

**Untersuchungen zur effizienten Synthese verbrückter
und
funktionalisierter U- und S-förmiger Terpyridine**

Vom Department Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von
Johanna Hummel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2004 bis Oktober 2007 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Risch im Department Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften, der Universität Paderborn angefertigt.

Herrn Prof. Dr. N. Risch danke ich für die interessante Themenstellung, die zahlreichen Anregungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft, die viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

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

Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Dr. A. Winter (für die Einführung in dieses Thema und das Korrekturlesen dieser Arbeit), Frau A. Lefarth-Risse (für die stetige geistige und leibliche Versorgung), Herrn S. Schmeding (dafür dass er mich wie ein kleiner Bruder geärgert, meine Launen ertragen, und über all die Jahre keinen Hitzschlag bekommen hat), den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. N. Risch, für ihre ständige Hilfsbereitschaft und das außerordentlich angenehme Arbeitsklima.

Weiterhin gilt mein Dank:

Herrn Dr. E. Luttmann für das Korrekturlesen dieser Arbeit,

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Egold und Frau K. Stolte für die Aufnahme der NMR-Spektren,

Frau M. Zukowski und Herrn Dr. D. Kuck für die Aufnahme der Massenspektren,

Herrn Dr. S. Benning für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren, sowie der Präparation der Grätzel-Zellen,

Frau J. Flottmann für die Aufnahme vieler IR-Spektren.

Diese Arbeit ist meiner Familie,
insbesondere meinen Eltern Mechthild und Christoph Hummel
sowie meinen Großmüttern Elisabeth Hensiek und Erni Hummel,
in Dankbarkeit gewidmet.

„Die Naturwissenschaft beschreibt und erklärt die Natur nicht einfach
so wie sie „an sich“ ist.

Sie ist vielmehr ein Teil des Wechselspiels zwischen der Natur und uns selbst.“

(Werner Heisenberg, 1901–1976)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Allgemeine Synthese von Terpyridinen.....	4
2.1	Synthese klassischer 2,2':6'2''- Terpyridine	4
2.2	Synthese von Terpyridinen nach Thummel	5
2.3	Synthese von Terpyridinen mittels vorgeformter Iminiumsalze.....	6
3	Zielsetzung.....	9
4	Synthese von Chinolin- und Bipyridin-Systemen.....	11
4.1	Die Mannich-Reaktion	11
4.2	Synthese der Chinoline.....	12
4.3	Synthese der N ^N -Liganden	15
5	Synthese der Edukte	17
5.1	Synthese der Aldehyde.....	17
5.2	Synthese der Aminale.....	21
5.3	Synthese der Iminiumchloride	23
5.4	Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinons	26
6	Synthese der Terpyridine.....	28
6.1	Synthese Alkyloxyphenyl-funktionalisierter Terpyridine.....	28
6.2	Synthese Thiophen-funktionalisierter Terpyridine	30
6.3	Synthese von <i>Bis</i> (U-terpyridinen).....	33
6.3.1	Synthese weiterer Terpyridinliganden.....	36
6.4	Kombination der Kröhnke- und U-Terpyridine	41
6.5	Terpyridine als Farbstoffe	44
7	Ruthenium-Komplexe der Terpyridine.....	48
7.1	Einkernige Ru(II)-Komplexe	48
7.2	Zweikernige Ru(II)-Komplexe.....	51
8	Spektroskopie	54
8.1	Cyclovoltammetrie	54
8.2	Emissions- und UV/Vis-Spektroskopie	56
9	Zusammenfassung	59
10	Ausblick	62

11 Experimenteller Teil	67
11.1 Allgemeines.....	67
11.2 Darstellung der Aldehyde.....	69
11.3 Darstellung der Aminale	75
11.4 Darstellung der Iminiumchloride	85
11.5 Darstellung der Mannich-Basen.....	91
11.6 Darstellung der 1,5-Diketone	94
11.7 Darstellung der C [^] N-Liganden	96
11.8 Darstellung der Bipyridine	99
11.9 Darstellung der Terpyridine	100
11.9.1 Darstellung der U-Terpyridine	100
11.9.2 Darstellung der S-Terpyridine	111
11.9.3 Darstellung der <i>Bis</i> - und <i>Tris</i> (U-terpyridine)	115
11.10 Darstellung der Ruthenium(II)-Komplexe	120
11.10.1 Precursor-Komplexe.....	120
11.10.2 Einkernige Ruthenium(II)-Komplexe	121
11.10.3 Zweikernige Komplexe	126
11.11 Synthese der gemischten U/K-Terpyridine	129
11.11.1 Synthese der 2,2':6',2''-Terpyridine und deren Derivatisierung	129
11.11.2 Synthese der gemischten <i>Bis</i> (terpyridine)	131
12 Referenzen	134

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolut
Ausb.	Ausbeute
bipy	2,2'-Bipyridin
br	breites Signal
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq.	Äquivalent
em	Emission
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
exc.	Anregung
exp.	experimenteller Wert
gef.	gefundenener Wert
HOAc	Essigsäure
IR	Infrarotspektrum
irrev.	irreversibler Übergang
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Lit.	Literatur
m	Multiplett
M	Metall
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MLCT	Metall-Ligand Charge Transfer
MS	Massenspektrum
NH ₄ OAc	Ammoniumacetat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
Strpy	S-förmiges Terpyridin
t	Triplett
tert.	tertiär
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
trpy	U-förmiges Terpyridin
Utrpy	U-förmiges Terpyridin
UV	Ultraviolett

1 Einleitung

Die Supramolekulare Chemie ist in den letzten Jahren zu einem der modernsten Themen chemischer Forschung geworden. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, z.B. bei der Photokatalyse, in photovoltaischen Zellen und molekularen Speichermedien unterstreichen die Bedeutung dieses interdisziplinären Forschungsgebiets.

Als Supramoleküle gelten Moleküle, die nicht durch σ -Bindungen ihre Struktur erhalten, sondern solche, die aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen, wie van-der-Waals- oder elektrostatischen Kräften, Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Einzelne oder mehrere Moleküle können auf diese Weise hoch komplexe Aggregate mit definierten Strukturen und neuen Eigenschaften bilden, die durch Selbstorganisation entstehen.^[1] Lehn's Verständnis nach muss der Chemiker die Handhabung der nicht-kovalenten Bindungen genauso etablieren, wie es über die kovalenten Bindungen schon getan wurde. Also gilt es, die Reaktionsmechanismen der nicht-kovalenten Wechselwirkungen zu verstehen und zu kontrollieren, so dass ein zielgerichteter Aufbau supramolekularer Strukturen stattfinden kann. Die Zielrichtung dieser Forschung kann völlig unterschiedlicher Natur sein, da die Supramolekulare Chemie ein sehr weit gefächertes Gebiet ist.

Die klassischen Vertreter auf diesem Gebiet sind komplexierungsfähige Systeme wie Kronenether oder Kryptanden.^[1] Einen großen Sprung machte die Supramolekulare Chemie durch die Erforschung der Wirt-Gast-Chemie, für die J.-M. Lehn, C. J. Pederson und D. J. Cram 1987 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden.^[2,3,4]

Jedoch weist die Natur selbst vielfältige Systeme dieser Art auf. Substrat-Enzym-Bindung, Antigen-Antikörper-Bindung, Translation und Transkription der DNA sind nur einige Beispiele hierfür. Daher finden Begriffe wie Rezeptor, Schlüssel-Schloss-Prinzip, molekulare Erkennung oder Koordination rege Verwendung in der Supramolekularen Chemie.^[5,6,7] Es finden sich in diesen biologischen Systemen geometrische Strukturen und Anordnungen wieder, die durch unterschiedlichste Wechselwirkungen ihrer Bauteile hervorgerufen werden. Im Prinzip kann die Natur (und der Chemiker) aus einem riesigen Repertoire an Bausteinen diejenigen auswählen, die in Geometrie und Struktur sowie ihrer Wechselwirkungsfähigkeit für eine entsprechende Anwendung die Voraussetzungen erfüllen. Somit sind es diese Bausteine, die dann durch Aggregation den „Übermolekülen“^[1] ihre Formen und Eigenschaften verleihen. Daher soll ein besonderes Augenmerk den Bausteinen gelten, die koordinative Fähigkeiten besitzen und so genannte Koordinationsverbindungen oder Komplexe bilden können. A. Werner entwickelte schon 1893 eine Theorie der Verbindungen

höherer Ordnung, wonach ein bestimmtes Zentralatom seiner „Zähligkeit“ nach mit Liganden umgeben werden kann, die so eine Sphäre um dieses Atom mit bestimmter Geometrie bilden.^[8,9]

Aufgrund ihrer historischen Bedeutung für die Supramolekulare Chemie und ihrer Bedeutung für die vorliegende Arbeit, sollen hier stellvertretend die 2,2'-Bipyridine^[10,11] und 2,2':6',2''-Terpyridine^[12,13] erwähnt werden (s. **Abb. 1.1**).

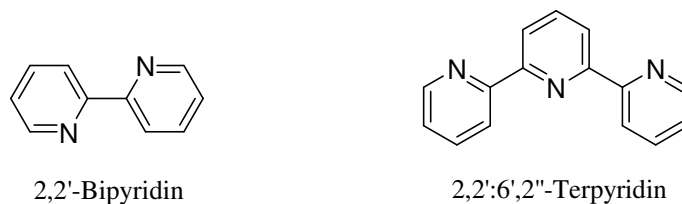


Abb. 1.1: Klassische Oligopyridinliganden.

Derartige Stickstoffliganden formen exzellent Komplexe mit fast allen Übergangsmetallen und sind daher häufig genutzte Liganden. Da Bi- und Terpyridin-Liganden als weiche σ -Basen sowie weiche π -Säuren fungieren, sind sie befähigt, Metallatome zu koordinieren. Die Beschreibung der koordinativen Bindung mit Hilfe der MO-Theorie verlangt, dass sowohl Ligand als auch Zentralion zur Ausbildung von σ - und π -Bindungen befähigt sein müssen.^[14] Die Grundlagen für die Stabilität und die Bildungsgeschwindigkeit von Komplexen mit Bi- und Terpyridinen sind in der Thermodynamik zu finden. Hier spielen enthalpische und entropische Einflüsse eine entscheidende Bedeutung. So werden Lösemittelmoleküle vom Metallatom verdrängt, was zu einem Zuwachs der Entropie (zusätzliche Unordnung) führt. Da $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ist, wird die freie Energie stärker negativ und damit laufen solche Prozesse spontan ab.^[14] Bipyridin-Metall-Komplexe beispielsweise weisen photochemische Eigenschaften auf, die zur Umwandlung von Sonnenlicht genutzt werden können.^[15] Dendrimere solcher Verbindungen mit photo- und redoxaktiven Zentren weisen intensivere Emissionen und eine längere Lebensdauer der angeregten Zustände, als die individuellen Bausteine, auf.^[16,17,18] Terpyridine werden ebenfalls bei der Bildung metallo-dendritischer Strukturen genutzt und sind Gegenstand intensiver Forschung.^[19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31] Komplexierte Terpyridine, verknüpft über π -konjugierte Spacer, sind zum intramolekularen Energietransfer fähig, und werden deshalb auch als molekulare Drähte bezeichnet.^[32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44] Die verknüpfenden Einheiten können dabei den unterschiedlichsten Aufbau aufweisen wie beispielsweise Polyalkine,^[45,46,47,48,49,50] Phenyle^[40,51] oder Thiophene.^[52] Polypyridyl-Übergangsmetallkomplexe finden derzeit

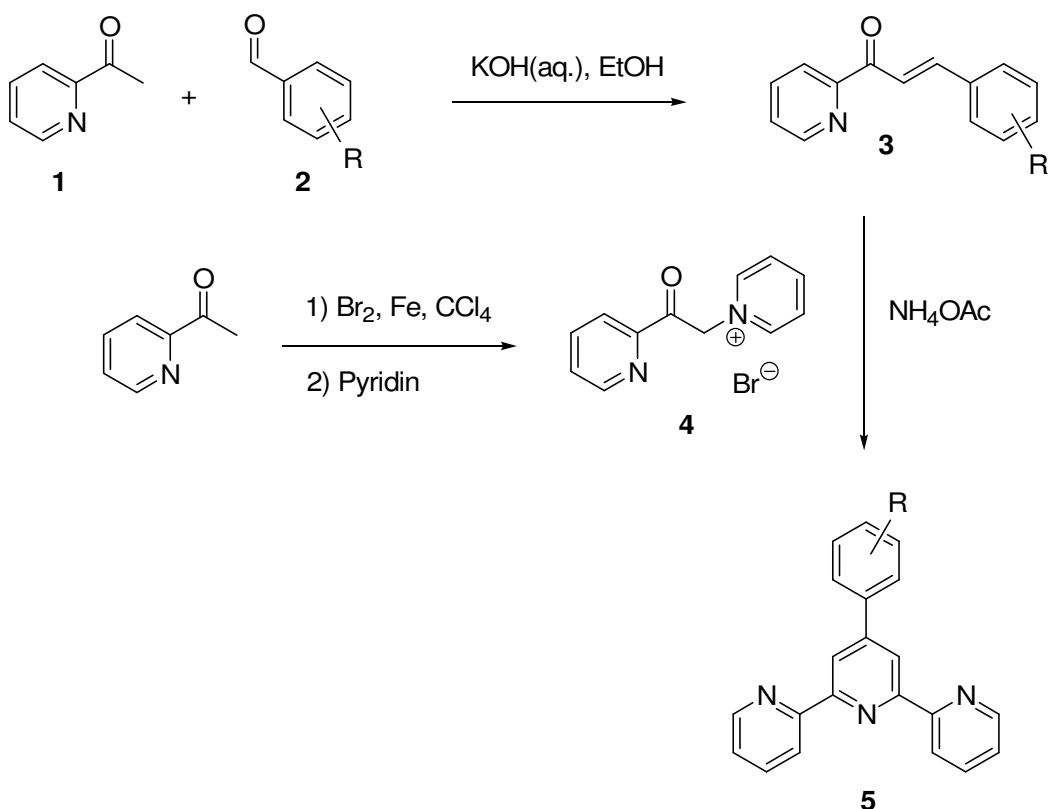
Anwendungen in optischen und photonischen Geräten wie Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (DSSCs), optischen Displays oder optischen Sensoren. Ihre Absorptions- und stabilen Redoxeigenschaften, sowie langlebig angeregte Zustände, machen sie zu hoch interessanten Substanzen die intensiv erforscht werden.^[15,53,54]

Terpyridine und ihre Derivate besitzen auf Grund ihrer besonderen Farb- und Ligand-eigenschaften, sowie durch die Möglichkeit ihrer vielfältigen Funktionalisierung, ein außerordentlich hohes Potential an Einsatzmöglichkeiten in der Supramolekularen Chemie.

2 Allgemeine Synthese von Terpyridinen

2.1 Synthese klassischer 2,2':6',2''- Terpyridine

Die klassische Synthese zur Darstellung von 2,2':6',2''-Terpyridinen **5**, ausgearbeitet von Kröhnke, erfolgt durch Umsetzung eines aromatischen Aldehyds **2** mit 2-Acetylpyridin **1**.^[55,56,57] Durch eine basenkatalysierte Aldolreaktion entsteht zunächst ein α,β -ungesättigtes Keton **3**, welches mit $N[2-(\text{Pyridyl-2-yl})-2\text{-oxoethyl}]$ pyridiniumbromid **4**^[58] und Ammoniumacetat als Ammoniakquelle zum Dihydropyridin zyklisiert wird. Unter den Reaktionsbedingungen erfolgt die Oxidation zum Terpyridin (s. **Schema 2.1**).

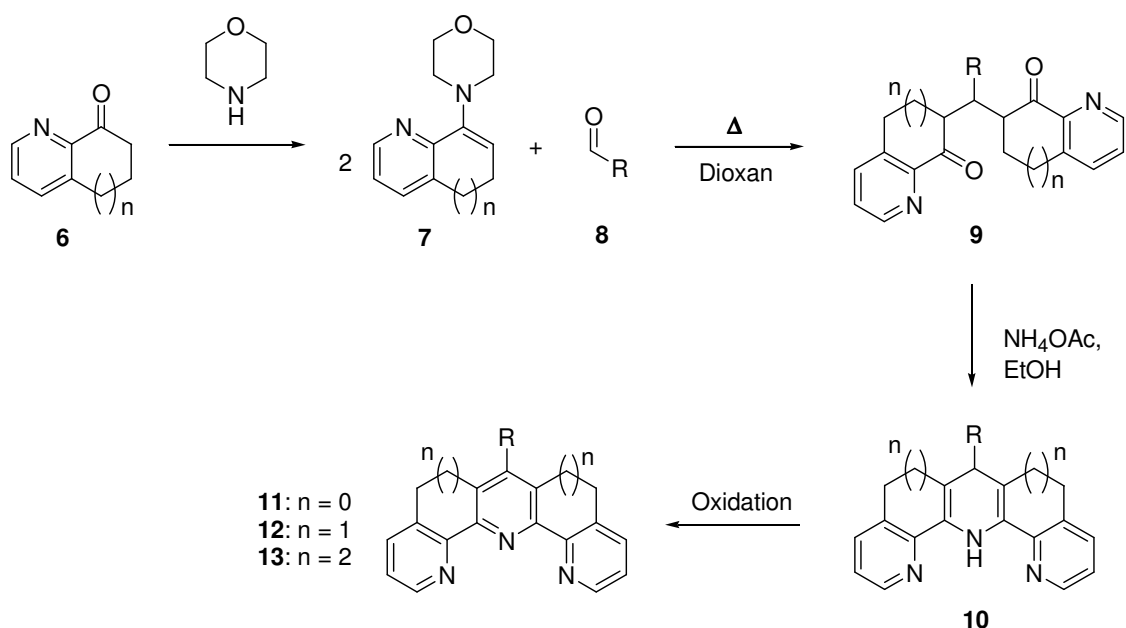


Schema 2.1: Klassische Terpyridinsynthese nach Kröhnke.

Eine Abwandlung dieser Reaktion beschrieb kürzlich Hanan *et al.*^[59] Hierbei wird ein aromatischer Aldehyd, zwei Äquivalente Acetylpyridin, KOH und wässrige Ammoniaklösung in einem Eintopfverfahren zu den gewünschten 4-Aryl-substituierten Terpyridinen umgesetzt. Vorteile dieser Reaktionsweise sind die äußerst milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur), sowie kurze Reaktionszeiten, wobei die Produkte in hoher Reinheit anfallen.

2.2 Synthese von Terpyridinen nach Thummel

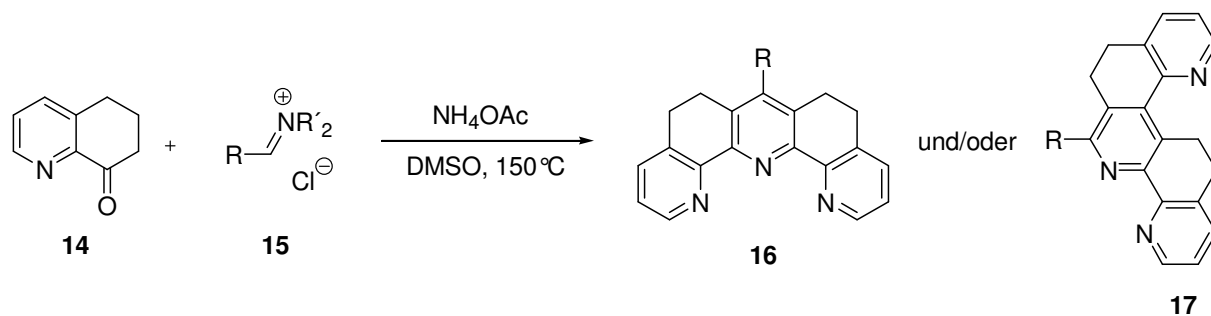
Die Synthesemethoden nach Kröhnke können nicht direkt auf substituierte oder kondensierte Derivate übertragen werden. Thummel *et al.* entwickelten eine Methode, die dieses Defizit kompensiert.^[60,61,62,63,64,65] Durch Einsatz der wesentlich reaktiveren Enamine **7** der α -Pyridylketone **6** kann die Ausbeute der Umsetzung mit einem Aldehyd **8** zu 1,5-Diketonen **9** deutlich erhöht werden. Nach anschließender Zugabe von Ammoniumacetat erhält man auch für diese Intermediate leicht die kondensierten Pyridinderivate **11 – 13** (Schema 2.2).



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

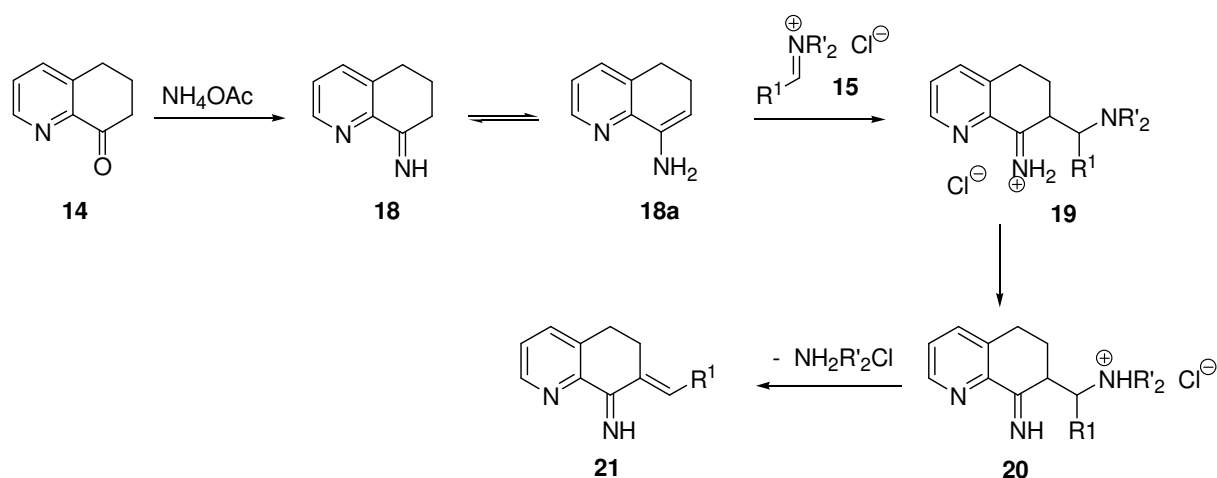
2.3 Synthese von Terpyridinen mittels vorgeformter Iminiumsalze

Die in der Arbeitsgruppe Risch entwickelten Methoden zur selektiven Synthese verschiedener Oligopyridinderivate in effizienten Dominoreaktionen kann unter Verwendung von ternären Iminiumsalzen **15**, zur Herstellung U-förmiger **16** und S-förmiger **17** Terpyridine dienen und als eine Eintopf-Reaktion durchgeführt werden (s. **Schema 2.3**).^[66,67,68],69]



Schema 2.3: Synthese substituierter U- und S-förmiger Terpyridine.

Als zentrale Schlüsselsubstanz dient 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **14**, das zusammen mit Ammoniumacetat (NH_4OAc) und dem Iminiumsalz **15** zu den Liganden umgesetzt wird. Durch Betrachtung des postulierten Reaktionsmechanismus ist es möglich, den Bildungsprozess des U- bzw. des S-Isomers zu kontrollieren. In beiden Fällen reagiert zunächst das Keton **14** mit Ammoniumacetat zum dem Imin **18** beziehungsweise dessen tautomeren Enamin **18a**,^[70] das in situ mit dem ternären Iminiumsalz **15** das Zwischenprodukt **19** bildet. Nach einer Abfolge von Deprotonierung der Iminfunktion und Protonierung der sekundären Aminogruppe zum Hydrochlorid der Mannich-Base **20**, setzt eine Amineliminierung den Michael-Akzeptor **21** frei (s. **Schema 2.4**).



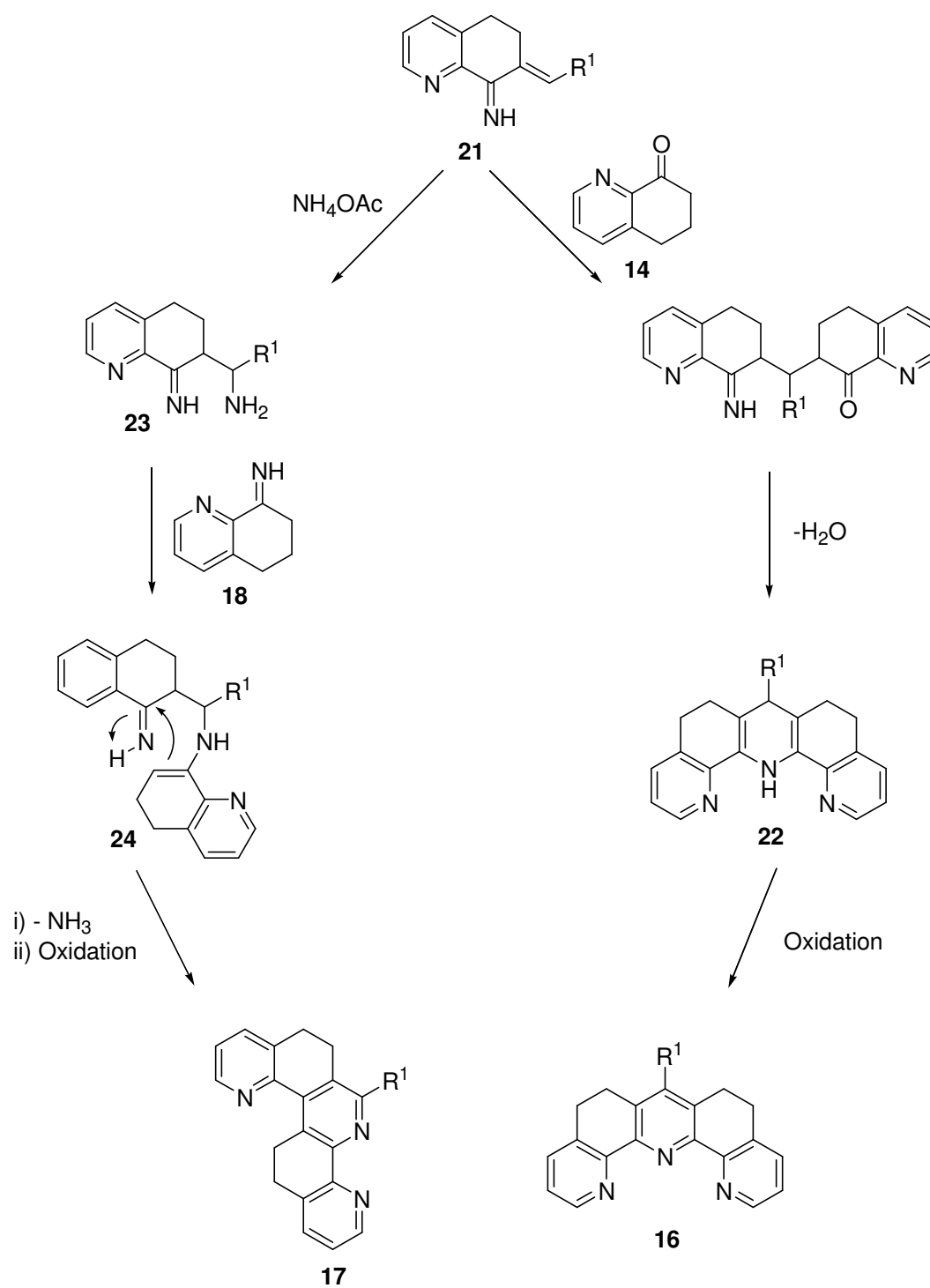
Schema 2.4: Bildung des Michael-Akzeptors **21**.

An diesem Punkt der Reaktion wird die Bildung des U- oder des S-Isomers festgelegt: Zur Bildung des U-förmigen Terpyridins wird nun in einer Michael-Reaktion ein zweites Äquivalent des Ketons **14** an den Michael-Akzeptor **21** addiert. Durch Zyklisierung zum Dihydropyridinderivat **22** und anschließender Oxidation erhält man auf diese Weise das U-Terpyridin **16**.

Zur Bildung des S-förmigen Terpyridins wird anstelle der Keto-Komponenten Ammoniumacetat, das in diesem Fall im Überschuss vorliegen muss, an den Michael-Akzeptor **21** addiert. Die Aminogruppe der so gebildeten Mannich-Base **23** reagiert nun mit dem Imin-Kohlenstoffatom des aus einem zweiten Äquivalent Keton gebildeten Imins **18** zum Zwischenprodukt **24**. Eine intramolekulare nucleophile Addition, Eliminierung von Ammoniak und abschließende Oxidation liefern das S-Terpyridin **17** (s. **Schema 2.5**).

So entstehen S-Terpyridine **17** durch die Reaktion des Iminiumsalzes mit zwei Äquivalenten des Ketons **14** und drei Äquivalenten Ammoniumacetat in Chloroform beim Erhitzen unter Rückfluss (16 h) in einer echten Eintopfreaktion. U-Terpyridine **16** erhält man ebenfalls aus dem Iminiumsalz, dem Keton **14**, aber nur 1.1 Äquivalenten NH_4OAc . Hierfür wird eine konsekutive Reaktionsabfolge befolgt, bei der ein Äquivalent des Ketons **14** mit NH_4OAc in DMSO bei 85 °C für 5 min erhitzt wird. Erst dann wird das Iminiumsalz hinzugefügt und nach Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 120 °C das zweite Äquivalent Keton **14** addiert. Die Mischung wird ebenfalls für 16 h erhitzt.

Die Steuerung der beiden Reaktionswege ist nicht nur mechanistischer Natur. Wie sich gezeigt hat, ist die Wahl der Höhe der Temperatur von großer Bedeutung. So ist das S-förmige Terpyridin das kinetisch bevorzugte, hingegen das U-förmige Terpyridin das thermodynamisch bevorzugte Produkt. Ebenfalls Einfluss, aber in geringerem Maße, besitzt der Substituent R, der durch das Iminiumsalz in das Produkt eingebracht wird. So gelang es beispielsweise nicht, Thienyl-substituierte S-Terpyridine zu synthetisieren. Hierbei entstanden trotz der gezielten Synthesebedingungen für S-Terpyridine ausschließlich die U-förmigen Isomere.



Schema 2.5: Postulierter Mechanismus zur Entstehung des U- bzw. S-Isomers.^[71]

3 Zielsetzung

Die in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Risch entwickelte Methode zur Darstellung diverser Oligopyridinderivate stellt eine der Hauptsynthesegrundlagen dieser Arbeit dar.^[66,67,68,71,72,73]

i) Durch Variation der Iminiumsalze sollen in der vorliegenden Arbeit mittels der beschriebenen Dominoreaktion neue, funktionelle Reste in das Terpyridinsystem eingebracht werden. Ziel dieser Funktionalisierung ist es, U- und S-förmige Terpyridine für diverse Anwendungen, speziell in der Photonik und der Optoelektronik, oder weiterführende Reaktionen maß zu schneiden. Zunächst soll dabei der Einfluss des Restes R im Iminiumsalz auf die Reaktion hinsichtlich der Entstehung der U- bzw. S-förmigen Isomere, der schon von Keuper untersucht wurde, vernachlässigt werden. Eine größere Bedeutung soll daher die Art der eingeführten Gruppe an dieser Stelle einnehmen. Somit sollen sowohl S- als auch U-förmige Isomere synthetisiert werden, um ein breiteres Spektrum an Terpyridin-Bausteinen zu erhalten.

ii) In Weiterführung vorheriger Arbeiten, sollen nicht ausschließlich *Mono*-Iminiumsalze in der optimierten Eintopfsynthese verwendet werden, sondern auch *Bis*-, *Tris*- und *Tetrakis*-Iminiumsalze zum Einsatz kommen. Die daraus resultierenden Liganden können zur Darstellung molekularer Drähte oder dendrimerer Strukturen dienen.

Aufgrund der äußerst interessanten optischen und elektronischen Eigenschaften von Komplexen aus Übergangsmetallen und Terpyridinliganden, sollen die synthetisierten Liganden stellvertretend mit Ruthenium komplexiert werden. Die entstehenden oktaedrischen Ru(II)-Komplexe sind sowohl einkerniger als auch mehrkerniger Natur. Deren physikalischen Eigenschaften eignen sich für eine Untersuchung mittels Fluoreszenz- und Elektronenspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie.

iii) Darüber hinaus gehend sollen U-förmige Terpyridine auch mit Kröhnke-Terpyridinen verknüpft werden. Die klassischen 2,2':6',2''-Terpyridine werden noch immer in vielen Bereichen der Supramolekularen Chemie eingesetzt, obwohl die rigiden U-Terpyridine diesen in manchen Eigenschaften überlegen sind. Durch die Fixierung der *syn*-Konfiguration, wie sie durch die CH₂-Gruppen in den U-Terpyridinen vorliegt, erhält man eine Erhöhung der Komplexbildungskonstante, im Gegensatz zu der fehlenden Fixierung im Rückgrat seitens der

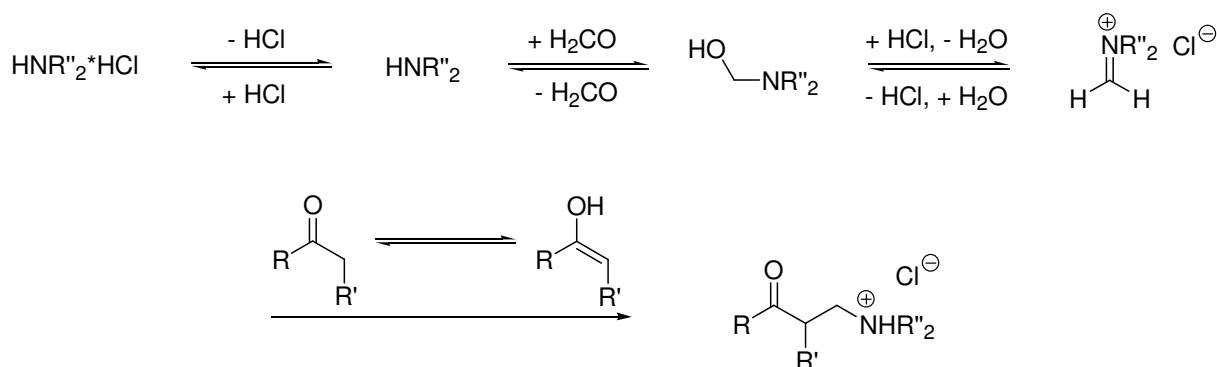
klassischen Vertreter. Die Pyridinringe der klassischen Terpyridine liegen im Gleichgewicht ihrer *syn*- und *anti*-Konfiguration vor, weshalb für deren Komplexierung eine (geringe) entropische Barriere überwunden werden muss. Die neuartige Kombination dieser beiden Terpyridin-Arten ist sehr viel versprechend, da durch die Selektivität der Bindung eines Ions an die offene oder an die verbrückte Form der Selbstorganisationsprozess supramolekularer Strukturen beeinflusst werden könnte.

iv) Zusätzlich zu den Terpyridinsynthesen sollen in dieser Arbeit auch Chinoline dargestellt werden, da diese besonders interessante Liganden für neuartige Iridium-Komplexe darstellen. Durch Umsetzung von Mannich-Basen mit Enaminen erhält man 1,5-Diketone, die mit Hydroxylaminhydrochlorid zu substituierten 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinen führen. Spezielles Augenmerk soll dabei auf den Substituenten und dem Substitutionsmuster liegen, um weiterführende Kupplungsreaktionen zu erleichtern. Die Kombination solcher Liganden zu oligo- bzw. polymeren Produkten kann dann zu rot-phosphoreszierenden LEDs führen. Aufgrund der Vielfalt an leicht zugänglichen Edukten, kann das gewünschte Substitutionsmuster der Liganden entsprechend variiert werden.

4 Synthese von Chinolin- und Bipyridin-Systemen

4.1 Die Mannich-Reaktion

Die klassische Mannich-Reaktion wird als Aminomethylierung CH-acider Verbindungen beschrieben.^[74] Dabei erfolgt die Kondensation einer CH-aciden Verbindung mit Formaldehyd in Gegenwart primärer oder sekundärer Amine. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist die höhere Nucleophilie des primärenamins gegenüber Formaldehyd oder eines eingesetzten Ketons. Mechanistisch verläuft die Reaktion in neutraler oder saurer Lösung so, dass das Amin nucleophil an Formaldehyd addiert wird (s. **Schema 4.1**).



Schema 4.1: Die klassische Mannich-Reaktion.

Nach anschließender Protonierung sowie Wasserabspaltung des entstandenen Adduktes erhält man ein Iminium- bzw. Carbeniumion, welches nun an die Enolform der CH-aciden Komponente addiert werden kann. Die daraus resultierende Verbindung wird als β -Aminoketon bzw. Mannich-Base bezeichnet.^[75,76] Verwendet man primäre Amine oder Ammoniak, so ist die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte möglich. Zur eleganten Vermeidung dieser Tatsache können die Amine in Form ihres Hydrochlorids eingesetzt werden. Die Variationsbreite dieser klassischen Reaktionsführung ist aber auf Grund der drastischen Reaktionsbedingungen sowie der engen Auswahl der Nucleophile und Elektrophile sehr eingeschränkt. Durch die Entwicklung moderner Varianten im Arbeitskreis Risch können nun Mannich-Basen aus weiteren Aldehyden unter milderen Bedingungen hergestellt werden.^[77,78] Hieraus wurden diverse, teilweise diastereoselektive Aminoalkylierungsreaktionen von Aldehyd- oder Ketonderivaten (Enamine, Enoether, Imine) entwickelt. Unter diesen Bedingungen kann zusätzlich eine Vielfalt an weiteren

Nucleophilen (z.B. Nitroalkane, elektronenreiche Aromaten, vinyloge Systeme) aminoalkyliert werden.^[79,80,81,82,83,84]

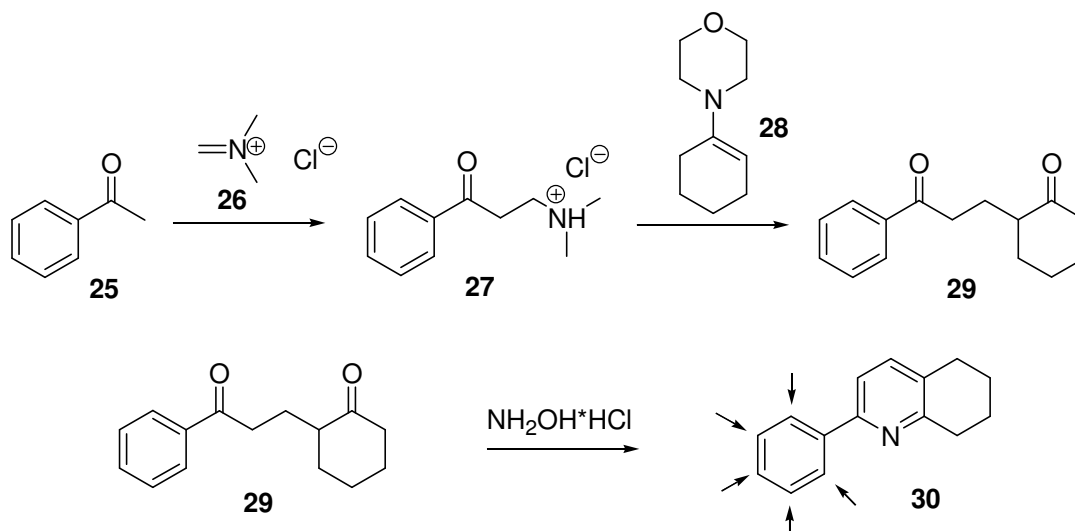
4.2 Synthese der Chinoline

Eine der zentralen Substanzen in den im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Synthesen ist das 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon, dessen Vorstufen, die 5,6,7,8-Tetrahydrochinoline, selbst sehr vielseitig sind. So war es auch Teil dieser Arbeit, neue, auf dieser Struktur basierende, funktionale C^N- und N^N-Liganden zu kreieren. Dieses wird durch drei Hauptsyntheseschritte erreicht, die im Folgenden beschrieben werden sollen. Die gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiet der Mannich-artigen Reaktionen^[85] erlauben es, diese Methoden zu erweitern und für ein bestimmtes Liganden-Design zurechtzuschneiden. Die Kapazität der vielfältigen Anwendungen von Pyridin-Derivaten gibt den Anreiz, die Synthese und Charakterisierung dieser Heterozyklen weiter zu erforschen. Besonders kondensierte Oligopyridine sind von großem Interesse. In wohl etablierten Eintopfsynthesen wurden bisher eine Vielzahl kondensierter Mono-, Bis-, und Terpyridine hergestellt.

Beim Erhitzen von Mannich-Basen mit enolisierbaren Ketonen in Gegenwart von Ammoniumacetat entstehen, in Abhängigkeit der Ketoverbindung, 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-Derivate, substituierte polyzyklische Bipyridine, sowie S-förmige Terpyridine. Diese Substanzklassen zählen zu bekannten Koordinationsliganden, da sie eine exzellente Fähigkeit zur Bildung von Komplexen mit vielen Übergangsmetallen (z. B.: Ru(II), Os(II), Cu(I), Ir(III)) aufweisen.^[86] Mittels der beschriebenen Dominoreaktion wurden kürzlich S-Terpyridine synthetisiert, die in der Lage sind, Iridium(III)-Komplexe zu formen, deren vielversprechende Eigenschaften Anwendungen in Licht emittierenden elektrochemischen Zellen „light emitting electrochemical cells“ (LECs) finden können.^[87] Das wachsende Interesse an Iridium(III)-Komplexen ergibt sich aus deren hohen Quantenausbeuten, der leicht durch die Liganden steuerbaren Emissionsfarbe und deren reversiblen Redox Eigenschaften.^[87]

C^N- und N^N-Verbindungen, wie sie hier dargestellt werden sollen, sind exzellente Co-Liganden für rote Iridium(III) und Osmium(II) Triplet-Emitter. Ihre optischen und elektrochemischen Eigenschaften können auf ihre möglichen Anwendungen in organischen Licht emittierenden Dioden „organic light emitting diodes“ (OLEDs) untersucht werden.^[88,89,90,91]

Mannich-Basen **27** sind wichtige Synthesebausteine der in **Schema 4.2** gezeigten Reaktionsfolge. Sie können in hohen Ausbeuten durch Aminomethylierung substituierter Methylphenylketone **25** mit *N,N*-Dimethyl-methyleniminium-chlorid **26** in Acetonitril synthetisiert werden.

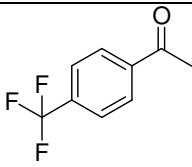
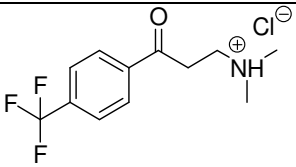
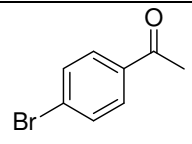
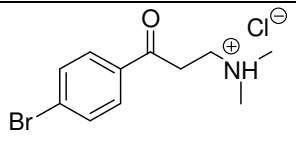


Schema 4.2: Synthese substituierter 5,6,7,8-Tetrahydrochinoline.

Man erhält die Mannich-Basen **27a–27e** nach Kristallisation in guten bis sehr guten Ausbeuten (s. **Tabelle 4.1**).

Tabelle 4.1: Synthese der Mannich-Basen **27a–27e** aus den entsprechenden Ketonen.

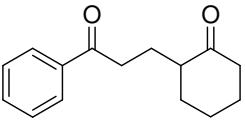
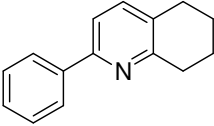
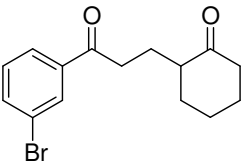
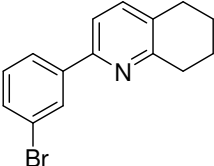
Keton	Mannich-Base	Nr.	Ausbeute [%] ^[a]
		27a	59
		27b	95
		27c	89

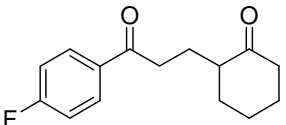
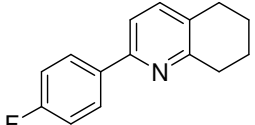
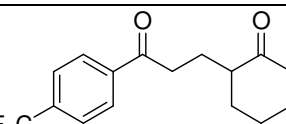
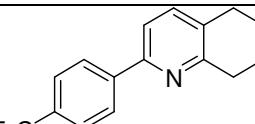
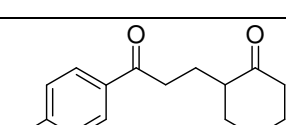
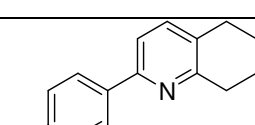
Keton	Mannich-Base	Nr.	Ausbeute [%] ^[a]
		27d	58
		27e	57

^[a] Isolierte Ausbeute nach Kristallisation.

Für die Synthese der substituierten Chinoline **30** können diese Mannich-Basen mit enolisierbaren Ketonen in Form eines Enamins, hier 1-Morpholinocyclohexen **28**, in Dioxan zu 1,5-Diketonen **29** umgesetzt werden. Diese können dann mit Hydroxylaminhydrochlorid zu den gewünschten Produkten zyklisiert werden (s. **Schema 4.2**). Um den Substituenten des Phenylrings im C^N-Liganden zu variieren, ist eine Vielzahl substituierter Ketone einsetzbar. Aufgrund der angestrebten Kupplungsreaktionen dieser Substanzen zur Einführung elektronentransportierender oder lochtransportierender Gruppen (z. B. Oxadiazole, Carbazole), sind hauptsächlich die Halogen-substituierten Ausgangsmaterialien von speziellem Interesse.^[92,93] Die Brom-substituierten Liganden haben den Vorteil, sehr einfach mit weiteren funktionellen Gruppen, so wie Carbazolen oder Oxadiazolen in diversen Pd(0)-katalysierten Kupplungsreaktionen (z.B. Suzuki-Reaktion), umgesetzt zu werden.^[94,95] In **Tabelle 4.2** sind die synthetisierten 1,5-Diketone **29a–29e** sowie deren entsprechende Chinoline **30a–30e** zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Synthese der 1,5-Diketone und der 5,6,7,8-Tetrahydrochinoline.

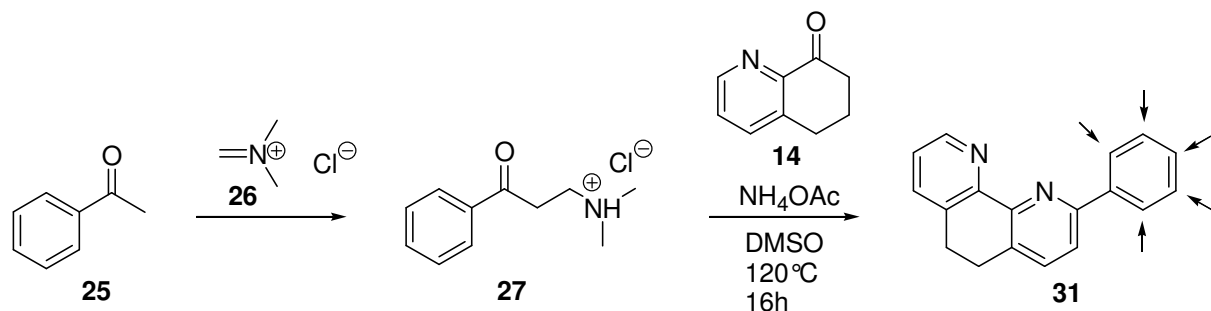
MB (Nr.)	Diketon	Nr.	Ausb. [%] ^[a]	Chinolin	Nr.	Ausb. [%] ^[a]
27a		29a	40		30a	98
27b		29b	51		30b	56

MB (Nr.)	Diketon	Nr.	Ausb. [%] ^[a]	Chinolin	Nr.	Ausb. [%] ^[a]
27c		29c	16		30c	50
27d		29d	30		30d	54
27e		29e	65		30e	46

^[a] Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an SiO₂.

