urano, M. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *66*, 2199-2200.
- [99] A. R. Katritzky, A. Denisenko, M. Arend, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6076-6079.
- [100] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim **1995**.
- [101] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 492-495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 481-483.
- [102] 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.
- [103] D. J. Cardenas, J.-P. Sauvage, *Synlett* **1996**, *9*, 916-918.
- [104] U. Lehmann, O. Henze, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 854-859.
- [105] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491-1500.
- [106] Y. Fort, S. Becker, P. Caubère, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11893-11902.
- [107] M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124-2144.
- [108] M. Schuster, S. Blechert, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *1*, 24-29.
- [109] Prof. Dr. K. Huber, Dr. R. Schweins, Dipl.-Chem. T. Witte, Universität Paderborn, Fakultät NW, Department Chemie (Physikalische Chemie).
- [110] C. Mannich, W. Krösche, *Arch. Pharm.* **1912**, *250*, 647.
- [111] R. Neidlein, *Deutsche Apotheker-Zeitung* **1977**, *117*, 1215-1216.
- [112] M. Tramontini, *Synthesis* **1973**, 703-775.
- [113] S. Danishefsky, T. Kitahara, R. McKee, P. F. Schuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6715-6717.
- [114] S. Danishefsky, T. Kitahara, R. McKee, P. F. Schuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6066-6077.
- [115] N. Risch, A. Esser, *Z. Naturforschung* **1989**, *44b*, 208-210.
- [116] H. Böhme, P. Wagner, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2651-2662.
- [117] M. Arend, *Regio- und stereoselektive Synthese von Mannich-Basen durch Addition von Enaminen und Iminen an Iminiumsalze*, Dissertation, Universität-GH Paderborn **1996**.
- [118] H. Böhme, K. Hartke, *Chem. Ber.* **1963**, *93*, 1305-1309.
- [119] H.-J. Grumbach, *Elektrophile aromatische Substitution mit in situ generierten ternären Iminiumsalzen*, Dissertation, Universität-GH Paderborn **1999**.
- [120] B. Merla, H.-J. Grumbach, N. Risch, *Synthesis* **198**, *11*, 1609-1614.
- [121] H. Gross, B. Costisella, *J. Prakt. Chem.* **1969**, *311*, 925-929.
- [122] H. Gross, B. Costisella, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1971**, *750*, 44-52.
- [123] G. Kinast, L. F. Tietze, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 261-262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 239-240.
- [124] H. Beschke, H. Friedrich, *Chemiker Zeitung* **1977**, *101*, 377-384.
- [125] J. Epsztajn, A. Bieniek, J. Brzezinski, *Pol. J. Chem.* **1980**, *54*, 341-347.
- [126] R. P. Thummel, F. Lefoulon, D. Cantu, R. Mahadevan, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2208-2212.
- [127] D. M. Kneeland, K. Ariga, V. M. Lynch, C.-Y. Huang, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10042-10055.
- [128] M. N. Tilichenko, G. A. Klimov, *Zh. Org. Khim.* **1966**, *2*, 1507-1511.
- [129] N. G. Knebel, E. von Angerer, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 2145-2152.