4.3 Synthese der N^N-Liganden

Neben den zuvor beschriebenen C^N-Liganden besteht auch an den N^N-koordinierenden Liganden großes Interesse. So werden beispielsweise polyzyklische Bipyridinderivate **31** durch den Einsatz von Mannich-Basen **27** wie in **Schema 4.3** dargestellt, synthetisiert.



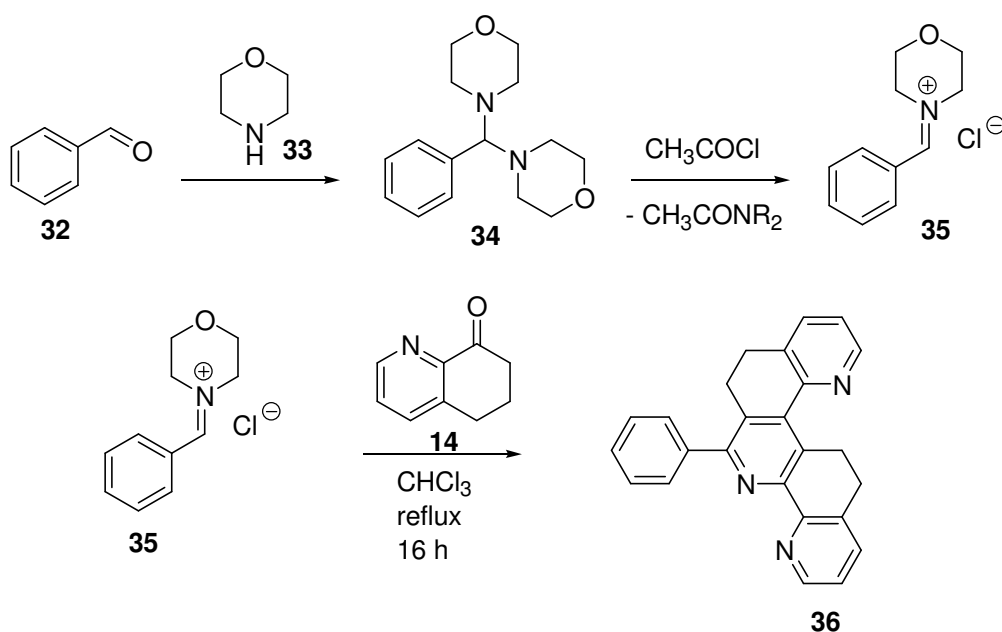
Schema 4.3: Synthese substituierter Bipyridine **31** mit Hilfe von Mannich-Basen **27**.

Die Mannich-Base **27** reagiert dabei mit einem heteroaromatischen Keton in Gegenwart von NH₄OAc. Wird 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **14** als Komponente eingesetzt, bilden sich die gewünschten Bipyridine. Diese N^N-Chelate werden in guten Ausbeuten erhalten.

Die in **Schema 4.3** definierte Reaktionsprozedur erlaubt es, variierende Methylphenylketone einzusetzen, durch die Precursor-Moleküle für neue Bipyridinderivate entstehen. Wie schon für die C^N-Liganden beschrieben, werden auch für die Bipyridine **31** weitere

Kupplungsreaktionen angestrebt, so dass sich die Funktionalisierung des am Bipyridin substituierten Phenylrings, auch hier auf Halogenide konzentriert.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau polycyclischer Pyridinderivate ist die Reaktion von Iminiumsalzen **35** mit dem Keton **14**. Die benötigten Iminiumsalze werden hierbei nach literaturbekannten Methoden synthetisiert.^[96] In diesem Ansatz wird ein aromatischer Aldehyd **32** mit einem sekundären Amin **33** zum entsprechenden Aminoal **34** umgesetzt. Dieses wird anschließend mit Acetylchlorid versetzt, so dass nach Amineliminierung das ternäre Salz **35** erhalten wird. In einer nun folgenden effizienten Eintopfreaktion werden das Iminiumsalz, zwei Äquivalente des Ketons **14** und NH_4OAc 16 h unter Rückfluss erhitzt. Diese dominoartige Reaktion erlaubt es, kontrolliert den gewünschten S-förmigen Terpyridinliganden **36** aufzubauen. Es konnte schon gezeigt werden, dass S-Terpyridine exzellent Ru(II)- sowie Ir(III)-Komplexe formen.^[68,87] Zusätzlich zu der Bipyridin-Untereinheit enthalten diese Liganden einen Pyridinring, der potentiell ein Reaktionszentrum für weitere Metallkoordination besitzt, oder es erlauben kann, diesen für den Einbau derartiger Komplexe in Polymersystemen zu nutzen. Die synthetisierten S-förmigen Terpyridine werden in **Kapitel 6** präsentiert.



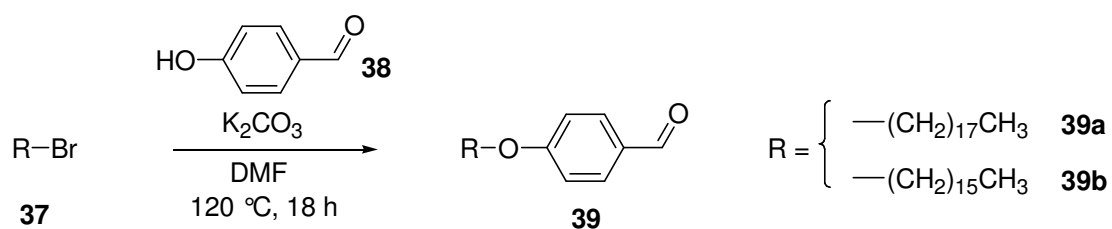
Schema 4.4: Synthese der N^N-Liganden **36** mit Hilfe von Iminiumsalzen **35**.

Die hier beschriebenen N^N-Liganden werden in guten Ausbeuten erhalten und sind beispielsweise exzellente Co-Liganden für rot emittierende Osmium(II)- und geladene Iridium(III)-Komplexe.

5 Synthese der Edukte

5.1 Synthese der Aldehyde

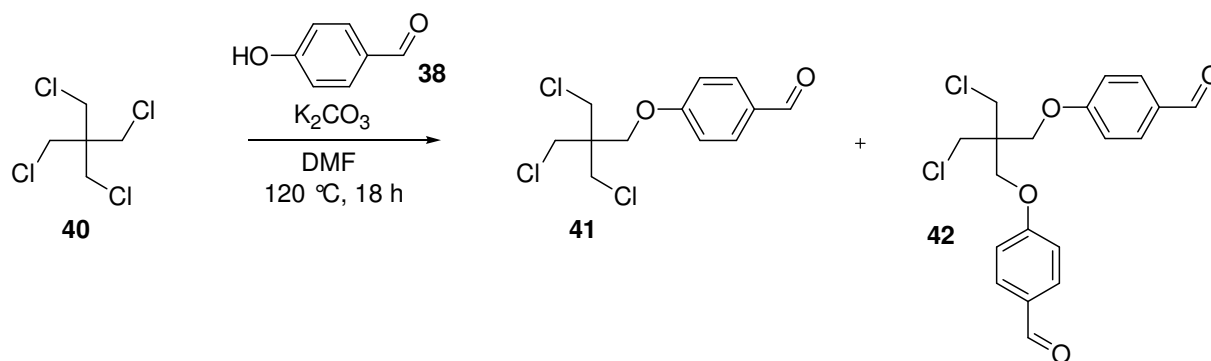
Für die in dieser Arbeit dargestellten Terpyridine mussten einige Aldehyde synthetisiert werden, die nicht kommerziell erhältlich waren. Die Aldehyde **39a** und **39b** wurden aus den jeweiligen Alkylbromiden **37** und p-Hydroxybenzaldehyd **38** durch Veretherung in einer nucleophilen Substitution erhalten (s. **Schema 5.1**).^[97]

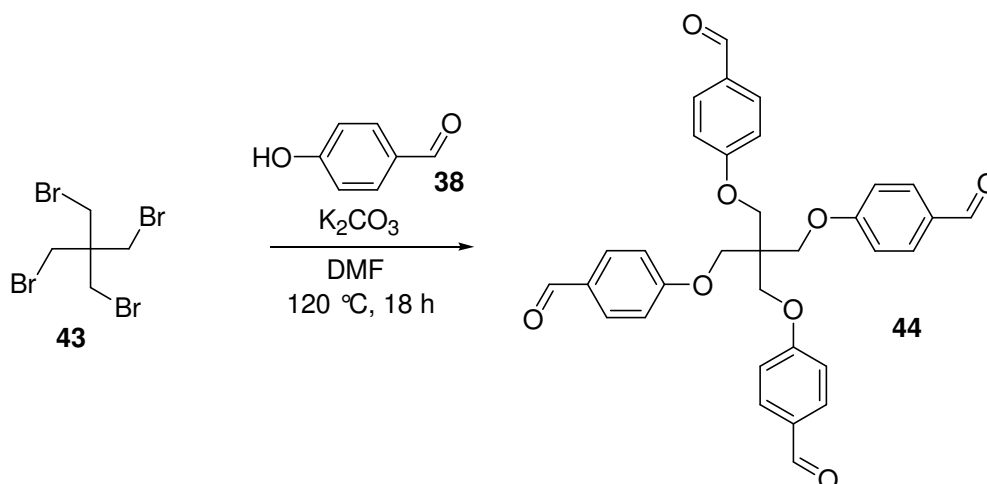


Schema 5.1: Synthese von Alkoxybenzaldehyden **39**.

Durch chromatographische Aufarbeitung lassen sie sich leicht und in hoher Reinheit darstellen. Die kostengünstigen Edukte und die hohen Ausbeuten ermöglichen den Zugang der Aldehyde **39a** und **39b** im Multigramm-Maßstab.

Unter Verwendung der Alkylbromide **43** bzw. -chloride **40**, lassen sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Aldehyde **41**, **42** und **44** darstellen (s. **Schema 5.2**).

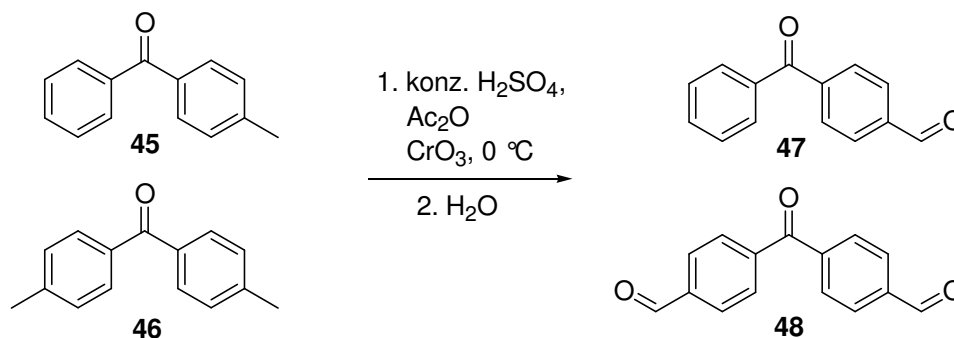




Schema 5.2: Synthese der Aldehyde **41**, **42**, **44** aus Pentaerythrityltetrahalogeniden.

Dabei wird im Fall der Synthese mit Pentaerythrityltetrachlorid als Alkylhalogenid, hauptsächlich ein 1:1 Produktgemisch von **41** und **42** erhalten. Der Aldehyd **44** wird aus Pentaerythrityltetrabromid **43** synthetisiert, welches im Vergleich zum Tetrachlorid deutlich reaktiver ist, so dass ausschließlich tetrasubstituiertes Produkt entsteht. Dieses Erscheinungsbild wird Neopentyl-Effekt genannt und ist durchaus bekannt.

Die Aldehyde **47** und **48** wurden aus den entsprechenden Methylphenylketonen **45** und **46** durch Oxidation mit Chromtrioxid dargestellt (s. **Schema 5.3**).^[98]

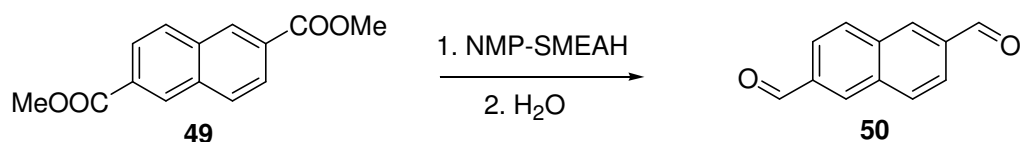


Schema 5.3: Synthese der Aldehyde **47** und **48** aus Methylphenylketonen.

Trotz der mitunter drastischen Reaktionsbedingungen, werden die Aldehyde **47** und **48** in guten Ausbeuten erhalten. Für den weiteren Syntheseweg über das Aminoal, Iminiumsalz zum Terpyridin, könnten die Ketogruppen zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. Dies ist hier jedoch nicht der Fall, da durch die Abwesenheit von α -Carbonyl-Wasserstoffatomen und auf Grund der beiden Phenylringe, die Reaktivität der Ketogruppe sehr stark eingeschränkt ist.

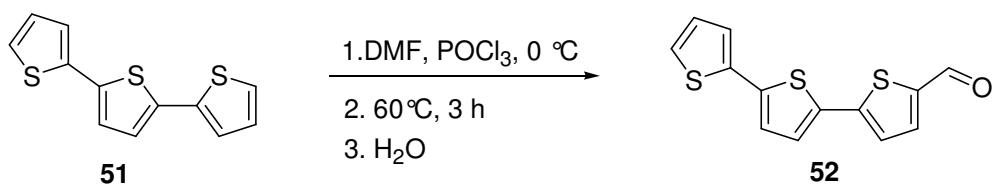
Wenn erwünscht, bietet diese Keto-Funktion allerdings die Möglichkeit zur weiteren Verknüpfung der Liganden beispielsweise durch Wittig-artige Reaktion oder „Click“-Chemie.

Durch selektive Reduktion des Naphthalin-2,6-dicarbonsäuremethylesters **49** mit NMP-SMEA⁹¹ gelangt man zum Aldehyd **50** (s. **Schema 5.4**).^[99] Dabei wird die Reduktionslösung frisch hergestellt, so dass eine hohe Ausbeute gewährleistet werden kann.



Schema 5.4: Reduktion des Dicarbonsäureesters **49** zum Dialdehyd **50**.

2,2':5',2''-Terthiophen-5-carbaldehyd **52** wird durch Umsetzung von 2,2':5',2''-Terthiophen mit DMF und POCl₃, wie durch Constable *et al.* beschrieben, erhalten (s. **Schema 5.5**).^[52]

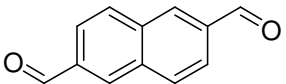
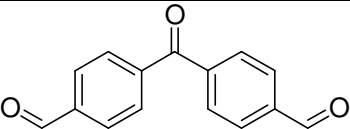
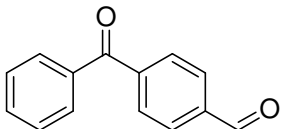
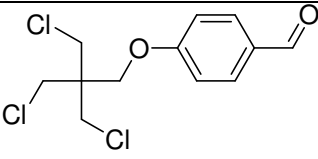
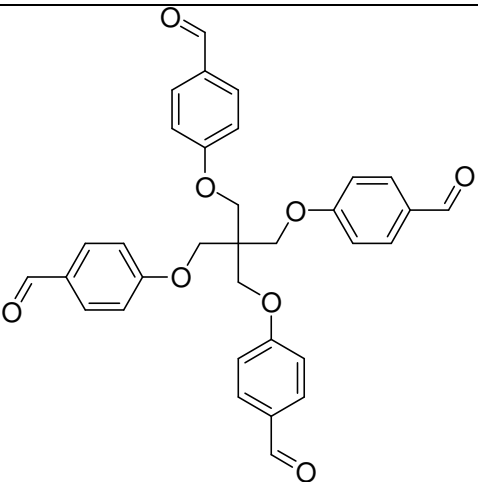
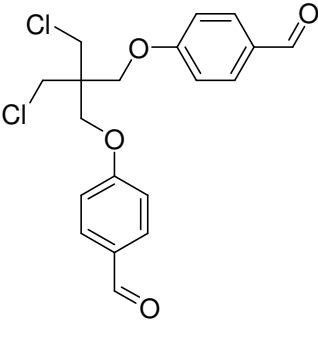
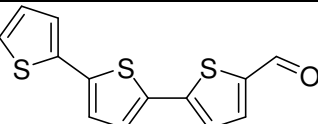


Schema 5.5: Synthese von 2,2':5',2''-Terthiophen-5-carbaldehyd **52**.

Thiophene sind außerordentlich interessante Substituenten für Liganden wie Terpyridine, da sie wegen ihrer bekannten Photoaktivität geschätzt werden.^[187] Auf die Besonderheiten dieser Systeme wird in **Kapitel 6.2** näher eingegangen.

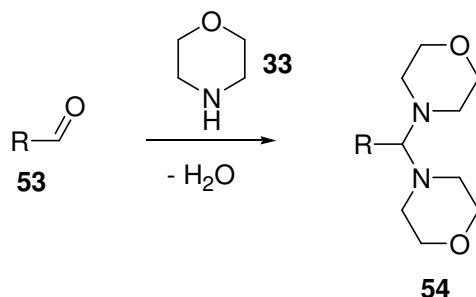
Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Aldehyde sind in **Tabelle 5.1.1** zusammengefasst:

Tabelle 5.1: Synthese der Aldehyde.

Aldehyd	Nr.	Ausb. [%]	Aldehyd	Nr.	Ausb. [%]
	50	80	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	39b	44
	48	31	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	39a	53
	47	31		41	46
	44	60		42	46
	52	85			

5.2 Synthese der Aminale

Die Synthese der Aminale **54** erfolgt im Allgemeinen durch die Umsetzung des jeweiligen aromatischen Aldehyds **53** mit Morpholin **33** als sekundäres Amin (s. **Schema 5.6**).



Schema 5.6: Synthese der Aminale mit Morpholin.

Durch Anpassung der Stöchiometrie werden auch die analogen *Bis*-Aminale **55** bzw. *Tris*-Aminale **56** hergestellt (s. **Abb. 5.1**). Zur Darstellung eines *Tetrakis*-Aminals siehe **Kapitel 6.3.1**.

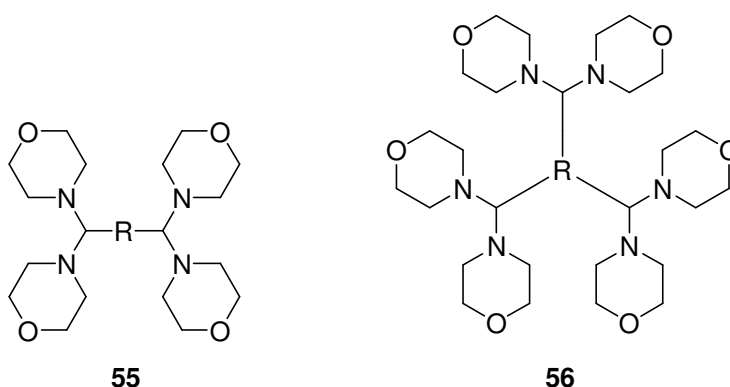
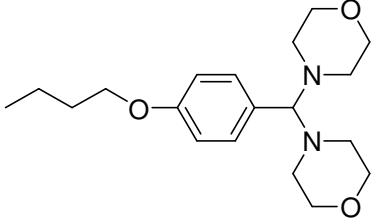
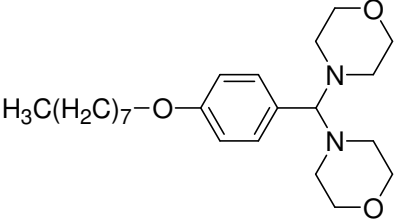
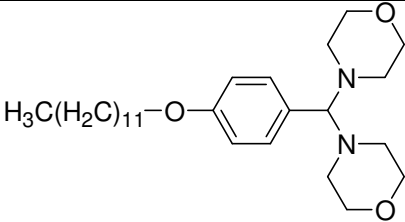
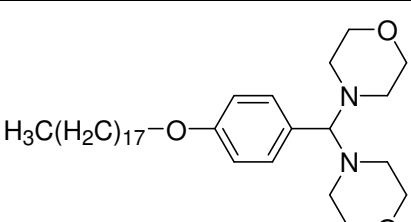
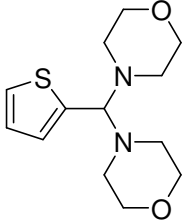
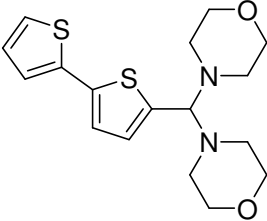
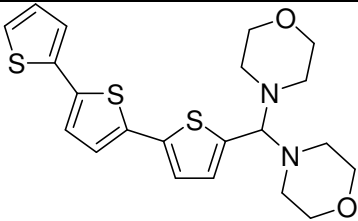
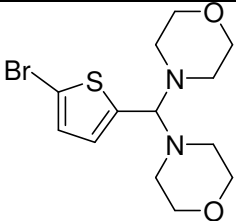
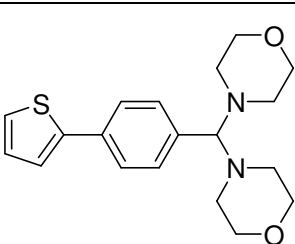
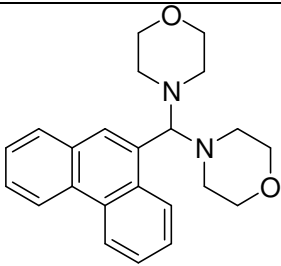
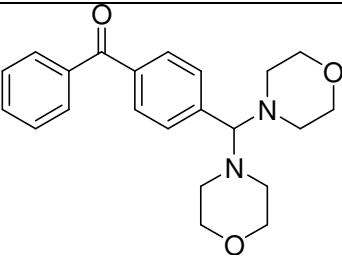
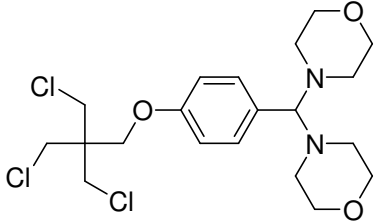


Abb. 5.1: *Bis*-Aminale **55** und *Tris*-Aminale **56**.

Alle Aminale werden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten und sind in **Tabelle 5.2** zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Synthese der Aminale.

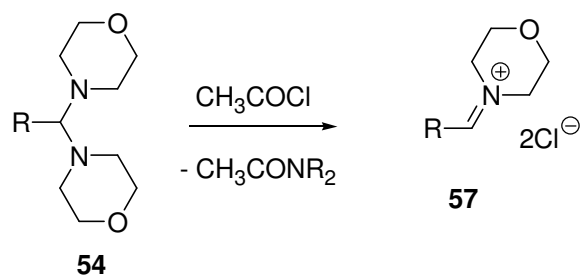
Aminale	Nr.	Ausb. [%] ^[a]	Aminale	Nr.	Ausb. [%] ^[a]
	54a	89		54b	82
	54c	62		54d	60
	54e	94		54f	73
	54g	99		54h	99
	54i	99		54j	91
	54k	99		54l	83

Aminal	Nr.	Ausb. [%] ^[a]	Aminal	Nr.	Ausb. [%] ^[a]
	54m	44		56a	97
	55b	66		55c	99
	55d	76		55e	89

^[a] Isolierte Ausbeute nach Umkristallisation aus Diethylether.

5.3 Synthese der Iminiumchloride

Iminiumsalze stellen einen der Grundbausteine für die Synthese der U-Terpyridine dar. Diese organischen Salze werden nach der Methode von Böhme *et al.* erhalten (s. **Schema 5.7**). In dieser Arbeit wurden ausschließlich ternäre Arylideniminiumsalze dargestellt.^[100]



Schema 5.7: Synthese der Iminiumsalze.

Das zuvor aus einem aromatischen Aldehyd mit einem sekundären Amin erhaltene Aminal **54** wird mit Acetylchlorid zum Iminiumsalz **57** gespalten. In der Regel sind diese sehr hygroskopisch und erfordern eine rasche Aufarbeitung sowie eine Lagerung unter Argon oder über Phosphorpentoxid. Zusätzlich zu den *Mono*-Iminiumsalzen können nach dem gleichen Verfahren auch *Bis*-Iminiumsalze **58** und auch *Tris*-Iminiumsalze **59** hergestellt werden (s. **Abb. 5.2**). Auf die bislang nicht in der Literatur beschriebenen *Tetrakis*-Iminiumsalze wird in **Kapitel 6.3.1** eingegangen.

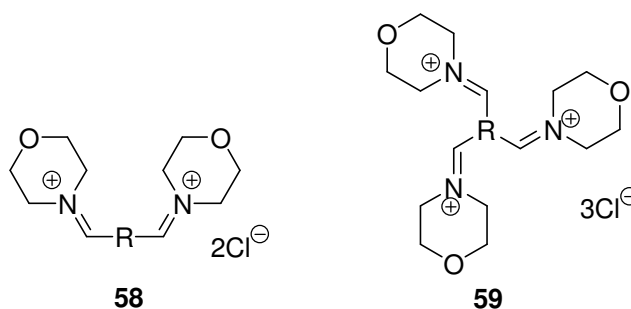
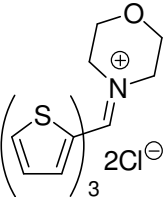
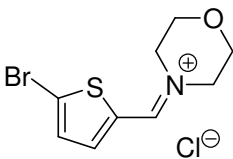
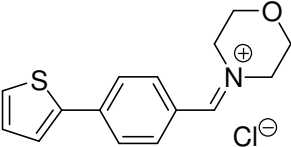
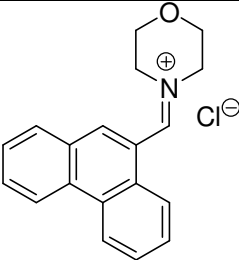
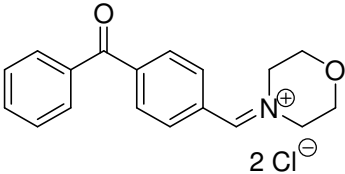
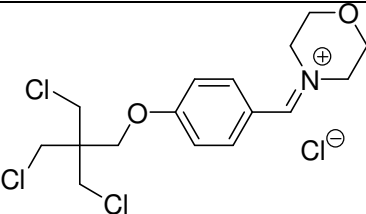
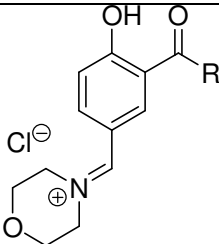
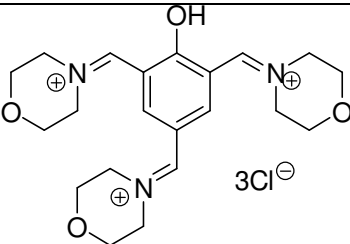
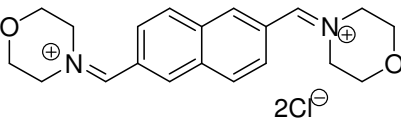
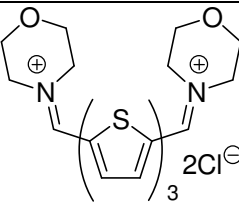
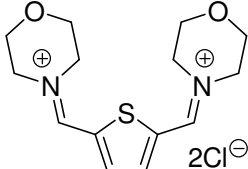
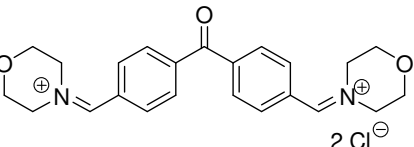


Abb. 5.2: *Bis*- und *Tris*-Iminiumsalz.

Tabelle 5.3 zeigt die hergestellten Iminium- bzw. *Bis*- und *Tris*-Iminiumsalze:

Tabelle 5.3: Synthese der Iminiumsalze.

Iminiumsalz	Nr.	Ausb. [%]	Iminiumsalz	Nr.	Ausb. [%]
	57a	81		57b	72
	57c	97		57d	78
	57e	80		57f	92

Iminiumsalz	Nr.	Ausb. [%]	Iminiumsalz	Nr.	Ausb. [%]
	57g	46		57h	77
	57i	78		57j	70
	57k	79		57l	52
	57m	90		59a	74
	58b	52		58c	99
	58d	85		58e	86

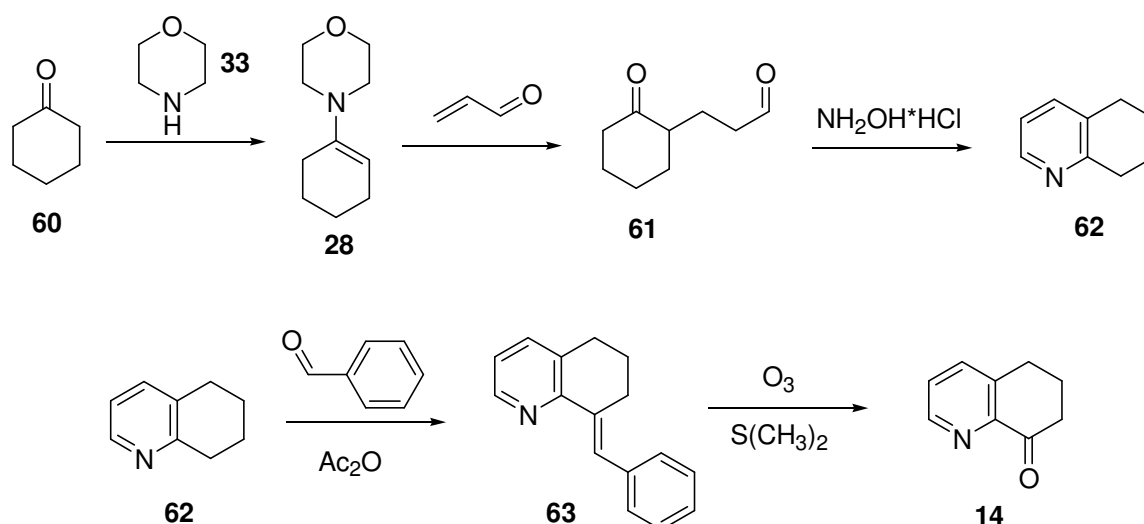
Alle Iminiumsalze wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Die hier synthetisierten Vertreter weisen deutliche Unterschiede in der Farbgebung auf. So sind beispielsweise die Alkyloxyphenyl-substituierten Salze farblos, während die Thiophen-substituierten Salze gelb bis rot erscheinen. Ihre Charakterisierung gestaltet sich schwierig, da die Salze stark hygroskopisch und für etwaige Präparationen zu spektroskopischen

Untersuchungen ungeeignet sind. Zudem reicht die Löslichkeit in organischen Lösemitteln für eine NMR-Analyse oft nicht aus. Die weniger hygroskopischen Verbindungen konnten mittels IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

5.4 Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinons

Das 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **14** ist die zentrale Schlüsselsubstanz in der Synthese der U- und S-Terpyridine wie sie von Risch und Thummel beschrieben werden.

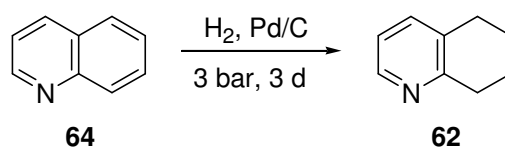
Im Wesentlichen existieren zwei Wege zur Darstellung des Chinolinons **14**. Syntheseweg a) ist in **Schema 5.8** dargestellt und bezieht sich auf die Arbeiten von Thummel und Crabb.^[101,102,]



Schema 5.8: Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinons **14**.

Durch Erhitzen von Morpholin **33** und Cyclohexanon **60** am Wasserabscheider erhält man das Enamin **28**, welches dann in einer Michael-Reaktion an Acrolein addiert wird. Das so erhaltene 3-(2-Oxacyclohexyl)propanal **61** wird anschließend ohne weitere Aufreinigung mit Hydroxylaminhydrochlorid unter Ringschluss in das 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin **62** überführt. Die Benzylidierung mit Benzaldehyd in Essigsäureanhydrid in der aktivierten α -Position führt zu Produkt **63**, so dass die anschließende Ozonolyse das Keton **14** freisetzt (s. **Schema 5.8**).

In einer zweiten Variante wird, wie von Vierhapper und Eliel^[103] beschrieben, 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin **62** ausgehend von Chinolin **64** mittels einer Palladium katalysierten selektiven Hydrierung dargestellt (s. **Schema 5.9**).



Schema 5.9: Hydrierung von Chinolin.

So kann der oben beschriebene Reaktionsweg um die ersten zwei Stufen verkürzt werden. Das Chinolin, das durch die Hydrierung erhalten wird, fällt in sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit an, so dass es für den weiteren Syntheseweg nicht wie nach Methode a) noch aufwendig destilliert werden muss. Die Reaktionszeit der gesamten Synthese wird somit stark verkürzt, kann aber ebenfalls im Multigramm-Maßstab stattfinden.

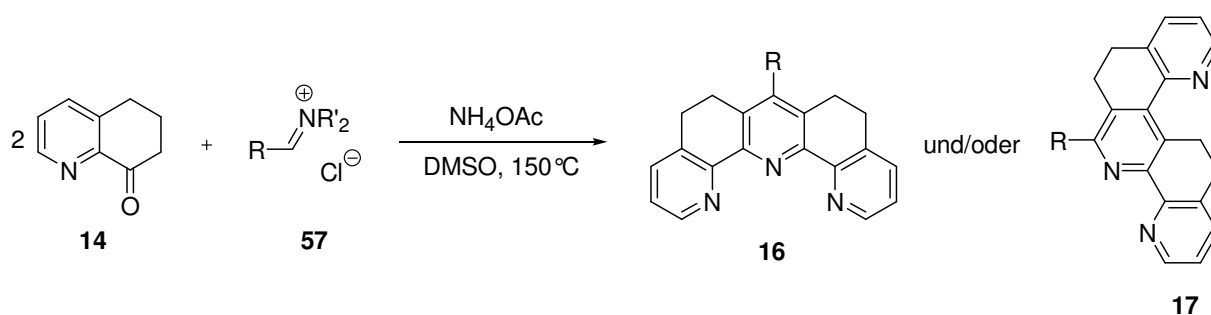
6 Synthese der Terpyridine

6.1 Synthese Alkyloxyphenyl-funktionalisierter Terpyridine

Die Selbstaggregation funktionalisierter organischer Moleküle wird derzeit hinsichtlich ihrer Mechanismen und deren Kontrolle untersucht. In der Entwicklung nanoskalierter Geräte oder Materialien werden meistens zwei Methoden angegeben: die Lithographie (‘‘top down’’) und die Selbstaggregation (‘‘bottom up’’).^[104,105]

Hinsichtlich Terpyridinsystemen haben beispielsweise Schubert *et al.* hat gezeigt, dass Alkyl-funktionalisierte Derivate auf hochgeordnetem pyrolytischen Graphit (Highly Ordered Pyrolytic Graphite, HOPG) adsorbieren.^[106] Die parallel zur Graphitoberfläche angeordneten Terpyridine orientieren sich dabei mit ihrem polaren Pyridin-Kopf in einer Kopf-zu-Kopf Formation während die langen Alkylketten alternierend gepackt werden. Die auf diese Weise hoch geordneten Terpyridine, welche für ihre komplexierenden Eigenschaften bekannt sind, bieten nun die Möglichkeit, Metallionen in vordefinierter Ordnung zu komplexieren. Derart ausgeprägte Ordnungen von Materialien auf Oberflächen sind für die Gebiete der Datenspeicherung und elektronischen Geräte wichtig.

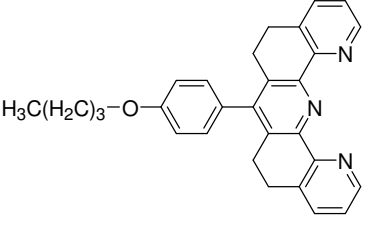
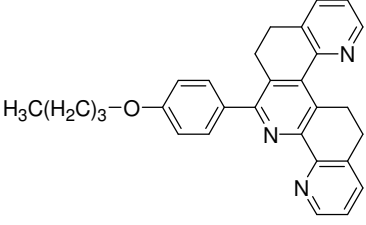
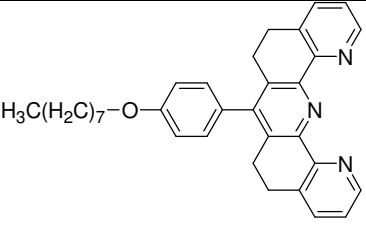
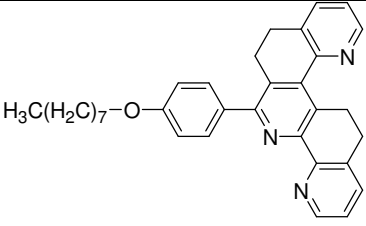
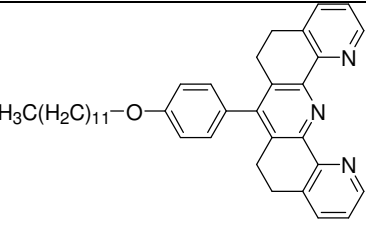
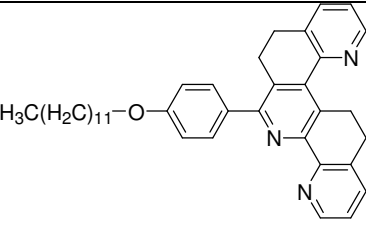
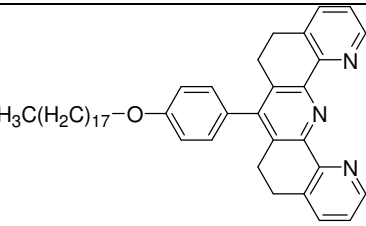
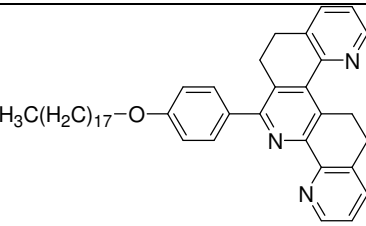
Zur Darstellung der folgenden Alkyloxy-substituierten Terpyridine wird die im Arbeitskreis Risch entwickelte und optimierte Dominoreaktion verwendet.^[67,68,71] In den durchgeführten Synthesen wurden sowohl U-förmige Terpyridine **16** als auch die S-förmigen Terpyridine **17** dargestellt (s. **Schema 6.1**).



Schema 6.1: Darstellung der isomeren Terpyridine nach Risch.

Die Synthese der in **Tabelle 6.1** dargestellten Terpyridine **16a–16d** bzw. **17a–17d** erfolgte aus den jeweiligen Alkyloxy-substituierten Benzaldehyden. Mit Ausnahme des Octadecaniloxybenzaldehyds waren die Edukte kommerziell erhältlich (s. **Kapitel 5.1**).

Tabelle 6.1: Synthese Alkyloxyphenyl-funktionalisierter Terpyridine **16** und **17**.

U-Terpyridin	Nr.	Ausb. [%] ^[a]	S-Terpyridin	Nr.	Ausb. [%] ^[a]
	16a	18		17a	4
	16b	17		17b	11
	16c	11		17c	10
	16d	5		17d	6

^[a] Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an Al₂O₃.

Die Darstellung, besonders der Octadecanyloxyphenyl-substituierten Terpyridine **16d** und **17d**, gestaltete sich äußerst schwierig, da während der Reaktion – und verstärkt noch im Zuge der Aufarbeitung – eine extreme Schaumbildung zu beobachten war. Dieser Zustand hielt in den meisten Fällen 12–24 h an, so dass die Extraktion gemäß der Arbeitsvorschrift insgesamt mehrere Tage in Anspruch nahm. Betrachtet man die Konstitution dieser Terpyridine, so zeigt sich eine deutliche Ähnlichkeit zu seifenartigen Strukturen: Ein langkettiger, hydrophober Rest und ein polarer Kopf. Vermutlich ist dieser Seifeneffekt für die schlechte Phasentrennung verantwortlich. Am deutlichsten ausgeprägt zeigte sich dieser ungewollte Effekt bei der Synthese des Terpyridins **16d**, der Verbindung mit der längsten Alkylkette. Auch nach Zugabe von gesättigter NaCl- oder NaHCO₃-Lösung verbesserte sich die Phasentrennung nicht. Filtrieren des Gemisches über Celite brachte ebenso wenig eine Veränderung wie eine Ultraschallbehandlung der Mischung. Die kürzerkettigen Terpyridine

zeigten ebenfalls die Schaumbildung, allerdings konnte in diesen Fällen die Phasentrennung durch Zugabe von NaCl- oder NaHCO₃-Lösung deutlich beschleunigt werden.

Auch in der Ausbildung der beiden Isomere nimmt das Paar **16d/17d** eine besondere Position ein. Obwohl die dominoartige Terpyridinsynthese (s. **Kapitel 2.3**) hinsichtlich der Selektivität zwischen dem U- bzw. dem S-Isomer optimiert worden ist,^[68] stellte sich heraus, dass, obwohl unter U-Synthesebedingungen gearbeitet, hauptsächlich S-Isomere aus dem Octadecanyloxyphenyl-funktionalisierten Edukt entstanden. In den meisten Ansätzen entstand ausschließlich das S-Isomer und nur in einem großen Ansatz sind isolierbare Mengen des U-Isomeren erhalten worden.

Dieser Effekt, die Bevorzugung des S-Produktes unter U-Bedingungen, korreliert im Allgemeinen mit der Kettenlänge des Alkylrestes. Bei dem Butyloxyphenylrest **16a/17a**, ist das Isomerenverhältnis noch, wie zu erwarten war, deutlich auf der Seite des U-Isomers. Bei **16b/17b** wird schon etwas mehr S-Isomer isoliert und beim Dodecyloxyphenylrest **16c/17c** ist lediglich ein Isomerenverhältnis von 1:1 festzustellen.

Es ist zu vermuten, dass in den betrachteten Fällen die Beeinträchtigung der Synthese allein durch die Kettenlänge des Restes verursacht wird, der unterschiedliche elektronische Einfluss auf das Reaktionszentrum im Molekül kann hier vernachlässigt werden. Mögliche Konformationsänderungen in der aliphatischen Kohlenstoffkette können, auf Grund ihrer Länge und Flexibilität, sterischen Einfluss auf das Reaktionszentrum nehmen und eventuell intramolekulare Solvatationseffekte ausüben.

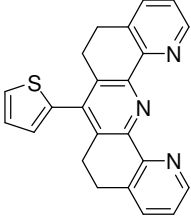
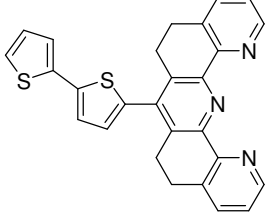
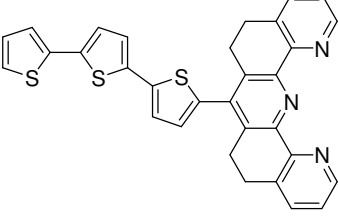
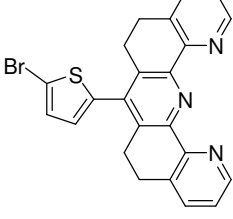
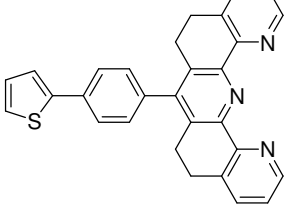
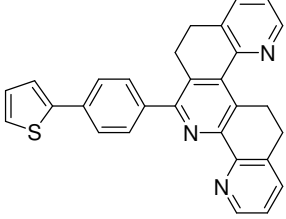
6.2 Synthese Thiophen-funktionalisierter Terpyridine

Eine Reihe von Thiophen-substituierten Bipyridinen und Terpyridinen haben erste Anwendungen in der Elektrochemie bzw. der Optoelektronik gefunden. Swager *et al.* untersuchten Bithiophen-substituierte 2,2'-Bipyridine sowie deren oktaedrische Rutheniumkomplexe.^[107] π -Konjugierte organische Polymere, die zusätzlich redoxaktive Übergangsmetallzentren besitzen, waren das Ziel dieser Arbeit, so dass ein Elektronentransfer gewährleistet bzw. verstärkt werden kann. Die Polymere wurden dabei durch gezielte Elektropolymerisation der Thiophen-Seitengruppen erhalten. Auch stellten Constable *et al.* Thiophen-, Bithiophen- und Terthiophen-substituierte Kröhnke-Terpyridine her, die dann ebenfalls mittels Elektropolymerisation zu stabförmigen Polymeren mit entsprechenden Bithienyl-, Quaterthienyl- und Hexathienyl-Brücken umgesetzt wurden.^[52] Thiophen-substituierte Terpyridine stellen somit hervorragende Kandidaten dar, weil durch

Komplexierung dieser Liganden mit Metallionen, eine Möglichkeit gegeben wird, Komplexe und deren damit verbundenen optischen und elektronischen Eigenschaften in das Polymer einzubringen.^[108,145] Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung Thiophen-substituierter Terpyridinkomplexe in Solarzellen wie Odobel *et al.* sie beschreiben.^[109] Synthetisiert werden dazu einkernige heteroleptische Ruthenium-Terpyridin-Komplexe. Einer der beiden Terpyridinliganden ist funktionalisiert mit einem Bithiophen- oder Terthiophen-Rest, wovon ein Ring mit Octyl-Gruppen versehen ist. Der zweite substituierte Terpyridinligand dient der Verknüpfung an das TiO₂, was in diesem Fall durch Koordination über eine Phosphonsäure-Gruppe realisiert wird.^[110]

Bisher sind Thiophen-substituierte U-Terpyridine nicht in der Literatur beschrieben, wohl aber deren Analoga vom Kröhnke-Typ. An ihnen konnte gezeigt werden, welches große Potential sie besitzen, so dass diesem Gebiet noch weitere Aufmerksamkeit gebührt.^[52,107,108,109,110,145] Die Synthese der U-förmigen Terpyridine erfolgte aus den entsprechenden Thiocarbaldehyden, die größtenteils kommerziell erhältlich waren. Ausschließlich der 2,2':5',2''-Terthiophen-5''-carbaldehyd wurde durch Vilsmeier-Formylierung aus 2,2':5',2''-Terthiophen, DMF und POCl₃ dargestellt und in guten Ausbeuten erhalten (s. **Kapitel 5.1**).^[52] In **Tabelle 6.2** sind die nach der in **Kapitel 2.3** beschriebenen Dominoreaktion synthetisierten Terpyridine **16e–16i** und **17e** zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Synthese der Thiophen-funktionalisierten Terpyridine.

U-Terpyridin	Nr.	Ausb. [%] ^[a]
	16e	47
	16f	75
	16g	34
	16h	23
	16i	16
	17e	17

^[a] Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an Al₂O₃.

Es ist hervorzuheben, dass alle Ausbeuten in gutem bis in einigen Fällen sehr gutem Bereich liegen. Erstaunlicherweise liegen sie deutlich über dem Durchschnitt der über diesen Syntheseweg erhaltenen andersartig substituierten U-Terpyridine. Zudem war es nicht

möglich, S-Isomere der Verbindungen zu erhalten. Eine Ausnahme in dieser Reihe ist das Terpyridin **17e**. Da hier der Thiophenring nicht direkt am Reaktionszentrum substituiert ist, kann man schlussfolgern, dass es der elektronische Einfluss des Thiophenringes selbst ist, der diese Unterschiede bewirkt. Keuper fand diesen Effekt ebenfalls bei der Synthese eines Furyl-substituierten Terpyridins.^[68] Hierbei befindet sich das Heteroatom wie bei den Thiophenyl-Resten ebenfalls in 2-Position des Substituenten. Da offenbar keine S-Isomere gebildet werden können, sind die Nebenreaktionen, die zu den U-förmigen Isomeren führen, unterdrückt, so dass auch hierdurch die guten Ausbeuten erklärbar sind. Im Falle der Terpyridine **16i/17e** liegen dagegen die Ausbeuten in dem zu erwartenden Bereich, wobei sich das S-Isomer ebenso leicht darstellen lässt wie sein U-förmiger Vertreter. Optisch unterscheiden sich besonders die Edukte der Synthese, die Aminale und Iminiumsalze. In den meisten Fällen waren die synthetisierten Aminale farblos bis hellbeige. Da Thiophene sehr elektronenreiche Aromaten sind und noch dazu für ihre Photoaktivität bekannt sind, reichten die Farbunterschiede vom gelben Thio- über das dunkelgelbe Bithio- bis hin zum roten Terthiopheniminiumsalz. Die jeweilig erhaltenen Terpyridine waren alle hellgelb bis gelb. Zu weiteren Untersuchungen der spektroskopischen Eigenschaften wurden auch deren Ru(II)-Komplexe synthetisiert (s. **Kapitel 7.1**).

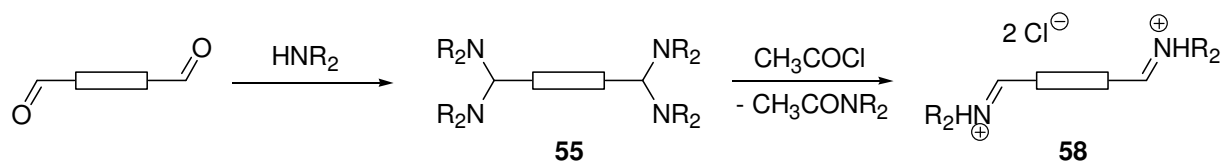
6.3 Synthese von *Bis*(U-terpyridinen)

Bis(terpyridine), verknüpft über verschiedenartige Spacer, sind intensiver Gegenstand der aktuellen Forschung. Es ist bekannt, dass komplexierte *Bis*(terpyridine) zum intramolekularen Energietransfer fähig sind, diese Verbindungen kann man auch als molekulare Drähte bezeichnen.^[32-44]

Die zwischen den terminalen Terpyridinen verknüpfenden Einheiten können sehr unterschiedlicher Natur sein. Extrem elektronenreiche, konjugierte Brücken werden eingebracht, um einen guten Ladungs- bzw. Energietransfer zu ermöglichen. Darunter finden sich häufig Thiophene,^[52] Alkine^[32,111] oder Oligophenyle,^[40,41] die als Spacer genutzt werden.^[108,112,113,114]

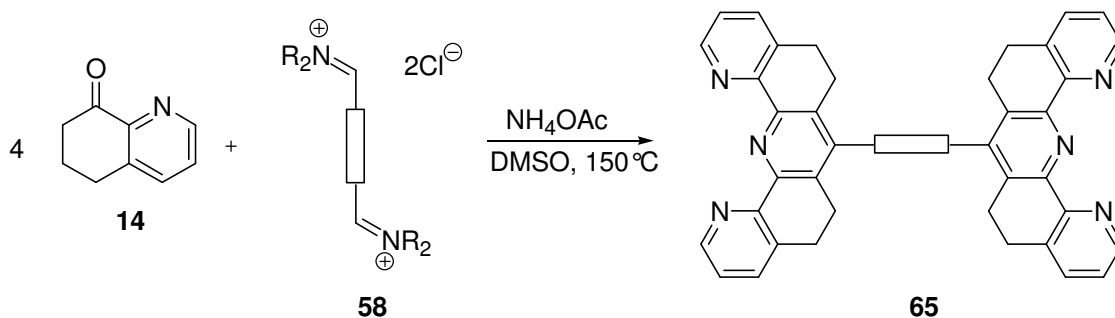
Die in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Methoden zur selektiven Synthese verschiedener Oligopyridinderivate in effizienten Dominoreaktionen konnten unter Verwendung neuartiger *Bis*-Iminiumsalze auf die Herstellung verbrückter Terpyridine ausgedehnt werden.^[66,144]

Die *Bis*-Iminiumsalze **58** werden dabei aus zuvor synthetisierten *Bis*-Aminalen **55** erhalten (s. **Schema 6.2**).



Schema 6.2: Synthese von *Bis*-Iminiumsalzen.

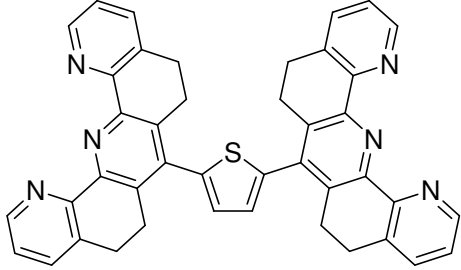
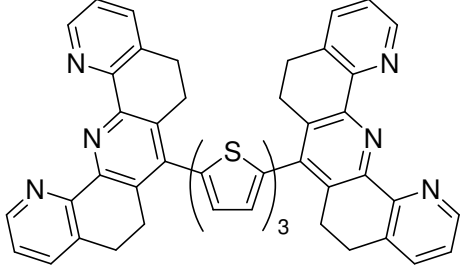
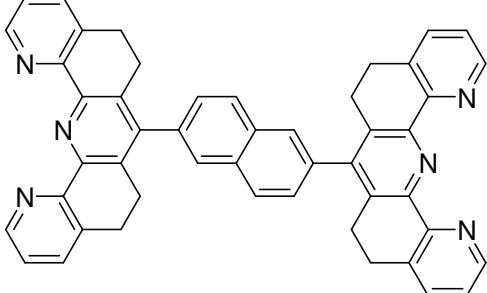
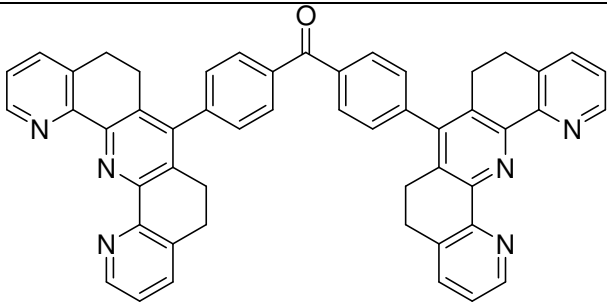
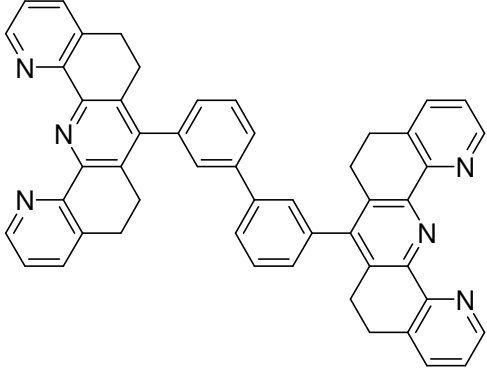
Anschließend werden die ditopen Salze **58** mit 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **14** und Ammoniumacetat zu den über Spacer verbrückten *Bis*(U-terpyridinen) **65** umgesetzt. Die Synthese der *Bis*(U-terpyridine) verläuft wie in **Schema 6.3** beschrieben.



Schema 6.3: Synthese verbrückter *Bis*(U-terpyridine).

Die Struktur, Geometrie und Länge der Spacer leitet sich von der Natur der Aldehyde ab und kann weitgehend frei gewählt werden. **Tabelle 6.3** zeigt die synthetisierten *Bis*(U-terpyridine) **65a–65e**.

Tabelle 6.3: Synthese der Bis(U-Terpyridine).

<i>Bis(U-terpyridin)</i>	Nr.	Ausb. [%] ^[a]
	65a	12
	65b	28
	65c	15
	65d	13
	65e	13

^[a] Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an Al₂O₃.

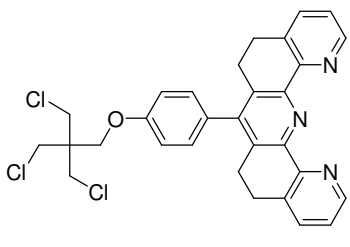
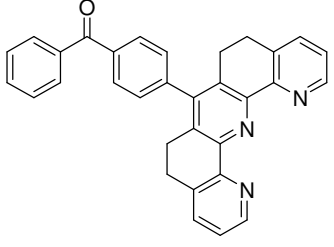
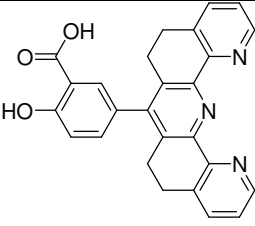
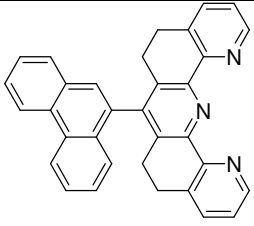
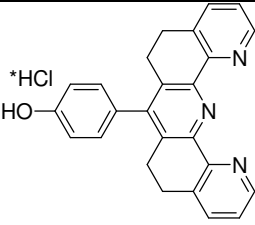
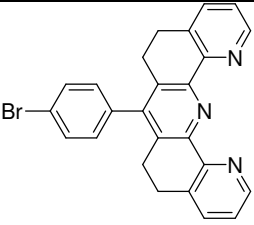
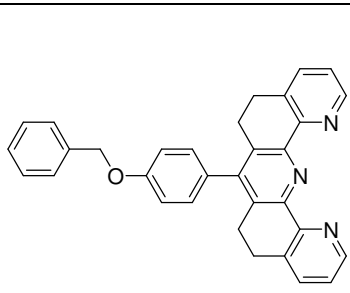
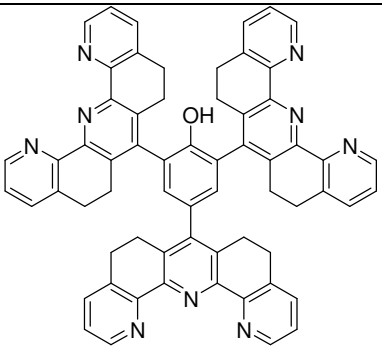
Diese Oligopyridine können mit Übergangsmetallen komplexiert und hinsichtlich eines Elektronentransfers zwischen den Metallzentren untersucht werden.^[144] Zusätzlich sind weitere spektroskopische Untersuchungen wie Fluoreszenz- oder UV/Vis-Spektroskopie zur Erforschung des elektronischen, photoaktiven Charakters für Anwendungen hinsichtlich elektronenleitender Systeme wichtig (s. **Kapitel 8**).

Die Darstellung der *Bis*(S-terpyridine) in der klassischen Dominoreaktion ist bislang noch nicht untersucht worden. Risch *et al.* gelang es lediglich, *Bis*(S-terpyridine) über Suzuki Kupplungsreaktionen darzustellen.^[71]

6.3.1 Synthese weiterer Terpyridinliganden

Zusätzlich zu den verbrückten Terpyridinen wurden auch weitere Systeme als potentielle Bausteine zum anschließenden Aufbau supramolekularer Strukturen hergestellt. Der Begriff Supramolekulare Chemie umfasst die Selbstorganisation von Molekülen, deren Bindungen nicht kovalenter Natur sind, sondern aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen, wie van-der-Waals Kräften, neue, komplexe Systeme bilden können.^[1] Diese Strukturen sind nicht ausschließlich eindimensional, sondern können, je nach Beschaffenheit der Bausteine, auch mehrdimensionaler Natur sein. Die Besonderheit der zuvor beschriebenen *Bis*(U-terpyridine) liegt in der Fähigkeit, eindimensionale Strukturen auszubilden. Es wurden hier ergänzend auch nichtlineare *Bis*- und *Tris*(terpyridine) synthetisiert, die zum Aufbau mehrdimensionaler Strukturen geeignet sind und nicht in einer der vorherigen Kategorien eingeteilt werden können. Darunter finden sich terminale Funktionalitäten wie Hydroxy-, Bromid- und Chlorid-Gruppen, so dass ein anschließender Aufbau zu komplexeren Strukturen möglich wird. Die in **Tabelle 6.4** aufgeführten Liganden wurden ebenfalls nach der optimierten Dominoreaktion synthetisiert (s. **Kapitel 2.3**).

Tabelle 6.4: Synthese verschiedener substituierter Terpyridine.

U-Terpyridin	Nr.	Ausb. [%] ^[a]	U-Terpyridin	Nr.	Ausb. [%] ^[a]
	16j ^[c]	4		16k	14
	16l	3		16m	8
	16n	41 ^[b]		16o	59
	16p	24		66a	6

^[a] Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an Al₂O₃.^[b] Isolierte Ausbeute nach Fällung.^[c] Das Terpyridin wurde auch als S-Isomer **17f** isoliert.

Diese Liganden können durch Substitutions- und Kupplungsreaktionen zu größeren Buildingblocks führen, die dann durch Metallionen zur Selbstaggregation gebracht werden können. Insbesondere das Terpyridin **16j** ist von Interesse, da es als so genanntes „dead end“ in einer supramolekularen Struktur fungieren kann. Die mögliche Substitution der anderen Chloratome dieser Verbindung kann dann dementsprechend zu *Bis*-, *Tris*- oder *Tetrakis*(U-terpyridinen) führen, die in einem dreidimensionalen Gebilde als Verzweigungsstellen dienen würden. Auch die Einführung von OH-funktionalisierten Polymerketten hin zu neuartigen Makroliganden ist über diesen Synthesebaustein denkbar.

Das von Winter synthetisierte *Tris*(U-terpyridin) **66b**,^[144] sowie dessen dreikerniger Ru(II)-Komplex, das aus dem entsprechenden *Tris*-Iminiumsalz nach der bewährten Terpyridinsynthese dargestellt wurde, ist ein hervorragender Ligand um mehrdimensionale, dendrimere oder sternförmige Strukturen aufzubauen (s. **Abb. 6.1**).^[30,31,115,116]

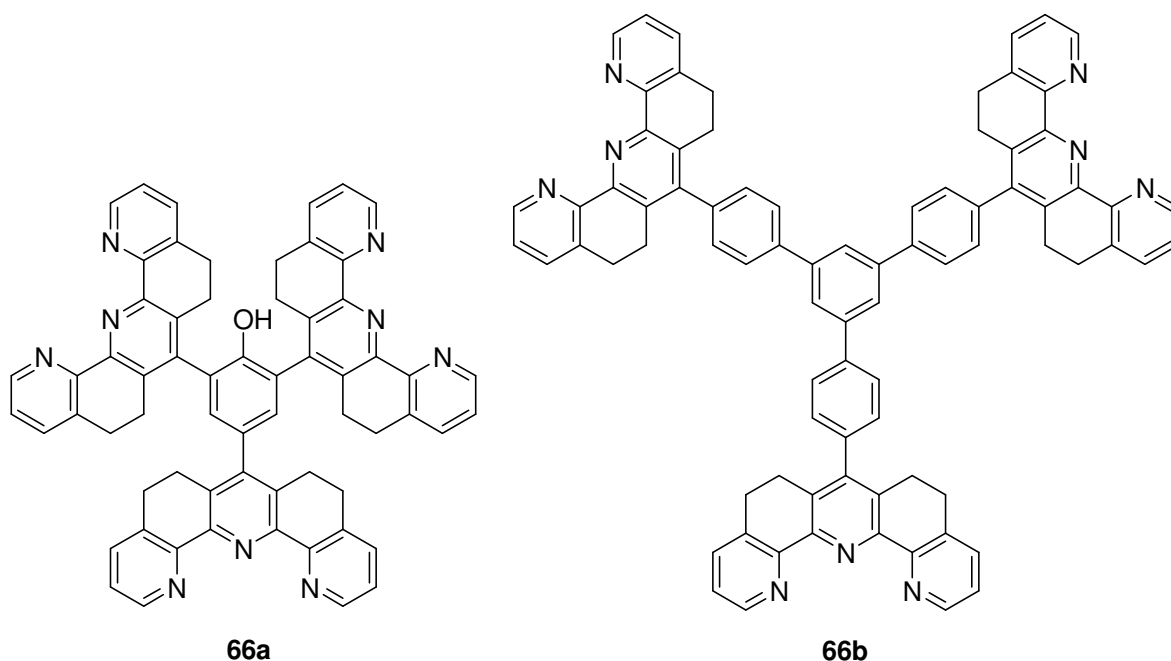
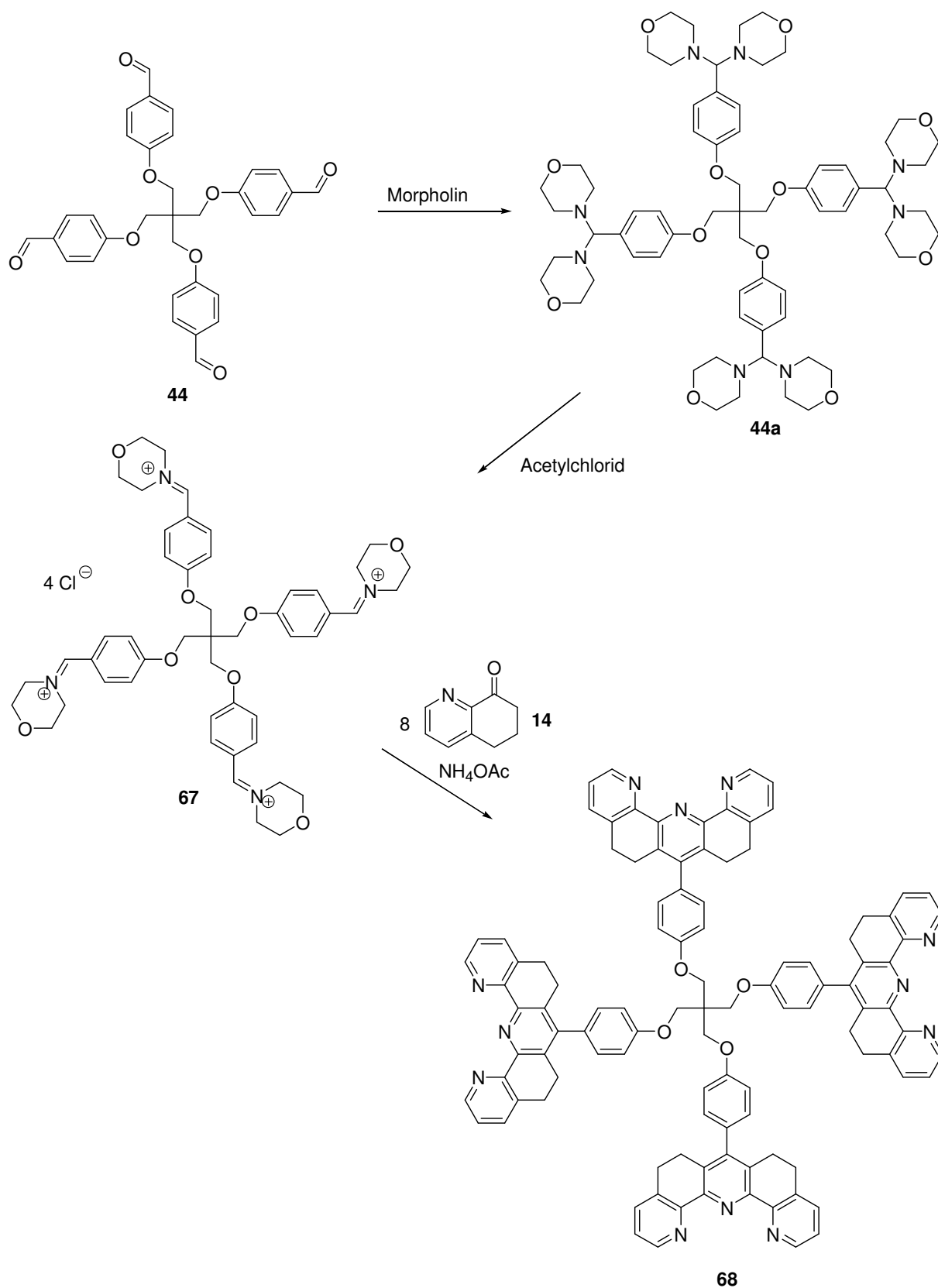


Abb. 6.1: *Tris*(U-terpyridine).

Das sehr ähnlich aufgebaute *Tris*(U-terpyridin) **66a** weist eine zusätzliche OH-Gruppe zur weiteren Derivatisierung auf. Diese Verbindung konnte ebenfalls aus dem korrespondierenden *Tris*-Iminiumsalz hergestellt werden. Einen alternativen Ansatz zum Aufbau hochkomplexer, mehrdimensionaler Strukturen liegt in der Darstellung eines *Tetrakis*(U-terpyridins) (s. **Schema 6.4**).

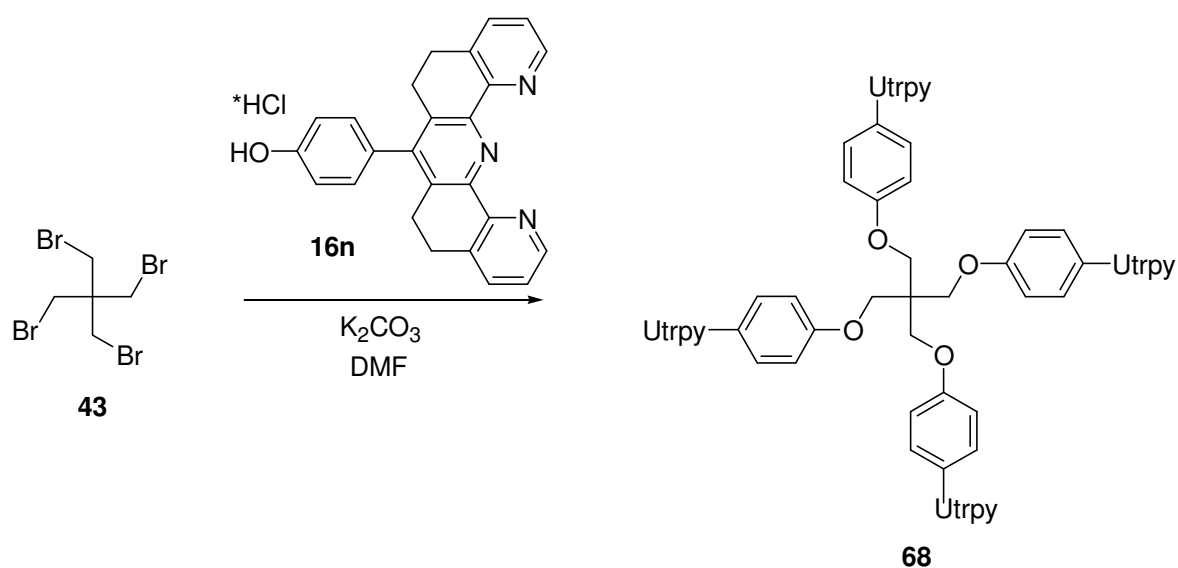


Schema 6.4: Synthese eines *Tetrakis*(U-terpyridins).

Der Aldehyd **44** ist dabei in guten Ausbeuten leicht erhältlich und wurde, wie schon in **Kapitel 5.1** beschrieben, synthetisiert. Die Isolierung des *Tetrakis*(U-terpyridins) **68** gestaltet

sich allerdings noch schwierig. Sowohl die Größe und die Löslichkeit des *Tetrakis*-Iminiumsalses **67**, als auch die vier Reaktionszentren, stellen zusammen mit der benötigten Reaktionszeit ein Problem dar, das noch weiterer Untersuchungen bedarf.

Ein orthogonaler Syntheseweg, der Potential diese Problematik zu umgehen aufweist, wurde auch im Zusammenhang bei der Darstellung gemischter Kröhnke-U-Terpyridine verfolgt (s. **Kapitel 6.4**). So könnte es viel versprechend sein, das gewünschte U-Terpyridin **68** in einer nucleophilen Substitutionsreaktion ausgehend von dem Phenol-substituierten Terpyridin-Derivat **16n** mit dem Tetrabromid **43** umzusetzen (s. **Schema 6.5**).



Schema 6.5: Alternativer Syntheseweg zur Darstellung des *Tetrakis*(U-terpyridins) **68**.

Derartige Liganden, die mit Metallionen komplexiert werden, fungieren als Dendrimere mit photo- und redoxaktiven Zentren, die intensivere Emissionen und längere Lebensdauern der angeregten Zustände aufweisen können.^[35,117]

6.4 Kombination der Kröhnke- und U-Terpyridine

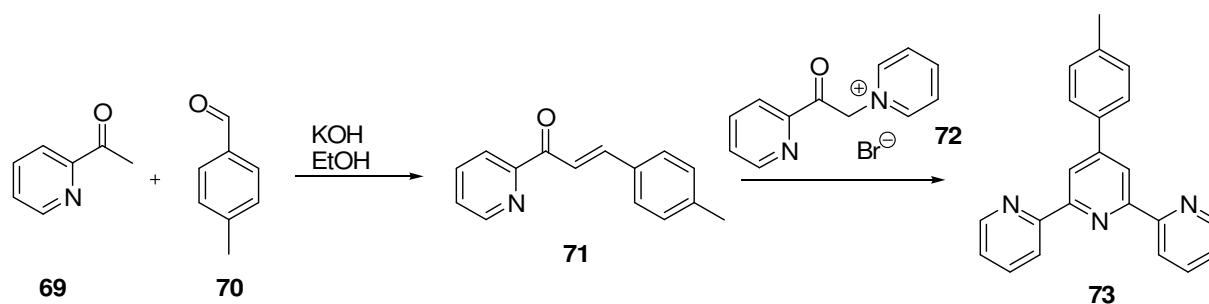
Eine interessante Gruppe neuartiger Liganden ist die Kombination der klassischen Kröhnke-Terpyridine mit ihren U-förmigen Analoga. Als Synthesestrategie sind dabei verschiedene Ansätze denkbar.

a) Synthese eines Kröhnke-Terpyridins (im Folgenden als „K-Terpyridin“ bezeichnet), dessen Substituent zu einem Iminiumsalz funktionalisiert wird, welches dann in der bewährten Dominoreaktion zur Darstellung des U-Terpyridins eingesetzt wird.

b) Synthese der beiden Terpyridin-Formen getrennt voneinander und anschließende Kombination dieser durch Substitutions- oder Kupplungsreaktionen.

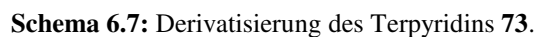
Schema 6.6 zeigt die Synthese des 4-Methylphenyl-substituierten K-Terpyridins **73**.^[48,118]

Ausgehend von Acetylpyridin **69** wird mit 4-Methylbenzaldehyd **70** unter basischen Bedingungen der Michael-Akzeptor **71** dargestellt.^[119]

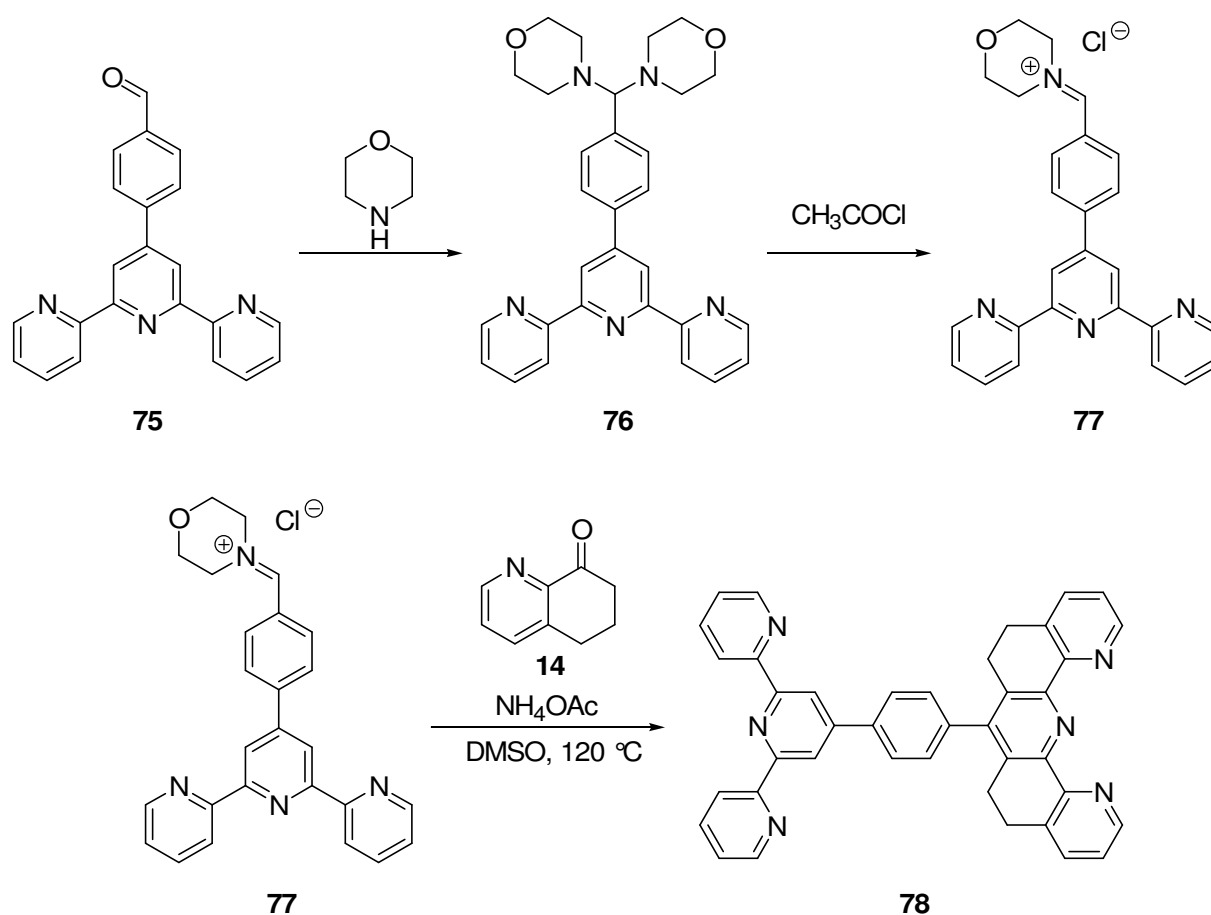


Schema 6.6: Synthese des Kröhnke Terpyridins **73**.

Das Pyridinpyridiniumbromid **72**, das für den nächsten Syntheseschritt benötigt wird, stellt man in einer Fe(0)-katalysierten Ortoleva-King-Reaktion her, in dem zu einer Lösung von 2-Acetylpyridin in CCl_4 unter Rückfluss Brom getropft wird.^[120] Der Michael-Akzeptor **71** wird dann mit diesem Pyridiniumsalz **72** und NH_4OAc in abs. Ethanol unter Rückfluss zum Terpyridin **73** umgesetzt.^[57] Da für die nach der im Arbeitskreis Risch entwickelten Methode zur Synthese U-förmiger Terpyridinderivate aromatische Aldehyde benötigt werden, wird das so erhaltenen K-Terpyridin im Folgenden weiter funktionalisiert. **Schema 6.7** fasst den Syntheseweg hierfür zusammen.

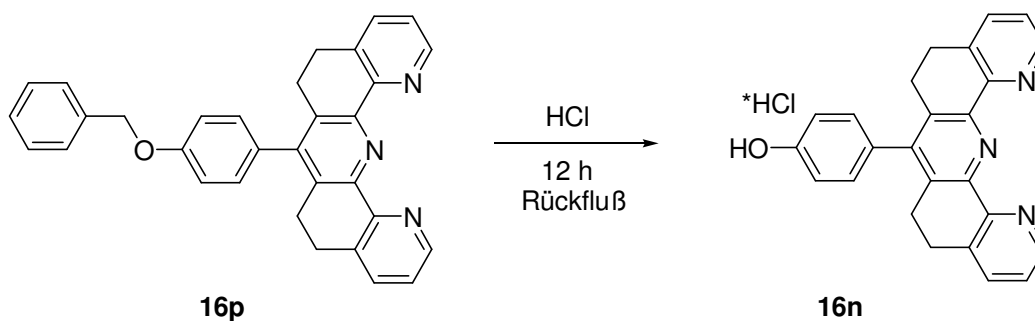


Die Methyl-Gruppe des K-Terpyridins **73** wird unter Zuhilfenahme von N-Bromsuccinimid (NBS) radikalisch bromiert.^[121] Das daraus resultierende Brommethylphenyl-funktionalisierte K-Terpyridin **74** wird zur Reinigung aus einem Aceton/Ethanol-Gemisch (1:1) umkristallisiert. Die Swern-artige Oxidation mit NaHCO₃ und DMSO liefert dann das 4'-(4-Formylphenyl)-funktionalisierte K-Terpyridin **75**, das als Edukt zur U-Terpyridin Synthese benötigt wird.^[122] Die sich anschließenden Syntheseschritte zur Darstellung des gemischten Liganden aus U-förmigem sowie K-Terpyridin (im Folgenden als „U-K-Terpyridin“ bezeichnet), folgen der üblichen Synthesemethode zu U-förmigen Terpyridinen (s. **Kapitel 2.3**). Mit Morpholin wird das Aminoal **76** erhalten, welches durch Acetylchlorid zum Terpyridylden-Iminiumsalz **77** gespalten wird. Abschließende Umsetzung mit NH₄OAc und dem Keton **14** liefert das U-K-Terpyridin **78** (s. **Schema 6.8**).



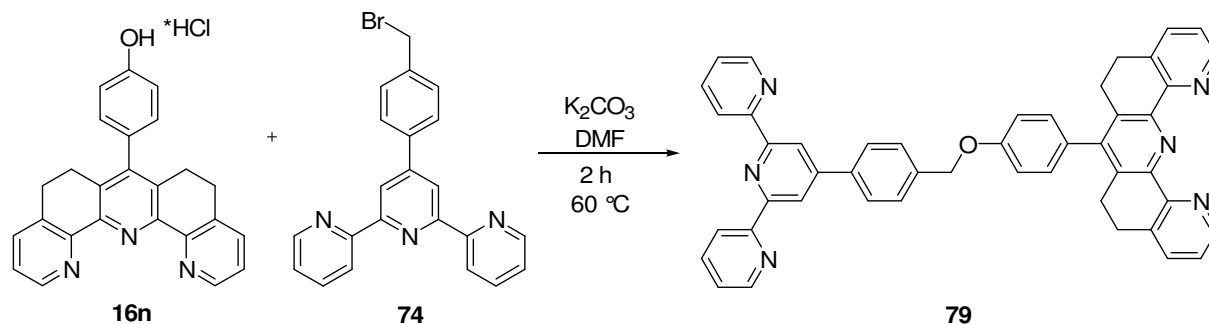
Schema 6.8: Synthese des U-K-Terpyridins **78**.

Dem zweiten vorgeschlagenen Syntheseweg folgend, wird zunächst das Benzyloxy-funktionalisierte U-Terpyridin **16p** dargestellt.^[123] Die anschließende Derivatisierung durch Spaltung des Benzylethers mit 5 M HCl liefert das Phenol-funktionalisierte U-Terpyridin **16n**, das als Gemisch seiner Mono- und Dihydrochloride anfällt (s. **Schema 6.9**).^[69]



Schema 6.9: Derivatisierung des Terpyridins **16p**.

Das zuvor schon beschriebene funktionalisierte K-Terpyridin **74** kann nun mit dem U-Terpyridin **16n** in einer Williamson-Ethersynthese zu dem O-verbrückten U-K-Terpyridin **79** umgesetzt werden (s. **Schema 6.10**).



Schema 6.10: Synthese des U-K-Terpyridins **79**.

Zusammenfassend hat sich der zweite Syntheseweg als deutlich vorteilhafter erwiesen, da hierbei die beiden unterschiedlichen Terpyridine einzeln synthetisiert und anschließend kombiniert werden können. Die zuerst diskutierte Methode erweist sich als ungünstiger, da sich der große Terpyridin-Rest deutlich auf das Verhalten des Amins und des Iminiumsalzes auswirkt. So verändert sich das Lösungs- und Reaktivitätsverhalten der gesamten Synthese, und auch die üblichen Aufarbeitungs- bzw. Reinigungsmethoden müssen hieran angepasst werden. Sowohl die U- als auch die K-Terpyridine können variationsreich funktionalisiert werden, so dass trotz der beschriebenen Schwierigkeiten bei der ersten Synthesemethode, beide Syntheseansätze durchaus weiter verfolgt und optimiert werden sollten. Zusätzlich zu den beiden beschriebenen Methoden, könnten die Terpyridine auch durch Kupplungsreaktionen geeigneter Bausteine kombiniert werden (s. **Kapitel 10**).

6.5 Terpyridine als Farbstoffe

Einen einzigartigen Typ von Solarzelle stellen die Grätzel- oder farbstoffsensibilisierte Solarzellen (engl.: Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs) dar.^[53,54,124,125] Ihre Funktionsweise beruht darauf, dass die Elektronen des Farbstoffes durch Absorption von Solarenergie angeregt werden, und so die Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters (meistens TiO₂) injiziert werden (s. **Abb. 6.2**). Die Elektronen wandern nun zur Gegenelektrode, nachdem sie einen externen Stromkreis passiert haben. An der Gegenelektrode wird der Elektrolyt

(meistens I_2/I_3^-) reduziert, so dass dieser wiederum den Farbstoff reduzieren kann. So wird der Kreislauf der elektrischen Energiegewinnung durch direktes Sonnenlicht gewährleistet.

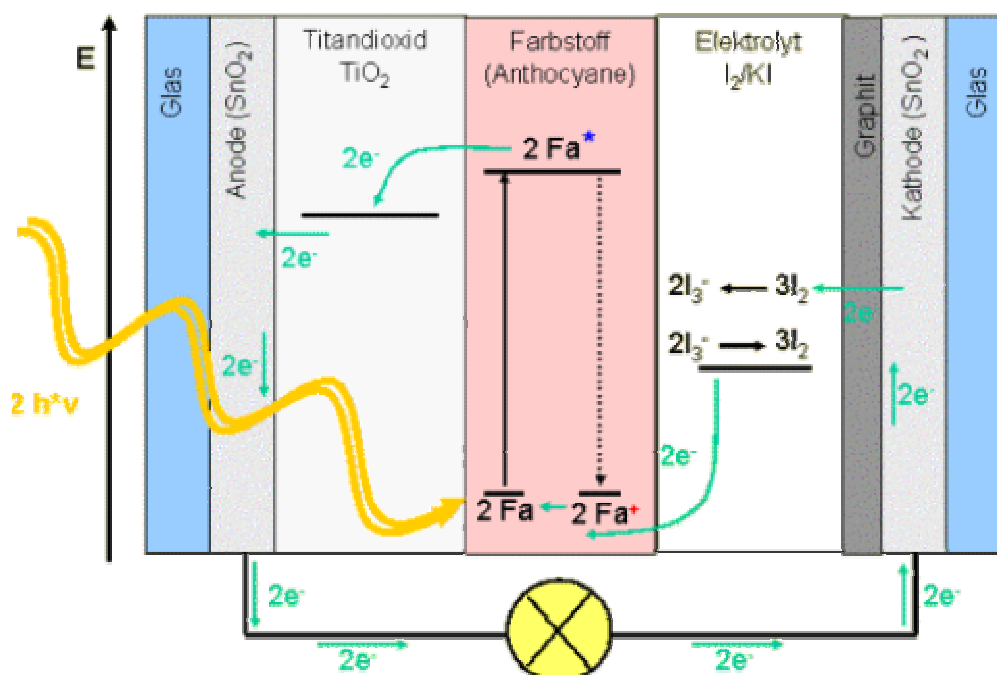


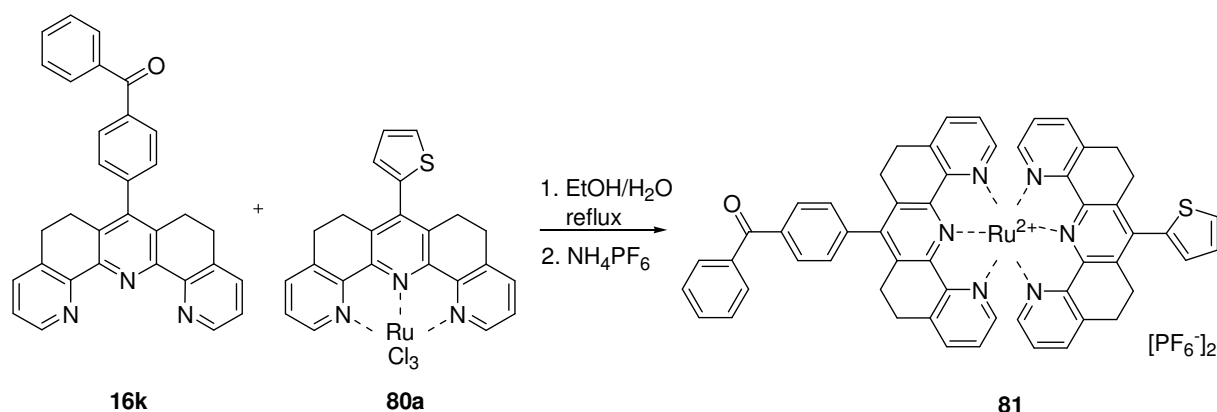
Abb. 6.2: Funktionsweise einer Grätzel-Solarzelle.

Aus der Literatur ist bekannt, dass auch Übergangsmetallkomplexe mit Polypyridinen, Porphyrinen oder Phthalocyaninen geeignete Substanzen als Farbstoffe für eine derartige Grätzel-Zelle darstellen.^[54,126] Die Anforderungen, die an einen solchen Farbstoff gestellt werden, sind sehr hoch. Er muss eine hohe Redoxstabilität aufweisen, so dass der Prozess der Energieumwandlung auch über einen längeren Zeitraum gewährleistet werden kann. Zudem wird eine Bindung (koordinativ, kovalent) des Farbstoffes an den Halbleiter benötigt, also eine Art Anker, mit dem der als Farbstoff fungierende Komplex funktionalisiert sein muss. Dieses wird häufig durch chelatisierende Gruppen (z.B. Phosphonate oder Dicarboxylate) realisiert, die an den bevorzugt verwendeten Halbleiter TiO_2 koordinieren können.^[54,127,128,129,130] Des Weiteren ist ein ausgeprägtes π -Elektronensystem nötig, denn die Elektronen des Farbstoffes müssen schon durch Sonnenlicht angeregt werden können. Es konnte gezeigt werden, dass Ruthenium-U-Terpyridinkomplexe eine hohe Redoxstabilität aufweisen. Auf Grund ihrer Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes und sind sie somit ideale Kandidaten für die Verwendung in neuartigen Grätzel-Zellen. Die synthetisierten U-Terpyridine sind fast ausschließlich mit aromatischen Resten versehen, deren Funktionalisierung sich bislang hauptsächlich auf Halogenide beschränkte. Andere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Carbonsäuren, Phosphonate oder Salicylate, in das

System einzubringen, wurde noch nicht ausführlich untersucht. Ein Grund hierfür sind die zum Teil drastischen Reaktionsbedingungen im Verlauf der Terpyridinsynthese ausgehend von den entsprechenden Aldehyden. So können empfindliche und reaktive Substituenten zerstört und umgewandelt werden, oder sogar störend in den Verlauf der Synthese eingreifen. Auf diese Weise kommt es zu hohen Ausbeuteverlusten durch Reaktionsabbruch oder Nebenreaktionen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals ein Keto-funktionalisiertes U-Terpyridin, synthetisiert werden. Um möglichst wenige Nebenreaktionen zu verursachen, wurde ein Diphenylketon gewählt, das auf Grund der fehlenden Wasserstoffatome in α -Stellung zum Carbonylkohlenstoffatom in seiner Reaktivität deutlich eingeschränkt ist.

Somit gelang es, das Terpyridin **16k** zu synthetisieren, und anschließend mit dem Precursor-Komplex **80a** zu dem einkernigen heteroleptischen Komplex **81** der Form $[L(Ru)L'][(PF_6)_2]$ umzusetzen (s. **Schema 6.11**).



Schema 6.11: Synthese des gemischten Komplexes **81**.

Dieser Komplex ist hochinteressant, da er über die Carbonylfunktion die Fähigkeit zur koordinativen Bindung an das Titandioxid besitzt. Um dieses Verhalten zu nutzen wurde eine einfache Grätzel-Zelle präpariert: Auf eine ITO-Platte (indium tin oxide) wird eine 10 μ m starke Schicht einer TiO₂-Paste (TiO₂/H₂O/HNO₃) gestrichen („gerakelt“). Der Farbstoff wird anschließend mittels einer Acetonitril-Lösung aufgebracht. Auf diese wird dann eine zweite ITO-Platte, die mit einem Graphitpulver beschichtet ist, gelegt. Als Elektrolyt dient eine I₂/I₃⁻-Lösung in Acetonitril (s. **Abb. 6.2**).

Jedoch zeigte der Farbstoff auch nach 24 h kaum eine Adsorption an das TiO₂. Dies ist der isolierten, nicht chelatisierenden Carbonylfunktion des Komplexes zuzuschreiben. Bekannterweise besitzen Derivate der Salicylsäure mit ihrer β -Hydroxy-Carbonyl-

Funktionalität deutlich bessere chelatisierende Eigenschaften gegenüber TiO_2 . Daher wurde die Synthese eines entsprechenden U-Terpyridins ausgehend von einem Salicylaldehyd durchgeführt. Bei den Umsetzungen wird die freie Carbonsäuregruppe in ein Amid umgewandelt. Der daraus synthetisierte Komplex **82f** der Form $[\text{LRuL}][\text{PF}_6]_2$ wird ebenfalls auf TiO_2 gebracht und koordiniert im Vergleich zum vorherigen Komplex hervorragend (s. **Abb. 6.3**).

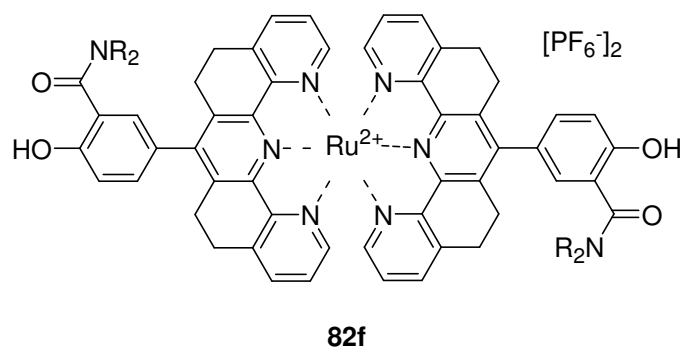


Abb. 6.3: Einkerniger Komplex **82f**.^{a)}

Er kann mit dem entsprechenden Lösemittel Acetonitril nicht mehr „ausgewaschen“ werden, und zeigt bei der Bestrahlung mit einer Kaltlichtquelle einen messbaren photovoltaischen Effekt. Der Komplex stellt ein vielversprechendes Modell dar, das noch weiter optimiert werden muss. Es zeigt sich aber, dass die von uns synthetisierten U-Terpyridine potentielle Kandidaten als Farbstoffe in einer Grätzel-Zelle darstellen. Um die optischen Eigenschaften zu verbessern, müssen zusätzlich Elektronendonator-Gruppen in den Liganden eingebracht werden. Die daraus resultierende Erniedrigung des Ionisierungspotentials, würde zu einer leichteren Bildung eines Kation-Radikals führen. Des Weiteren verursachen derartige Modifikationen eine Veränderung des Metall- t_{2g} -Orbitals, welches dann zu einer Stabilisierung des durch Elektroneninjektion vom Farbstoff in das Leitungsband des Titandioxids entstehenden Loches führt.^[131,132]

Hiermit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass substituierte U-Terpyridine und deren Übergangsmetallkomplexe in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt werden können. Zukünftig sind nun Modifikationen der viel versprechenden Eigenschaften möglich und sie besitzen das Potential auf dem Gebiet der Grätzel-Zellen für eine Weiterentwicklung zu sorgen.