- [130] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3467-3475.
- [131] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, D. A. Tocher, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 855.
- [132] E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1405-1409.
- [133] N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, A. M. W. Cargill Thompson, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2707-2709.
- [134] R. Ziessel, *Synthesis* **1998**, 1339-1346.
- [135] R.-A. Fallahpour, *Synthesis* **2000**, 1138-1142.
- [136] P. Péchy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, O. Kohle, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 65-66.
- [137] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hien, P. R. Andres, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4705-4707.
- [138] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, P. Haverson, L. Macko, M. Zehnder, *Chem. Euroc. J.* **1995**, *1*, 360-367.
- [139] S. Piper, *Moderne Varianten der Mannich-Reaktion zur Aminoalkylierung von Aldehyde, Nitroalkanen und cyclischen Dienen*, Dissertation, Universität Paderborn **2003**.
- [140] A. Winter, A. Lefarth-Risse, N. Risch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [141] D. Dietrich, H. Reiff, H. Ziemann, R. Braden, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 111-121.
- [142] K. Deuchert, S. Hünig, *New Trends in Heterocyclic Chemistry* (Hrsg.: R. B. Mitra *et al.*), Elsevier, Amsterdam **1979**.
- [143] M. Komatsu, H. Ohgishi, S. Takamatsu, Y. Ohshiri, T. Agawa, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 213.
- [144] M. Komatsu, S. Takamatsu, M. Uesaka, S. Yamamoto, Y. Ohshiro, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2691-2699.
- [145] R. J. Vijn, H. J. Arts, R. Green, A. M. Caselijns, *Synthesis* **1994**, 573-578.
- [146] A. Soldatenkov, V. O. Fedorov, R. Chandra, V. M. Polosin, A. I. Mikaya, N. S. Prostakov, *J. Org. Chem. USSR Engl. Transl.* **1980**, *16*, 473-476; *Zh. Org. Khim.* **1980**, *16*, 547-551.
- [147] B. Jeyashri, S. N. Balasubrahmanyam, *Ind. J. Chem. Sect. B* **1985**, *24*, 341-349.
- [148] B. H. Kim, I. Jeon, T. H. Han, H. J. Park, Y. M. Jun, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2001**, 2035-2039.
- [149] S. Kagabu, C. Ando, J. Ando, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1994**, 739-752.
- [150] A. R. Katritzky, R. Mazurkiewicz, C. V. Stevens, M. F. Godeev, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2740-2742.
- [151] J. D. Holbrey, G. J. D. Tiddy, D. W. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1769-1774.
- [152] V. Hedge, Y. Jahng, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4023-4026.
- [153] I. Belsky, *Tetrahedron*, **1972**, *28*, 771-777.
- [154] Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Aufl., Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig **1996**.
- [155] T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., U.S.A. **1981**.
- [156] M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3761-3764.
- [157] T. R. Kelly, R. L. Lebedev, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2197-2205.
- [158] W. Steglich, G. Höfle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1001-1003.
- [159] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602-615.
- [160] CIBA Specialty Chemicals Holding Inc., WO 02/088289 A2, **2002**.
- [161] N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis*, VCH-Wiley, New York **2001**.
- [162] H. T. Clarke, W. W. Hartman, *Org. Synth.* **1941**, *1*, 455.

- [163] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York **1992**.
- [164] L. Gattermann, H. Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Aufl., Walter de Gruyter Berlin, New York **1982**.
- [165] *Enamines: Synthesis, Structure and Reactions* (Hrsg.: A. G. Cook), 2. Aufl., Marcel Dekker, New York **1988**.
- [166] M. E. Herr, F. W. Heyl, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3627-3630.
- [167] R. Carlson, Å. Nielson, *Acta Chim. Scand.* **1984**, *B38*, 49-53.
- [168] J.-C. Raboin, G. Kirsch, M. Beley, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 1077-1080.
- [169] B. G. Jackson, J. P. Gardner, P. C. Heath, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6317-6320.
- [170] Prof. Dr. H. C. Marsmann, Dipl.-Chem. C. Blum, Universität Paderborn, Fakultät NW, Department Chemie (Anorganische Chemie).
- [171] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- [172] R. D. Badley, W. T. Ford, F. J. McEnroe, R. A. Assink, *Langmuir* **1990**, *6*, 792-801.
- [173] E. Matijević, *Langmuir* **1986**, *2*, 12-20.
- [174] A. van Blaaderen, *MRS Bull.* **1998**, *23*, 39-43.
- [175] D. S. Chemla, D. A. Miller, *Opt. Lett.* **1986**, 522-524.
- [176] A. Moroz, C. Sommers, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 997-1008.
- [177] F. Caruso, A. S. Susha, M. Giersing, H. Mohwald, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 950-953.
- [178] T. Ung, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 570-575.
- [179] P. Viravathana, D. W. Marr, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *221*, 301-307.
- [180] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 243-247.
- [181] A. P. Philipse, M. P. B. van Bruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir* **1994**, *10*, 92-99.
- [182] S. Y. Chang, L. Liu, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6739.
- [183] K. K. C. Vranken, P. van der Voort, K. Possemiers, E. F. Vansant, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *174*, 86.
- [184] E. J. Nassar, C. R. Neri, P. S. Calefi, O. A. Serra, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *247*, 124.
- [185] A. van Blaaderen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 1-18.
- [186] M. Peter, H. K. Rouette, *Grundlagen der Textilveredlung*, Deutscher Fachverlag, Frankfurt/Main **1989**.
- [187] U. Meyer, S. Kokot, R. Weber, J. Zürcher-Vogt, *Textilveredlung* **1987**, *22*, 185-190.
- [188] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *70*, 301-322.
- [189] L. L. Hench, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, John Wiley & Son, New York **1984**.
- [190] A. K. van Helden, J. W. Jansen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *81*, 354-368.
- [191] R. D. Badley, W. T. Ford, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5437-5443.
- [192] K. Heinze, U. Winterhaller, T. Jannack, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4203-4210.
- [193] Z. V. Belyakova L. K. Knyazeva, E. A. Chernshev, *J. Gen. Chem. USSR* **1983**, *53*, 1435-1439; *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 1591-1596.
- [194] M. G. Pomerantsevy, Z. V. Belyakova, S. A. Shchepinov, L. A. Efimova, *J. Gen. Chem. USSR* **1984**, *54*, 316-318; *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 354-356.
- [195] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059.
- [196] J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, L. Flamigni, L. De Cola, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 291-296.
- [197] A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3894-3902.
- [198] G. Pickaert, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3497-3500.
- [199] D. Tzalis, Y. Tor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1043-1044.
- [200] F. M. Romero, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9203-9206.