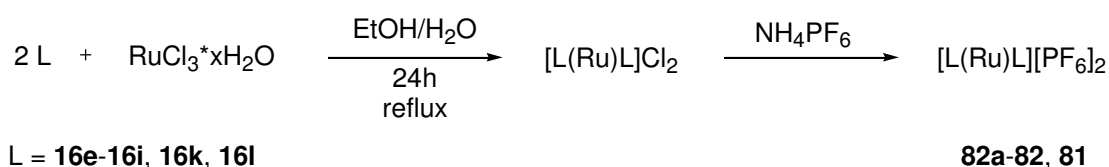
^a Die Struktur dieser Verbindung ist noch nicht abschließend gesichert.

7 Ruthenium-Komplexe der Terpyridine

7.1 Einkernige Ru(II)-Komplexe

Neben den ausführlich beschriebenen 2,2':6',2''-Terpyridinen sind auch die U-förmigen Derivate dafür bekannt, mit vielen Übergangsmetallen stabile Komplexe zu bilden.^[19] Ihre im Allgemeinen große Stabilität beruht auf den chelatisierenden Eigenschaften dieser dreizähligen Liganden.^[9] Quadratisch planare Komplexe werden von U-Terpyridinen überwiegend mit den Metallionen Pt(II), Pd(II) und Cu(I) gebildet, die oktaedrische Koordination an Metallionen, wie Ru(II), Fe(II), Co(II) und Os(II), überwiegt. In der Literatur werden häufig nur die Komplexe der „klassischen“ Terpyridine diskutiert,^[133,134,135,136,137,145] ihre U-förmigen Analoga jedoch weniger.^[37,51,86,138,139] Im Vergleich zu den übrigen Vertretern sind Ruthenium-Terpyridin-Komplexe von besonderem Interesse hinsichtlich ihrer Anwendungspotentiale auf den Gebieten der Optoelektronik, Photokatalyse oder nanostrukturierten Materialien.^[112,140]

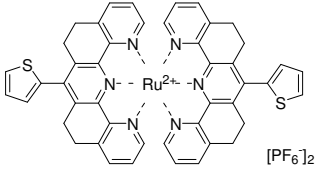
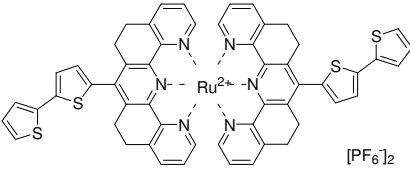
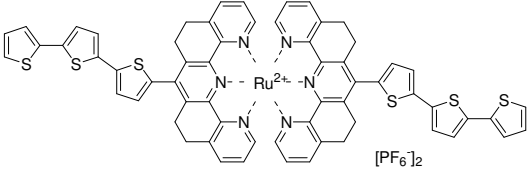
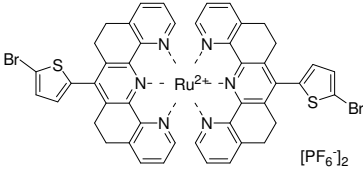
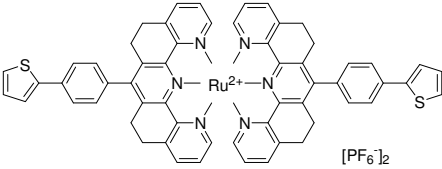
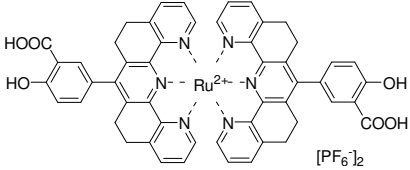
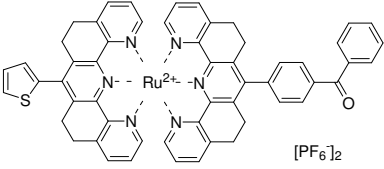
Ebenfalls vorteilhaft bei der Verwendung von Ruthenium(II) als Metallion sind die daraus resultierenden diamagnetischen Komplexe, die somit auch eine NMR-spektroskopische Untersuchung zulassen. Zur Darstellung einkerniger homoleptischer Komplexe des Typs $[L(Ru)L][PF_6]_2$ (s. **Schema 7.2**) werden zwei Äquivalente des jeweiligen Liganden mit einem Äquivalent $RuCl_3 \cdot xH_2O$, 24 Stunden in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (1:1) unter Rückfluss erhitzt.



Schema 7.1: Synthese der einkernigen homoleptischen Ru(II)-Komplexe.

Die Reduktion von Ru^{3+} zu Ru^{2+} erfolgt unter den gegebenen reduktiven Reaktionsbedingungen. Durch Anionenaustausch mit beispielsweise NH_4PF_6 , können die Komplexe ausgefällt und – falls nötig – säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Zusätzlich erreicht man auf diesem Weg die Löslichkeit der Verbindungen in aprotischen Lösemitteln mittlerer Polarität. Wie in **Tabelle 7.1** aufgeführt, erhält man die Komplexe in sehr unterschiedlichen Ausbeuten.

Tabelle 7.1: Darstellung der einkernigen Ru(II) Komplexe.

Ligand (Nr.)	Komplex	Nr.:	Ausbeute [%] ^[a]
16e	 [PF ₆] ₂	82a	64
16f	 [PF ₆] ₂	82b	31
16g	 [PF ₆] ₂	82c	4
16h	 [PF ₆] ₂	82d	50
16i	 [PF ₆] ₂	82e	5
16l	 [PF ₆] ₂	82f	16
16k/ 16e	 [PF ₆] ₂	81	62

^[a] Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an Al₂O₃.

Eine Ausnahme in der Synthese dieser Ru(II)-Komplexe stellt der heteroleptische Komplex **81** dar. Um diesen Komplex mit zwei unterschiedlichen Liganden zu erhalten, muss zuvor ein Precursor-Komplex mit einem der beiden Liganden hergestellt werden. Die spezielle Komplexchemie des Paares Ru(III)/Ru(II) erlaubt die Synthese derartiger Verbindungen. Dieses unterstreicht wiederum die außerordentliche Stellung des Rutheniums in der Chemie

der Terpyridine. Man erhitzt $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit einer stöchiometrischen Menge des Liganden (hier: **16e**) in abs. Ethanol 12 h unter Rückfluss. Nach Zugabe von Aceton fällt der paramagnetische *mono*-Komplex **80a** aus und kann isoliert werden. Dieser wird nun mit dem zweiten Ligand **16k** in einem EtOH/Wasser-Gemisch 24 h unter Rückfluss zu Komplex **81** umgesetzt. Dabei wird eine deutliche Rotfärbung der Reaktionslösung, charakteristisch für Ru(II)-Terpyridin-Komplexe, beobachtet.

Wie bereits erwähnt sind die diamagnetisch anfallenden Komplexe in Acetonitril sehr gut löslich und erlauben so die Charakterisierung mittels Kernresonanzspektroskopie. **Abb. 7.1** zeigt das Protonenspektrum des einkernigen Komplexes **82b** und dessen freien Liganden **16f**. Im Protonen- wie auch im Kohlenstoff-Spektrum wird nur ein Satz der Signale sichtbar, was auf die chemische Äquivalenz der Liganden und somit perfekte oktaedrische Koordination im Komplex hinweist.

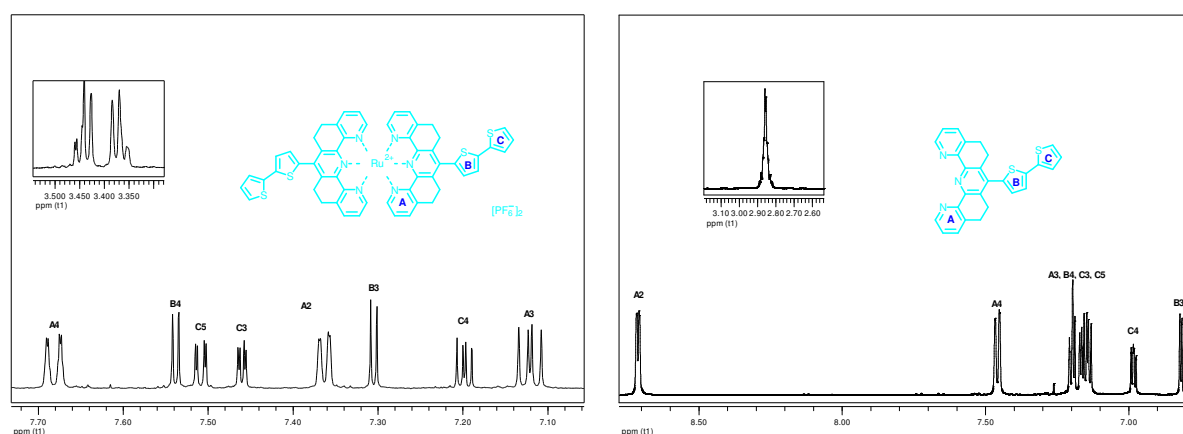


Abb. 7.1: ^1H -Spektrum des Komplexes **82b** (links) und des freien Liganden **16f** (rechts).

Vom Ligand hin zum Komplex tritt ein signifikanter Shift des Protonensignals A2 von ca. 1.36 ppm zu höherem Feld auf. Dies resultiert aus der Tatsache, dass das erwähnte Proton, in dem oktaedrischen Umfeld, in den Anisotropie-Bereich des gegenüberliegenden mittleren Pyridinrings reicht. Die Signale der Protonen des terminalen Substituenten sind zu tieferem Feld verschoben (ca. 0.4 ppm), da sie in die abgeschirmte Region des mittleren Pyridinrings reichen.^[141,142,145]

Die NMR-spektroskopischen Analysemöglichkeiten sind außerordentlich wertvoll für die Charakterisierung dieser Komplexe und werden durch massenspektrometrische Messungen (vor allem MALDI-TOF MS) unterstützt.

7.2 Zweikernige Ru(II)-Komplexe

Die Synthese zweikerniger heteroleptischer Komplexe, dargestellt aus *Bis*(U-terpyridinen), erfordert den Einsatz des Precursor-Komplexes $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ **80b** anstelle von $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (s. **Abb. 7.2**). Er dient als „dead end“ und verhindert so eine Oligomerisation im Verlauf der Komplexierungs-Reaktion.

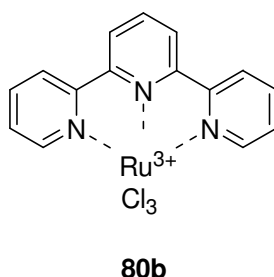
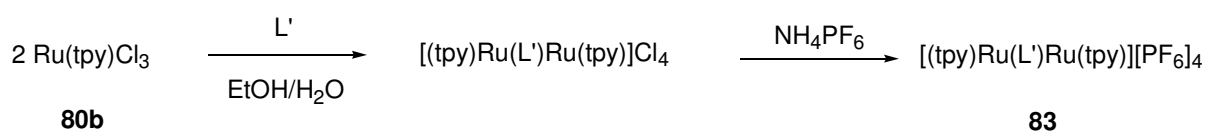


Abb. 7.2: Precursor-Komplex $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ **80b**.

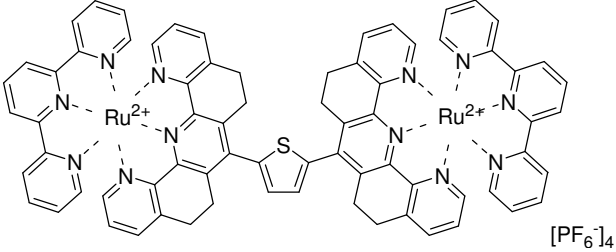
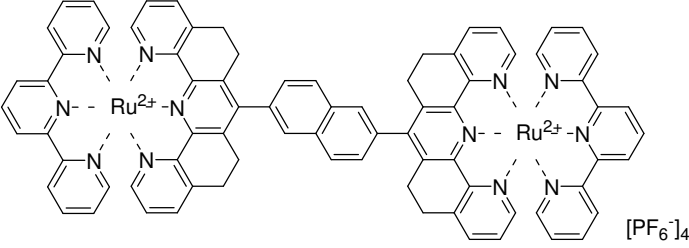
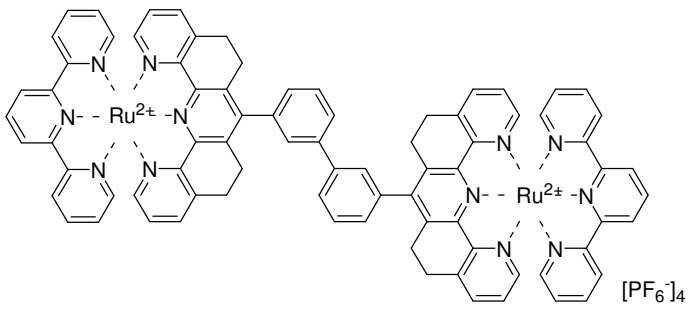
Der Precursor Komplex selbst wird durch Erhitzen einer stöchiometrischen Menge $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit 2,2':6',2''-Terpyridin unter Rückfluss in abs. Ethanol präpariert.^[86,143] Durch Umsetzung dieses Precursor-Komplexes mit dem ditopen Terpyridinliganden in einem Ethanol/Wasser Gemisch (1:1, 24 h), lassen sich gezielt die zweikernigen Komplexe der allgemeinen Form $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{L})\text{Ru}(\text{tpy})][\text{PF}_6]_2$ darstellen (s. **Schema 7.2**).^[140,143]



Schema 7.2: Synthese der zweikernigen Komplexe.

Die gewünschten Komplexe werden in Analogie zu den einkernigen Vertretern durch Anionenaustausch mit NH_4PF_6 gefällt und insgesamt in guten Ausbeuten erhalten (s. **Tabelle 7.2**).

Tabelle 7.2: Darstellung zweikerniger Komplexe.

Ligand	Komplex	Nr.:	Ausb. [%] ^[a]
65a	 [PF ₆] ⁻ ₄	83a	62
65e	 [PF ₆] ⁻ ₄	83b	91
65c	 [PF ₆] ⁻ ₄	83c	40

^[a] Isolierte Ausbeute nach Chromatographie an Al₂O₃.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der zweikernigen Komplexe lässt sich wie schon für die Komplexe **82a–82f** und **81** durchführen, da auch sie diamagnetisch und in Acetonitril löslich sind. **Abb. 7.3** zeigt beispielhaft das Protonenspektrum des Komplexes **83b**.

Auch in den zweikernigen Komplexen sind die jeweiligen Ruthenium-Zentren von einer perfekten oktaedrischen Geometrie umgeben, so dass das Protonen- und Kohlenstoff-Spektrum wiederum nur einen Satz Signale aufweist.

Die Komplexe von Übergangsmetallen mit ditopen Oligopyridinderivaten wurden schon ausführlich in der Literatur beschrieben. Die verwendeten *Bis*(terpyridine) sind dabei mit unterschiedlichen Spacern, konjugierten und nicht-konjugierten, miteinander verknüpft.^[40,111,114,117,145] Derartige Systeme wurden besonders auf ihre elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallzentren untersucht, um einen intramolekularen Energietransfer zu erzeugen, so dass ein molekularer Draht entsteht.^[40,144,145]

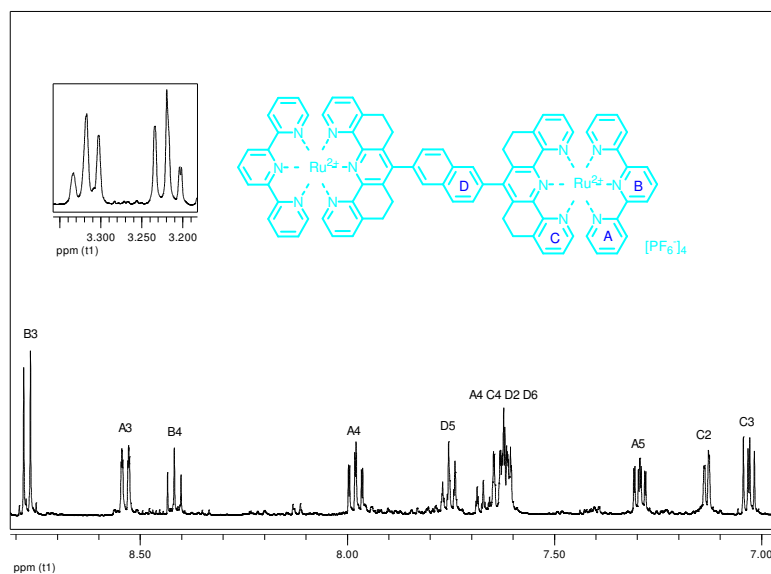


Abb. 7.3: ^1H -NMR Spektrum des zweikernigen Komplexes **83b**.

8 Spektroskopie

8.1 Cyclovoltammetrie

Hinsichtlich ihrer möglichen Anwendung als organische Leiter ist ein Elektronentransfer zwischen den beiden Metallzentren in zweikernigen Ru(II)-Komplexen ein entscheidender Aspekt. Die *Bis*(U-terpyridin)-Komplexe wurden in Weiterführung vorheriger Arbeiten wie in **Kapitel 7.2** beschrieben synthetisiert und eingehend untersucht.^[144] Als bevorzugte Methode zur Untersuchung derartiger Wechselwirkungen haben sich hierbei die Cyclovoltammetrie (CV) und UV/Vis-Spektroskopie erwiesen. Die CV ermöglicht den Einblick in elektrochemische Prozesse des Systems.^[146,147] Sie ist geeignet, um Redoxpotentiale oder die fließenden Ströme der Redox-Vorgänge aufzuklären, und somit die Einstufung des Ladungstransfers in reversibel, quasireversibel oder irreversibel zu erlauben, auch können die HOMO- und LUMO-Niveaus aus diesen Messungen abgeleitet werden. Reversible Oxidations- und Reduktionsvorgänge sind grundlegend für die meisten Anwendungen.^[117,148,149,150,151,152] In **Tabelle 8.1** sind die jeweiligen reversiblen Oxidations- und Reduktionspotentiale der synthetisierten zweikernigen Komplexe aufgeführt.

Tabelle 8.1: Elektrochemische Daten der Komplexe in CH₃CN.

Ru(II)-Komplex	E _{ox} [V]	E _{red} [V]	
83a	+ 1.18	– 1.35	– 1.71
83b	+ 1.20	– 1.28	– 1.51
83c	+ 1.26	– 1.23	– 1.46
82 (ref.)	+ 1.20	– 0.96	– 1.49

Für Ruthenium lassen sich die Übergänge Ru²⁺/Ru³⁺, Ru²⁺/Ru¹⁺ und Ru¹⁺/Ru⁰ diagnostizieren. Der Übergang Ru²⁺/Ru³⁺ ist bei allen Komplexen im Cyclovoltammogramm am deutlichsten zu erkennen: Er erscheint als stark ausgeprägte Welle. In allen hier vermessenen Komplexen erscheint der reversible Übergang für die Ru²⁺/Ru³⁺-Oxidation im Bereich von 1.20–1.30 V. Sie sind somit um ca. 0.3 V im Vergleich zu der Referenzsubstanz **82** zu positiveren Werten verschoben und somit schwerer oxidierbar. In der Literatur ist ein solcher Shift von der Referenzsubstanz zu gemessenen Komplexen bekannt.^[138] Der

elektronische Einfluss der aromatischen Brücken führt zu einer etwas verminderten Oxidationsbereitschaft des Rutheniums. Exemplarisch ist das Cyclovoltammogramm des Komplexes **83b** in **Abb. 8.1** dargestellt.

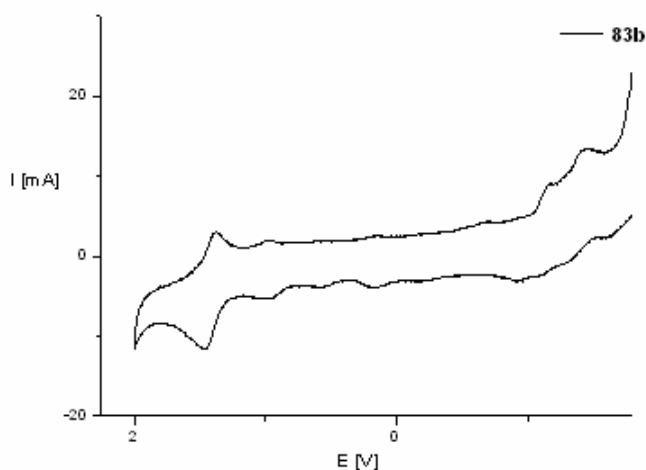


Abb. 8.1: Cyclovoltammogramm des zweikernigen Komplexes **83b**.

Die CV-Messungen ermöglichen es, eine eventuell vorhandene elektronische Kommunikation der beiden Metallzentren zu erkennen. Hinsichtlich ihrer möglichen Anwendung als organische Leiter ist ein Elektronentransfer zwischen den beiden Metallzentren ein entscheidender Aspekt. In der Literatur ist bekannt, dass sich derartige Wechselwirkungen durch eine Aufspaltung der Oxidationswellen bemerkbar machen können. Die Anwesenheit nur einer durchgängigen Oxidationswelle in den CV-Diagrammen der hier vermessenen Komplexe, lässt darauf schließen, dass die beiden Metallzentren im Komplex identisch und nicht interagierend sind.^[144] Die Reduktionswellen der Übergänge Ru(II)/Ru(I) und Ru(I)/Ru(0) der Komplexe liegen in den Bereichen von -1.2 bis -1.3 und -1.45 bis -1.6 . Im Vergleich zur Referenzsubstanz sind die Potentiale der ersten Reduktion um etwa 0.2 V zu negativeren Werten verschoben. Aufgrund des elektronischen Einflusses aromatischer Substituenten an Komplexen sind diese schwerer oxidierbar.^[138] Das Reduktionsverhalten des Komplexes **83a** weist zusätzliche Besonderheiten auf. Im Bereich um 0.87 V treten Prozesse in Erscheinung, die auf irreversible Adsorption der Thiophengruppe an die Elektroden zurückzuführen sind.^[145]

8.2 Emissions- und UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme und Abgabe von Energie in Form von Lichtquanten kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Unter Absorption versteht man die Lichtaufnahme, bei der Elektronen im Molekül vom Grundzustand in einen höheren, also angeregten Zustand gelangen. Die Abgabe der zugeführten Energie kann durch Strahlung erfolgen. Hierbei wird unterschieden, ob diese von einem so genannten S-Zustand in den Grundzustand erfolgt (Fluoreszenz) oder aus einem T-Zustand Strahlung abgegeben wird (Phosphoreszenz). Energie kann aber auch strahlungslos in Form von Wärme abgegeben oder in Schwingungs- oder Rotationsenergie umgewandelt werden.^[153,154]

In **Abb. 8.2** sind die Absorptionsspektren der Komplexe **82b**, **82d** und **82a** gezeigt. Die Unterschiede in der Lage der Absorptionsbanden der Komplexe im UV/Vis-Spektrum sind äußerst gering. Dies suggeriert einen nur geringen Einfluss der Substituenten in 4-Position des Terpyridinsystems hinsichtlich der Absorptionseigenschaften des Komplexes. Alle beschriebenen Ruthenium(II) Komplexe zeigen die charakteristischen Übergänge im UV-Spektrum. Die breite Bande im sichtbaren Bereich (ca. 480 nm) beruht auf Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) Übergängen aus den besetzten t_{2g} -Orbitalen (d-Orbitale) des Metalls in die antibindenden π^* -Orbitale gleicher Symmetrie des Liganden. Die Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 230$ nm ist auf einen Inner-Ligand (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Terpyridin-Systems zurückzuführen. Im Bereich von 300–600 nm treten gemischte IL- und MLCT-Übergänge des Liganden auf.^[86,138]

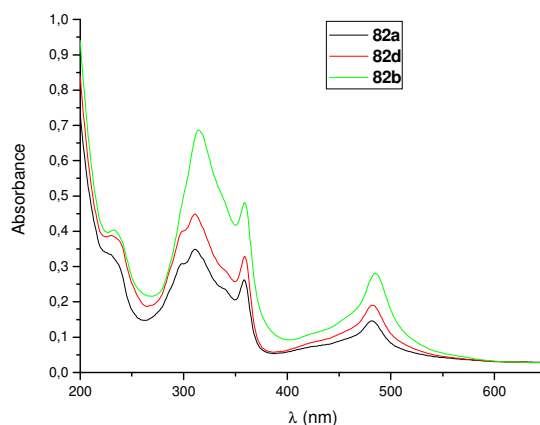


Abb. 8.2: Absorptionsspektrum der Komplexe **82a**, **82b**, **82d**.

Die mittels Emissionsspektroskopie vermessenen einkernigen Komplexe **82** zeigen bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm und Raumtemperatur keine bzw. nur eine äußerst schwache Emission. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem aus der Literatur bekannten Referenzkomplex **82**.^[137]

Bei Verwendung einer deutlich energiereicheren Wellenlänge zur Anregung der Komplexe erhält man intensive, breite Emissionsbanden. Exemplarisch sind die Emissionsspektren der Komplexe **82a**, **82b**, **82d** in Abb. 8.3 dargestellt.

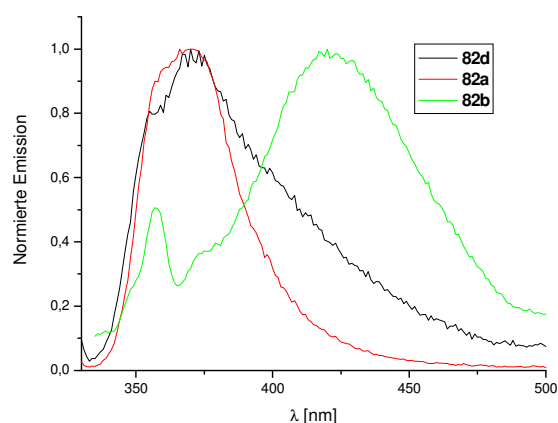


Abb. 8.3: Emissionsspektrum der Komplexe **82a**, **82b**, **82c** bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm.

Ein Vergleich der Emissionswellenlängen von Komplex und entsprechendem Ligand ergibt, dass bei einer Anregungswellenlänge von ca. 320 nm die Liganden des Komplexes zur Emission gebracht werden (s. **Tabelle 8.2**).

Tabelle 8.2: Emissionswellenlänge der Liganden und Komplexe bei einer Anregungswellenlänge von ca. 320 nm.

Komplex	λ_{exc} [nm]	λ_{maxEm} [nm]	Ligand	λ_{maxEm} [nm]
82a	300	370	16e	368
82b	323	420	16f	421
82d	300	370	16h	359

Das Emissionsspektrum zeigt einen bathochromen Shift der Emissionswellenlänge des Bithiophen-substituierten Ligandensystems in **82b** im Vergleich zu dem Thiophen- bzw.

Bromthiophen-substituierten Ligandsystemen in **82a** bzw. **82d**, verursacht durch die größere Konjugation des Systems, die somit zu einer Stabilisierung des π^* -Orbitals führt.

9 Zusammenfassung

In erster Hinsicht beschäftigt sich diese Arbeit mit der Fortführung bisheriger Synthesearbeiten zur selektiven Darstellung von U- und S-förmigen Terpyridinen. Die Synthese der Terpyridine erfolgt dabei durch eine im Arbeitskreis Risch entwickelte und optimierte effiziente Eintopfreaktion durch Umsetzung ternärer Iminiumsalze **15** mit NH_4OAc und 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **14**. Für die Darstellung der Liganden mussten zunächst Aldehyde synthetisiert werden, die über Aminale und Iminiumsalze schließlich zu U- und S-Terpyridinen **16** und **17** umgesetzt wurden (s. **Kapitel 6**).^[71] Weiterhin konnten im Rahmen dieser Arbeit neuartige Möglichkeiten zur Funktionalisierung dieser Systeme in der 4-Position des Terpyridins aufgezeigt werden. Daraus resultierten zahlreiche substituierte S- und U-Isomeren dieser Liganden, die in guten bis mäßigen Ausbeuten erhalten wurden. Darunter befinden sich Substituenten wie Thiophen-, Alkyloxy-, Halogenid-, Diphenylketon-, Salicyl- oder andere aromatische Gruppen. Die Bedeutung derartig funktionalisierter Liganden in Komplexen für die Photonik und Optoelektronik konnte ebenfalls an ersten Beispielen aufgezeigt werden. Die Liganden wurden mit Rutheniumtrichlorid zu ihren einkernigen Ru(II)-Komplexen **82** der allgemeinen Form $[\text{L}(\text{Ru})\text{L}][\text{PF}_6]_2$ umgesetzt und ihre elektronischen Eigenschaften mittels Fluoreszenz- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht (s. **Kapitel 8**).^[144]

Neben den einfachen Terpyridinen ist es gelungen, die in **Kapitel 2.3** beschriebene Dominoreaktion auf die Verwendung von *Bis*-Iminiumsalzen auszudehnen. So wurden nach diesen Reaktionsbedingungen verbrückte *Bis*(U-terpyridine) **65** hergestellt. Hierzu wurden aromatische Dialdehyde zu den notwendigen *Bis*-Iminiumsalzen und den daraus resultierenden ditopen Liganden umgesetzt. Die synthetisierten *Bis*(U-terpyridine) wurden ebenfalls in guten Ausbeuten erhalten. Um die Verwendung dieser Verbindungen als mögliche molekulare Drähte zu untersuchen, wurden die verwendeten Spacer ausschließlich nach Kriterien der Aromatizität ausgesucht. Das Verhalten in Bezug auf elektronische Eigenschaften wurde dann im Gesamtsystem der zweikernigen Ruthenium Modell-Komplexe untersucht, da besonders an Übergangsmetalle koordinierte Terpyridine, verknüpft über π -konjugierte Spacer, zum intramolekularen Energietransfer fähig sind.^[40,52,145] Die Komplexierung erfolgte mit Hilfe des Precursor-Komplexes **80b**, der es erlaubt, gezielt zweikernige heteroleptische Komplexe zu synthetisieren. Diese wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht, die Informationen zur Lage der Energieniveaus liefern.

Komplimentiert werden diese Ergebnisse durch vorangegangene Untersuchungen der Komplexe via Cyclovoltammetrie.^[144]

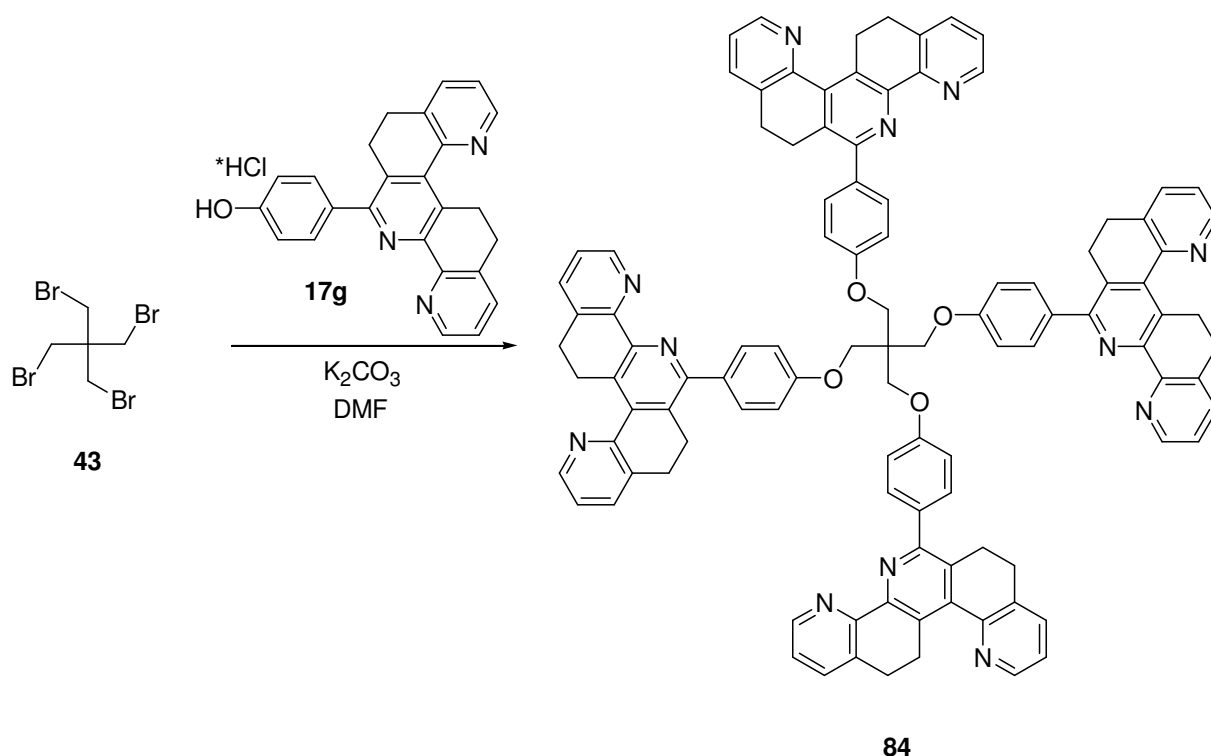
Eine Ausweitung der Synthesen auf *Tris*- und *Tetrakis*-Iminiumsalze und deren weitere Umsetzung zu den entsprechenden Terpyridinen ist hinsichtlich der Darstellung dendrimärer Strukturen außerordentlich interessant. Mit der Synthese des tritopen Liganden **66a** konnte dies repräsentativ gezeigt werden. Dieser Ligand ist mit einer OH-Gruppe funktionalisiert, so dass dadurch eine Verknüpfungsstelle zum Aufbau eines größeren Bausteins möglich geworden ist. Er kann aber auch als Kern in dendrimären oder sternförmigen Strukturen dienen.^[112,115] Die Darstellung des *Tetrakis*-Iminiumsalzes aus dem entsprechenden Tetraaldehyd **44** war somit der logische nächste Schritt nach den erfolgreichen Synthesen der *Tris*-Iminiumsalze. Dieses tetratope Gebilde kann in gleicher Weise mittels der sich schon bewährten, effizienten Eintopfsynthese zu einem *Tetrakis*(U-terpyridin) umgesetzt werden. Die oligotopen Liganden können, in ihrer komplexierten Form, photo- und redoxaktive Zentren aufweisen, deren besondere Eigenschaften von großem Interesse für Anwendungen im Bereich von LEDs oder molekularen Speichermedien sind.

Die Synthese klassischer Terpyridine vom Kröhnke-Typ wird heutzutage routinemäßig genutzt, da sie vielfältig einsetzbare Liganden darstellen. Der Unterschied zu den Terpyridinen, die nach der Dominoreaktion synthetisiert werden, besteht in der Fixierung der Pyridinringe in *syn*-Konfiguration durch CH₂-Gruppen im Grundgerüst dieser Liganden. Derartig fixierte Liganden weisen eine höhere Komplexbildungskonstante auf, so dass sich sehr interessante Unterschiede im Komplexierungsverhalten beider Terpyridin-Konfigurationen ergeben. Daher ist es äußerst interessant, beide Terpyridin-Formen in einem Molekül zu vereinen. Dies gelang im Rahmen dieser Arbeit auf zwei verschiedenen Synthesewegen (s. **Kapitel 6.4**). Es wurde ein mit einem Kröhnke-Terpyridin funktionalisiertes Iminiumsalz synthetisiert, welches dann mit NH₄OAc und Tetrahydrochinolinon in der Eintopfsynthese zum Liganden **78** umgesetzt werden konnte. In der zweiten Variante wurde das Kröhnke-Terpyridin **74** mit dem U-Terpyridin **16n** in einer nucleophilen Substitutionsreaktion zum ditopen Liganden **79** verknüpft. Beide Synthesewege waren sehr erfolgreich und haben das Potential, eine neuartige Verbindungsklasse zu erschließen.

Die Darstellung von C^N-Liganden **30** erfolgte durch die Umsetzung von Mannich-Basen **27** mit dem Enamin **28** zu 1,5-Diketonen **29**, die dann mit NH₂OH·HCl zu Tetrahydrochinolinen cyclisieren (s. **Kapitel 4.2**). Es konnten so in sehr guten Ausbeuten eine Reihe substituierter Tetrahydrochinolin-Derivate hergestellt werden. Die preiswerten und variablen Edukte bieten den Zugang zu einer Vielfalt an Substitutionsmustern des Phenylringes. Zur weiteren Umsetzung dieser Liganden in Kupplungsreaktionen oder zur Veränderung optischer Eigenschaften wurden gezielt Fluor und Brom als Substituenten gewählt. Mit Hilfe von Mannich-Basen und Iminiumsalzen können auch neuartige N^N-Liganden, in Form von Bipyridinen **31** oder S-förmigen Terpyridinen **36** bzw. **17**, dargestellt werden. Diese Verbindungen sind vielversprechende Liganden für Iridium- oder Osmium-Komplexe, die ihren Einsatz in LECs und OLEDs finden. Da eine systematische Untersuchung dieser Ligandenklasse und ihrer Anwendung den Rahmen der vorliegenden Dissertation sprengt, wurden diese geplanten Arbeiten in einem DFG-Antrag, in Zusammenarbeit mit den Gruppen von Prof. Dr. E. Holder (Bergische Universität Wuppertal), sowie Dr. D. Hertel und Prof. Dr. K. Meerholz (Universität zu Köln), zum Thema: „Red Phosphorescent Polymer LEDs: Fabrication and Studies of Energy Transfer, Charge Generation and Transport.“, gebündelt.

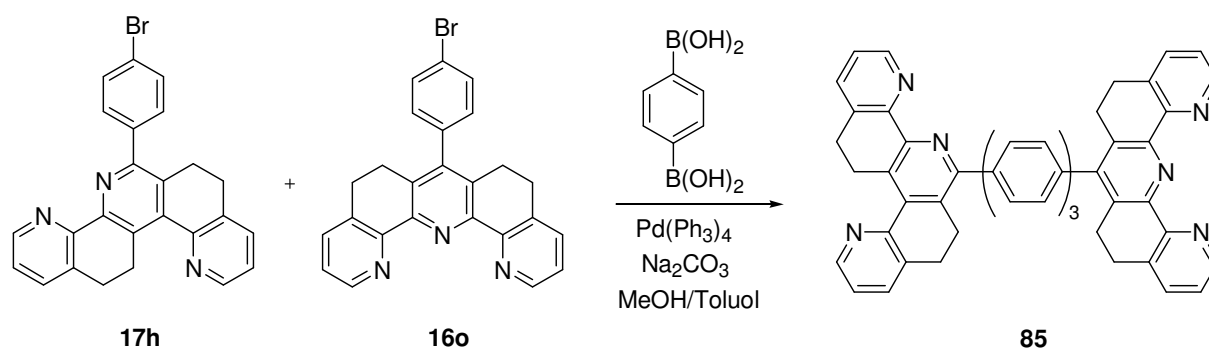
10 Ausblick

Eine interessante Weiterführung der hier vorgestellten Arbeiten ist der Aufbau diverser ditoper, tritoper und tetratoper Liganden, die als Synthesebausteine von beispielsweise supramolekularen Dendrimern verwendet werden können. Bisher wurden hauptsächlich U-Terpyridine betrachtet. Da aber durch die gezielte Variation der Reaktionsbedingungen leicht auch die S-förmigen Isomere entstehen können, bietet es sich in zukünftigen Arbeiten an, diese ebenfalls zu nutzen. Tritope und tetratope S-Terpyridine sind bisher noch nicht in der Literatur beschrieben, es gelang aber in vorangegangenen Arbeiten, *Bis*(S-terpyridine) über Pd(0)-katalysierte Kupplungsreaktionen darzustellen. Ein möglicher Syntheseweg zur Darstellung von *Tetrakis*(S-terpyridinen) ist in **Schema 10.1** beschrieben. In dieser Synthese könnte das Terpyridin **17g** mit dem Tetrabromid **43** in einer nucleophilen Substitutionsreaktion zum *Tetrakis*(S-terpyridin) **84** umgesetzt werden.



Schema 10.1: Mögliche Synthesestrategie zur Darstellung eines *Tetrakis*(S-terpyridins).

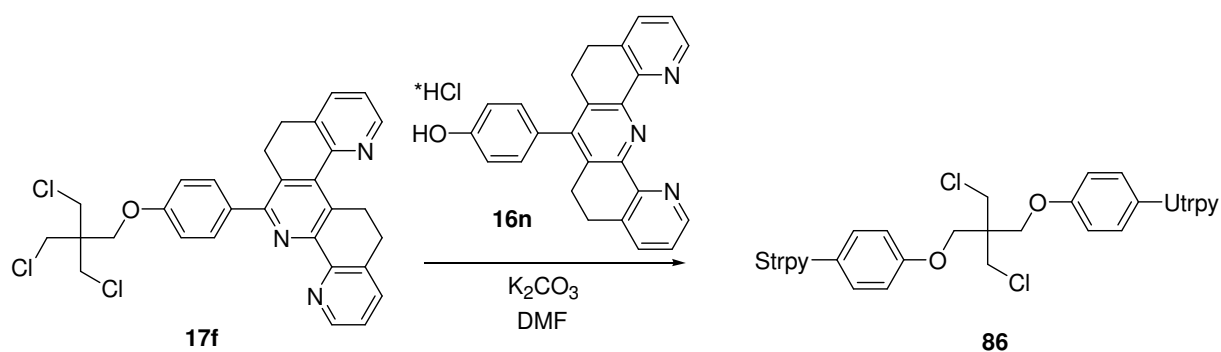
Gemischte Systeme aus U- und S-Terpyridinen sind noch nicht beschrieben worden, da die Reaktionsbedingungen selektiv die Synthese eines einzelnen Isomers fördern. Allerdings könnten gemischte Isomere in einem Molekül durch folgende Synthesewege realisiert werden (s. **Schema 10.2**).



Schema 10.2: Suzuki-Kupplung des S-Terpyridins **17h** mit dem U-Terpyridin **16o**.

Die mögliche Darstellung durch Kupplung der beiden Bromphenyl-substituierten Terpyridine **17h** und **16o** mit einer Diboronsäure, die so genannte Suzuki-Kupplung, stellt einen sehr aussichtsreichen Ansatz dar. Bei dieser Kupplungsreaktion können natürlich auch einheitliche Isomere entstehen, die dann chromatographisch aufgereinigt werden müssten. Daher könnte man versuchen, ein Boronsäure-substituiertes Terpyridin darzustellen, welches dann in einer Kupplungsreaktion mit dem jeweils anderen Isomer umgesetzt werden kann.

Schema 10.3 zeigt eine alternative Möglichkeit zum Aufbau gemischter U-/S-Terpyridine. Durch vorgeformte, substituierbare Terpyridine des S-Isomers, können mit Hilfe des Terpyridins **16n** Substitutionsreaktionen durchgeführt werden.



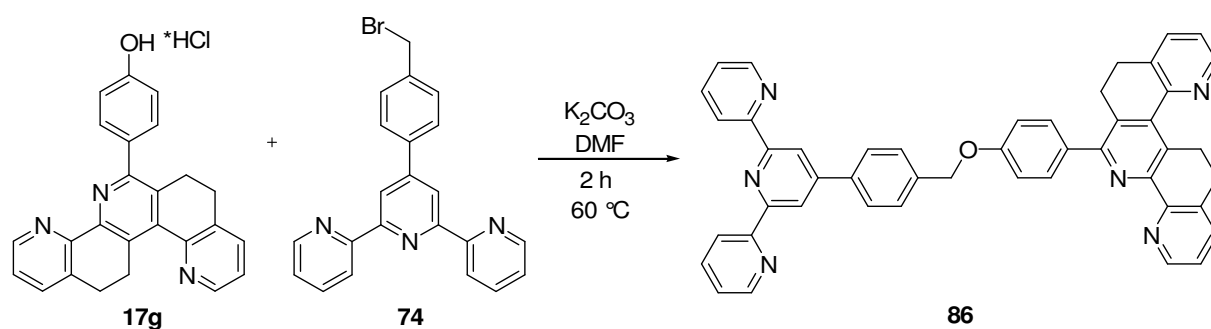
Schema 10.3: Substitutionsreaktion zum Aufbau gemischter U-/S-Terpyridine.

Durch den Einsatz beider Isomere, einheitlich oder in Kombination, bietet sich die Möglichkeit, ein größeres Spektrum an Metallionen zu komplexieren. Die Koordination der Bipyridin-Untereinheit der S-Isomere, sowie das Ausnutzen des dritten freien Stickstoffatoms des Pyridinrings, z.B. für Quaternierungen, kann theoretisch zu diversen neuen Strukturen und Einsatzmöglichkeiten führen. Dadurch sind vielfältige funktionale Liganden darstellbar,

deren deutlich unterschiedliches Komplexierungspotential neue Wege in der Supramolekularen Chemie bereiten kann.

In **Kapitel 2.3** wurden die drastischen Reaktionsbedingungen der Terpyridinsynthese nach Risch erwähnt, die den Einbau funktioneller Gruppen erschweren kann. Daher ist es eine zukünftige Herausforderung, besonders Gruppen wie Carboxylate, Phosphonate oder Salicylate in das Ligandsystem einzubringen. Für den Einsatz in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen würden derartige Funktionalitäten die Koordinationsfähigkeit der Farbstoffe an das TiO_2 deutlich verbessern. Da die Terpyridinsynthese bereits hervorragend optimiert wurde, stellt die moderne Schutzgruppenchemie einen interessanten Weg zur Funktionalisierung dar, so dass die erwünschten Substituenten erst nach abgeschlossener Terpyridinsynthese im Molekül freigesetzt werden.

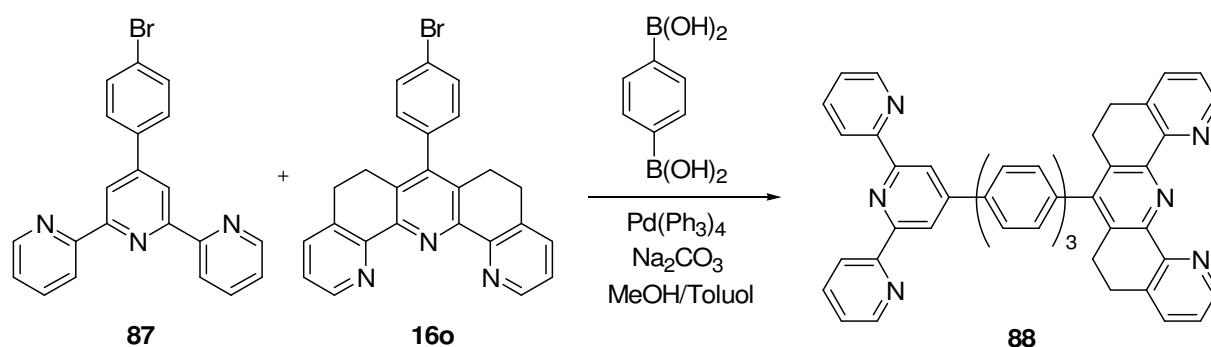
Der Ansatz, klassische und U-förmige Terpyridine zu kombinieren, bietet den Zugang zu neuartigen Ligandsystemen. Wie in **Kapitel 6.4** gezeigt, ist vor allem die Synthese durch nucleophile Substitution des OH-funktionalisierten U-Terpyridins **17g** mit dem Bromomethyl-funktionalisierten Kröhnke-Terpyridin **74** Erfolg versprechend. Da in unseren Synthesen aber auch die S-förmigen Isomere isoliert werden, bietet es sich an auch diese in der Substitutionsreaktion zu untersuchen (s. **Schema 10.4**).



Schema 10.4: Synthese eines gemischten Kröhnke/S-Terpyridins

Ausgehend von den Synthesen der Iminiumsalze, die mit einem Kröhnke-Terpyridin funktionalisiert sind, ist auch die Durchführung der Reaktion unter den Bedingungen zur Bildung des S-Isomers denkbar. Somit wären dann gemischte K-S-Terpyridine zugänglich, in direkter Analogie zu der klassischen Reaktionsführung zur Darstellung U-förmiger Terpyridine wie das *Bis*(U-terpyridin) **78**.

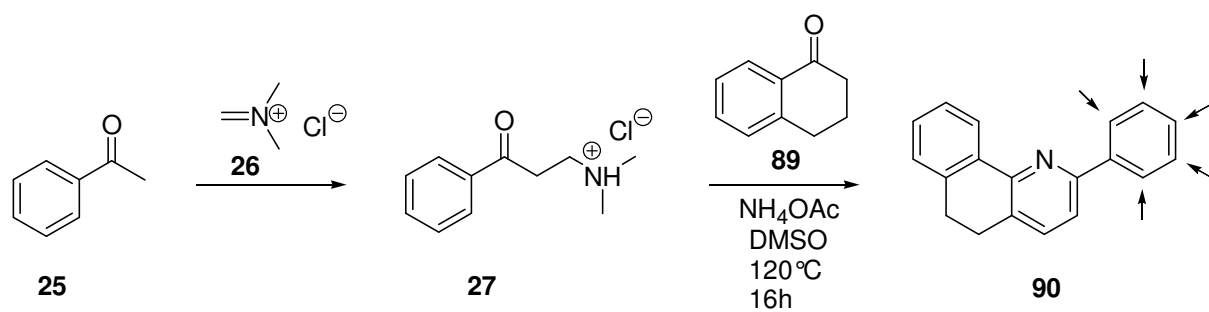
Andere Erfolg versprechende Möglichkeiten zur Kombination dieser beiden Terpyridin-Formen sind auch hier die modernen Kupplungsreaktionen wie die Suzuki-Reaktion. Da klassische Terpyridine wie auch U-Terpyridine vielfältig substituiert sein können, bietet sich die Kupplung von **87** und **16o** nach **Schema 10.5** an. Wie schon für die Kupplung U- und S-förmiger Terpyridine beschrieben, stellt sich auch hier die Problematik der Entstehung einheitlicher Isomere, die wie oben genannt umgangen werden könnte. Die Synthese des Boronsäure-funktionalisierten U-Terpyridins ist noch nicht untersucht worden, allerdings konnte das Boronsäure-funktionalisierte Kröhnke-Terpyridin bereits von Winter,^[155] aus 4-Formylphenyl-boronsäure, über die klassische Kröhnke-Terpyridinsynthese dargestellt werden, so dass dieser neue Ansatz durchaus weiter verfolgt werden sollte.



Schema 10.5: Suzuki-Kupplung von Kröhnke-Terpyridin **87** mit U-Terpyridin **16o**.

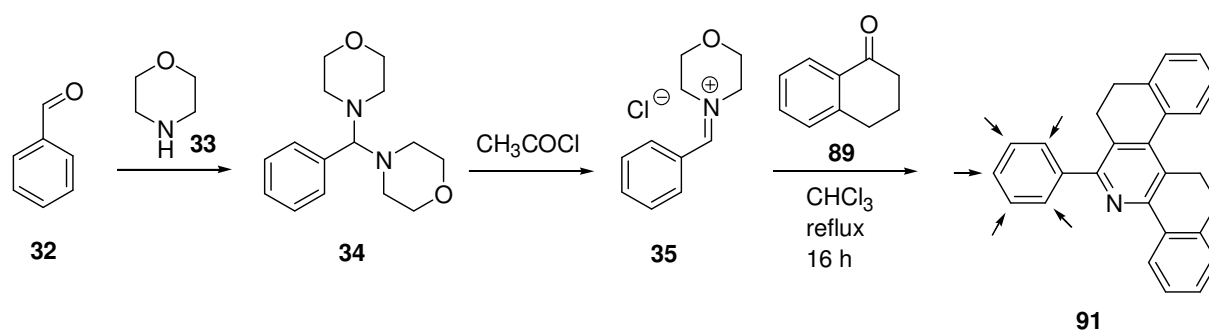
Weitere *Bis*(K/U-terpyridine) mit Alkin-Spacern oder dergleichen könnten durch derartige Kupplungsreaktionen ebenfalls zugänglich sein. Der Vielfältigkeit der Verknüpfungen bzw. den dadurch synthetisierbaren hoch interessanten Liganden sollte weiterer Aufmerksamkeit gebühren.

Wie in **Kapitel 4.3** beschrieben, reagieren Mannich-Basen **27** in Gegenwart des Ketons **14** zu substituierten polyzyklischen Bipyridinen. Eine Erweiterung dieser Synthese wäre der Einsatz von Tetralon **89** anstelle des Ketons **14** bei ansonsten gleich bleibenden Reaktionsbedingungen. Dieser Austausch würde entsprechend der in **Schema 10.6** dargestellten Synthese zu substituierten C^NC-Liganden führen. Derartige Reaktionen wurden schon im Arbeitskreis Risch^[68] durchgeführt, allerdings wurden dabei die Mannich-Basen zyklischer Ketone, abgeleitet vom Tetralon, verwendet. Der Vorteil des Einsatzes der Ketone **25** liegt darin, dass sie kommerziell erhältlich, und sehr variationsreich substituiert sein können, und daher für angestrebte Kupplungsreaktionen geeignet wären.



Schema 10.6: Synthese von C^NC-Liganden.

Analog dieses Austausches von Keton **14** durch Tetralon **89**, lässt sich die Synthese nach **Schema 10.7** beschreiben. Hierbei führt der Einsatz von Tetralon zu C^NC-Liganden **91**, deren Struktur aber den S-förmigen Terpyridinen ähnelt.



Schema 10.7: Synthese von S-förmigen C^NC-Liganden.

11 Experimenteller Teil

11.1 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 ($\lambda = 254$ 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 Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden.^[156]

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.

Die ^1H NMR- und ^{13}C NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern ARX 200 (200 bzw. 50 MHz) und AVANCE 500 (500 bzw. 125 MHz) der Fa. Bruker aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm relativ zu TMS als internem Standard. Die Multiplizitäten der Kohlenstoffatome wurden den zugehörigen DEPT135-Spektren entnommen.

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 Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF_6 , $c = 0.1$ mol/l; Fa. Fluka) zum verwendeten Acetonitril gegeben. Die formalen Redoxpotentiale E^f ergaben sich aus $E^f = (E_{p,ox} + E_{p,red})/2$ und wurden anhand des Bezugssystems $E^f(\text{Ferrocen}^+/\text{Ferrocen}) = 400$ mV vs. NHE auf das Potential vs. NHE umgerechnet. Die Auswertung der

Cyclovoltammogramme erfolgte mit Hilfe der diagnostischen Kriterien nach Nicholson und Shain.^[147,157]

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

Die UV/Vis-Spektren wurden mit $2 \cdot 10^{-6}$ molaren Lösungen (Lösungsmittel CH_2Cl_2 und Acetonitril) an einem λ 16 UV/Vis-Spektrophotometer der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT Magnum TM GC/MS-System aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren wurden mit 10^{-6} molaren Lösungen (Lösungsmittel CH_2Cl_2 und Acetonitril) an einem Fluoreszenzspektrometer Quanta Master 2000-4 der Fa. PTI, Photon Technology Industry, New Jersey, durchgeführt.

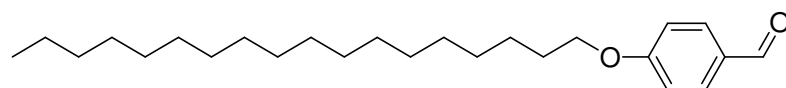
11.2 Darstellung der Aldehyde

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 1:

Zu einer Mischung aus 4-Hydroxybenzaldehyd **38** (15.1 g, 124 mmol) und K_2CO_3 (22.1 g, 160 mmol, 1.3 äq.) in 50 mL abs. DMF wird portionsweise das Alkylhalogenid (136 mmol, 1.1 äq.) gegeben. Anschließend wird für 70 min bei 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Mischung in Wasser geschüttet und mit Et_2O (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (1×50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösemittel entfernt. Der Feststoff kann mit Hexan gewaschen oder an SiO_2 mit Hexan/ $EtOAc$ chromatographiert werden.^[97,158]

4-(Octadecanyloxy)benzaldehyd

(39a)



Aus: 15.14 g (124 mmol) **38**, 45.34 g (136 mmol) 1-Bromooctadecan und 22.11 g (160 mmol) K_2CO_3 .

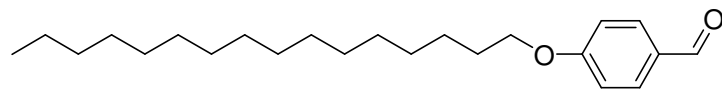
Ausbeute: 20.5 g (44%) farbloser Feststoff nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel Hexan/ $EtOAc$ (1:2). Smp.: 52.1 °C.

– 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86–0.94 (t, 3H), 1.21–1.41 (m, 28H), 1.45–1.52 (m, 2H), 1.80–1.87 (m, 2H), 4.04–4.08 (t, 2H), 6.99–7.03 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H), 7.84–7.86 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H), 9.89 (s, 1H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.08 (q), 29.34 (t), 29.36 (t), 29.54 (t), 29.58 (t), 29.64 (t), 29.65 (t), 29.67 (t), 29.69 (t, mehrere CH_2 -Gruppen), 31.92 (t), 68.45 (t), 114.76 (d), 129.80 (s), 131.96 (d), 164.29 (s), 190.74 (d).

– MS (70eV): m/z (%) = 375 (9), 374 (31), 308 (11), 167 (48), 149 (98), 123 (84), 97 (44), 85 (37), 71 (69), 57 (100), 43 (71).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2917, 2848, 1701, 1685, 1602, 1511, 1470, 1307, 1258, 1167, 1034, 834, 719, 652, 614, 516.

4-(Hexadecanyloxy)benzaldehyd**(39b)**

Aus: 15.14 g (124 mmol) **38**, 41.52 g (136 mmol) 1-Bromhexadecan und 22.11 g (160 mmol) K_2CO_3 .

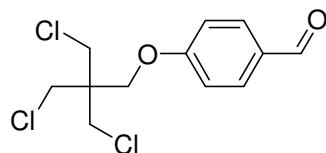
Ausbeute: 25.2 g (53%) farbloser Feststoff nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel Hexan/EtOAc (1:2). Smp.: 65.2 °C.

– 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85–0.90 (t, 3H), 1.22–1.38 (m, 24H), 1.42–1.49 (m, 2H), 1.77–1.84 (m, 2H), 4.01–4.05 (t, 2H), 6.96–7.00 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H), 7.79–7.83 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H), 9.87 (s, 1H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.08 (q), 22.67 (t), 25.96 (t), 29.06 (t), 29.33 (t), 29.35 (t), 29.53 (t), 29.57 (t), 29.65 (t), 29.66 (t), 29.68 (t, mehrere CH_2 -Gruppen), 31.92 (t), 68.44 (t), 114.76 (d), 129.81 (s), 131.94 (d), 164.28 (s), 190.69 (d).

– MS (70eV): m/z (%) = 348 (2), 347 (12), 346 (45), 290 (7), 277 (76), 276 (48), 123 (100), 122 (54), 121 (25), 85 (17), 71 (27), 57 (47), 43 (41), 29 (9).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}(cm^{-1})$ = 2919, 2847, 2730, 2361, 2337, 1689, 1602, 1577, 1505, 1474, 1398, 1310, 1254, 1213, 1167, 1106, 1049, 1026, 1001, 858, 833, 812, 719, 651, 614, 512.

4-(3-Chloro-2,2-bis-chloromethyl-propoxy)-benzaldehyd**(41)**

Aus: 3.1 g (8 mmol) Pentaerythrityltetrachlorid, 7.8 g (64 mmol) **38** und 8.84 g (64 mmol) K_2CO_3 .

Ausbeute: 1.51 g (69%) farbloser Feststoff nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel Hexan/EtOAc (15:1). Smp.: 98.1 °C.

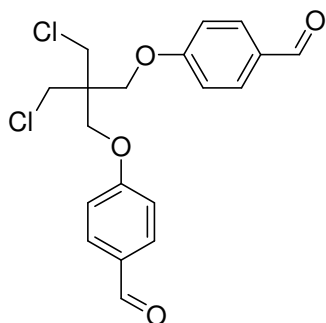
– 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.78–3.80 (s, 6H), 4.12–4.14 (s, 2H), 7.02–7.06 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H), 7.84–7.87 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H), 9.90 (s, 1H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 43.96 (t), 46.09 (s), 66.20 (t), 114.94 (d), 130.79 (s), 132.01 (d), 162.90 (s), 190.63 (d).

– MS (70eV): m/z (%) = 297 (22), 295 (70), 293 (72), 170 (29), 121 (100), 101 (29), 75 (30), 65 (54), 53 (21), 51 (22), 48 (18), 39 (27).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3470, 3071, 2963, 2940, 2896, 2828, 2806, 2743, 2361, 2344, 1689, 1606, 1579, 1505, 1459, 1427, 1317, 1253, 1161, 1032, 880, 835, 812, 775, 743, 701, 651, 622, 508.

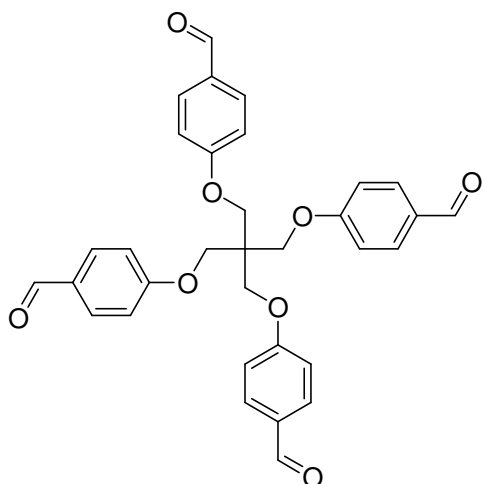
1,3-Di-(4-formylphenoxy)-2,2-bis-(chloromethyl)-propan
(42)



3.1 g (8 mmol) Pentaerythrityltetrachlorid, 7.8 g (64 mmol) **38** und 8.84 g (64 mmol) K₂CO₃.
Ausbeute: 1.05 g (46%) farbloser Feststoff nach Chromatographie an SiO₂, Laufmittel Hexan/EtOAc (15:1).

– ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.88–4.02 (s, 4H), 4.20–4.32 (s, 4H), 7.03–7.14 (d, 4H), 7.83–7.96 (d, 4H), 9.87 (s, 2H).

4-{2,2-Bis[(4-formylphenoxy)methyl]-3-(4-formylphenoxy)propoxy}benzaldehyd
(44)



Aus: 1.55 g (4 mmol) Pentaerythrityltetrabromid, 3.9 g (32 mmol) **38** und 4.42 g (32 mmol) K₂CO₃.

Ausbeute: 1.32 g (60%) beiger Feststoff nach Umkristallisation aus Hexan/Ethylacetat (15:1).
Smp.: 186.9 °C.

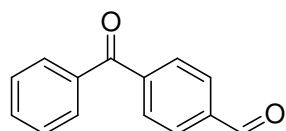
- ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 4.45 (s, 8H), 7.02–7.06 (d, 3J = 8.5 Hz, 8H), 7.81–7.85 (d, 3J = 8.5 Hz, 8H), 9.89 (s, 4H).
- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 44.74 (s), 66.50 (t), 114.87 (d), 130.67 (s), 131.99 (d), 163.15 (s), 190.58 (d).
- MS (70eV): m/z (%) = 554 (6), 553 (25), 552 (68), 187 (47), 159 (92), 147 (43), 135 (100), 121 (58), 107 (60), 105 (67), 77 (56).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3436, 3098, 3064, 2945, 2885, 2826, 2801, 2726, 2359, 2344, 1686, 1599, 1574, 1509, 1458, 1427, 1394, 1315, 1243, 1214, 1157, 1107, 1053, 1034, 870, 838, 683, 648, 620, 550, 509.

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 2

Konz. H_2SO_4 (12 mL) wird bei 0°C tropfenweise zu einer gerührten Lösung aus Methylphenylketon (6.0 g, 28.6 mmol) in Essigsäureanhydrid (60 mL, 0.642 mol) getropft. Zu dieser Mischung wird tropfenweise eine Lösung aus Chromtrioxid (15.9 g, 0.159 mol) in Essigsäureanhydrid (70 mL) gegeben, wobei die Temperatur nicht über 10°C ansteigen darf. Nach Zugabe des gesamten Chromtrioxids wird die Lösung für 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird in eine Eis/Wasser Mischung (300 mL) gegeben und eventuell ausgefallener Feststoff abgenutscht. Weiteres Produkt wird mit Et_2O (2×100 mL) aus der Lösung extrahiert. Die etherischen Phasen werden getrocknet und einrotiert. Der Feststoff wird anschließend mit Na_2CO_3 -Lösung (2%-ig, 100 mL) gewaschen und dann in einem Ethanol/Wasser/konz. H_2SO_4 Gemisch (105 mL, 10:10:1) für 30 min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Produkt mit Ethylacetat (4×100 mL) extrahiert, mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (2×100 mL) gewaschen, getrocknet und einrotiert. Das Produkt kann durch flash Chromatographie (SiO_2 , Et_2O /Hexan, Gradient 30-100%) gereinigt oder alternativ aus Chloroform umkristallisiert werden.^[98]

4-Formylbenzophenon

(47)



Aus: 6.0 g (30.57 mmol) 4-Methylbenzophenon, 7.95 g (79.5 mmol) CrO_3 , 6 mL H_2SO_4 und 130 mL Ac_2O .

Ausbeute: 2.0 g (31%) gelber Feststoff nach Chromatographie an SiO₂, Laufmittel Et₂O:Hexan (1:1). Smp.: 75.8 °C.

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.42–7.53 (m, ³J = 7.5 Hz, 2H), 7.54–7.64 (m, ³J = 7.5 Hz, 1H), 7.74–7.81 (m, ³J = 7.5 Hz, 2H), 7.85–7.90 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 7.93–7.98 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 10.09 (s, 1H).

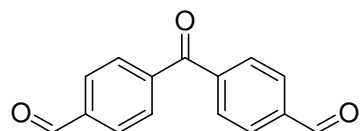
– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 128.53 (d), 129.48 (d), 130.10 (d), 130.30 (d), 133.10 (d), 136.79 (s), 138.52 (s), 142.61 (s), 191.54 (d), 195.77 (s).

– MS (70eV): *m/z* (%) = 212 (2), 211 (12), 210 (87), 209 (2), 196 (25), 133 (49), 119 (46), 105 (100), 77 (65), 51 (17).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055, 2925, 2853, 1697, 1650, 1386, 1287, 1202, 924, 839, 711, 692, 655, 466.

4,4'-Diformylbenzophenon

(48)



Aus: 4.0 g (19.02 mmol) Bis(4-methylphenyl)keton, 10.5 g (105 mmol) CrO₃, 8 mL H₂SO₄ und 86.2 mL Ac₂O.

Ausbeute: 1.42 g (31%) beiger Feststoff nach Chromatographie an SiO₂, Laufmittel Et₂O:Hexan (1:1). Smp.: 163.8 °C. (Lit.^[98]: 150–152 °C)

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.91–7.97 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H), 7.97–8.06 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H), 10.15 (s, 2H).

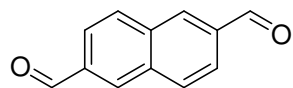
– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 129.64 (d), 130.41 (d), 138.96 (s), 141.52 (s), 191.36 (d), 194.92 (s).

– MS (70eV): *m/z* (%) = 240 (3), 239 (13), 238 (81), 209 (6), 133 (100), 105 (16), 77 (18).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2865, 2363, 1697, 1654, 1386, 1302, 1279, 1208, 1109, 1011, 931, 823, 752, 686, 658.

2,6-Naphthalindicarbaldehyd

(50)



Zu einer Mischung aus SMEAH (Natrium-*bis*(2-methoxy)aluminiumhydrid) (65 %, 75 mL, 250 mmol) in Toluol (125 mL) wird tropfenweise *N*-Methylpiperazin (NMP) (27.55 g, 275 mmol) bei unter 10 °C gegeben und für 30 min gerührt, so dass eine klare Lösung aus NMP-SMEAH entsteht. Zu einer Lösung aus 2,6-Naphthalindimethylester (22.0 g, 90 mmol) in Toluol (400 mL) wird bei 5 °C tropfenweise diese NMP-SMEAH Lösung (225 mmol) gegeben und für 1 h gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser (270 mL) gequencht und dann mit EtOAc (540 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser (540 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend eingeeengt. Der Rückstand wird unter Erhitzen in Aceton (360 mL) gelöst und durch Zugabe von Wasser (1440 mL) kristallisiert und für 2 h bei 5 °C gerührt. Der Feststoff wird filtriert und im Vakuum getrocknet.^[99]

Ausbeute: 14.7 g (80%) farbloser Feststoff. Smp.: 170.2 °C. (Lit.^[99]: 83.8 %, 173.4–174.0 °C).

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.02–8.06 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 8.09–8.13 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 8.39 (s, 2H), 10.20 (s, 2H).

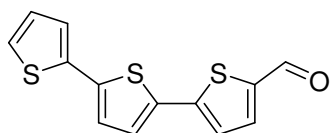
– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 124.13 (d), 130.61 (d), 133.63 (d), 135.74 (s), 136.22 (s), 191.73 (d).

– MS (70eV): *m/z* (%) = 186 (16), 185 (79), 184 (100), 183 (99), 155 (96), 127 (90), 101 (33), 77 (68), 75 (46), 63 (41), 51 (31), 29 (13).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3470, 3037, 2958, 2916, 2842, 2810, 2726, 2698, 2363, 2345, 1685, 1601, 1507, 1398, 1337, 1272, 1230, 1159, 1117, 910, 816, 769, 670, 637, 487.

2,2':5',2''-Terthiophen-5-carbaldehyd

(52)



2,2':5',2''-Terthiophen (1.0 g, 4.03 mmol) und abs. DMF (0.34 mL, 4.66 mmol), gelöst in 7 mL CH₂Cl₂, werden auf 0 °C gekühlt und anschließend wird langsam POCl₃ (0.41 mL, 4.4 mmol) hinzu gegeben, wobei die Lösung grün wird. Die Lösung wird für 3 h auf 60 °C erhitzt, wobei die Lösung tiefrot wird und etwas Feststoff ausfällt. Die Mischung wird dann gekühlt und auf Eis geschüttet. Nachdem das Eis geschmolzen ist wird die Lösung mit ges. NaOAc-Lösung neutralisiert und es fällt dabei ein fahler Feststoff aus, der abgenutscht wird.

Restliches Produkt wird aus der wässrigen Phase mit CHCl_3 extrahiert. Zur Reinigung wird das Produkt an SiO_2 mit Hexan/EtOAc (1:2) chromatographiert.^[52]

Ausbeute: 950 mg (85%) gelb-grüner Feststoff nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel Hexan/EtOAc (1:2). Smp.: 140.2 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.03–7.06 (dd, 3J = 5.2, 3J = 3.5 Hz, 1H), 7.11–7.15 (d, 3J = 4.0 Hz, 1H), 7.21–7.29 (m, 4H), 7.65–7.68 (d, 3J = 4.0 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 124.04 (d), 124.52 (d), 124.67 (d), 125.39 (d), 126.87 (d), 128.06 (d), 134.53 (s), 136.44 (s), 137.23 (d), 139.20 (s), 141.69 (s), 146.81 (s), 182.36 (d).

– MS (70eV): m/z (%) = 276 (18), 275 (100), 274 (21), 248 (26), 203 (19), 149 (18), 28 (4).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3094, 3064, 2918, 2849, 2818, 2796, 2362, 2340, 1650, 1459, 1442, 1224, 1069, 1047, 834, 799, 750, 710, 666, 457.

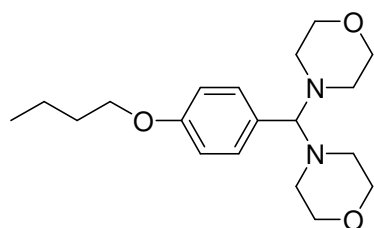
11.3 Darstellung der Aminale

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 3

Man löst 0.25 mol des aromatischen Aldehyds in 0.5–0.6 mol des sekundärenamins 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-(4'-butyloxyphenyl)-methan

(54a)



Aus: 10.0 g (56.1 mmol) Butyloxybenzaldehyd und 20 mL Morpholin.

Ausbeute: 16.6 g (89%) gelber Feststoff nach Umkristallisation aus Et₂O. Smp.: 90.1 °C.

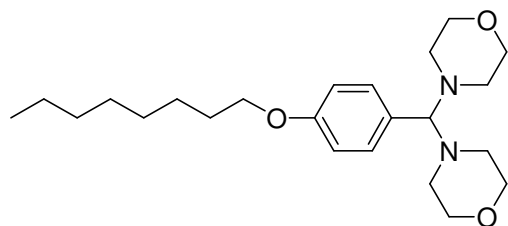
– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.93–1.04 (t, 3H), 1.43–1.56 (m, 2H), 1.71–1.86 (m, 2H), 2.30–2.53 (m, 8H), 3.58 (s, 1H), 3.61–3.73 (m, 8H), 3.90–3.99 (t, 2H), 6.83–7.11 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 7.07–7.11 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H).

– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.83 (q), 19.26 (t), 31.38 (t), 49.61 (t), 67.23 (t), 67.67 (t), 88.63 (d), 113.69 (d), 126.17 (s), 129.84 (d), 158.81 (s).

– MS (70eV): *m/z* (%) = 248 (100), 192 (15), 163 (24), 138 (31), 121 (20), 107 (46), 57 (9), 29 (9).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3458, 2960, 2850, 2804, 2362, 2342, 1694, 1602, 1578, 1511, 1453, 1395, 1306, 1266, 1250, 1235, 1160, 1114, 1068, 1020, 972, 925, 872, 861, 854, 835, 788, 684, 617, 559.

**Bismorpholino-(4'-octyloxyphenyl)-methan
(54b)**

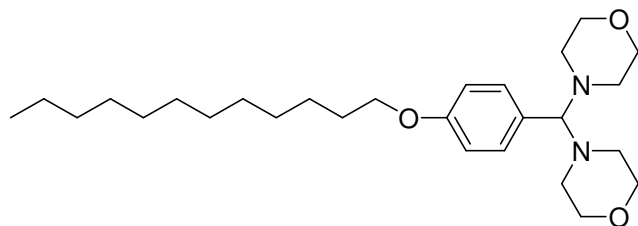


Aus: 3.0 g (12.8 mmol) Octyloxybenzaldehyd und 10 mL Morpholin.

Ausbeute: 4.1 g (82%) gelber Feststoff.

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = δ = 0.85–0.93 (t, 3H), 1.21–1.40 (m, 8H), 1.40–1.52 (m, 2H), 1.72–1.88 (m, 2H), 2.32–2.51 (m, 8H), 3.57 (s, 1H), 3.61–3.73 (m, 8H), 3.90–3.98 (t, 2H), 6.81–6.90 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 7.05–7.13 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H).

**Bismorpholino-(4-dodecyloxyphenyl)-methan
(45c)**



Aus: 3.0 g (10 mmol) Dodecyloxybenzaldehyd und 10 mL Morpholin.

Ausbeute: 2.9 g (62%) hellgelber Feststoff nach Umkristallisation aus Et₂O. Smp.: 71.1 °C.

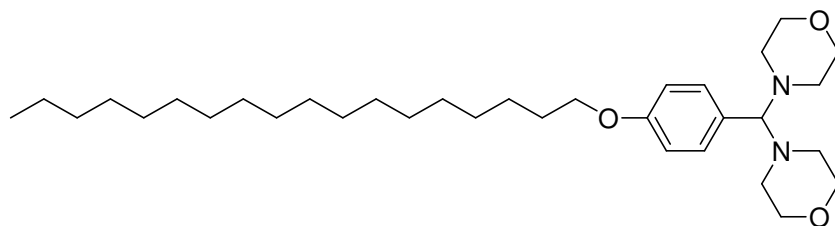
– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.83–0.93 (t, 3H), 1.25–1.38 (m, 16 H), 1.41–1.49 (m, 2H), 1.74–1.84 (m, 2H), 2.37–2.46 (m, 8H), 3.57 (s, 1H), 3.61–3.69 (m, 8H), 3.92–4.00 (t, 2H), 6.82–6.90 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H), 7.06–7.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H).

– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.08 (q), 22.67 (t), 26.08 (t), 29.33 (t), 29.40 (t), 29.57 (t), 29.59 (t), 29.62 (t), 29.65 (t), 31.90 (t), 46.49 (t), 49.61 (t), 67.23 (t), 68.00 (t), 88.63 (d), 113.69 (d), 126.15 (s), 129.83 (d), 158.81 (s),

– MS (70eV): *m/z* (%) = 378 (6), 175 (17), 126 (4), 88 (100), 57 (69).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3464, 2921, 2849, 2364, 1695, 1606, 1509, 1471, 1256, 1159, 1108, 1015, 876, 829, 555.

**Bismorpholino-(4'-octadecanyloxyphenyl)-methan
(54d)**



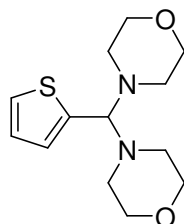
Aus: 3.0 g (8.0 mmol) **39a** und 10 mL Morpholin.

Ausbeute: 2.53 g (60%) farbloser Feststoff nach Umkristallisation aus Et₂O. Smp.: 78.2 °C.

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.83–0.91 (t, 3H), 1.21–1.41 (m, 28H), 1.41–1.50 (m, 2H), 1.73–1.83 (m, 2H), 2.34–2.52 (m, 8H), 3.57 (s, 1H), 3.62–3.71 (m, 8H), 3.91–3.99 (t, 2H), 6.80–6.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H), 7.06–7.12 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H).

– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.09 (q), 22.67 (t), 26.08 (t), 29.06 (t), 29.33 (t), 29.24 (t), 29.41 (t), 29.50 (t), 29.58 (t), 29.60 (t), 29.65 (t), 29.66 (t), 29.67 (t), 29.69 (t), 31.92 (t), 49.61 (t), 67.23 (t), 68.01 (t), 88.64 (d), 113.70 (d), 126.15 (s), 129.84 (d), 158.81 (s).

– MS (70eV): *m/z* (%) = 462.5 (8), 431 (13), 375 (41), 88 (68), 57 (100), 43 (64), 39 (38).

Bismorpholino-(thiophen-2-yl)-methan**(54e)**

Aus: 3.0 g (26.7 mmol) Thiophen-2-carbaldehyd und 5.1 mL (58.8 mmol) Morpholin.

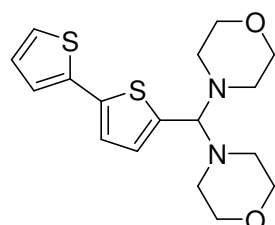
Ausbeute: 6.73 g (94%) gelber Feststoff. Smp.: 97.5 °C.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.41–2.58 (m, 8H), 3.64–3.70 (m, 8H), 3.96 (s, 1H), 6.87–6.89 (ddd, 4J = 1.2 Hz, 1H), 6.97–7.00 (dd, 3J = 5.1 Hz, 1H), 7.26–7.28 (ddd, 3J = 5.1 Hz, 1H).

– $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 49.70 (t), 67.13 (d), 84.46 (d), 125.11 (d), 126.03 (d), 126.67 (d), 138.30 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 270 (1), 269 (1), 268 (1), 185 (12), 184 (43), 183 (71), 182 (100), 111 (46), 97 (50), 87 (18), 57 (27).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3451, 3070, 2989, 2951, 2912, 2882, 2844, 2805, 2681, 2647, 2364, 1451, 1299, 1137, 1111, 1012, 871, 704, 536.

Bismorpholino-(2,2'-bithiophen-5-yl)-methan**(54f)**

Aus: 1.14 g (5.87 mmol) 2,2'-Bithiophen-5-carbaldehyd und 5 mL Morpholin.

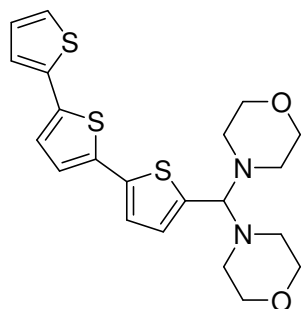
Ausbeute: 1.50 g (73%) brauner Feststoff. Smp.: 109.9 °C.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.45–2.64 (m, 8H), 3.66–3.72 (m, 8H), 3.92 (s, 1H), 6.77–6.79 (d, 3J = 3.6 Hz, 1H), 6.97–7.02 (dd, 3J = 5.1 Hz, 1H), 7.05–7.07 (d, 3J = 3.6 Hz, 1H), 7.13–7.16 (dd, 3J = 3.6 Hz, 1H), 7.19–7.22 (dd, 3J = 5.1 Hz, 1H).

– $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 47.73 (t), 67.13 (t), 84.67 (d), 122.61 (d), 123.51 (d), 124.35 (d), 127.38 (d), 127.78 (d), 137.30 (s), 137.43 (s), 137.59 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 355 (73), 264 (81), 105 (100), 86 (20), 57 (57).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3456, 3108, 2965, 2894, 2856, 2812, 1658, 1456, 1104, 1018, 874, 843, 826, 704, 554, 501.

Bismorpholino-(2,2';5',2''-terthien-5-yl)-methan**(54g)**

Aus: 456 mg (1.53 mmol) **52** und 8 mL Morpholin.

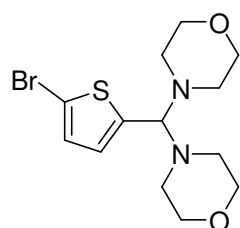
Ausbeute: 661 mg (99%) gelber Feststoff. Smp.: 104.5 °C.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.48–2.62 (m, 8H), 3.66–3.73 (m, 8H), 3.93 (s, 1H), 6.77–6.80 (d, 3J = 3.6 Hz, 1H), 7.00–7.03 (dd, 3J = 5.1 Hz, 1H), 7.04–7.08 (m, 3H), 7.15–7.18 (dd, 3J = 3.6 Hz, 1H), 7.20–7.23 (dd, 3J = 5.1 Hz, 1H).

– $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 49.74 (t), 67.13 (t), 84.65 (d), 122.56 (d), 123.68 (d), 124.07 (d), 124.32 (d), 124.48 (d), 127.46 (d), 127.87 (d), 136.21 (s), 136.23 (s), 137.00 (s), 137.13 (s), 137.80 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 361 (50), 346 (63), 343 (100), 288 (59), 275 (73), 261 (89), 247 (22), 203 (42), 87 (46), 57 (64).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3100, 3060, 2960, 2911, 2885, 2850, 2802, 2359, 2342, 1627, 1445, 1267, 1113, 1017, 926, 873, 835, 791, 758, 690, 667.

Bismorpholino-(5-bromo-thiophen-2-yl)-methan**(54h)**

Aus: 4.0g (0.02 mol) 2-Bromthienyl-5-carboxaldehyd und 8 mL Morpholin.

Ausbeute: 7.29 g (99%) gelber Feststoff. Smp.: 133.4 °C.

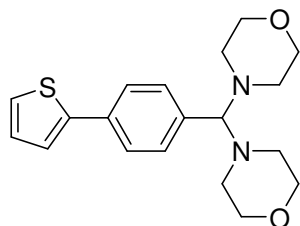
– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.24–2.66 (m, 8H), 3.44–3.77 (m, 8H), 3.85 (s, 1H), 6.51–6.71 (d, 3J = 4.0 Hz, 1H), 6.84–7.03 (d, 3J = 4.0 Hz, 1H).

– $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 49.68 (t), 67.04 (t), 84.79 (d), 112.28 (s), 126.94 (d), 128.93 (d), 140.47 (s).

- MS (70eV): m/z (%) = 348 (1), 347 (1), 346 (1), 262 (100), 185 (9), 174 (24), 110 (40), 87 (7).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3436, 2954, 2908, 2893, 2852, 2816, 1439, 1269, 1114, 1017, 968, 866, 808, 793, 759, 720, 584, 526.

Bismorpholino-(4'-(thiophen-2-yl)phenyl)-methan

(54i)



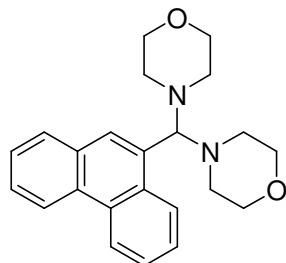
Aus: 1.0 g (5.3 mmol) 4-(2-Thienyl)benzaldehyd und 2mL Morpholin.

Ausbeute: 1.81 g (99%) gelber Feststoff. Smp.: 146.7 °C.

- ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.38–2.54 (m, 8H), 3.64 (s, 1H), 3.66–3.70 (m, 8H), 7.05–7.10 (dd, ³ J = 5.1 Hz, 1H), 7.18–7.22 (d, ³ J = 8.0 Hz, 2H), 7.26–7.29 (dd, ³ J = 5.1 Hz, 1H), 7.29–7.32 (dd, ³ J = 3.6 Hz, 1H), 7.56–7.61 (d, ³ J = 8.0 Hz, 2H).
- ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 49.60 (t), 67.20 (t), 88.77 (d), 123.07 (d), 124.81 (d), 125.35 (d), 128.03 (d), 129.32 (d), 133.52 (s), 133.99 (s), 144.06 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 344 (33), 258 (63), 187 (33), 173 (100), 100 (17), 57 (16).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3102, 3084, 3068, 2973, 2954, 2907, 2891, 2854, 2800, 2682, 2644, 1452, 1273, 1207, 1141, 1111, 1016, 876, 853, 837, 701, 558, 512.

Bismorpholino-(phenanthren-9-yl)-methan

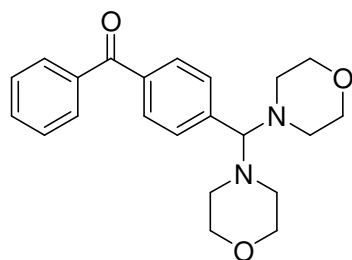
(54j)



Aus: 1.0 g (4.85 mmol) Phenanthrencarbaldehyd und 10 mL Morpholin.

Ausbeute: 1.6 g (91%) gelber Feststoff.

- ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.51–2.69 (m, H), 3.65–3.73 (m, 9H), 7.57–7.70 (m, 4H), 7.78 (s, 1H), 7.89–7.94 (d, 1H), 8.67–8.70 (d, ³ J = 8.4 Hz, 1H), 8.74–8.78 (d, ³ J = 8.4 Hz, 1H).

Bismorpholino-(4-benzoylphenyl)-methan**(54k)**

Aus: 1.60 g (7.6 mmol) **47** und 10 mL Morpholin.

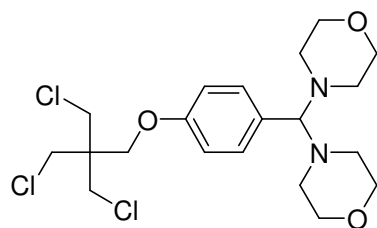
Ausbeute: 2.77 g (99%) gelber Feststoff. Smp.: 123.0 °C.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.39–2.57 (m, 8H), 3.63–3.72 (m, 8H), 3.76 (s, 1H), 7.32–7.36 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H), 7.49–7.55 (m, 2H), 7.56–7.63 (m, 1H), 7.72–7.89 (m, 2H), 7.93–7.96 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H), 8.00–8.04 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H).

– $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 49.54 (t), 67.12 (t), 88.69 (d), 128.29 (d), 128.59 (d), 129.63 (d), 129.99 (d), 132.41 (d), 137.18 (s), 137.62 (s), 138.90 (s), 196.27 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 280 (100), 167 (8), 105 (36), 100 (10), 87 (84), 57 (97), 29 (62).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3424, 2962, 2888, 2848, 2808, 2754, 2679, 2362, 1652, 1594, 1446, 1277, 1113, 1013, 923, 876, 854, 701, 638, 538, 453.

Bismorpholino-(4'-(3-Chloro-2,2-bis-chloromethyl-propoxy)-phenyl)-methan**(54l)**

Aus: 1.07 g (3.6 mmol) **41** und 2 mL Morpholin.

Ausbeute: 1.35 g (83%), hellgelber Feststoff. Smp.: 88.9 °C.

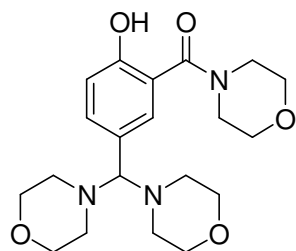
– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.34–2.51 (m, 8H), 3.59 (s, 1H), 3.63–3.68 (m, 8H), 3.74–3.84 (s, 6H), 4.03 (s, 2H), 6.84–6.95 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.09–7.17 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H).

– $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 44.22 (t), 46.07 (s), 49.58 (t), 66.02 (t), 67.18 (t), 88.50 (d), 114.06 (d), 127.55 (s), 129.97 (d), 157.77 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 368 (28), 366 (100), 364 (99), 293 (4), 191 (6), 121 (9), 87 (5), 57 (8).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3440, 2959, 2935, 2911, 2887, 2854, 2811, 2800, 2748, 2681, 2359, 2335, 1604, 1579, 1509, 1466, 1457, 1437, 1429, 1317, 1248, 1166, 1109, 1033, 1018, 876, 831, 811, 740, 698, 678, 648, 610, 553, 509.

**Bismorpholino-[4-((2-hydroxy-phenyl)-morpholin-4-yl-methanon)]-methan
(54m)**



Aus: 2.5 g (15 mmol) 5-Formyl-2-hydroxy-benzoesäure und 20 mL Morpholin.

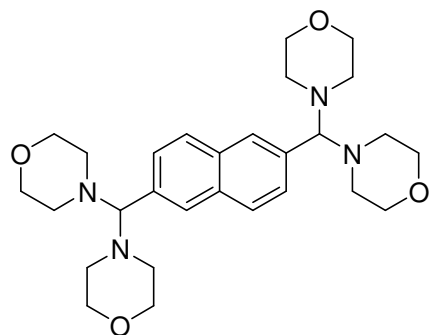
Ausbeute: 2.1 g (44%) gelber Feststoff. Smp.: 171.5 °C.

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.29–2.57 (m, 8H), 2.99–3.16 (m, 8H), 3.59 (s, 1H), 3.63–3.72 (m, 8H), 3.73–3.89 (m, 8H), 6.88–6.92 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.22–7.25 (dd, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.65 (s, 1H).

– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 44.44 (t), 49.63 (t), 65.53 (t), 67.19 (t), 88.69 (d), 116.37 (d), 116.90 (s), 124.00 (s), 130.96 (d), 133.98 (d), 161.24 (s), 175.86 (s).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3450, 2966, 2854, 2494, 1672, 1635, 1592, 1495, 1451, 1381, 1306, 1193, 1107, 875, 827, 719, 622, 439.

**2,6-Bis-(dimorpholinomethyl)-naphthalin
(55b)**

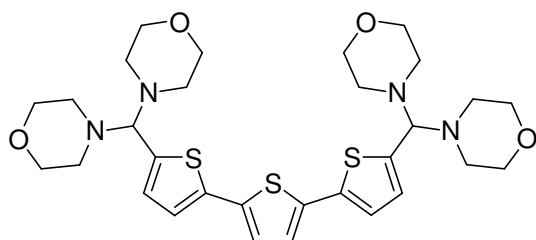


Aus: 1.04 g (2.1 mmol) **50** und 10 mL Morpholin.

Ausbeute: 1.86 g (66%) farbloser Feststoff nach Umkristallisation aus Et₂O. Smp.: > 300 °C.

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.41–2.59 (m, 16H), 3.62–3.73 (m, 16H), 3.81 (s, 2H), 7.39–7.47 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.78–7.84 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H).

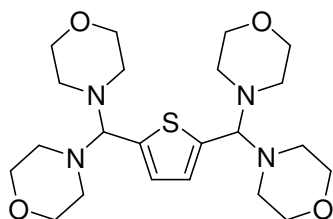
- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 49.72 (t), 67.21 (t), 89.26 (d), 126.75 (d), 127.28 (d), 127.76 (d), 132.38 (s), 132.73 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 412 (17), 411 (80), 410 (100), 324 (93), 239 (35), 162 (97), 87 (69).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3453, 3055, 2958, 2888, 2850, 2823, 2797, 2366, 1454, 1308, 1277, 1115, 1015, 869, 780, 513.

5,5''-Bis-(dimorpholinomethyl)-(2,2';5,2''-terthiophen)**(55c)**

Aus: 250 mg (0.8 mmol) Terthiophendicarbaldehyd und 2 mL Morpholin.

Ausbeute: 500 mg (99%) gelber Feststoff. Smp.: 140.6 °C.

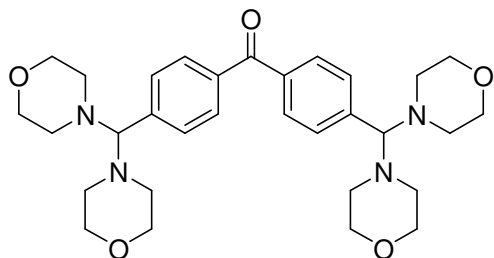
- ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.50–2.60 (m, 16H), 3.64–3.73 (m, 16H), 3.92 (s, 2H), 6.77–6.80 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H), 7.03–7.04 (s, 2H), 7.04–7.06 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H).
- MS (70eV): m/z (%) = 361 (81), 275 (87), 248 (43), 203 (50), 86 (51), 44 (100).

2,5-Bis-(dimorpholinomethyl)-thiophen**(55d)**

Aus: 2.0 g (14.2 mmol) Thiophen-2,5-dicarbaldehyd und 5.6 mL (64.2 mmol) Morpholin.

Ausbeute: 4.92 (76%) hellgelber Feststoff. Smp.: 180.2 °C.

- ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.32–2.62 (m, 16H), 3.61–3.76 (m, 16H), 3.91 (s, 2H), 6.78 (s, 2H).
- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 49.78 (t), 67.13 (t), 84.58 (d), 125.76 (d), 137.93 (s).
- MS (70eV) : m/z (%) = 368 (17), 367 (53), 366 (100), 280 (40), 185 (28), 182 (61), 140 (9).
CI: 281 (4), 175 (100), 126 (7), 88 (88), 57 (18).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3451, 2975, 2917, 2886, 2851, 2815, 2793, 2366, 1661, 1458, 1272, 1136, 1111, 1018, 921, 874, 806, 730.

4,4'-Bis-(dimorpholinomethyl)-diphenylketon**(55e)**

Aus: 1.05 g (4.4 mmol) **48** und 10 mL Morpholin.

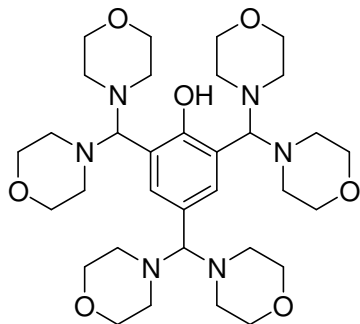
Ausbeute: 2.15 g (89%) brauner Feststoff. Smp.: 138.2 °C.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.37–2.57 (m, 16H), 3.65–3.72 (m, 16H), 3.74 (s, 2H), 7.29–7.36 (d, 3J = 8.0 Hz, 4H), 7.77–7.83 (d, 3J = 8.0 Hz, 4H).

– $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 49.55 (t), 67.13 (t), 88.70 (d), 128.62 (d), 129.58 (d), 137.19 (s), 138.92 (s), 195.89 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 552 (1), 551 (1), 382 (9), 248 (21), 87 (81), 57 (100), 29 (62).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3455, 2964, 2916, 2852, 2361, 2340, 1656, 1276, 1207, 1112, 1017, 933, 880, 825, 748.

2,4,6-Tris-(dimorpholinomethyl)-phenol**(65a)**

Aus: 3.0 g (16.8 mmol) 2,4,6-Triformylphenol und 25 mL Morpholin.