- [201] M. Hissler, A. Harrimann, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3366-3381.
- [202] 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.
- [203] F. Barigelletti, L. Flamigni, 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.
- [204] J.-P. Collin, P. Laine, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434-435.
- [205] M. Beley, S. Chodorowski, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2933-2936.
- [206] U. Velten, M. Rehahn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2639-2640.
- [207] W. J. Thompson, J. Gaudino, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5237-5243.
- [208] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [209] C. M. Unrau, M. G. Campbell, V. Snieckus, *Tetrahedron* **1992**, *33*, 2773-2776.
- [210] Y. Fort, S. Becker, P. Caubère, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11893-11902.
- [211] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513-1524.
- [212] Y. le Bigot, *Synth. Commun.* **1983**, *13*, 177-182.
- [213] U. S. Schubert, C. Eschbaum, C. H. Weidl, *Synlett* **1999**, *3*, 342-344.
- [214] E. J. Corey, R. H. Wollenberg, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3788-3789.
- [215] J. C. Bottaro, R. N. Hanson, D. E. Seitz, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5221-5222.
- [216] A. B. Barbero, I. Fleming, A. M. Gonzalez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 352-353.
- [217] J. Hovinen, H. Hakala, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2477-2476.
- [218] R. Ziessel, *Synthesis* **1999**, 1839-1865.
- [219] A. Harriman, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1707.
- [220] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- [221] M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124-2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1997**, *36*, 2036-2055.
- [222] A. Helms, D. Heiler, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6227-6238.
- [223] V. Penalva, J. Hassan, L. Lavenot, C. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *38*, 2559-2560.
- [224] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hien, P. R. Andres, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4705-4708.
- [225] A. R. Katritzky, S. A. Belyakov, O. V. Denisko, U. Maran, N. S. Dalal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, *1998*, 611-615.
- [226] H.-F. Chow, I.Y.-K. Chan, C. C. Mak, M.-K. Ng, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4277-4290.
- [227] D. Armspach, M. Cattalini, E. C. Constable, C. E. Housecroft, D. Phillips, *Chem. Commun.* **1996**, *7*, 1823-1824.
- [228] E. Weber, M. Hecker, E. Koepp, W. Orliac, M. Czugler, I. Csoeregh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1251-1258.
- [229] D. F. Schriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim **1992**.
- [230] M. I. Arriortua, T. Rojo, J. M. Amigo, G. Germain, J. P. Declercq, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1323-1324.
- [231] M. Kimura, M. Sano, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7951-7953.
- [232] J. K. Beattie, R. A. Binstead, M. T. Kelso, P. Del Favero, T. G. Dewey, D. H. Turner, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 245-251.
- [233] C. Baffert, M.-N. Collomb, A. Deronzier, J. Pécaut, J. Limburg, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1401-1411.
- [234] Y. Jahng, S. W. Moon, R. P. Thummel, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 174-179.