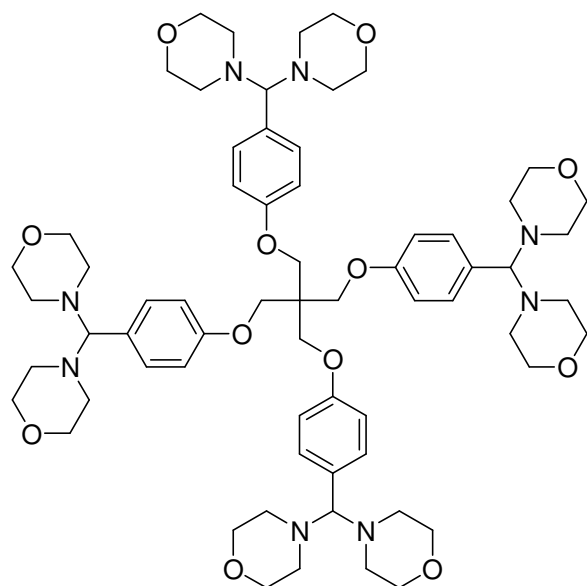
Ausbeute: 10.5 g (97%) gelber Feststoff. Smp.: 169.5 °C.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.39–2.65 (m, 24H), 3.64–3.77 (m, 27H).

– $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 46.46 (t), 49.72 (t), 49.76 (t), 67.05 (t), 67.14 (t), 68.02 (t), 88.58 (d), 123.70 (s), 129.89 (d), 156.08 (s).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3444, 2949, 2906, 2889, 2846, 2819, 2753, 2682, 2644, 2362, 2340, 1686, 1671, 1652, 1597, 1534, 1508, 1451, 1396, 1266, 1204, 1139, 1113, 1021, 968, 917, 873, 725, 604.

**4-{2,2-Bis[(4-(dimorpholinomethylphenoxy)methyl]-3-(4-dimorpholinomethylphenoxy)propoxy}-4'(bismorpholinomethyl)benzol
(44a)**



Aus: 3.0 g (5.4 mmol) **44** und 20 mL Morpholin.

Ausbeute: 2.1 g (70%) beiger Feststoff nach Umkristallisation aus Et₂O.

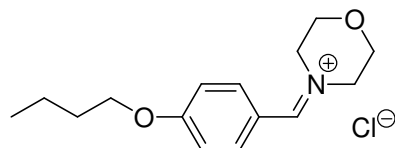
– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.33–2.49 (m, 32H), 3.57 (s, 4H), 3.61–3.66 (m, 32H), 4.37 (s, 8H), 6.88–6.94 (m, ³J = 8.5 Hz, 8H), 7.08–7.13 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H).

– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 44.79 (s), 49.58 (t), 67.18 (t), 68.13 (t), 88.52 (d), 113.91 (d), 127.01 (s), 129.91 (d), 158.30 (s).

11.4 Darstellung der Iminiumchloride

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 4

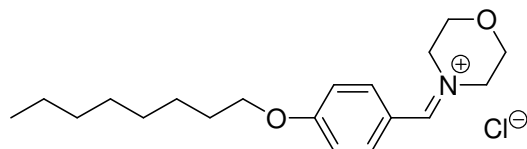
Zu einer eisgekühlten Lösung oder Suspension des Amins (0.1 mol) in abs. Et₂O (150 mL) tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 7.1 mL (0.1 mol) Acetylchlorid in abs. Et₂O (50 mL). Danach lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Anschließend nützt man das ausgefallene Iminiumsalz ab, wäscht möglichst schnell mit abs. Et₂O 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*-(4'-Butyloxybenzyliden)-morpholinium-chlorid*(57a)**

Aus: 15.86 g (47.8 mmol) **54a** und 3.42 mL (47.8 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 11.02 g (81%) farbloser Feststoff.

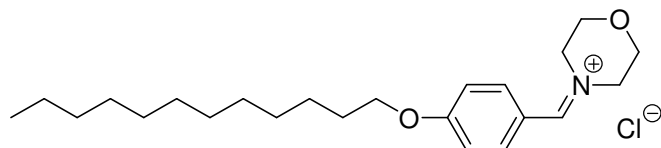
– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.82–0.89 (t, 3H), 1.30–1.43 (m, 2H), 1.62–1.73 (m, 2H), 2.97–3.05 (m, 2H), 3.94–4.01 (m, 4H), 4.29–4.36 (m, 2H), 4.43–4.49 (m, 2H), 6.93–6.98 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.90–7.96 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 10.10 (s, 1H).

N*-(4'-Octyloxybenzyliden)-morpholinium-chlorid*(57b)**

Aus: 4.87 mg (12.5 mmol) **54b** und 0.89 mL (97.8 mmol, Überschuss) Acetylchlorid.

Ausbeute: 3.06 g (72%) farbloser Feststoff.

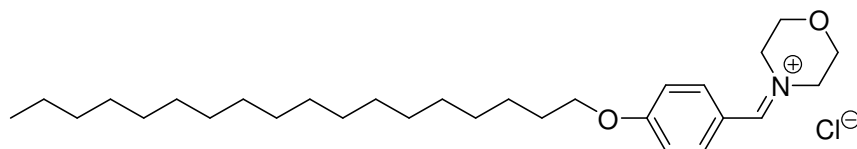
– $^1\text{H-NMR}$: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering.

N*-(4'-Dodecyloxybenzyliden)-morpholinium-chlorid*(57c)**

Aus: 700 mg (1.57 mmol) **54c** und 0.12 mL (1.57 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 600 mg (97%) farbloser Feststoff.

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

N*-(4'-Octadecanyloxybenzyliden)-morpholinium-chlorid*(57d)**

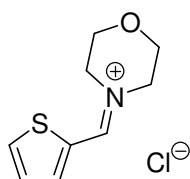
Aus: 3.0 g (5.65 mmol) **54d** und 0.4 mL (5.65 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 2.1 g (78%) farbloser Feststoff.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.85–0.91 (t, 3H), 1.23–2.39 (m, 28H), 1.41–1.50 (m, 2H), 1.77–1.84 (m, 2H), 3.20–3.27 (m, 4H), 3.97–4.01 (m, 4H), 4.01–4.06 (t, 2H), 6.96–7.01 (d, 2H), 7.80–7.84 (d, 2H), 9.88 (s, 1H).

***N*-(2-Thiophenyliden)-morpholinium-chlorid**

(57e)



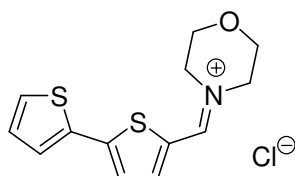
Aus: 2.0 g (7.4 mmol) **54e** und 0.53 mL (7.45 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 1.3 g (80%) hellgelber Feststoff.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.95–4.02 (m, 4H), 4.42–4.48 (m, 2H), 4.52–5.05 (m, 2H), 6.98–7.01 (m, 1H), 7.10–7.18 (m, 1H), 7.32–7.35 (m, 1H), 10.21 (s, 1H).

***N*-(2,2'-Bithiophen-5-yliden)-morpholinium-chlorid**

(57f)



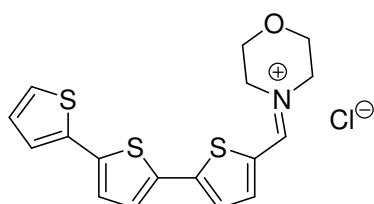
Aus: 1.6 g (4.56 mmol) **54f** und 0.32 mL (4.56 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 1.25 g (92%) dunkelgelber hygroskopischer Feststoff.

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

***N*-(2,2';5',2'')-Terthiophen-5-yliden)-morpholinium-chlorid**

(57g)

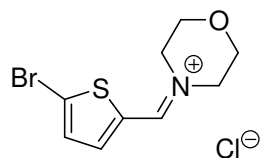


Aus: 860 mg (1.99 mmol) **54g** und 0.142 mL (1.99 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 350 mg (46%) roter hygroskopischer Feststoff.

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

***N*-(5-Bromothiophen-2-yliden)-morpholinium-chlorid
(57h)**

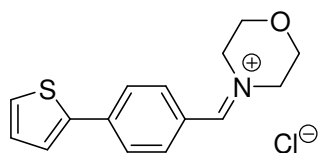


Aus: 2.0 g (5.7 mmol) **54h** und 0.41 mL (5.7 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 1.3 g (77%) gelber Feststoff.

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

***N*-(4'-Thiophen-2-ylbenzyliden)-morpholinium-chlorid
(57i)**

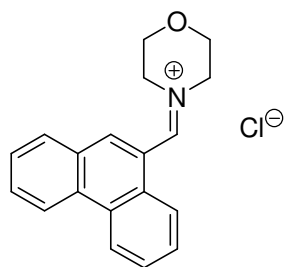


Aus: 1.94 g (5.6 mmol) **54i** und 0.4 mL (5.6 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 1.29 g (78%) hellgelber Feststoff.

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

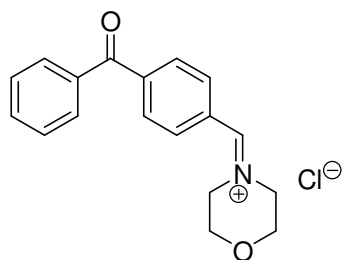
***N*-(9-Phenanthrenyliden)-morpholinium-chlorid
(57j)**



Aus: 1.6 g (44 mmol) **54j** und 0.34 mL (48.5 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 960 mg (70%) gelber Feststoff.

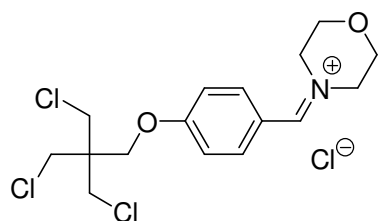
– $^1\text{H-NMR}$: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering.

N*-(4'-Benzoylbenzyliden)-morpholinium-chlorid*(57k)**

Aus: 1.0g (2.7 mmol) **54k** und 0.2 mL (2.75 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 690 mg (79%) hellgelber Feststoff.

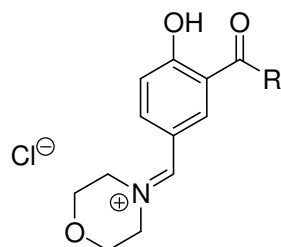
– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.06–3.10 (m, 4H), 3.75–3.79 (m, 4H), 7.57–7.62 (t, 3J = 7.0 Hz, 1H), 7.71–7.75 (m, 3J = 7.0 Hz, 2H), 7.76–7.80 (d, 3J = 7.0 Hz, 2H), 7.90–7.94 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H), 8.07–8.11 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H), 10.15 (s, 1H).

N*-(4'-(3-Chloro-2,2-bis-chloromethyl-propoxy)-benzyliden)-morpholinium-chlorid*(57l)**

Aus: 1.59 g (3.52 mmol) **54l** und 2 mL Acetylchlorid.

Ausbeute: 0.75 g (52%) farbloser Feststoff.

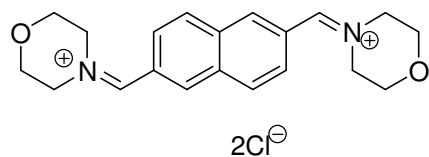
– $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 3.12–3.28 (m, 4H), 3.77 (s, 6H), 3.92–4.05 (m, 4H), 4.11 (s, 2H), 6.99–7.10 (d, 2H), 7.82–7.91 (d, 2H), 9.92 (s, 1H).

N*-[4-((2-Hydroxy-phenyl)-morpholin-4-yl-methanon))]-morpholinium-chlorid*(57m)**

Aus: 2.0g (5.1 mmol) **54m** und 0.73 mL (10.2 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 1.57g (90%) gelber Feststoff.

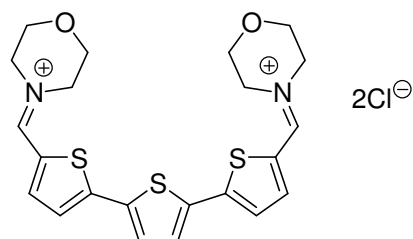
– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1671 (C=N).

2,6-Bismorpholinomethylen-naphthalin-dichlorid**(58b)**

Aus: 1.85 g (3.73 mmol) **55b** und 0.56 mL (7.83 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 760 mg (52%) gelber Feststoff.

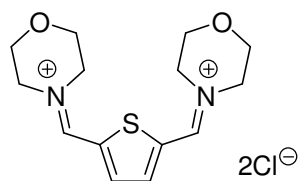
– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.17–3.27 (m, 8H), 3.97–4.03 (m, 8H), 8.04–8.10 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 8.11–8.16 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 8.40 (s, 2H), 10.22 (s, 2H).

5,5''-Bismorpholinomethylen-2,2':5,2''-terthiophen-dichlorid**(58c)**

Aus: 500 mg (0.81 mmol) **55c** und 0.13 mL (1.62 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 417 mg (100%) roter hygroskopischer Feststoff.

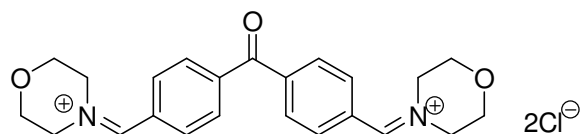
– $^1\text{H-NMR}$: Die Löslichkeit ist für ein Routinespektrum zu gering.

2,5-Bismorpholinomethylen-thiophen-dichlorid**(58d)**

Aus: 1.0 g (2.22 mmol) **55d** und 0.35 mL (4.44 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 660 mg (85%) hellgelber Feststoff.

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1664 (C=N).

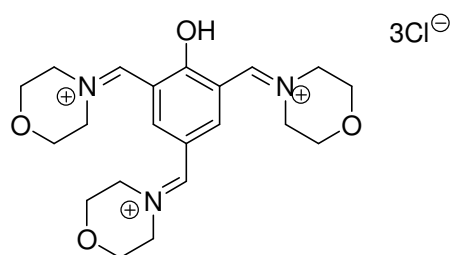
4,4'-Bismorpholinomethylen-diphenylketon-dichlorid**(58e)**

Aus: 2.0 g (3.63 mmol) **55e** und 0.518 mL (7.26 mmol) Acetylchlorid.

Ausbeute: 1.43 g (86%) beiger Feststoff, wenig hygroskopisch.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.21–3.26 (m, 8H), 3.97–4.01 (m, 8H), 7.92–7.96 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H), 8.00–8.04 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H), 10.14 (s, 2H).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1654 (C=N).

2,4,6-Trismorpholinomethylen-phenol-trichlorid**(59a)**

Aus: 2.0 g (3.09 mmol) **56a** und 0.88 mL (9.27 mmol) Acetylchlorid.

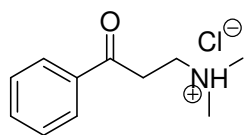
Ausbeute: 1.13 g (74 %) oranger Feststoff.

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

11.5 Darstellung der Mannich-Basen**Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 5**

Eine Lösung des jeweiligen Ketons (10 mmol) in abs. Acetonitril (25 mL) wird unter Rühren mit *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid **26** (10 mmol) versetzt und 3 h unter Feuchtigkeitsausschluss refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wird die Mannich-Base im Kühlschrank auskristallisiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Dimethyl-(3-Oxo-3-phenyl)propylammoniumchlorid**(27a)**



Aus: 12.96 g (0.11 mol) Acetophenon und 10 g (0.11 mol) **26**.

Ausbeute: 12.56 g (54%) farblose Kristalle. Smp.: 150.6 °C (Lit.^[159]: 146-148 °C).

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.80–2.88 (d, 6H), 3.47–3.56 (m, 2H), 3.70–3.79 (t, 2H), 7.44–7.49 (m, 2H), 7.56–7.62 (m, 1H), 7.96–8.00 (m, 2H), 12.53–12.86 (bs, 1H).

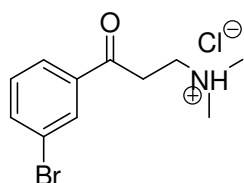
– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 33.82 (t), 43.38 (q), 52.77 (t), 128.31 (d), 128.90 (d), 134.16 (d), 135.47 (s), 195.76 (s).

– MS (70eV): *m/z* (%) = 178 (19), 177 (74), 176 (13), 105 (78), 77 (79), 72 (67), 59 (59), 58 (100), 42 (71), 36 (73), 30 (34).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3456, 3053, 3006, 2954, 2933, 2907, 2645, 2572, 2510, 2462, 2441, 1681, 1594, 1580, 1465, 1378, 1332, 1318, 1222, 1135, 1070, 1029, 1002, 955, 749, 694, 652, 570, 446.

Dimethyl-(3-Oxo-3-(3-Bromphenyl))propylammoniumchlorid

(**27b**)



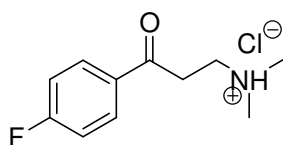
Aus: 10.6 g (52 mmol) 3-Bromacetophenon und 4.7 g (52 mmol) **26**.

Ausbeute: 14.4 g (95%) farblose Kristalle.

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.83 (s, 3H), 2.85 (s, 3H), 3.46–3.53 (m, 2H), 3.72–3.77 (t, 2H), 7.36–7.41 (t, 1H), 7.73–7.76 (d, 1H), 7.91–7.95 (d, 1H), 8.10–8.12 (t, 1H), 12.91–13.13 (bs, 1H).

Dimethyl-(3-Oxo-3-(4-fluorphenyl))propylammoniumchlorid

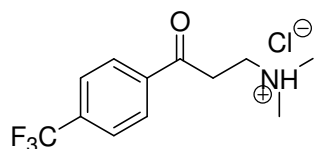
(**27c**)



Aus: 500 mg (3.6 mmol) 4-Fluoracetophenon und 339 mg (3.6 mmol) **26**.

Ausbeute: 740 mg (89%) farbloser Feststoff.

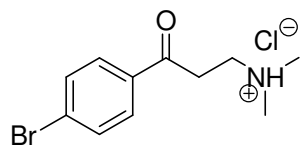
- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.85 (s, 6H), 3.48–3.53 (t, 2H), 3.72–3.76 (t, 2H), 7.12–7.18 (m, $^3J_{\text{H,F}}$ = 9.0 Hz, 2H), 8.01–8.06 (m, $^4J_{\text{H,F}}$ = 5.5 Hz, 2H), 12.62–12.88 (bs, 1H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 33.79 (t), 43.41 (q), 52.80 (t), 116.11 (d, $^2J_{\text{C,F}}$ = 21 Hz), 131.10 (d, $^3J_{\text{C,F}}$ = 10 Hz), 131.95 (d, $^4J_{\text{C,F}}$ = 3 Hz), 166.45 (d, $^1J_{\text{C,F}}$ = 255 Hz), 194.18 (s).

Dimethyl-(3-Oxo-3-(4-trifluormethylphenyl))propylammoniumchlorid**(27d)**

Aus: 5.0 g (26.5 mmol) 4-(Trifluormethyl)acetophenon und 2.5 g (26.5 mmol) **26**.

Ausbeute: 4.32 g (58%) farbloser Feststoff.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.87 (s, 6H), 3.50–3.57 (t, 2H), 3.80–3.84 (t, 2H), 7.85–7.90 (m, 3J = 8.0 Hz, 2H), 8.11–8.16 (m, 3J = 8.0 Hz, 2H), 12.54–12.72 (bs, 1H).

Dimethyl-(3-Oxo-3-(4-bromphenyl))propylammoniumchlorid**(27e)**

Aus: 9.96 g (50 mmol) 4'-Bromacetophenon und 4.69 g (50 mmol) **26**.

Ausbeute: 8.38 g (57%) farblose Kristalle. Smp.: 194.6 °C (Lit.^[160]: 200.5–201.5 °C).

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$): δ = 2.80 (s, 6H), 3.41–3.46 (t, 2H), 3.56–3.61 (t, 2H), 7.54–7.58 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.79–7.83 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$): δ = 33.69 (t), 43.33 (q), 52.72 (t), 129.43 (s), 129.78 (d), 132.18 (d), 134.21 (s), 195.15 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 257 (28), 256 (8), 255 (33), 184 (51), 182 (58), 156 (37), 154 (40), 58 (100), 42 (10).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3442, 3079, 3028, 2956, 2911, 2838, 2631, 2598, 2553, 2503, 2441, 1684, 1582, 2566, 1485, 1466, 1416, 1397, 1380, 1331, 1318, 1219, 1178, 1070, 1052, 1010, 998, 965, 856, 793, 775, 571, 517, 450.

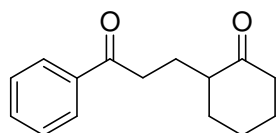
11.6 Darstellung der 1,5-Diketone

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 6

Das Enamin **28** (0.1 mol) und eine Mannich-Base (0.1 mol) werden 16 h in abs. Dioxan (100 mL) refluxiert. Nach Zugabe von Wasser (30 mL) wird noch eine weitere Stunde erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch mit Wasser (100 mL) versetzt und mit CH_2Cl_2 (4 $\times$ 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verd. HCl (20 mL) und Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 und Entfernung des Lösemittels kann der Rückstand durch Kugelrohrdestillation oder chromatographisch getrennt werden.

2-(3-Oxo-3-(phenyl)-propyl)-cyclohexanon

(29a)



Aus: 5.0 g (23.4 mmol) **27a** und 3.9 g (23.4 mmol) Enamin **28**.

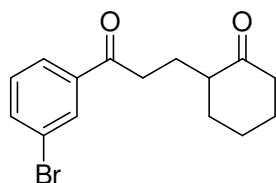
Ausbeute 2.1 g (40%) gelbes Öl nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel Petrolether/EtOAc (9:1).^[71]

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.33–1.49 (m, 1H), 1.59–1.72 (m, 3H), 1.80–1.89 (m, 2H), 1.99–2.16 (m, 3H), 2.22–2.46 (m, 2H), 2.87–3.14 (m, 2H), 7.38–7.45 (m, 2H), 7.49–7.54 (m, 1H), 7.93–7.97 (m, 2H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 24.55 (t), 25.06 (t), 28.09 (t), 34.56 (t), 36.32 (t), 42.21 (t), 49.99 (d), 128.08 (d), 128.53 (d), 132.92 (d), 136.91 (s), 200.23 (s), 213.06 (s).

2-(3-Oxo-3-(3-bromphenyl)-propyl)-cyclohexanon

(29b)



Aus: 14.4 g (49.2 mmol) **27b** und 8.1 g (48.4 mmol) Enamin **28**.

Ausbeute: 7.5 g (51%) gelbes Öl nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1).

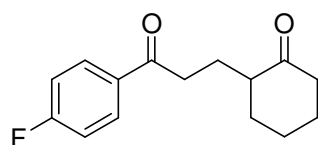
– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.41–1.51 (m, 1H), 1.63–1.74 (m, 3H), 1.84–1.91 (m, 1H), 2.02–2.17 (m, 3H), 2.26–2.34 (m, 1H), 2.37–2.45 (m, 2H), 2.88–2.97 (m, 1H), 3.05–3.13 (m,

1H), 7.30–7.35 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.64–7.68 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1H), 7.88–7.91 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 8.08–8.11 (t, $^4J = 2.0$ Hz, 1H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.42$ (t), 25.11 (t), 28.09 (t), 34.60 (t), 36.48 (t), 42.25 (t), 49.92 (d), 122.95 (s), 126.65 (d), 130.16 (d), 131.18 (d), 135.80 (d), 138.63 (s), 198.80 (s), 213.03 (s).

2-(3-Oxo-3-(4-fluorphenyl)-propyl)-cyclohexanon

(29c)



Aus: 740 mg (3.2 mmol) **27c** und 530 mg (3.2 mmol) Enamin **28**.

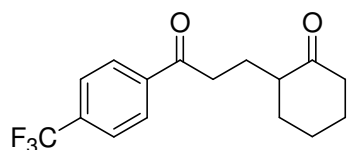
Ausbeute: 128 mg (16%) gelbes Öl nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1).

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.39$ – 1.50 (m, 1H), 1.61–1.73 (m, 3H), 1.83–1.89 (m, 1H), 2.02–2.17 (m, 3H), 2.26–2.34 (m, 1H), 2.36–2.46 (m, 2H), 2.87–2.96 (m, 1H), 3.04–3.14 (m, 1H), 7.07–7.13 (t, 2H), 7.97–8.03 (m, $^3J_{\text{H,F}} = 9.0$ Hz, 2H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.66$ (t), 25.09 (t), 28.10 (t), 34.62 (t), 36.33 (t), 42.25 (t), 49.98 (d), 115.60 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 20$ Hz), 130.75 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 8$ Hz), 133.33 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 3$ Hz), 165.69 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 245$ Hz), 198.67 (s), 213.10 (s).

2-(3-Oxo-3-(4-trifluormethylphenyl)-propyl)-cyclohexanon

(29d)

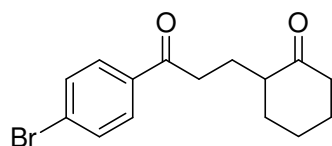


Aus: 4.1 g (22 mmol) **27c** und 3.6 g (22 mmol) Enamin **28**.

Ausbeute: 2.0 g (30%) hellgelber Feststoff nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1).

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.34$ – 1.44 (m, 1H), 1.55–1.68 (m, 3H), 1.74–1.84 (m, 1H), 1.95–2.10 (m, 3H), 2.20–2.28 (m, 1H), 2.28–2.43 (m, 2H), 2.87–2.95 (m, 1H), 3.04–3.12 (m, 1H), 7.61–7.65 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 7.98–8.03 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.39$ (t), 25.04 (t), 27.99 (t), 34.52 (t), 36.65 (t), 42.15 (t), 49.81 (d), 123.59 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 272$ Hz), 125.52 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 4$ Hz), 128.38 ($^4J_{\text{C,F}} = 1$ Hz), 134.10 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 32$ Hz), 139.49 (s, $^5J_{\text{C,F}} = 0$ Hz), 199.06 (s), 212.77 (s).

2-(3-Oxo-3-(4-brom-phenyl)-propyl)-cyclohexanon**(29e)**

Aus: 6.04 g (20.7 mmol) **27e** und 3.5 g (20.7 mmol) Enamin **28**.

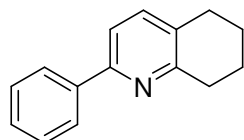
Ausbeute: 4.17 g (65%) braunes Öl.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.32–1.48 (m, 1H), 1.58–1.71 (m, 3H), 1.79–1.88 (m, 2H), 1.99–2.14 (m, 3H), 2.21–2.44 (m, 2H), 2.82–3.10 (m, 2H), 7.53–7.57 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.79–7.82 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H).

– $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 24.56 (t), 25.09 (t), 28.08 (t), 34.60 (t), 36.36 (t), 42.23 (t), 49.94 (d), 128.08 (s), 129.67 (d), 131.84 (d), 135.58 (s), 199.19 (s), 213.04 (s).

11.7 Darstellung der C^N-Liganden**Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 7**

Das Diketon (10 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 10 mmol) werden in Ethanol (10 mL) 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Gemisch mit Na_2CO_3 neutralisiert. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird mit Dichlormethan (4×30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand kann durch Chromatographie oder Kugelrohrdestillation gereinigt werden.

2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin**(30a)**

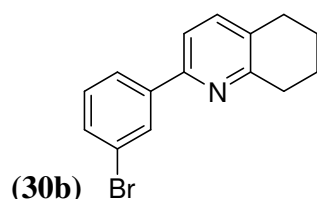
Aus: 5.5 g (23.8 mmol) **29a** und 1.65 g (23.8 mmol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$.

Ausbeute: 4.9 g (98%), braunes Öl nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel CH_2Cl_2 .

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.81–1.87 (m, 2H), 1.91–1.97 (m, 2H), 2.77–2.81 (t, 2H), 3.02–3.07 (t, 2H), 7.37–7.41 (m, 2H), 7.44–7.49 (m, 3H), 7.98–8.01 (m, 2H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.86 (t), 23.26 (t), 28.59 (t), 32.88 (t), 117.91 (d), 126.87 (d), 128.42 (d), 128.65 (d), 130.76 (s), 137.49 (d), 139.88 (s), 154.61 (s), 157.21 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 211 (3), 210 (37), 209 (100), 208 (88), 181 (35), 105 (16), 77 (16).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060, 3029, 2933, 2857, 2659, 2319, 1953, 1895, 1808, 1680, 1587, 1567, 1494, 1454, 1433, 1399, 1355, 1297, 1248, 1214, 1155, 1128, 1073, 1026, 987, 944, 901, 835, 823, 768, 737, 721, 694, 600, 581, 514.

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



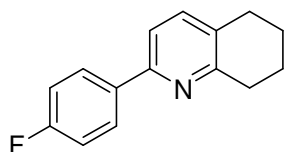
Aus: 15.0 g (48.5 mmol) **29b** und 3.38 g (48.5 mmol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$.

Ausbeute: 7.84 g (56%) gelbes Öl nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel CH_2Cl_2 .

- ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.81–1.87 (m, 2H), 1.89–1.96 (m, 2H), 2.78–2.82 (m, 2H), 2.96–3.01 (m, 2H), 7.28–7.32 (t, 3J = 8.0 Hz, 1H), 7.41 (s, 2H), 7.47–7.50 (m, 3J = 8.0 Hz, 1H), 7.84–7.88 (m, 3J = 8.0 Hz, 1H), 8.12–8.14 (t, 4J = 2.0 Hz, 1H).
- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.75 (t), 23.15 (t), 28.57 (t), 32.82 (t), 117.85 (d), 122.95 (s), 125.30 (d), 129.89 (d), 130.10 (d), 131.26 (d), 131.45 (s), 137.50 (d), 141.97 (s), 152.95 (s), 157.53 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 289 (99), 288 (54), 287 (100), 261 (15), 208 (23), 182 (89), 155 (38), 105 (95), 77 (46), 28 (48).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3808, 3751, 3669, 3066, 3016, 2896, 2657, 2531, 2369, 2318, 2241, 2167, 1931, 1870, 1794, 1691, 1588, 1552, 1449, 1385, 1352, 1285, 1258, 1215, 1189, 1159, 1126, 1093, 1071, 1049, 995, 943, 904, 879, 833, 822, 784, 745, 687, 663, 627, 605, 583, 534, 385, 430.

2-(4-Fluor-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin

(30c)

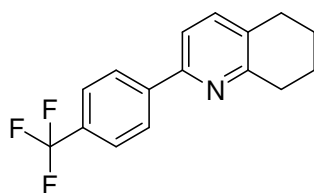


Aus: 2.4 g (4.8 mmol) **29c** und 672 mg (4.8 mmol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$.

Ausbeute: 1.1 g (50%) gelbes Öl nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel PE/Et₂O (6:1).

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.81–1.86 (m, 2H), 1.90–1.95 (m, 2H), 2.77–2.81 (t, 2H), 2.96–3.00 (t, 2H), 7.09–7.14 (m, $^3J_{\text{H,F}}$ = 9.0 Hz, 2H), 7.39–7.40 (s, 2H), 7.91–7.95 (m, $^4J_{\text{H,F}}$ = 5.5 Hz, 2H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.79 (t), 23.19 (t), 28.52 (t), 32.83 (t), 115.37 (d), 115.54 (d), 117.53 (d), 128.50 (d), 128.57 (d), 130.69 (s), 136.08 (s), 137.47 (d), 153.63 (s), 157.31 (s), 163.22 (d, $^1J_{\text{C,F}}$ = 255 Hz).
- MS (70eV): m/z (%) = 228 (67), 229 (6), 227 (100), 226 (92), 199 (70), 133 (19), 77 (10).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3068, 3048, 3018, 2934, 2880, 2860, 2835, 1684, 1600, 1589, 1570, 1511, 1458, 1433, 1419, 1388, 1355, 1293, 1230, 1185, 1159, 1126, 1096, 1048, 1015, 989, 938, 849, 834, 812, 749, 668, 557, 520, 483.

2-(4-Trifluormethyl-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin
(30d)

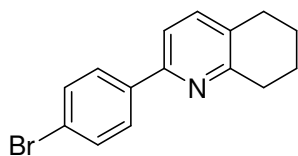


Aus: 2.68 g (9 mmol) **29d** und 626 mg (9 mmol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$.

Ausbeute: 1.35 g (54%) gelbes Öl nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel PE/ Et_2O (6:1).

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.81–1.89 (m, 2H), 1.90–1.98 (m, 2H), 2.79–2.84 (t, 2H), 2.97–3.03 (t, 2H), 7.42–7.50 (q, 3J = 8.0 Hz, 2H), 7.67–7.70 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H), 8.05–8.09 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.72 (t), 23.13 (t), 28.60 (t), 32.83 (t), 118.08 (d), 124.31 (q, $^1J_{\text{C,F}}$ = 272 Hz), 125.54 (q, $^3J_{\text{C,F}}$ = 4 Hz), 127.03 (d), 130.24 (q, $^2J_{\text{C,F}}$ = 32 Hz), 131.80 (s), 137.54 (d, $^4J_{\text{C,F}}$ = 1 Hz), 143.22 (s), 152.99 (s), 157.71 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 279 (1), 278 (15), 277 (100), 249 (17), 180 (3).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2942, 2867, 2361, 1688, 1620, 1569, 1460, 1329, 1255, 1164, 1124, 1067, 1015, 856, 833, 810, 599.

2-(4-Brom-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydrochinolin
(30e)



Aus: 3.0 g (4.4 mmol) **29e** und 674 mg (9.7 mmol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$.

Ausbeute: 1.27 g (46%) gelber Feststoff nach Chromatographie an SiO_2 , Laufmittel CH_2Cl_2 .

Smp.: 114.5 °C (Lit.^[71]: 109 °C)

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.79–1.85 (m, 2H), 1.88–1.94 (m, 2H), 2.74–2.79 (t, 2H), 2.96–3.00 (t, 2H), 7.34–7.39 (m, 2H), 7.52–7.55 (m, 2H), 7.81–7.84 (m, 2H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 22.79 (t), 23.20 (t), 28.59 (t), 32.85 (t), 117.53 (d), 122.75 (s), 128.37 (d), 131.17 (s), 131.70 (d), 137.51 (d), 138.72 (s), 153.22 (s), 157.41 (s).

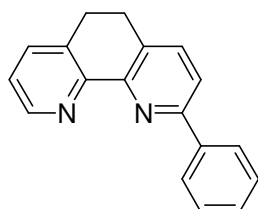
– MS (70eV): m/z (%) = 289 (97), 288 (54), 287 (100), 261 (13), 208 (5), 180 (10), 77 (6).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2929, 2859, 2360, 2343, 1683, 1653, 1575, 1560, 1541, 1510, 1487, 1456, 1256, 1131, 1068, 1005, 806, 743.

11.8 Darstellung der Bipyridine

2-(Phenyl)-5,6-dihydrophenanthrolin

(**31a**)



Eine Lösung des Ketons **14** (1.03 g, 7 mmol) und NH_4OAc (593 mg, 7.7 mmol) werden in DMSO (30 mL) gelöst und 5 min bei 85°C erhitzt. Nun gibt man zu der noch warmen Lösung die Mannich-Base **27a** (1.5 g, 7 mmol) hinzu und erhitzt 16 h bei 120°C. Nach Abkühlen auf RT versetzt man das Gemisch mit Wasser (30 mL) und extrahiert mit Dichlormethan (3×15 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (3×20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand kann durch Chromatographie an Al_2O_3 gereinigt werden.

Ausbeute: 950 mg (53%) gelbes Öl nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 .

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.00 (s, 4H), 7.19–7.24 (dd, 3J = 7.5 Hz, 1H), 7.36–7.42 (m, 2H), 7.43–7.48 (m, 1H), 7.54–7.57 (dd, 1H), 7.59–7.63 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H), 7.64–7.70 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H), 8.11–8.14 (d, 2H), 8.73–8.75 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H).

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 27.34 (t), 27.70 (t), 120.53 (d), 123.38 (d), 127.27 (d), 128.54 (d), 128.66 (d), 132.36 (s), 134.01 (s), 135.69 (d), 136.54 (d), 139.55 (s), 149.09 (d), 151.59 (s), 152.11 (s), 156.79 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 260 (11), 259 (71), 258 (100), 257 (87), 179 (25), 129 (35), 105 (91), 83 (18), 77 (63).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3649, 3382, 3210, 3053, 2938, 2896, 2839, 2363, 2337, 1958, 1908, 1814, 1678, 1594, 1566, 1494, 1468, 1444, 1386, 1279, 1226, 1178, 1159, 1134, 1102, 1087, 1020, 979, 894, 837, 808, 774, 748, 720, 695, 638, 562, 530, 496, 454.

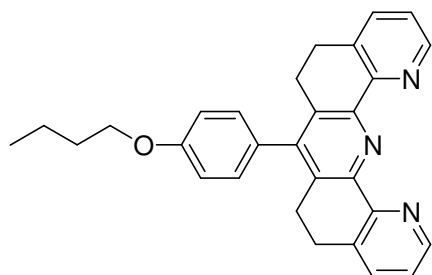
11.9 Darstellung der Terpyridine

11.9.1 Darstellung der U-Terpyridine

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 8

5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **14** (750 mg, 5.05 mmol) und Ammoniumacetat (425 mg, 5.5 mmol) werden in abs. DMSO (15 mL) 5 min bei 85 °C erwärmt. Anschließend werden eine Suspension des Iminiumsalzes (5.1 mmol) in abs. DMSO (5 mL) und nach Erhitzen auf 125 °C, ein weiteres Äquivalent **14** (883 mg, 6 mmol) zu der Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch 16 h unter Luftatmosphäre bei 125°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser (50 mL) hydrolysiert und man extrahiert mit Dichlormethan (4×30 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (7×20 mL), über MgSO_4 getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt kann durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 gereinigt werden.

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-butyloxyphenyl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin (16a)



Aus: 5.0 g (17.55 mmol) **57a**, 5.17 g (31.10 mmol) **14** und 1.53 g (17.55 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 1.37 g (18%) brauner Feststoff, Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1). Smp.: 264.6 °C.

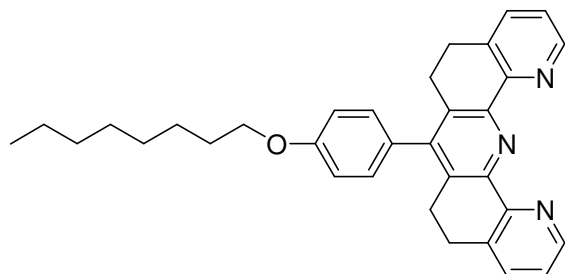
– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.97–1.04 (t, 3H), 1.50–1.59 (m, 2H), 1.79–1.86 (m, 2H), 2.69–2.77 (m, 4H_{trpy}), 2.83–2.91 (m, 4H_{trpy}), 4.00–4.09 (t, 2H), 6.99–7.05 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.08–7.13 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.20–7.25 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.0 Hz, 2H_{trpy}), 7.51–7.57 (d, 3J = 7.5 Hz, 2H_{trpy}), 8.70–8.78 (d, 4J = 1.0 Hz, 2H_{trpy})

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 13.85 (q), 19.29 (t), 25.37 (t), 27.41 (t), 31.36 (t), 67.83 (t), 114.72 (d), 123.41 (d), 128.90 (s), 129.77 (d), 132.89 (s), 133.39 (s), 135.61 (d), 147.79 (s), 148.56 (d), 150.12 (s), 152.14 (s), 158.94 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 435 (12), 434 (48), 433 (100), 432 (52), 376 (44), 284 (95), 282 (33), 57 (6), 41 (10), 29 (14).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3392, 3303, 2953, 2932, 2864, 1608, 1576, 1513, 1456, 1442, 1392, 1286, 1244, 1176, 1113, 846, 817, 785, 614.

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-octyloxyphenyl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin (16b)



Aus: 1.5 g (4.4 mmol) **57b**, 1.3 g (8.8 mmol) **14** und 339 mg (4.4 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 355 mg (17%) dunkelbrauner Feststoff, Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1). Smp.: 97.7 °C.

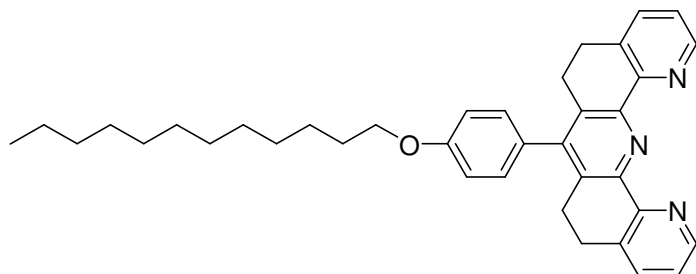
– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3H), 1.24–1.43 (m, 8H), 1.46–1.54 (m, 2H), 1.80–1.87 (m, 2H), 2.70–2.77 (m, 4H_{trpy}), 2.84–2.91 (m, 4H_{trpy}), 3.99–4.06 (t, 2H), 7.00–7.05 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.08–7.12 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.20–7.25 (m, 3J = 7.5 Hz, 2H_{trpy}), 7.53–7.58 (d, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2H_{trpy}), 8.72–8.79 (d, 2H_{trpy})

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 14.08 (q), 22.65 (t), 25.29 (t), 26.10 (t), 27.31 (t), 29.24 (t), 29.31 (t), 29.37 (t), 31.82 (t), 68.18 (t), 114.77 (d), 123.61 (d), 129.73 (d), 133.09 (s), 133.54 (s), 136.05 (d), 148.25 (d), 149.72 (s), 151.74 (s), 159.00 (s)

– MS (70eV): m/z (%) = 491 (1), 490 (5), 489 (11), 488 (2), 365 (47), 284 (33), 219 (45), 107 (100), 57 (36), 43 (47).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3405, 2925, 2853, 1607, 1572, 1458, 1439, 1389, 1244, 1175, 1113, 843, 816, 777, 616.

**5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-dodecyloxyphenyl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin
(16c)**



Aus 700 mg (1.77 mmol) **57c**, 522 mg (3.53 mmol) **14** und 136 mg (1.76 mmol) NH₄OAc.

Ausbeute: 102 mg (11%) brauner Feststoff nach Chromatographie an Al₂O₃, Laufmittel CH₂Cl₂. Smp.: 75.6 °C.

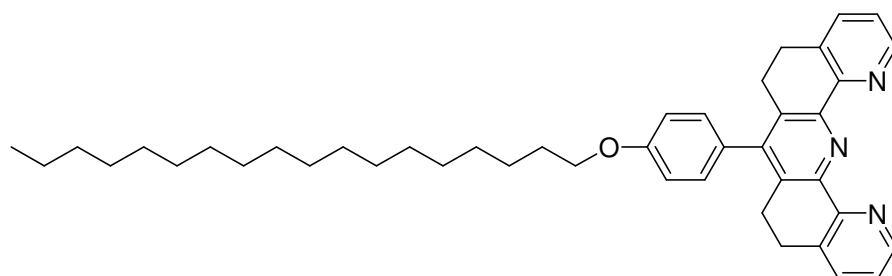
– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 3H), 1.17–1.40 (m, 16H), 1.40–1.52 (m, 2H), 1.75–1.85 (m, 2H), 2.64–2.72 (m, 4H), 2.77–2.85 (m, 4H), 3.96–4.00 (t, 2H), 6.94–7.00 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H), 7.04–7.09 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H), 7.10–7.16 (m, ³J = 7.5 Hz, 2H), 7.41–7.47 (d, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2H), 8.65–8.73 (d, 2H)

– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.09 (q), 22.66 (t), 25.21 (t), 26.09 (t), 27.34 (t), 29.30 (t), 29.32 (t), 29.40 (t), 29.57 (t), 29.59 (t), 29.62 (t), 29.65 (t), 31.90 (t), 68.15 (t), 114.78 (d), 123.55 (d), 128.83 (s), 129.67 (d), 132.94 (s), 132.53 (s), 135.82 (d), 147.91 (s), 148.32 (d), 149.88 (s), 152.08 (s), 158.93 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 547 (6), 546 (7), 545 (17), 544 (10), 543 (11), 376 (10), 284 (100), 282 (52), 107 (5), 57 (14), 43 (17).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3410, 3055, 2921, 2851, 1607, 1573, 1391, 1249, 1170, 1111, 841, 812, 782, 615.

**5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-octadecanyloxyphenyl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin
(16d)**



Aus: 2.0 g (4.2 mmol) **57d**, 1.22 g (8.3 mmol) **14** und 324 mg (4.2 mmol) NH₄OAc.

Ausbeute: 120 mg (5%) dunkelbrauner Feststoff nach Chromatographie am Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1). Smp.: 161.6 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 1H), 1.18–1.44 (m, 28H), 1.45–1.57 (m, 2H), 1.77–1.91 (m, 2H), 2.69–2.76 (m, 4H), 2.83–2.90 (m, 4H), 3.98–4.06 (t, 2H), 6.99–7.06 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.06–7.13 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.19–7.24 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.0 Hz, 2H_{trpy}), 7.50–7.57 (d, 2H_{trpy}), 8.70–8.77 (d, 2H_{trpy}).

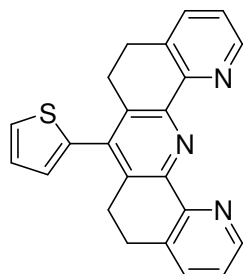
– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 14.08 (q), 22.67 (t), 25.36 (t), 26.11 (t), 27.42 (t), 29.32 (t), 29.34 (t), 29.42 (t), 29.59 (t), 29.61 (t), 29.64 (t), 29.69 (t), 31.91 (t), 68.16 (t, mehrere CH_2 -Gruppen), 114.7 (d), 123.41 (d), 132.86 (s), 133.39 (s), 135.60 (d), 147.76 (s), 148.59 (d), 150.13 (s), 152.18 (s), 158.93 (s)

– MS (70eV): m/z (%) = 632 (27), 631 (67), 630 (15), 629 (22), 628 (38), 374 (13), 284 (93), 282 (100), 71 (11), 57 (28), 43 (35).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3431, 2920, 2845, 1608, 1510, 1469, 1387, 1290, 1244, 1178, 1111, 1034, 841, 816, 787, 771, 720, 616, 527.

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(thiophen-2-yl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin

(16e)



Aus: 600 mg (2.75 mmol) **57e**, 810 mg (5.51 mmol) **14** und 1.16 g (15.2 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 475 mg (47%) gelber Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:0.1). Smp.: 273.3 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.77–2.86 (m, 4H_{trpy}), 2.86–2.95 (m, 4H_{trpy}), 6.94–6.97 (dd, 3J = 3.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1H), 7.17–7.20 (dd, 3J = 5.0 Hz, 3J = 3.5 Hz, 1H), 7.21–7.25 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 4.5 Hz, 2H_{trpy}), 7.47–7.51 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1H), 7.51–7.58 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 1.5 Hz, 2H_{trpy}), 8.68–8.76 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 2H_{trpy}).

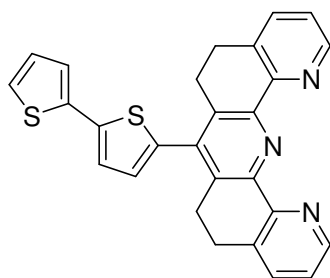
– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.32 (t), 27.29 (t), 123.61 (d), 126.70 (d), 127.54 (d), 127.56 (d), 133.44 (s), 134.21 (s), 135.70 (d), 136.78 (s), 140.86 (s), 148.62 (d), 150.20 (s), 151.94 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 367 (100), 334 (34), 284 (88), 282 (82), 183 (38), 126 (29), 57 (7), 39 (20).

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3435, 2919, 2849, 2363, 1633, 1559, 1436, 1392, 1218, 1201, 1041, 819, 778, 764, 716, 621.
- UV/Vis: λ_{max} [nm] (ϵ = L*cm/mol): 306 (26759), 219 (278473).
- Fluoreszenz: $\lambda_{\text{Anregung}}$ = 300 nm. λ_{maxEm} = 368 nm.

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(2,2'-bithiophen-5-yl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin

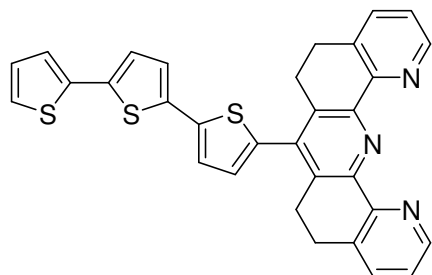
(16f)



Aus: 590 mg (1.66 mmol) **57f**, 490 mg (3.34 mmol) **14** und 770 mg (10 mmol) NH₄OAc.

Ausbeute: 569 mg (75%) beiger Feststoff nach Chromatographie an Al₂O₃, Laufmittel CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/MeOH (100:0.1). Smp.: 290.0 °C.

- ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.77–2.93 (m, 8H_{trpy}), 6.77–6.85 (dd, ³*J* = 3.5 Hz, 1H), 6.93–7.03 (ddd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H), 7.12–7.15 (m, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 5.0 Hz, 2H_{trpy}), 7.16–7.17 (m, ³*J* = 3.5 Hz, 1H), 7.18–7.21 (m, ³*J* = 3.5 Hz, 2H), 7.41–7.50 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, 2H_{trpy}), 8.65–8.76 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2H_{trpy}).
- ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 25.65 (t), 27.37 (t), 123.25 (d), 123.79 (d), 124.07 (d), 124.88 (d), 127.96 (d), 128.58 (d), 133.07 (s), 133.81 (s), 135.07 (d), 135.59 (s), 136.60 (s), 138.88 (s), 139.98 (s), 149.13 (d), 150.98 (s), 152.20 (s)
- MS (70eV): *m/z* (%) = 448 (6), 413 (100), 336 (79), 308 (76), 111 (38), 83 (61), 57 (68), 43 (40).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3394, 3089, 3065, 2957, 2923, 2878, 2839, 2368, 2343, 1683, 1653, 1570, 1561, 1540, 1507, 1457, 1437, 1390, 1218, 1112, 1040, 884, 842, 823, 797, 776, 762, 731, 698, 623, 478.
- UV/Vis: λ_{max} [nm] (ϵ = L*cm/mol): 321 (26015), 218 (23286).
- Fluoreszenz: λ_{exc} = 323 nm. λ_{maxEm} = 421 nm.

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(2,2';5',2''-terthien-5-yl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin**(16g)**

Aus: 350 mg (0.92 mmol) **57g**, 270 mg (1.83 mmol) **14** und 71 mg (0.92 mmol) NH_4OAc .

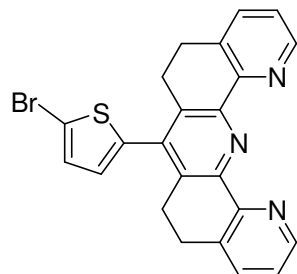
Ausbeute: 164 mg (34%) beiger Feststoff nach Fällung mit Et_2O . Smp.: 265.3 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.89–2.95 (m, 8H_{trpy}), 6.86–6.89 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 7.03–7.05 (dd, 3J = 5.0 Hz, 3J = 3.5 Hz, 1H), 7.10–7.13 (m, 3J = 4.0 Hz, 2H), 7.20–7.25 (m, 5H), 7.51–7.57 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, 2H_{trpy}), 8.73–8.78 (d, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 2H_{trpy})

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.55 (t), 27.36 (t), 123.47 (d), 123.75 (d), 123.92 (d), 124.40 (d), 124.67 (d), 124.74 (d), 127.94 (d), 128.59 (d), 133.26 (s), 133.97 (s), 135.32 (s), 135.40 (d), 135.70 (s), 136.85 (s), 136.93 (s), 138.69 (s), 140.08 (s), 148.93 (d), 150.69 (s), 152.04 (s)

– MS (70eV): m/z (%) = 533 (23), 532 (37), 531 (84), 530 (78), 529 (92), 528 (37), 442 (15), 361 (20), 284 (94), 283 (80), 282 (100), 247 (20), 203 (12).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3429, 3059, 2924, 2836, 1559, 1437, 1387, 1218, 1195, 1107, 794, 669, 617.

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(5-bromo-thiophen-2-yl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin**(16h)**

Aus: 2.1 g (7.1 mmol) **57h**, 2.08 g (14.1 mmol) **14** und 3.0 g (29.0 mmol) NH_4OAc .

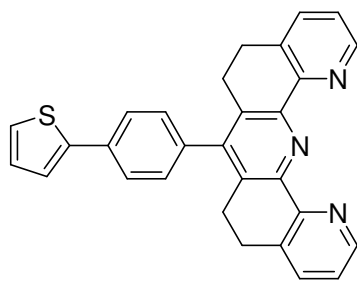
Ausbeute: 722 mg (23%) beiger Feststoff nach Fällung mit Et_2O . Smp.: 169.2 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$): δ = 2.78–2.89 (m, 4H_{trpy}), 2.90–2.97 (m, 4H_{trpy}), 6.66–6.71 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 7.07–7.11 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 7.34–7.41 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.0 Hz, 2H_{trpy}), 7.69–7.74 (d, 3J = 7.5 Hz, 2H_{trpy}), 8.55–8.60 (d, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2H_{trpy})

- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 24.80 (t), 26.54 (t), 113.83 (s), 124.87 (d), 128.35 (d), 130.57 (d), 134.49 (s), 135.23 (s), 137.10 (s), 138.28 (d), 140.86 (s), 146.45 (d), 148.37 (s), 149.85 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 447 (14), 445 (14), 445 (17), 444 (22), 443 (43), 442 (59), 360 (100), 284 (5), 255 (17), 179 (14), 92 (4).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3430, 2930, 2848, 2365, 2343, 1632, 1441, 1220, 1110, 959, 790, 761, 622, 564.
- UV/Vis: λ_{max} [nm] ($\epsilon = \text{L} \cdot \text{cm} / \text{mol}$): 339 (15104), 295 (18377), 218 (165982).
- Fluoreszenz: $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$. $\lambda_{\text{maxEm}} = 359 \text{ nm}$.

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-thionylphenyl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin

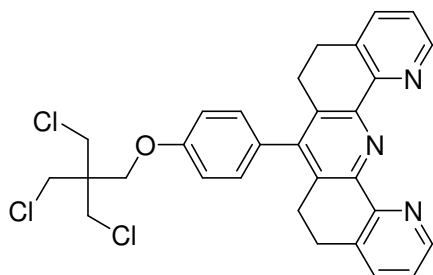
(16i)



Aus: 763 mg (2.6 mmol) **57i**, 764 mg (5.2 mmol) **14** und 220 mg (2.8 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 181 mg (16%) beiger Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (50:1). Smp.: 275.4 °C.

- ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.71–2.77 (m, 4H_{trpy}), 2.81–2.88 (m, 4H_{trpy}), 7.09–7.12 (dd, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.18–7.23 (m, 4H), 7.30–7.33 (dd, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.37–7.40 (dd, $^3J = 3.5 \text{ Hz}$, $^4J = 1.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.47–7.51 (dd, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H_{trpy}), 7.71–7.76 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 8.70–8.74 (d, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, 2H_{trpy}).
- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.43 (t), 27.41 (t), 123.38 (d), 123.52 (d), 125.31 (d), 126.22 (d), 128.20 (d), 129.24 (d), 132.32 (s), 133.28 (s), 134.22 (s), 135.40 (d), 136.20 (s), 143.58 (s), 147.29 (s), 148.81 (d), 150.52 (s), 152.24 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 445 (24), 444 (32), 443 (66), 442 (50), 441 (449), 361 (7), 284 (79), 282 (100), 221 (12).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3391, 3058, 2964, 2930, 2837, 2360, 2341, 1573, 1439, 1389, 1217, 1111, 850, 818, 773, 708, 615.

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-(3-chloro-2,2-bis-chloromethyl-propoxy)-phenyl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin**(16j)**

Aus: 750 mg (1.86 mmol) **57l**, 550 mg (3.73 mmol) **14** und 432 mg (5.61 mmol) NH_4OAc .

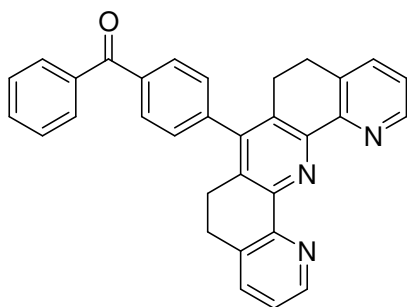
Ausbeute: 40 mg (4%) gelber Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1). Smp.: 110.5 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.66–2.76 (m, 4H_{trpy}), 2.83–2.89 (m, 4H_{trpy}), 3.85 (s, 6H), 4.14 (s, 2H), 7.02–7.09 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.12–7.18 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.18–7.24 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 4.7 Hz, 2H_{trpy}), 7.48–7.54 (dd, 3J = 7.5 Hz, 2H_{trpy}), 8.68–8.78 (dd, 3J = 4.7 Hz, 2H_{trpy})

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.46 (t), 27.43 (t), 44.16 (t), 46.13 (s), 66.05 (t), 115.01 (d), 123.32 (d), 130.01 (d), 130.38 (s), 132.60 (s), 133.22 (s), 135.34 (d), 147.24 (s), 148.85 (d), 150.51 (s), 152.32 (s), 157.83 (s)

– MS (70eV): m/z (%) = 550 (17), 515 (7), 283 (72), 282 (100), 36 (28).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3431, 2952, 2923, 2849, 2365, 2336, 1734, 1699, 1685, 1653, 1634, 1607, 1574, 1558, 1539, 1507, 1458, 1437, 1388, 1326, 1240, 1172, 1108, 1035, 875, 844, 814, 780, 734, 699, 667, 615, 419.

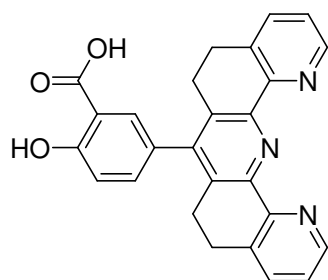
5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-benzoylphenyl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin**(16k)**

Aus: 480 mg (1.52 mmol) **57k**, 449 mg (3.03 mmol) **14** und 116 mg (1.5 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 100 mg (14%) hellbrauner Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:0.1). Smp.: 274.0 °C.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.68–2.75 (m, 4H_{trpy}), 2.85–2.92 (m, 4H_{trpy}), 7.20–7.24 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, 2H_{trpy}), 7.33–7.37 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H), 7.49–7.56 (m, 4H), 7.60–7.65 (m, 1H), 7.85–7.89 (d, 2H), 7.93–7.99 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H), 8.71–8.78 (d, 2H_{trpy}).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.46 (t), 27.34 (t), 123.46 (d), 128.45 (d), 128.74 (d), 130.04 (d), 130.54 (d), 131.85 (s), 132.70 (d), 133.19 (s), 135.40 (d), 137.31 (s), 141.56 (s), 146.69 (s), 148.75 (s), 148.93 (d), 150.70 (s), 152.06 (s).
- MS (70eV): m/z (%) = 467 (19), 466 (21), 465 (36), 464 (22), 463 (22), 360 (4), 284 (100), 282 (89), 193 (5), 105 (4) 77 (4).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3432, 2963, 2924, 2853, 1274, 1260, 1102, 1023, 800, 763, 746, 700.
- $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$: ber. C 82.56, H 4.98, N 9.03, O 3.44; gef. C 82.00, H 4.84.

**5,6,8,9-Tetrahydro-7-((3-carboxy-4-hydroxy-)phenyl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin
(16l)**

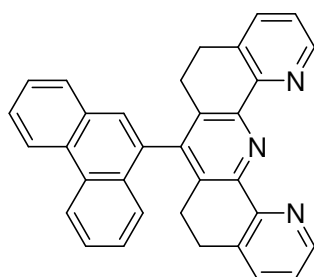


Aus: 1.0 g (2.93 mmol) **57m**, 876 mg (5.86 mmol) **14** und 225 mg (2.93 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 32 mg (3%) gelber Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (50:1).

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.68–2.72 (m, 4H), 2.82–2.90 (m, 4H), 7.18–7.22 (m, 3H), 7.49–7.56 (m, 4H), 8.70–8.78 (d, 2H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.36 (t), 27.40 (t), 123.35 (d), 127.98 (d), 128.56 (d), 128.81 (d), 132.33 (s), 133.29 (s), 135.41 (d), 137.22 (s), 147.10 (s), 147.81 (s), 148.76 (d), 150.43 (s), 152.25 (s), 169.12 (s).

**5,6,8,9-Tetrahydro-7-(phenanthren-9-yl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin
(16m)**



Aus: 960 mg (3.08 mmol) **57j**, 906 mg (6.16 mmol) **14** und 237 mg (3.08 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 110 mg (8%) beiger Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1). Smp.: 262.1 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.09–3.14 (m, 4H_{trpy}), 3.24–3.30 (m, 4H_{trpy}), 7.28–7.32 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, 2H_{trpy}), 7.62–7.65 (m, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H_{trpy}), 7.64–7.72 (m, 4H), 8.56–8.61 (m, 2H), 8.64–8.69 (m, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.83–8.88 (d, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H_{trpy}), 9.61–9.67 (m, 1H).

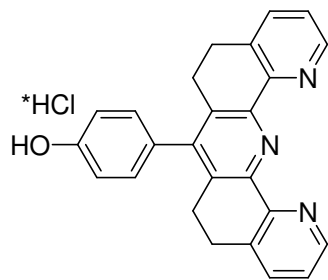
– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 27.92 (t), 28.16 (t), 122.25 (d), 123.46 (d), 123.49 (d), 123.64 (d), 124.49 (s), 126.53 (d), 127.19 (d), 127.49 (d), 127.89 (d), 128.55 (s), 128.66 (d), 130.01 (d), 130.24 (s), 131.04 (s), 131.15 (s), 132.51 (s), 134.80 (s), 135.91 (d), 146.00 (s), 149.31 (d), 150.85 (s), 152.12 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 463 (4), 462 (13), 461 (38), 460 (45), 522 (100), 442 (61), 332 (82), 261 (32), 165 (12).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3443, 2921, 2847, 2361, 2340, 1409, 1219, 764, 746, 728.

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'-hydroxyphenyl)[8,7-b][1,10]phenanthrolin-hydrochlorid (**16n**)

Das U-Terpyridin **16p** (860 mg) wird mit 4 N HCl (20 mL) über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt fällt nach dem Abkühlen im Kühlschrank aus und kann abfiltriert werden. Der Rückstand wird mit kaltem H_2O (10 mL) und kaltem CH_2Cl_2 (10 mL) gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 310 mg (41%) gelber Feststoff. Smp.: >280°C.

– ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ = 2.49–2.82 (m, 4H), 2.84–3.23 (m, 4H), 6.75–6.77 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H), 6.98–7.00 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H), 7.78–8.09 (m, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, 2H_{trpy}), 8.35–8.37 (d, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H_{trpy}), 8.65–8.68 (d, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H_{trpy}).

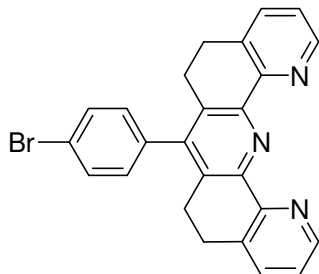
– ^{13}C -NMR (125 MHz, D_2O): δ = 23.9 (t), 25.0 (t), 115.8 (d), 126.3 (s), 127.1 (d), 130.3 (d), 137.8 (s), 139.6 (d), 142.2 (s), 144.2 (s), 146.6 (d), 156.2 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 377 (100), 374 (30), 282 (11), 221 (13), 188 (13), 147 (18), 123 (18), 73 (38); 36 (92).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3450, 3002, 2875, 1605, 1530, 1476, 1295, 1224, 1206, 855, 769, 743.

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

(16o)



Aus 588 mg (4 mmol) *N*-(4'-brombenzyliden)-morpholinium-chlorid, 1.19 g (4.1 mmol) **14** und 316 mg (4.1 mmol) NH₄OAc.

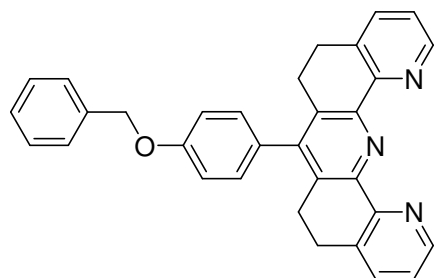
Ausbeute: 458 mg (59%), hellbrauner Feststoff nach Kristallisation aus Aceton. Smp.: >250°C (Lit.^[67]: Ausb.: 66 %, Smp.: 291°C).

– ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 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).

– ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 25.5 (t), 27.4 (t), 123.1 (s), 124.3 (d), 130.4 (d), 132.4 (d), 132.7 (d), 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'-benzyloxy-phenyl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin

(16p)



Aus: 2.0 g (6.29 mmol) *N*-(4'-Benzyloxybenzyliden)-morpholinium-chlorid, 1.86 g (12.58 mmol) **14** und 0.53 g (6.9 mmol) NH₄OAc.

Ausbeute: 700 mg (24%) farblose Kristalle nach Chromatographie an Al₂O₃, Laufmittel CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/MeOH (100:1). Smp.: 270–272 °C.

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.68–2.75 (m, 4H), 2.80–2.87 (m, 4H), 5.13 (s, 2H), 7.08–7.14 (dd, ³*J* = 9.0 Hz, 4H), 7.16–7.22 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 5.0 Hz, 2H), 7.32–7.39 (m, 1H), 7.39–7.44 (m, ³*J* = 8.0 Hz, 2H), 7.45–7.53 (m, 4H), 8.69–8.74 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 2H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.41 (t), 27.45 (t), 70.20 (t), 115.09 (d), 123.35 (d), 124.38 (s), 127.54 (d), 128.14 (d), 129.86 (d), 132.75 (s), 133.32 (s), 135.45 (d), 136, 78 (s), 147.53 (s), 148.69 (d), 150.32 (s), 152.31 (s), 158.58 (s).

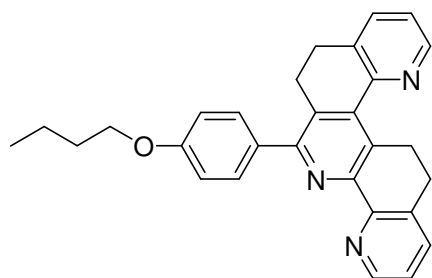
11.9.2 Darstellung der S-Terpyridine

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 9

5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **14** (0.9 g, 6 mmol), Ammoniumacetat (1.24 g, 16.1 mmol) und das Iminiumsalz (3 mmol) werden in abs. Chloroform suspendiert und 16 h unter Luftatmosphäre refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser (20 mL) hydrolysiert und man extrahiert die wässrige Phase mit Dichlormethan (4×30 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (5×20 mL), über MgSO_4 getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt kann durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 gereinigt werden.

7,8,13,14-Tetrahydro-6-(4'-butyloxyphenyl)chino[8,7-k][1,8]phenanthrolin

(**17a**)



Aus: 5.0 g (17.55 mmol) **57a**, 5.17 g (31.10 mmol) **14** und 1.53 g (17.55 mmol) NH_4OAc .

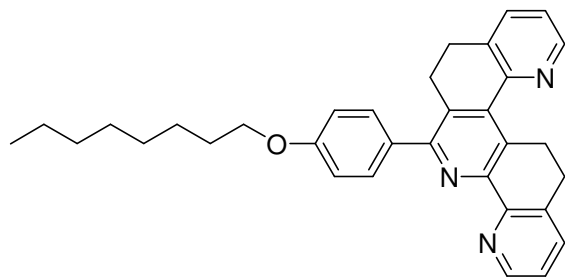
Ausbeute: 306 mg (4%) brauner Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1). Smp.: 112.2 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.00 (t, 3H), 1.43–1.56 (m, 2H), 1.71–1.84 (m, 2H), 2.76–2.84 (m, 2H_{trpy}), 2.87–2.97 (m, 4H_{trpy}), 3.61–3.73 (m, 2H_{trpy}), 4.00–4.07 (t, 2H), 6.93–6.98 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.19–7.25 (m, 2H_{trpy}), 7.52–7.63 (m, 4H), 8.61–8.65 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H_{trpy}), 8.70–8.75 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H_{trpy})

– MS (70eV): m/z (%) = 435 (2), 434 (10), 433 (36), 360 (100), 255 (7), 179 (16), 107 (6).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3434, 3052, 2938, 2868, 2208, 1608, 1577, 1540, 1509, 1436, 1390, 1246, 1171, 1109, 931, 906, 882, 837, 816, 783, 771, 720, 702, 601.

**7,8,13,14-Tetrahydro-6-(4'-octyloxyphenyl)chino[8,7-k][1,8]phenanthrolin
(17b)**



Aus: 1.5 g (4.4 mmol) **57b**, 1.3 g (8.8 mmol) **14** und 339 mg (4.4 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 233 mg (11%) hellbrauner Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 . Smp.: 151.3 °C.

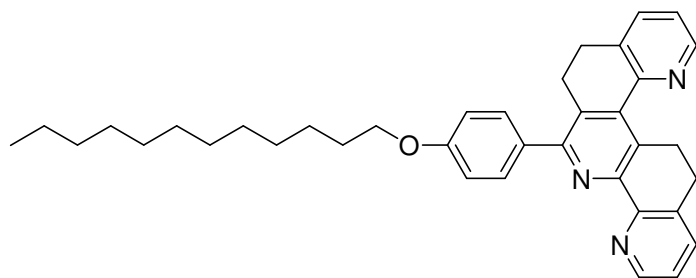
– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3H), 1.27–1.41 (m, 8H), 1.43–1.52 (m, 2H), 1.77–1.84 (m, 2H), 2.77–2.81 (m, 2H_{trpy}), 2.89–2.95 (m, 4H_{trpy}), 3.62–3.67 (m, 2H_{trpy}), 3.99–4.03 (t, 2H), 6.94–6.98 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.18–7.24 (m, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.0 Hz, 2H_{trpy}), 7.53–7.61 (m, 4H), 8.62–8.64 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H_{trpy}), 8.71–8.73 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H_{trpy})

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 14.08 (q), 22.66 (t), 25.90 (t), 26.06 (t), 26.63 (t), 27.96 (t), 28.82 (t), 29.25 (t), 29.29 (t), 29.38 (t), 31.83 (t), 68.15 (t), 114.09 (d), 122.86 (d), 123.01 (d), 130.55 (s), 130.93 (d), 131.97 (s), 133.11 (s), 133.94 (s), 134.93 (d), 135.04 (d), 135.26 (s), 140.43 (s), 147.05 (d), 148.91 (d), 151.06 (s), 152.59 (s), 152.96 (s), 156.19 (s), 159.06 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 491 (6), 490 (30), 489 (96), 488 (100), 376 (24), 360 (70), 255 (7), 179.5 (13).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3436, 3050, 2926, 2854, 1608, 1575, 1539, 1513, 1438, 1388, 1245, 1173, 834, 823, 783, 603.

**7,8,13,14-Tetrahydro-6-(4'-Dodecyloxyphenyl)chino[8,7-k][1,8]phenanthrolin
(17c)**



Aus 700 mg (1.77 mmol) **57c**, 522 mg (3.53 mmol) **14** und 136 mg (1.76 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 95 mg (10%) gelber Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 .
Smp.: 136.4 °C.

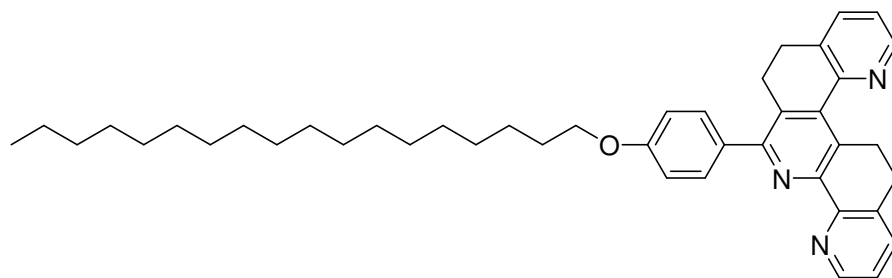
– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3H), 1.20–1.41 (m, 16H), 1.43–1.52 (m, 2H), 1.76–1.85 (m, 2H), 2.76–2.81 (m, 2H_{trpy}), 2.88–2.95 (m, 4H_{trpy}), 3.61–3.67 (m, 2H_{trpy}), 3.98–4.03 (t, 2H), 6.93–6.96 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.18–7.24 (m, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.0 Hz, 2H_{trpy}), 7.51–7.55 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.55–7.61 (ddd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, 2H_{trpy}), 8.61–8.64 (m, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H_{trpy}), 8.70–8.73 (m, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H_{trpy}).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 14.09 (q), 22.68 (t), 25.88 (t, trpy), 26.06 (t), 26.63 (t, trpy), 27.94 (t, trpy), 28.81 (t, trpy), 29.29 (t), 29.34 (t), 29.43 (t), 29.60 (t), 29.61 (t), 29.64 (t), 29.67 (t), 31.92 (t), 68.14 (t), 114.08 (d), 122.87 (d), 123.04 (d), 130.55 (s), 130.92 (d), 132.02 (s), 133.04 (s), 133.97 (s), 134.93 (d), 135.14 (d), 135.26 (s), 140.45 (s), 147.06 (d), 148.81 (d), 150.96 (s), 152.51 (s), 152.94 (s), 156.20 (s), 159.07 (s)

– MS (70eV): m/z (%) = 547 (7), 546 (31), 545 (100), 544 (94), 543 (5), 488 (5), 421 (14), 376 (30), 346 (8), 262 (11), 285 (14), 107 (7), 57 (6), 43 (10).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3450, 2924, 2853, 2365, 2341, 1612, 1515, 1443, 1392, 1254, 1177, 834, 788.

7,8,13,14-Tetrahydro-6-(4'-octadecanyloxyphenyl)chino[8,7-k][1,8]phenanthrolin (17d)



Aus: 984 mg (2.05 mmol) **57d**, 588 mg (4 mmol) **14** und 320 mg (4.1 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 75 mg (6%) hellbrauner Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 . Smp.: 133.4 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 (t, 3H), 1.19–1.44 (m, 28H), 1.44–1.57 (m, 2H), 1.75–1.87 (m, 2H), 2.76–2.83 (m, 2H_{trpy}), 2.90–2.97 (m, 4H_{trpy}), 3.63–3.73 (t, 2H_{trpy}), 4.00–4.09 (t, 2H), 6.95–7.00 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.20–7.27 (m, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.0 Hz, 2H_{trpy}), 7.51–7.66 (m, 4H), 8.62–8.67 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H_{trpy}), 8.72–8.76 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H_{trpy})

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 14.09 (q), 22.67 (t), 25.90 (t), 26.07 (t), 26.63 (t), 27.95 (t), 28.82 (t), 29.30 (t), 29.35 (t), 29.44 (t), 29.60 (t), 29.62 (t), 29.65 (t), 29.70 (t, mehrere

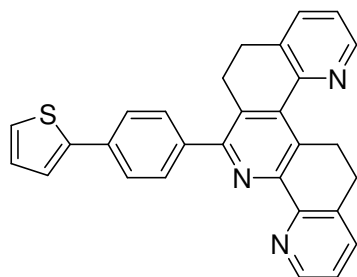
CH₂-Gruppen), 31.92 (t), 68.15 (t), 114.08 (d), 122.86 (d), 123.02 (d), 130.55 (s), 130.94 (d), 131.98 (s), 133.08 (s), 133.95 (s), 134.93 (d), 125.07 (d), 135.26 (s), 140.43 (s), 147.06 (d), 148.89 (d), 151.03 (s), 152.57 (s), 152.96 (s), 156.19 (s), 159.06 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 631 (11), 630 (48), 629 (100), 628 (98), 600 (7), 586 (8), 572 (10), 558 (9), 544 (10), 530 (10), 516 (11), 502 (10), 488 (8), 474 (7), 446 (9), 377 (67), 358 (21), 282 (19), 277 (52), 71 (14), 57 (29), 43 (32).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3449, 2921, 2847, 1607, 1575, 1541, 1512, 1440, 1394, 1251, 1176, 1116, 1034, 837, 819, 783, 720, 658, 599, 576, 535, 471, 420.

– C₄₃H₃₅N₃O: ber. C 81.99, H 8.80, N 6.67, O 2.54; gef. C 79.46, H 8.61.

7,8,13,14-Tetrahydro-6-(4'-(thiophen-2-yl)phenyl)chino[8,7-k][1,8]phenanthrolin (17e)



Aus: 600 mg (2.04 mmol) **57i**, 600 mg (4.0 mmol) **14** und 866 mg (11.2 mmol) NH₄OAc.

Ausbeute: 640 mg (17%) beiger Feststoff nach Fällung mit Et₂O und Chromatographie an Al₂O₃, Laufmittel CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/MeOH (200:0.1). Smp.: 238.0 °C.

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.78–2.85 (m, 2H_{trpy}), 2.90–2.99 (m, 4H_{trpy}), 3.63–3.70 (m, 2H_{trpy}), 7.08–7.11 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ³*J* = 3.5 Hz, 1H), 7.20–7.25 (m, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 5.0 Hz, 2H_{trpy}), 7.28–7.30 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H), 7.35–7.37 (dd, ³*J* = 3.5 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H), 7.54–7.61 (ddd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H_{trpy}), 7.63–7.67 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 7.67–7.71 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 8.63–8.65 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H_{trpy}), 8.71–8.74 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H_{trpy})

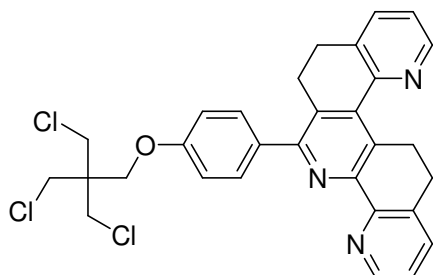
– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 25.96 (t), 26.55 (t), 27.91 (t), 28.76 (t), 122.95 (d), 123.12 (d), 123.23 (d), 124.85 (d), 125.57 (d), 128.03 (d), 130.28 (d), 131.08 (s), 132.07 (s), 133.98 (s), 134.98 (d), 135.08 (d), 135.24 (s), 139.82 (s), 140.56 (s), 144.35 (s), 147.13 (d), 148.96 (d), 151.30 (s), 152.47 (s), 152.81 (s), 155.82 (s)

– MS (70eV): m/z (%) = 445 (47), 444 (90), 443 (98), 442 (100), 360 (41), 284 (19), 282 (30), 255 (37), 221 (70), 203 (21), 178 (18), 57 (6).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3432, 3048, 2926, 2847, 1215, 1195, 1109, 1085, 1040, 883, 766, 560.

7,8,13,14-Tetrahydro-6-(4'-(3-chloro-2,2-bis-chloromethyl-propoxy)-phenyl)chino[8,7-k][1,8]phenanthrolin

(17f)



Aus: 750 mg (1.86 mmol) **57l**, 550 mg (3.73 mmol) **14** und 432 mg (5.61 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 200 mg (20%) gelber Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1). Smp.: 192.7 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.76–2.83 (m, 2H_{trpy}), 2.89–2.96 (m, 4H_{trpy}), 3.60–3.71 (t, 2H), 3.83 (s, 6H), 4.10 (s, 2H), 6.93–7.04 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.19–7.25 (m, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.0 Hz, 2H_{trpy}), 7.54–7.63 (m, 4H), 8.59–8.67 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H_{trpy}), 8.69–8.75 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H_{trpy})

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.94 (t), 26.59 (t), 27.93 (t), 28.79 (t), 44.24 (t), 46.18 (s), 66.22 (t), 114.37 (d), 122.93 (d), 123.09 (d), 130.78 (s), 131.10 (d), 131.97 (s), 133.97 (s), 134.39 (s), 134.97 (d), 135.01 (d), 135.23 (s), 140.51 (s), 147.11 (d), 148.97 (d), 151.17 (s), 152.50 (s), 152.87 (s), 155.84 (s), 158.16 (s)

– MS (70eV): m/z (%) = 550 (100), 515 (18), 414 (39), 346 (26), 36 (10).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3437, 2961, 2926, 2853, 2361, 2341, 1651, 1633, 1245, 1177, 1028.

– $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}$: ber. C 65.42, H 4.76, Cl 19.31, N 7.63, O 2.90; gef. C 64.66, H 4.66.

11.9.3 Darstellung der *Bis*- und *Tris*(U-terpyridine)

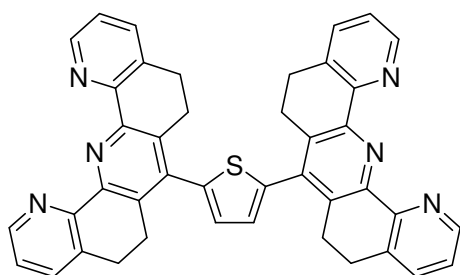
Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 10

5,6,7,8-Tetrahydrochinolinon **14** (883 mg, 6 mmol) und Ammoniumacetat (500 mg, 6.5 mmol) werden in abs. DMSO (15 mL) 5 min bei 85 °C erwärmt. Anschließend werden eine Suspension des *Bis*-Iminiumsalzes (3.05 mmol) in abs. DMSO (5 mL) und nach Erhitzen auf 125 °C, ein weiteres Äquivalent **14** (883 mg, 6 mmol) zu der Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch 16 h unter Luftatmosphäre bei 125°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser (50 mL) hydrolysiert und man extrahiert mit

Dichlormethan (4×30 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (7×20 mL), über MgSO_4 getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt kann durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 gereinigt werden.

2,5-Di-(5,6,8,9-tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-thiophen

(65a)



Aus: 1.44 g (4.09 mmol) **58d**, 2.35 g (16.0 mmol) **14** und 632 mg (8.2 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 320 mg (12%) beiger Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1). Smp.: 237.6 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.89–3.03 (m, 8H_{trpy}), 7.03 (s, 2H), 7.23–7.28 (m, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, 4H_{trpy}), 7.55–7.61 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 4H_{trpy}), 8.71–8.76 (dd, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 4H_{trpy})

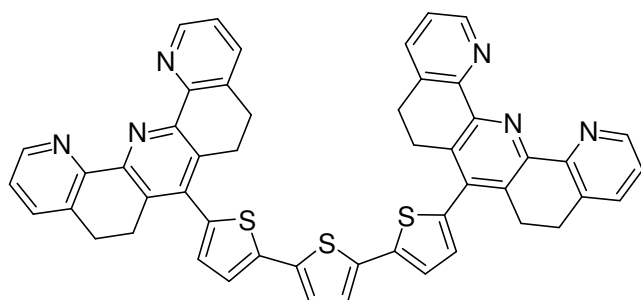
– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.46 (t), 27.36 (t), 123.77 (d), 128.13 (d), 133.36 (s), 133.92 (s), 135.76 (d), 138.34 (s), 139.99 (s), 148.72 (d), 150.41 (s), 151.79 (s).

– MS (70eV): m/z (%) = 652 (1), 651 (1), 650 (1), 366 (6), 365 (17), 296 (9), 284 (24), 283 (56), 282 (100), 253 (7), 127 (6).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3424, 2920, 2847, 2372, 2346, 1637, 1557, 1438, 1390, 1218, 1199, 1165, 1112, 1042, 882, 815, 789, 769, 725, 668, 625.

5,5''-Di-(5,6,8,9-tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-(2,2';5,2''-thiophen)

(65b)

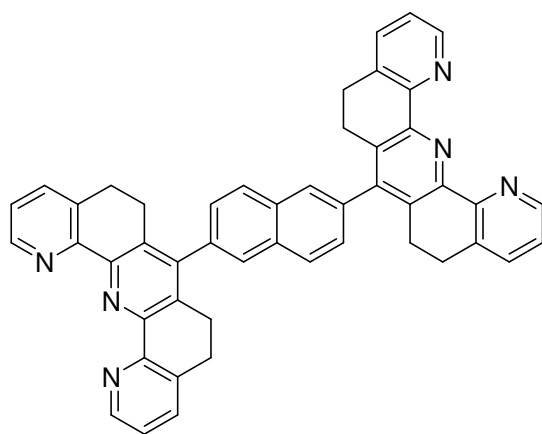


Aus: 420 mg (0.81 mmol) **58c**, 479 mg (3.3 mmol) **14** und 126 mg (1.6 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 183 mg (28%) beiger Feststoff nach Fällung mit Et_2O . Smp.: 263.2 °C.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.88–2.97 (m, 16H_{trpy}), 6.89–6.92 (d, $^3J = 3.5$ Hz, 1H), 7.16 (s, 1H), 7.20–7.28 (m, 8H), 7.54–7.57 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 4H_{trpy}), 8.74–8.77 (dd, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 4H_{trpy})
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.51 (t), 27.33 (t), 123.57 (d), 124.00 (d), 124.77 (d), 128.00 (d), 128.55 (d), 128.63 (d), 128.81 (d), 133.33 (s), 134.00 (s), 135.53 (d), 135.92 (s), 138.48 (s), 147.02 (s), 148.85 (d), 150.57 (s), 151.97 (s).
- ESI-MS: m/z = $[\text{MH}^+]$ 815.
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3430, 2962, 2925, 2853, 1260, 1096, 1025, 799.
- UV/Vis: λ_{max} [nm] ($\epsilon = \text{L} \cdot \text{cm} / \text{mol}$): 378 (24970), 337 (32893), 294 (32893), 218 (291686).
- $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{S}_3$: ber. C 73.68, H 4.20, N 10.31, S 11.80; gef. C 66.99, H 4.44.

**2,6-Di(5,6,8,9-tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-naphthalin
(65c)**



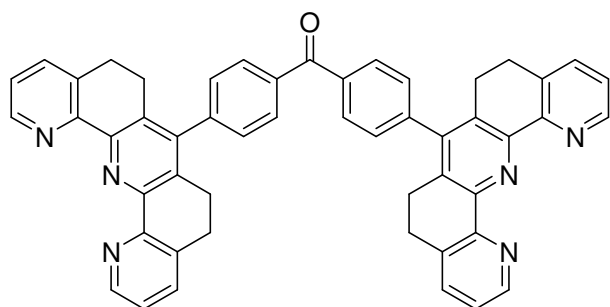
Aus: 820 mg (2.05 mmol) **58b**, 1.17 mg (8.0 mmol) **14** und 320 mg (4.1 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 209 mg (15%) beiger Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1). Smp.: > 290 °C.

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.77–2.88 (m, 8H_{trpy}), 2.89–2.97 (m, 8H_{trpy}), 7.24–7.28 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, 4H_{trpy}), 7.44–7.48 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H), 7.55–7.59 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 4H_{trpy}), 7.83 (s, 2H), 8.05–8.09 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H), 8.74–8.85 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H_{trpy}).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.38 (t), 27.35 (t), 123.73 (d), 127.38 (d), 127.56 (d), 128.86 (d), 132.49 (s), 132.66 (s), 133.45 (s), 135.48 (d), 135.87 (s), 147.57 (s), 148.58 (d), 150.21 (s), 151.98 (s)
- MS (70eV): m/z (%) = 553 (7), 552 (20), 284 (50), 282 (100), 187 (23), 159 (46), 135 (41), 105 (37), 77 (36), 44 (90).

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3355, 2930, 2895, 2840, 2035, 2374, 2346, 1219, 1113, 1039, 881, 818, 775, 752, 707, 661, 632, 604.
- UV/Vis: λ_{max} [nm] (ϵ = L*cm/mol): 336 (19412), 326 (19412), 299 (27970), 292 (29970), 235 (60905).
- C₄₈H₃₄N₆: ber. C 82.97, H 4.93, N 12.10; gef. C 82.49, H 5.10.

**4,4'-Bis-(5,6,8,9-tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-diphenylketon
(65d)**

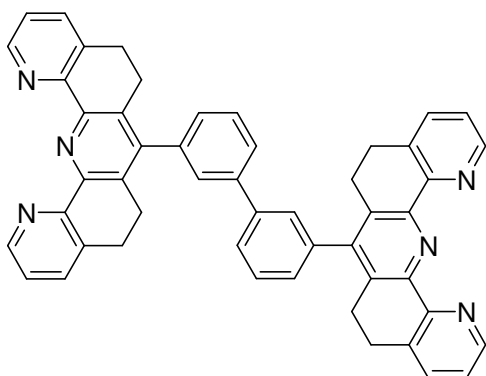


Aus: 1.4 g (3.1 mmol) **58e**, 1.84 g (12.46 mmol) **14** und 480 mg (6.2 mmol) NH₄OAc.

Ausbeute: 290 mg (13%) brauner Feststoff nach Chromatographie an Al₂O₃, Laufmittel CH₂Cl₂/MeOH (100:1). Smp.: > 270 °C.

- ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.64–2.78 (m, 8H), 2.84–2.95 (m, 8H), 7.20–7.26 (m, 4H_{trpy}), 7.38–7.44 (d, ³J = 7.5 Hz, 4H), 7.51–7.59 (m, ³J = 7.5 Hz, 4H_{trpy}), 8.02–8.08 (d, ³J = 7.5 Hz, 4H), 8.59–8.71 (d, ³J = 4.7 Hz, 4H_{trpy}).
- MS (70eV): m/z (%) = 360 (64), 359 (28), 285 (73), 284 (99), 283 (62), 282 (100), 255 (14), 180 (11), 179 (14), 105 (16), 78 (10), 77 (21).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3392, 3052, 2920, 2849, 2358, 2338, 1654, 1602, 1441, 1395, 1274, 1216, 1119, 929, 773, 721, 618, 491.

**3,3'-Bis-(5,6,7,8-tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-diphenyl
(65e)**

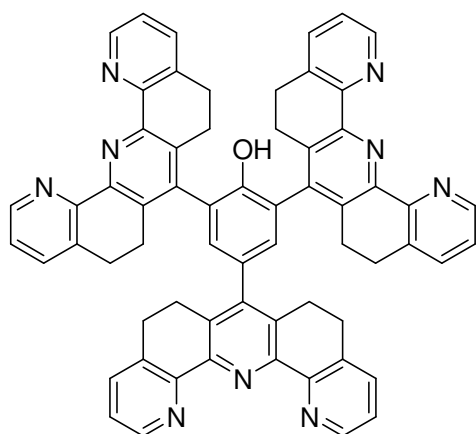


Aus: 1.29 g (3.05 mmol) 3,3'-Bismorpholinomethylen-biphenyl-dichlorid, 1.76 g (12.0 mmol) **14** und 500 mg (6.5 mmol) NH₄OAc.

Ausbeute: 288 mg (13%) brauner Feststoff nach Chromatographie an Al₂O₃, Laufmittel CH₂Cl₂/MeOH (100:1). Smp.: > 250 °C. (Lit.^[69]: Smp.: > 270 °C.)

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.79–2.73 (m, 16H), 7.05–7.09 (m, 4H), 7.28–7.37 (m, 6H), 7.47–7.58 (m, 6H), 8.60–8.78 (d, 4H).

**1,3,5-Tris-(5,6,8,9-tetrahydrochino[8,7-b][1,10]phenanthrolin-7-yl)-phenol
(66a)**



Aus: 1.0 g (2.02 mmol) **59a**, 1.79 g (12.12 mmol) **14** und 467 mg (6.06 mmol) NH₄OAc.

Ausbeute: 105 mg (6%) brauner Feststoff nach Chromatographie an Al₂O₃, Laufmittel CH₂Cl₂/MeOH (100:1).

– ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.66–2.71 (m, 12H), 2.80–2.86 (m, 12H), 7.15–7.18 (m, 6H), 7.47–7.49 (m, 8H), 8.71–8.77 (dd, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 6H).

– ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 25.49 (t), 27.46 (t), 123.15 (d), 128.62 (d), 128.74 (d), 132.21 (s), 133.13 (s), 133.96 (s), 135.08 (d), 137.28 (s), 147.61 (s), 149.01 (d), 150.75 (s), 152.43 (s).

11.10 Darstellung der Ruthenium(II)-Komplexe

11.10.1 Precursor-Komplexe

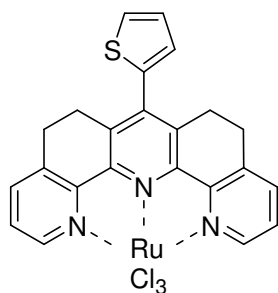
AAV 11

Komplexe der allgemeinen Form **Ru(L)Cl₃**

RuCl₃·xH₂O (5 mmol) und das Terpyridin (5 mmol) werden in 125 ml abs. Ethanol 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Lösung mit Aceton (50 mL) versetzt und über Nacht bei 0 °C im Kühlschrank gelagert. Der mikrokristalline Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser (3 × 10 mL) und Diethylether (3 × 10 mL) gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[138,143]

Ru(L)Cl₃

(80a)



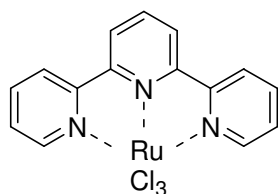
Aus 150 mg (0.408 mmol) **16e** und 84.5 mg (0.408 mmol) RuCl₃·xH₂O.

Ausbeute: 40 mg (17%) dunkelbrauner Feststoff.

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3455, 3077, 2357, 2334, 1608, 1427, 1407, 1225, 854, 819, 707, 665.

Ru(tpy)Cl₃

(80b)



Aus: 1.17 g (5 mmol) 2,2':6',2''-Terpyridin und 1.31 g (5 mmol) RuCl₃·xH₂O.

Ausbeute: 2.1 g (96%), schwarz-violetter Feststoff (Lit.^[138,143]: 88 %).

11.10.2 Einkernige Ruthenium(II)-Komplexe

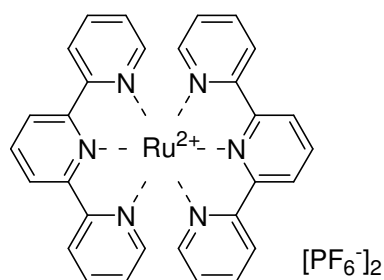
AAV 12

Komplexe der Form $[(L)Ru(L)][PF_6]_2$

$RuCl_3 \cdot xH_2O$ (0.27 mmol) und der Terpyridinligand (0.6 mmol) werden in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (1:1, 15 mL) 24 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Lösung zur Abtrennung eventuell vorhandener unlöslicher Rückstände filtriert. Das Filtrat wird mit NH_4OAc (150 mg) versetzt und der Feststoff nach anschließender Kristallisation im Kühlschrank abgesaugt. Der Komplex kann entweder aus Toluol/Acetonitril (1:1) umkristallisiert oder an Al_2O_3 mit diesem Laufmittel chromatographiert werden.^[86,138]

$[(tpy)Ru(tpy)][PF_6]_2$

(82)

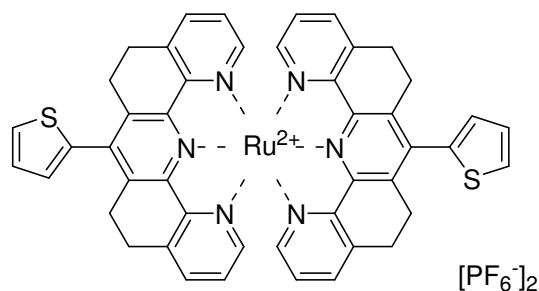


Aus: 117 mg (0.5 mmol) 2,2':6',2''-Terpyridin, 41 mg (0.2 mmol) $RuCl_3 \cdot xH_2O$ und 150 mg NH_4OAc .