- [235] J.-P. Collin, I. M. Dixon, J.-P. Sauvage, J. A. Gareth-Williams, F. Barigelletti, L. Flamigni, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5009-5016.
- [236] G. Lowe, T. Vilaivan, *J. Chem. Res. (S)* **1996**, 386-387.
- [237] R. D. Sommer, A. L. Rheingold, A. J. Goshe, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3940-3952.
- [238] B. König, O. Möller, H. Zieg, *J. prakt. Chem.* **1996**, *338*, 549-552.
- [239] K. B. Ghosh, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 239.
- [240] C. R. Bock, J. A. Connor, A. R. Gutierrez, T. J. Meyer, D. G. Whitten, B. P. Sullivan, J. K. Nagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4851.
- [241] A. M. Pyle, J. K. Barton, *Progr. Inorg. Chem. Bioinorg. Chem.* **1990**, *38*, 413.
- [242] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1615-1627.
- [243] R. P. Thummel, Y. Jahng, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2527-2534.
- [244] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1409-1418.
- [245] A. El-ghayoury, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 191-195.
- [246] C. Arana. S. Yan, M. Keshavarz-K., K. T. Potts, H. D. Abruña, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3680-3682.
- [247] R. P. Thummel, F. Lefoulon, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 675-680.
- [248] P. Belser, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1675-1702.
- [249] V. Grosshenny, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 8075-8078.
- [250] V. Grosshenny, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, C19-C22.
- [251] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 813-848.
- [252] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *21*, 62-67.
- [253] C. M. Elliott, E. J. Hershenhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7519.
- [254] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248-4253.
- [255] J. V. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günther, L. Bürgi, O. Jeandupeux, K. Kern, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1285-1288.
- [256] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 617-619.
- [257] S. Kelch, M. Rehahn, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5818-5828.
- [258] H. A. Goodwin, F. Lions, **1959**, *81*, 6415-6422.
- [259] W. Brown, *Light Scattering: Principles and Development*, Calderon Press, Oxford **1996**.
- [260] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1093-1099.
- [261] J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 434-435.
- [262] J.-P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5679-5690.
- [263] F. Barigelletti, L. Flamigni, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 793-798.
- [264] J.-P. Collin, P. Gaviña, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1-14.
- [265] F. Barigelletti, L. Flamigni, G. Calogero, L. Hammarström, J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, *Chem. Commun.* **1998**, *7*, 2333-2334.
- [266] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London **1953**.
- [267] A. R. Katritzky, M. Arend, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9989-9991.
- [268] O. Takazawa, K. Kogami, K. Hyashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2457-2458.
- [269] A. Arrieta, B. Lecea, C. Palomo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 8445-850.

- [270] H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 616-617.
- [271] J.-P. Collin, I. M. Dixon, J.-P. Sauvage, J. A. G. Williams, F. Barigeletti, L. Flamigni, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5009-5016.
- [272] H.-R. Mürner, E. Chassat, R. P. Thummel, J.-C. Bünzli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2809-2816.
- [273] J. C. Dobson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1310-1315.
- [274] M. Gaudry, Y. Jasor, T. B. Khac, *Org. Synth.*, *59*, 153-158.
- [275] S. V. Liebermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1114-1116.
- [276] M. Zief, J. P. Mason, *J. Org. Chem.* **1943**, *8*, 1-6.
- [277] L. Duhamel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 331-337.
- [278] M. Kerfanto, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 196-200.
- [279] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, 1. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart **1981**.
- [280] C. Betschart, B. Schmidt, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1999-2021.
- [281] M. R. Saidi, N. Azizi, M. . Naimi-Jamal, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8111-8114.
- [282] W. Schroth, H. Jahn, D. Stroehl, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2013-2022.
- [283] A. F. Casy, R. P. Ison, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 6458-6461.
- [284] E. von Meyer, *J. Prakt. Chem.* **1908**, *78*, 527-530.

Teile dieser Arbeit wurden auf Tagungen im Rahmen von Posterpräsentationen vorgestellt:

- 5<sup>th</sup> International Symposium on Functionalised  $\pi$ -Electron Systems (*F $\pi$ 5*),  
Ulm/Neu-Ulm, 29. Mai - 04. Juni 2002
- Orchem 2002,  
Bad Nauheim, 14. - 16. September 2002