Ausbeute: 155 mg (90%) orange rote Kristalle nach Umkristallisation aus Toluol/Acetonitril (1:1).^[137]

– 1H -NMR (500 MHz, CD_3CN , 303 K): δ = 7.20 (H^7 , ddd, $^4J(H^7H^9)$ = 1.4 Hz, $^3J(H^7H^6)$ = 5.6 Hz, $^3J(H^7H^8)$ = 7.6 Hz); 7.39 (H^6 , ddd, $^5J(H^6H^9)$ = 0.8 Hz, $^4J(H^6H^8)$ = 1.5 Hz, $^3J(H^6H^7)$ = 5.6 Hz); 7.94 (H^8 , ddd, $^4J(H^8H^6)$ = 1.5 Hz, $^3J(H^8H^7)$ = 7.6 Hz, $^3J(H^8H^9)$ = 8.1 Hz); 8.46 (H^4 , t, $^3J(H^4H^3)$ = 8.2 Hz); 8.53 (H^9 , ddd, $^5J(H^9H^6)$ = 0.8 Hz, $^4J(H^9H^7)$ = 1.4 Hz, $^3J(H^9H^8)$ = 8.1 Hz); 8.80 (H^3 , d, $^3J(H^3H^4)$ = 8.2 Hz).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3CN , 303 K): δ = 123.7 (d, C^3), 124.4 (d, C^9), 127.5 (d, C^7), 135.9 (d, C^4), 138.1 (d, C^8), 152.4 (d, C^6), 155.4 (s, C^2), 158.0 (s, C^{10}).

[(16e)Ru(16e)][PF₆]₂**(82a)**

Aus: 150 mg (0.408 mmol) **16e**, 37.6 mg (0.181 mg) RuCl₃·xH₂O und 226 mg NH₄PF₆.

Ausbeute: 130 mg (64%) dunkelroter Feststoff.

– ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 3.34 (s, 16H), 7.09–7.13 (dd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 5.5 Hz, 4H_{tpy}), 7.34–7.36 (dd, ³J = 5.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 4H_{tpy}), 7.36–7.37 (dd, ³J = 3.5 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2H), 7.41–7.44 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.5 Hz, 2H), 7.65–7.68 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 4H_{tpy}), 7.83–7.85 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2H).

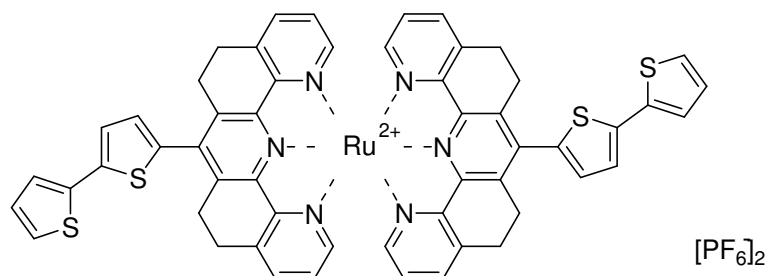
– ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ = 24.02 (t), 25.86 (t), 126.64 (d), 128.06 (d), 128.26 (d), 129.20 (d), 133.89 (s), 136.09 (s), 136.38 (s), 136.99 (d), 138.68 (s), 149.74 (s), 152.28 (d), 155.36 (s).

– MS (MALDI-TOF): *m/z* = 981.19 (M+ - [PF₆]), 836.00 (M+ - 2[PF₆]).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3440, 3099, 2948, 2883, 2836, 2361, 2342, 1430, 1405, 1227, 839, 705, 559.

– UV/Vis: λ_{max}[nm] (ε = L*cm/mol): 481 (14600), 358 (26411), 310 (35123), 298 (30832), 228 (33610)

Fluoreszenz (nm): λ_{exc.} = 300, λ_{maxEm} = 370.

[(16f)Ru(16f)][PF₆]₂**(82b)**

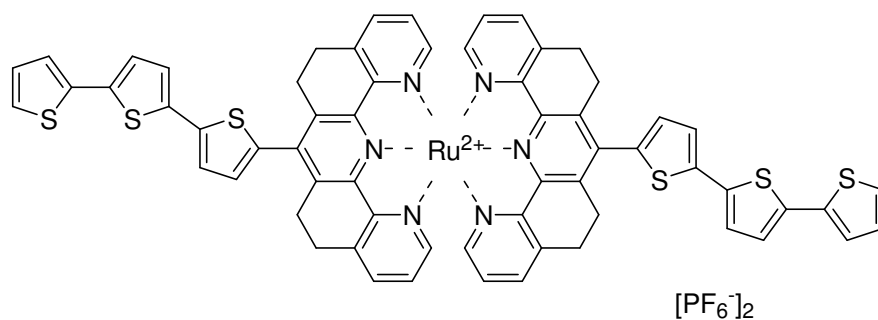
Aus 206 mg (0.5 mmol) **16f**, 41 mg (0.2 mmol) RuCl₃·xH₂O und 150 mg NH₄PF₆.

Ausbeute: 80 mg (31%) dunkelroter Feststoff nach waschen mit einer CH₂Cl₂/MeOH- Lösung (20:1).

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): δ = 3.33–3.40 (m, 8H_{trpy}), 3.40–3.46 (m, 8H_{trpy}), 7.09–7.14 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.5 Hz, 4H_{trpy}), 7.18–7.21 (dd, 3J = 5.1 Hz, 3J = 3.5 Hz, 2H), 7.29–7.31 (d, 3J = 3.5 Hz, 4H), 7.34–7.38 (dd, 3J = 5.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 4H_{trpy}), 7.44–7.47 (dd, 3J = 3.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2H), 7.49–7.52 (dd, 3J = 5.1 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2H), 7.52–7.55 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H), 7.66–7.69 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 4H_{trpy})
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3CN): δ = 24.08 (t), 25.88 (t), 124.39 (d), 124.77 (d), 125.90 (d), 126.67 (d), 128.46 (d), 130.36 (d), 132.63 (s), 136.10 (s), 136.13 (s), 136.31 (s), 137.03 (d), 137.86 (s), 139.77 (s), 149.81 (s), 151.19 (d), 155.32 (s)
- MS (MALDI-TOF): m/z = 1145.29 (100, $\text{M}^+ - [\text{PF}_6^-]$), 1000.19 (7, $\text{M}^+ - 2[\text{PF}_6^-]$).
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3438, 2926, 2859, 2362, 2342, 1638, 1404, 1347, 1320, 1226, 841, 669, 557.
- UV/Vis: λ_{max} [nm] (ϵ = $\text{L} \cdot \text{cm} / \text{mol}$): 485 (32042), 358 (49042), 340 (48400), 307 (51285), 232 (45714), 210 (47414).
- Fluoreszenz (nm): $\lambda_{\text{exc.}}$ = 323, λ_{maxEm} = 420.

$[(16\text{g})\text{Ru}(16\text{g})][\text{PF}_6]_2$

(82c)



Aus: 95 mg (0.178 mmol) **16g**, 20.8 mg (0.089 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 82 mg NH_4PF_6 .

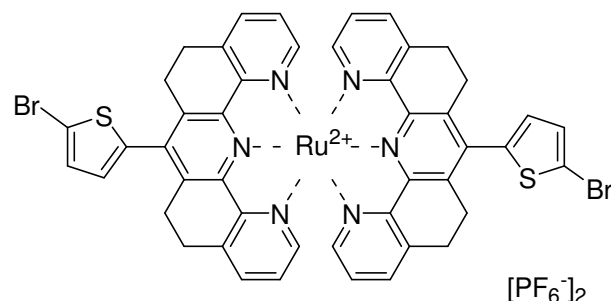
Ausbeute: 5 mg (4%), roter Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel Toluol/Acetonitril (1:1).

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): δ = 3,34–3.40 (m, 8H), 3.42–3.46 (m, 8H), 7.10–7.14 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.5 Hz, 4H_{trpy}), 7.14–7.16 (dd, 3J = 5.1 Hz, 3J = 3.5 Hz, 2H), 7.30–7.33 (dd, 3J = 3.5 Hz, 4H), 7.35–7.37 (dd, 3J = 5.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 4H_{trpy}), 7.37–7.38 (dd, 3J = 3.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2H), 7.38–7.40 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H), 7.44–7.46 (dd, 3J = 5.1 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2H), 7.54–7.56 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H), 7.67–7.70 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 4H_{trpy}).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3CN): δ = 24.09 (t), 25.89 (t), 124.44 (d), 124.49 (d), 124.89 (d), 125.68 (d), 128.38 (d), 128.92 (d), 130.49 (d), 137.04 (d).
- MS (MALDI-TOF): m/z = 1309.17 ($\text{M}^+ - [\text{PF}_6^-]$), 1164.16 ($\text{M}^+ - 2[\text{PF}_6^-]$).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3436, 3105, 3079, 2924, 2856, 1636, 1413, 1232, 1040, 844, 700, 565.

[(16h)Ru(16h)][PF₆]₂

(82d)



Aus: 300 mg (0.672mmol) **16h**, 61.9 mg (0.298mmol) RuCl₃·xH₂O und 400 mg NH₄PF₆.

Ausbeute: 190 mg (50%) roter Feststoff nach Chromatographie an Al₂O₃, Laufmittel Toluol/Acetonitril (1:1).

– ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 3.33–3.38 (m, 16H), 7.09–7.13 (dd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 5.5 Hz, 4H_{trpy}), 7.16–7.18 (d, ³J = 3.6 Hz, 2H), 7.33–7.36 (dd, ³J = 5.5 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 4H_{trpy}), 7.44–7.46 (d, ³J = 3.6 Hz, 2H), 7.64–7.69 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 4H_{trpy}).

– ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ = 23.94 (t), 25.80 (t), 113.89 (s), 126.72 (d), 130.05 (d), 131.22 (d), 135.84 (s), 136.13 (s), 136.36 (s), 137.05 (d), 149.80 (s), 151.17 (d), 155.20 (s).

– MS (MALDI-TOF): m/z = 1138.85 (M⁺ - [PF₆]⁻), 993.71 (M⁺ - 2[PF₆]⁻).

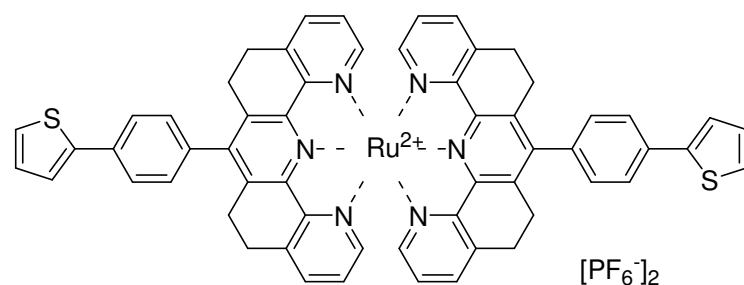
– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3438, 2956, 2917, 2848, 2364, 1629, 1430, 1407, 1255, 1228, 1029, 842, 557.

– UV/Vis: λ_{max} [nm] (ϵ = L*cm/mol): 482 (19100), 358 (33050), 310 (45104), 298 (40240), 230 (38900).

– Fluoreszenz (nm) : $\lambda_{\text{exc.}}$ = 300, λ_{maxEm} = 370.

[(16i)Ru(16i)][PF₆]₂

(82e)



Aus: 151 mg (0.34 mmol) **16i**, 28 mg (0.136 mmol) RuCl₃·xH₂O und 150 mg NH₄PF₆.

Ausbeute: 20 mg (5%) roter Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel Acetonitril/Toluol (2:1).

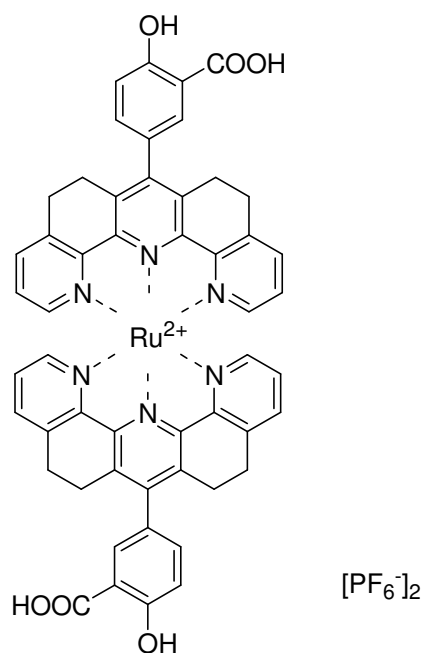
– ^1H -NMR (500 MHz, CD_3CN): δ = 3.24–3.37 (m, 16H), 7.10–7.14 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.6 Hz, 4H_{trpy}), 7.24–7.27 (dd, 3J = 5.1 Hz, 3J = 3.6 Hz, 2H), 7.35–7.38 (dd, 3J = 5.6 Hz, 4J = 1.0 Hz, 4H_{trpy}), 7.54–7.56 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.1 Hz, 4J = 1.2 Hz, 2H), 7.62–7.65 (m, 6H), 7.65–7.68 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 4H_{trpy}), 8.00–8.04 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3CN): δ = 23.91 (t), 25.94 (t), 124.27 (d), 126.11(d), 126.18 (d), 126.58 (d), 128.67 (d), 129.77 (d), 133.73 (s), 134.80 (s), 134.98 (s), 136.06 (s), 136.93 (d), 143.08 (s), 145.01 (s), 149.82 (s), 151.13 (d), 155.58 (s).

– MS (MALDI-TOF): m/z = 1133.10 (M^+ - $[\text{PF}_6]^-$), 988.00 (M^+ - 2 $[\text{PF}_6]^-$).

$[(16\text{l})\text{Ru}(16\text{l})][\text{PF}_6]_2$

(82f)



Aus: 1.0 g (2.37 mmol) **16l**, 245.6 mg (1.19 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 300 mg NH_4PF_6 .

Ausbeute: 240 mg (16%) dunkelvioletter Feststoff nach Umkristallisation aus Acetonitril.

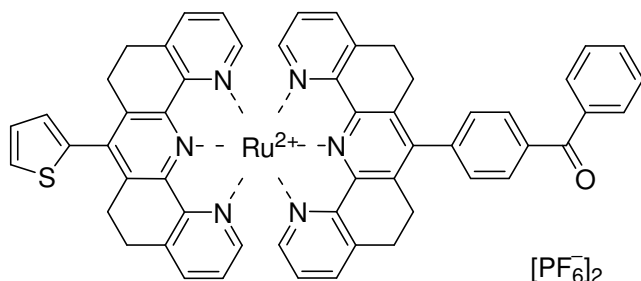
– ^1H -NMR (500 MHz, CD_3CN): δ = 3.18–3.25 (m, 8H), 3.26–3.35 (m, 8H), 7.04–7.14 (m, 4H), 7.22–7.33 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.33–7.45 (dd, 4H), 7.59–7.68 (m, 4H), 7.68–7.80 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 8.05–8.11 (s, 2H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3CN): δ = 23.89 (t), 25.92 (t), 113.31 (s), 118.08 (d), 125.40 (s), 126.62 (d), 131.08 (d), 135.29 (s), 135.97 (s), 136.28 (d), 136.89 (d), 144.41 (s), 151.23 (d), 155.56 (s), 162.11 (s), 171.48 (s).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3422, 3074, 2932, 2852, 2360, 2342, 1666, 1609, 1495, 1431, 1402, 1292, 1212, 843, 558.

[(16e)Ru(16k)][PF₆]₂

Nr.: 81



Aus: 32 mg (0.069 mmol) **16k**, 40 mg (0.069 mmol) **80a** und 150 mg NH₄PF₆.

Ausbeute: 57 mg (62%) roter Feststoff nach Chromatographie an Al₂O₃, Laufmittel Toluol/Acetonitril (1:1).

– ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 3.20–3.30 (m, 4H), 3.31–3.41 (m, 12H), 7.08–7.15 (m, 4H), 7.34–7.40 (m, 5H), 7.41–7.46 (m, 1H), 7.64–7.70 (m, 6H), 7.74–7.80 (m, 3H), 7.82–7.88 (m, 1H), 7.94–7.99 (m, 2H), 8.08–8.15 (m, 2H).

– ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ = 23.86 (t), 24.01 (t), 25.87 (t), 126.64 (d), 126.66 (d), 128.06 (d), 128.27 (d), 128.60 (d), 129.13 (d), 129.19 (d), 129.93 (d), 130.42 (d), 132.92 (d), 133.88 (s), 134.75 (s), 136.11 (s), 136.38 (s), 136.99 (d), 137.38 (s), 138.01 (s), 138.81 (s), 144.52 (s), 149.85 (s), 151.18 (d), 155.48 (s), 195.99 (s).

– MS (MALDI-TOF): m/z = 1177.33 (50) (M⁺ - [PF₆]⁻), 1079.20 (100), 981.08 (90).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3423, 2954, 2921, 2852, 2363, 2345, 1653, 1403, 1316, 1279, 1231, 841, 558.

11.10.3 Zweikernige Komplexe

AAV 13

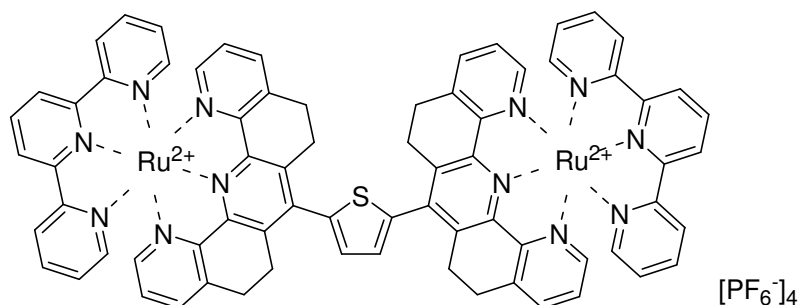
Komplexe der Form [(**tpy**)Ru(**L**)Ru(**tpy**)] [PF₆]₂

Das Bis(U-terpyridin) (0.2 mmol) und der Precursor-Komplex Ru(tpy)Cl₃ **80b** (0.42 mmol) werden 24 h in einem Ethanol/Wasser- Gemisch (1:1, 15 mL) refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Lösung zur Abtrennung eventuell vorhandener unlöslicher Rückstände filtriert. Das Filtrat wird mit NH₄PF₆ (150 mg) versetzt und der entstehende Feststoff nach

Kristallisation im Kühlschrank abgenutscht. Der Komplex kann entweder aus Toluol/Acetonitril (1:1) umkristallisiert oder an Al_2O_3 mit diesem Laufmittel chromatographiert werden.

$[(\text{tpy})\text{Ru}(\mathbf{65a})\text{Ru}(\text{tpy})][\text{PF}_6]_2$

(83a)



Aus: 139 mg (0.2 mmol) **65a**, 185.5 mg (0.42 mmol) **80b** und 300 mg NH_4PF_6 .

Ausbeute: 256 mg (62%), dunkelroter Feststoff, nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 .

– ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ = 3.14–3.68 (m, 16H), 7.13–7.21 (m, 8H), 7.33–7.39 (m, 8H), 7.89–7.97 (m, 10H), 8.39–8.54 (m, 10H), 8.72–8.80 (m, 8H).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3CN): δ = 23.8 (t), 27.2 (t), 123.7 (s), 124.4 (s), 127.3 (d), 127.4 (s), 129.1 (d), 135.8 (d), 138.1 (s), 150.8 (d), 152.5 (s), 158.0 (s).

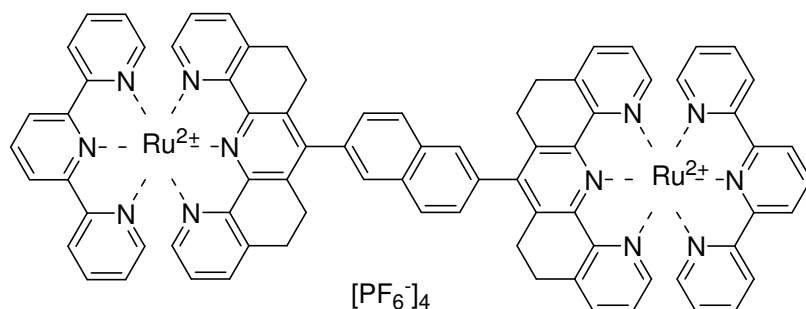
– UV/Vis: λ_{max} [nm] (ϵ = L*cm/mol): 478 (30916), 359 (33130), 308 (122500), 270 (75550), 230 (78750).

– Fluoreszenz (nm): $\lambda_{\text{exc.}}$ = 340, λ_{maxEm} = 500.

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3106, 3072, 2852, 1600, 1448, 1405, 1388, 765, 557.

$[(\text{tpy})\text{Ru}(\mathbf{65e})\text{Ru}(\text{tpy})][\text{PF}_6]_2$

(83b)



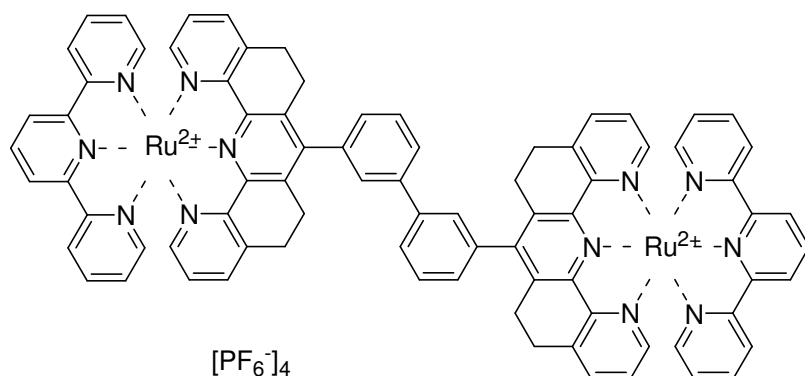
Aus: 138 mg (0.2 mmol) **65e**, 185 mg (0.42 mmol) **80b** und 300 mg NH_4PF_6 .

Ausbeute: 155 mg (40%) roter Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel Toluol/Acetonitril (1:1).

- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): δ = 3.16–3.26 (m, 8H), 3.27–3.36 (m, 8H), 6.97–7.07 (dd, 3J = 7.7 Hz, 3J = 5.6 Hz, 4H), 7.07–7.18 (dd, 3J = 5.6 Hz, 4J = 1.2 Hz, 4H), 7.27–7.31 (ddd, 3J = 7.7 Hz, 3J = 5.6 Hz, 4J = 1.3 Hz, 4H), 7.58–7.70 (m, 12H), 7.70–7.81 (m, 2H), 7.95–8.00 (ddd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.3 Hz, 4H), 8.39–8.44 (t, 3J = 8.0 Hz, 2H), 8.50–8.56 (ddd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.3 Hz, 4H), 8.75–8.78 (d, 3J = 8.0 Hz, 4H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3CN): δ = 23.84 (t), 25.86 (t), 123.42 (d), 124.19 (d), 126.70 (d), 127.32 (d), 128.80 (d), 128.90 (s), 128.93 (d), 129.14 (d), 134.66 (s), 135.27 (s), 135.45 (d), 136.27 (s), 137.06 (d), 146.16 (s), 149.33 (s), 150.67 (d), 152.80 (d), 155.24 (s), 155.91 (s), 158.41 (s).
- UV/Vis: λ_{max} [nm] (ϵ = L*cm/mol): 479 (21310), 359 (25200), 309 (83870), 271 (56405), 232 (86050).
- Fluoreszenz (nm): $\lambda_{\text{exc.}}$ = 340, λ_{maxEm} = 451.

[(tpy)Ru(65c)Ru(tpy)][PF₆]₂

(83c)



Aus: 144 mg (0.2 mmol) **65c**, 185 mg (0.42 mmol) **80b** und 150 mg NH_4PF_6 .

Ausbeute: 358 mg (91%) roter Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel Toluol/Acetonitril (1:1).

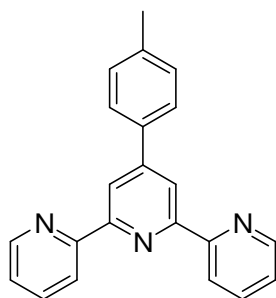
- $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): δ = 3.21–3.42 (m, 16H), 6.98–7.07 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 5.7 Hz, 4H), 7.11–7.20 (d, 4H), 7.24–7.35 (ddd, 4H), 7.58–7.72 (m, 10H), 7.87–8.04 (m, 6H), 8.09–8.18 (m, 4H), 8.37–8.47 (t, 3J = 8.1 Hz, 2H), 8.49–8.58 (m, 4H), 8.73–8.86 (dd, 4H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3CN): δ = 23.90 (t), 25.85 (t), 123.42 (d), 124.20 (d), 126.70 (d), 127.35 (d), 127.53 (d), 128.26 (d), 129.93 (d), 135.34 (s), 135.42 (d), 135.76 (s), 136.25 (s), 137.05 (d), 137.89 (d), 140.95 (s), 145.81 (s), 149.20 (s), 150.73 (d), 152.87 (d), 155.22 (s), 155.85 (s), 158.38 (s).
- MS (MALDI-TOF): m/z = 1825 ($\text{M}^+ - \text{PF}_6$), 1680 ($\text{M}^{2+} - 2\text{PF}_6$), 1535 ($\text{M}^{3+} - 3\text{PF}_6$).
- Fluoreszenz (nm): $\lambda_{\text{exc.}}$ = 340, λ_{maxEm} = 380.

11.11 Synthese der gemischten U/K-Terpyridine

11.11.1 Synthese der 2,2':6',2''-Terpyridine und deren Derivatisierung

4'-(Methylphenyl)-[2,2':6',2'']-terpyridin

(73)



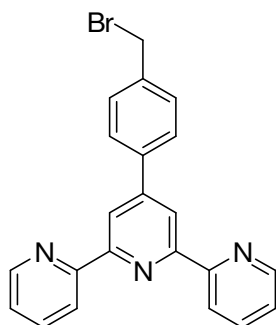
Der Michael-Akzeptor **71** (5.76 g, 28.8 mmol), das Pyridiniumsalz **72** (7.26 g, 26 mmol) und NH_4OAc (45.11 g, 0.59 mol) werden in abs. Methanol (100 mL) 7 h unter Feuchtigkeitsausschluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt und getrocknet.^[57]

Ausbeute: 3.5 g (39%) farblose Kristalle. Smp.: 158.1 °C

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.43 (s, 3H), 7.30–7.33 (d, 2H), 7.33–7.36 (m, 2H), 7.81–7.84 (d, 2H), 7.85–7.89 (m, 2H), 8.65–8.68 (d, 2H), 8.71–8.75 (m, 4H).

4'-(4-Bromomethylphenyl)-[2,2':6',2'']-terpyridin

(74)



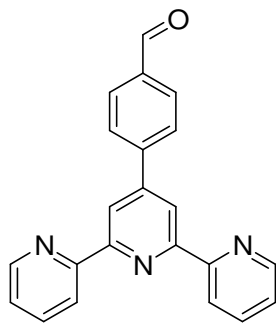
Eine Mischung aus 4'-(Methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **73** (3.5 g, 10.8 mmol), *N*-Bromsuccinimid (NBS, 2.88 g, 16.23 mmol) und α,α' -Azoisobutyronitril (AIBN, 1.77 g, 10.8 mmol) in 50 ml CCl_4 wird für 2 h refluxiert. Das noch warme Reaktionsgemisch wird zur Abtrennung des Succinimids filtriert und das Lösemittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol/Aceton (2:1) umkristallisiert.^[121]

Ausbeute: 3.4 g (78%) farbloser Feststoff nach Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1).
Smp.: 146.5 °C.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 4.56 (s, 2H), 7.33–7.37 (dd, 2H), 7.47–7.56 (d, 2H), 7.85–7.91 (m, 4H), 8.64–8.68 (d, 2H), 8.70–8.75 (m, 4H).

4'-(4-Formylphenyl)-[2,2':6',2'']-terpyridin

(75)



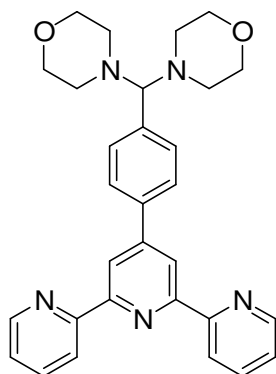
Zu einer Lösung aus 4'-(4-Bromomethylphenyl)-[2,2':6',2'']terpyridin **74** (6.0 g, 14.9 mmol) in 20 ml abs. DMSO wird ein Überschuss an NaHCO_3 (12.53 g, 149 mmol) gegeben und anschließend für 15 h bei 100 °C erhitzt. Die Lösung wird auf eine Eis/Wasser Mischung (100 mL) geschüttet und der ausgefallene Feststoff abfiltriert.^[122]

Ausbeute: 3.5 g (70%) farbloser Feststoff. Smp.: 149.7 °C.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.37–7.41 (m, 2H), 7.89–7.93 (m, 2H), 8.02–8.07 (m, 4H), 8.67–8.70 (d, 2H), 8.73–8.76 (d, 2H), 8.78 (s, 2H), 10.12 (s, 1H).

Bismorpholino-(4'-(4-formylphenyl)-[2,2':6',2'']-terpyridyl)-methan

(76)



Synthetisiert nach **AAV 3**

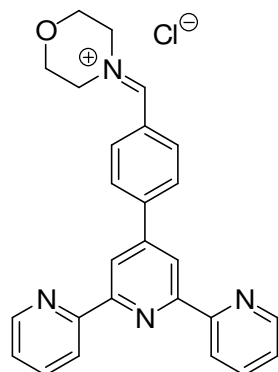
Aus: 1.78 g (5.3 mmol) **75** und 20 mL Morpholin.

Ausbeute: 2.1 g (81%) brauner Feststoff. Smp.: 92.3 °C.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.85–2.89 (t, 8H), 3.65–3.69 (m, 9H), 7.31–7.37 (m, 4H), 7.83–7.91 (m, 4H), 8.63–8.69 (m, 2H), 8.70–8.75 (m, 4H).

***N*-(4'-(4-Formylphenyl)-[2,2':6',2'']-terpyridylen)-morpholinium-chlorid**

(77)



Synthetisiert nach **AAV 4**

Aus: 1.05 g (2.1 mmol) **76** und 0.5 mL Acetylchlorid.

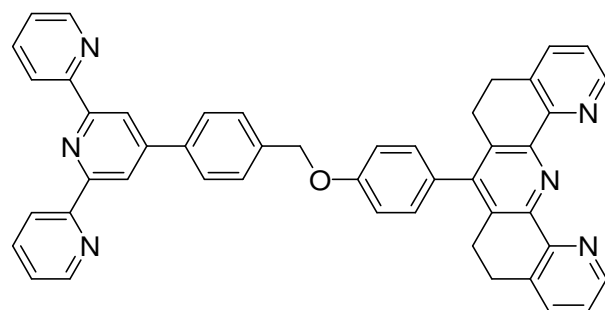
Ausbeute: 820 mg (87%) brauner Feststoff.

– $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.05–3.09 (m, 4H), 3.83–3.88 (m, 4H), 7.32–7.39 (m, 4H), 7.85–7.92 (m, 4H), 8.65–8.69 (m, 2H), 8.72–8.75 (m, 4H).

11.11.2 Synthese der gemischten *Bis*(terpyridine)

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'(4'-(methylphenyl)-[2,2':6',2'']-terpyridyloxy)-phenyl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin

(78)



Zu einer Mischung aus **16n** (200 mg, 0.44 mmol) und K_2CO_3 (500 mg) in abs. DMF (20 mL) wird **74** (187 mg, 0.44 mmol) gegeben. Anschließend wird für 2 h bei 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Mischung in Wasser geschüttet und mit CH_2Cl_2 (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (1 × 50 mL)

gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösemittel entfernt. Der Feststoff kann an Al_2O_3 mit CH_2Cl_2 und MeOH chromatographiert werden.^[158]

Ausbeute: 203 mg (66%) beiger Feststoff nach Chromatographie an Al_2O_3 , Laufmittel CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1). Smp.: 181.5 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.70–2.76 (m, 4H_{trpy}), 2.85–2.91 (m, 4H_{trpy}), 5.23 (s, 2H), 7.11–7.16 (dd, 3J = 9.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 4H), 7.20–7.25 (dd, 3J = 7.3 Hz, 3J = 4.8 Hz, 2H_{Utrpy}), 7.33–7.38 (ddd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.2 Hz, 2H_{Ktrpy}), 7.52–7.56 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.4 Hz, 2H_{Utrpy}), 7.60–7.64 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 7.85–7.91 (ddd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.7 Hz, 2H_{Ktrpy}), 7.94–7.98 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 8.65–8.71 (m, 4H_{Utrpy/Ktrpy}), 8.71–8.74 (ddd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.7 Hz, 2H_{Ktrpy}), 8.75 (s, 2H_{Ktrpy}).

– ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.23 (t), 27.34 (t), 69.81 (t), 115.29 (d), 118.84 (d), 121.42 (d), 123.63 (d), 123.90 (d), 127.66 (d), 127.96 (d), 129.81 (d), 132.97 (s), 133.58 (s), 135.90 (d), 136.93 (d), 137.70 (s), 138.37 (s), 148.38 (d), 149.14 (d), 149.81 (s), 149.91 (s), 152.07 (s), 156.05 (s), 156.21 (s), 158.47 (s).

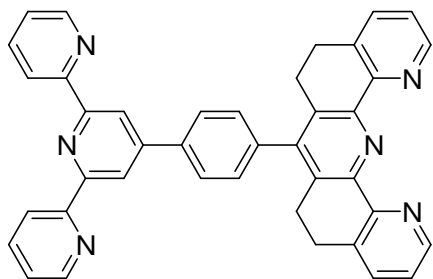
– MS (70eV): m/z (%) = 415 (4), 375 (37), 361 (25), 323 (25), 283 (75), 282 (100), 281 (75), 187 (19), 140 (22), 113 (11).

– IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3444, 2918, 2846, 2359, 2336, 1579, 1560, 1543, 1507, 1457, 1387, 1239, 1220, 1172, 1114, 1016, 792, 737, 617.

– $\text{C}_{47}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}$: ber. C 80.78, H 4.90, N 12.03, O 2.29; gef.: C 71.70, H 4.97.

5,6,8,9-Tetrahydro-7-(4'(4'-[2,2':6',2'']-terpyridyl)-phenyl)chino[8,7-b][1,10]phenanthrolin

(79)



Synthetisiert nach **AAV 8**

Aus: 1.0 g (2.25 mmol) **77**, 667 mg (4.52 mmol) **14** und 177 mg (2.3 mmol) NH_4OAc .

Ausbeute: 370 mg (28%) brauner Feststoff nach Fällung mit Et_2O . Smp.: 115.4 °C.

– ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.72–2.78 (m, 4H), 2.88–2.93 (m, 4H), 7.21–7.25 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 4.7 Hz, 2H), 7.32–7.38 (m, 4H), 7.52–7.57 (d, 3J = 7.5 Hz, 2H), 7.83–7.92 (m, 2H), 8.01–8.05 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 8.65–8.74 (m, 8H).

-
- ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 25.31 (t), 27.35 (t), 118.95 (d), 121.38 (d), 123.55 (d), 123.95 (d), 127.90 (d), 129.20 (d), 132.33 (s), 133.43 (s), 135.67 (d), 126.94 (d), 137.68 (s), 138.53 (s), 147.34 (s), 148.62 (d), 149.8 (d), 149.68 (s), 150.30 (s), 152.09 (s), 156.13 (s), 156.15 (s).
 - MS (70eV): m/z (%) = 593 (1), 592 (1), 591 (1), 362 (10), 361 (26), 360 (29), 308 (21), 284 (56), 283 (56), 282 (100), 255 (8), 229 (6), 179 (7), 78 (6).
 - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3427, 3051, 2920, 2846, 2361, 2338, 1582, 1560, 1542, 1467, 1437, 1409, 1387, 1265, 1218, 1037, 989, 792, 735, 666, 657, 617.

12 Referenzen

- [1] Lehn, J. M., *Supramolecular Chemistry- Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim **1995**.
- [2] Lehn, J.-M.; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116; *Angew. Chem. Int. 8[Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89-112.
- [3] Pederson, C. J. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053-1059, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *28*, 1009-1020.
- [4] Cram, D. J. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041-1052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021-1027.
- [5] Ehrlich, P. *Studies on Immunity*, Wiley, New York, **1906**.
- [6] Fischer, E. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985.
- [7] Lehn, J.-M. *Perspectives in Coordination Chemistry* (Eds.: Williams, A. F.; Floriani, C.; Merbach, A. E.), VCH, Basel, und VCH, Weinheim, **1992**, 447.
- [8] Kauffman, G. B., „*The Selected Papers of Alfred Werner*“, Dover, New York **1968** (Part I), **1976** (Part II)
- [9] Hollemann, F. A.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [10] Blau, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1077-1078.
- [11] Blau, F. *Monatsh. Chem.* **1889**, *10*, 375-380.
- [12] Morgan, S. G.; Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* **1931**, 20-30.
- [13] Morgan, S. G.; Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* **1937**, 1649-1655.
- [14] Vögtle, F., *Supramolekulare Chemie*, 2. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [15] Kalyanasundaram, K. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159-244.
- [16] Issberner, J.; Vögtle, F.; De Cola, L.; Balzani, V. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 706-712.
- [17] Plevoet, M.; Vögtle, F.; De Cola, L.; Balzani, V. *New J. Chem.* **1999**, 63-69.
- [18] Vögtle, F.; Plevoet, M.; Nieger, M.; Azzellini, G. C.; Credi, A.; De Cola, L.; De Marchis, V.; Venturi, M.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6290-6298.
- [19] Schubert, U. S.; Hofmeier, H.; Newkome, G. R., *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [20] Marvaud, V.; Astruc, D.; *Chem. Commun.* **1997**, *21*, 773-774.
- [21] Newkome, G. R.; Patri, A. K.; Godinez, L. A. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1445-1451.
- [22] Storrier, G. D.; Takada, K.; Abruña, H. D. *Langmuir* **1999**, *15*, 872-884.
- [23] Takada, K.; Storrier, G. D.; Morán, M.; Abruña, H. D. *Langmuir* **1999**, *15*, 7333-7339.
- [24] Diaz, D. J.; Storrier, G. D.; Bernhard, S.; Takada, K.; Abruña, H. D. *Langmuir* **1999**, *15*, 7351-7354.
- [25] Constable, E. C. *Chem. Commun.* **1997**, 1073-1080.
- [26] Newkome, G. R.; Cardullo, F.; Constable, E. C.; Moorefield, C. N.; Cargill Thompson, A. M. W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 925-927.
- [27] Armspach, D.; Cattalini, M.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Phillips, D., *Chem. Commun.* **1996**, *7*, 1823-1824.
- [28] Constable, E. C.; Harverson, P., *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *252*, 9-11.
- [29] Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Cattalini, M.; Phillips, D., *New J. Chem.* **1998**, 193-200.
- [30] Newkome, G. R.; He, E., *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1237-1244.

-
- [31] Newkome, G. R.; He, E.; Godinez, L. A., *Macromolecules* **1998**, *31*, 4382-4386.
- [32] Harriman, A.; Ziessel, R., *Chem. Commun.* **1996**, *7*, 1707-1716.
- [33] Grossshenny, V.; Harriman, A.; Ziessel, R., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1211-1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1100-1102.
- [34] Grossshenny, V.; Romero, F. M.; Ziessel, R., *Inorg. Chem.* **1997**, *62*, 1491-1500.
- [35] Hissler, M.; El-Ghayoury, A.; Harriman, A.; Ziessel, R., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1804-1807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1717-1720.
- [36] Khatyr, A.; Ziessel, R., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3126-3134.
- [37] Benniston, A. C.; Grossshenny, V.; Harriman, A.; Ziessel, R., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1956-1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1884-1885.
- [38] Grossshenny, V.; Harriman, A.; Ziessel, R., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2921-2925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2705-2708.
- [39] Ziessel, R., *Synthesis* **1999**, *11*, 1839-1865.
- [40] Collin, J. P.; Lainé, P.; Launay, J. P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434-435.
- [41] Collin, J. P.; Harriman, A.; Heitz, V.; Odobel, F.; Sauvage, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5679-5690.
- [42] Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Collin, J. P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A., *New J. Chem.* **1995**, *19*, 793-798.
- [43] Collin, J. P.; Gaviña, P.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1-14.
- [44] Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Calogero, G.; Hammarstrom, L.; Sauvage, J.-P.; Collin, J. P., *Chem. Commun.* **1998**, *7*, 2333-2334.
- [45] Yuan, S. C.; Chen, H. B.; Zhang, Y.; Pei, J., *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5701-5704.
- [46] Chen, Y. Y.; Lin, H. C., *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3243-3255.
- [47] Chen, Y. Y.; Tao, Y. T.; Lin, H. C., *Macromolecules* **2006**, *39*, 8559-8556.
- [48] Winter, A. Egbe, D. A. M.; Schubert, U. S., *Org. Lett.* **2007**, *9*, 12, 2345-2348.
- [49] Harriman, A.; Ziessel, R., *Chem. Commun.* **1996**, *7*, 1707-1716.
- [50] El-Ghayoury, A.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 14, 2471-2474.
- [51] Barigeletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J. P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A.; Constable, E. C.; Thompson, A. M. W. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7692-7699.
- [52] Hjelm, J.; Handel, R. W.; Hagfeldt, A.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Forster, R. J., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1073-1081.
- [53] Grätzel, M., *Nature* **2001**, *414*, 338-334.
- [54] Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347-414.
- [55] Zecher, W.; Kröhnke, F., *Chem. Ber.*, **1961**, 690-707.
- [56] Kröhnke, F., *Angew. Chemie*, **1963**, *75*, 317-329; *Angew. Chemie Int. Ed.* **1963**, *2*, 380-392.
- [57] Kröhnke, F., *Synthesis*, **1976**, 1-24.
- [58] Kröhnke, F.; Gross, K.-F., *Chem. Ber.*, **1959**, 22-36.
- [59] Wang, J.; Hanan, G. S., *Synlett* **2005**, *8*, 1251-1254.
- [60] Thummel, R. P.; Lefoulon, F.; Williamson, D.; Chavan, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1675-1679.
- [61] Thummel, R. P. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6851-6886.

- [62] Thummel, R. P.; Jahng, Y. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2407-2412.
- [63] Thummel, R. P.; Hedge, V. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1720-1725.
- [64] Thummel, R. P.; Hery, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7894-7896.
- [65] Thummel, R. P. *Synlett* **1992**, 1-12.
- [66] Sielemann, D.; Winter, A.; Flörke, U.; Risch, N., *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, *2*, 863-868.
- [67] Keuper, R.; Risch, N.; Flörke, U.; Haupt, H.-J., *Lieb. Ann.*, **1996**, *5*, 705-715.
- [68] Keuper, R., *Iminiumsalze - Schlüsselbausteine neuartiger Dominoreaktionen zum Aufbau polycyclischer Stickstoffheterocyclen*, Dissertation, Universität-GH Paderborn, **1996**.
- [69] A. Winter, *Oligotope Ligandsysteme und Nikotinonitrile - Moderne Anwendungen der Mannich-Reaktion in der Pyridinsynthese*, Dissertation, Universität Paderborn, **2003**.
- [70] Le Bris, A.; Lefebure, G.; Coussement, F., *Bull. Soc. Chim.*, **1964**, 1366-1374.
- [71] Sielemann, D., *Synthese polycyclischer Pyridinderivate - Mannich-Basen und Iminiumsalze als Schlüsselbausteine für den Aufbau neuartiger Ligandsysteme*, Dissertation, Universität-GH Paderborn, **2000**.
- [72] Risch, N.; Keuper, R., *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 424-429.
- [73] Keuper, R.; Risch, N., *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2609-2615.
- [74] Laue, T.; Plagens, A., *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, 3. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1998**.
- [75] Bayer, H.; Walter, W., *Lehrbuch der org. Chemie*, 19 Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [76] Tramontini, M. *Synthesis* **1973**, 703.
- [77] Arend, M.; Risch, N., *Angew. Chemie*, **1995**, *107*, 2861-2862; *Angew. Chemie Int. Ed.* **1995**, *34*, 2861-2862.
- [78] Risch, N.; Arend, M., *Angew. Chemie*, **1994**, *106*, 2531-2533; *Angew. Chemie Int. Ed.* **1994**, *33*, 2422-2423.
- [79] Merla, B.; Grumbach, H.-J.; Risch, N., *Synthesis*, **1998**, *11*, 1609-1614.
- [80] Grumbach, H.-J.; Arend, M.; Risch, N., *Synthesis*, **1996**, 883-887.
- [81] Grumbach, H.-J.; Merla, B.; Risch, N., *Synthesis*, **1999**, 1027-1033.
- [82] Piper, S.; Risch, N., *Arkivoc*, **2003**, 86-91.
- [83] Winter, A.; Risch, N., *Synlett*, **2003**, 1959-1964.
- [84] Delbos-Krampe, J.; Risch, N.; Flörke, U., *Z. Naturforschung*, **2004**, *59b*, 414-423.
- [85] Arend, M.; Westermann, B.; Risch, N., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1096 / *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1044.
- [86] Thummel, R. P.; Jahng, Y., *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2527-2534.
- [87] Winter, A.; Ulbricht, C.; Holder, E.; Risch, N.; Schubert, U. S., *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 773.
- [88] Müllen, K.; Scherf, U., „Organic Light Emitting Devices Synthesis, Properties and Applications”, (eds.), Wiley VCH Weinheim, **2006**.
- [89] Chou, P.-T.; Chi, Y., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3319.
- [90] Yeh, Y.-S.; Cheng, Y.-M.; Chou, P.-T.; Lee, G.-H.; Yang, C.-H.; Chi, Y.; Shu, C.-F.; Wang, C.-H., *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 2294-2297.
- [91] Liu, T.-H.; Chen, C. H., *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*.

- [92] Wong, W. Y.; Ho, C.-L.; Gao, Z.-Q.; Mi, C.-H.; Cheah, K.-W.; Lin, Z., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7800.
- [93] Wong, W. Y.; Zhou, G.-J.; Yu, X.-M.; Kwok, H.-S.; Lin, Z., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 315.
- [94] Yin, L.; Liebscher, J., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.
- [95] Newkome, G. R.; Patri, A. K.; Holder, E.; Schubert U. S., *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 235.
- [96] Böhme, H.; Hartke, K., *Chem. Ber.* **1963**, *93*, 1305.
- [97] Luo, T.-T.; Chen, C.-H., *Heterocycles*, **2001**, *55*, 9, 1663-1678.
- [98] Denholm, A. A.; George, M. H.; Hailes, H. C.; Tiffin, P. J.; Widdowson, D. A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 541-547.
- [99] Hagiya, K.; Mitsui, S.; Taguchi, H., *Synthesis* **2003**, *6*, 823-828.
- [100] Böhme, H.; Hartke, K. *Chem. Ber.* **1963**, *93*, 1305-1309.
- [101] Thummel, R. P.; Lefoulon, F.; Cantu, D.; Mahadevan, R., *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 12, 2208-2212.
- [102] Crabb, T. A.; Turner, C. H., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1980**, 1778-1782.
- [103] Vierhapper, F. W.; Eliel, E. L., *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 19, 2729-2734.
- [104] Milic, T. N.; Chi, N.; Yablon, D. G.; Flynn, G. W.; Batteas, J. D.; Drain, C. M., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 12, 2221-2223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2117.
- [105] Lozovik, Yu. E.; Popov, A. M., *Surf. Sci.* **1998**, *414*, 57-67.
- [106] Wouters, D.; Höppener, S.; Lunkwitz, R.; Chi, L.; Fuchs, H.; Schubert, U. S., *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 4, 277-280.
- [107] Sherry Zhu, S.; Kingsborough, R. P.; Swager, T. M., *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2123-2131.
- [108] Hjelm, J.; Constable, E. C.; Figgemeier, E.; Hagfeldt, A.; Handel, R.; Housecroft, C. E.; Mukhtar, E.; Schofield, E., *Chem. Commun.* **2002**, 284-285.
- [109] Houarner, C.; Blart, E.; Buvat, P.; Odobel, F., *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 200-204.
- [110] Beley, M.; Delabouglise, D.; Houppy, G.; Husson, J.; Petit, J.-P., *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3075-3083.
- [111] El-Ghayoury, A.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 14, 2471-2474.
- [112] Schubert, U. S.; Eschbaumer, C., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3016-1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2892-2926.
- [113] Andres, P. R.; Schubert, U. S., *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 13, 1043-1068.
- [114] Welters, S.; Salluce, N.; Benetti, A.; Rot, N.; Belser, P.; Sonar, P.; Grimsdale, A. C.; Mullen, K.; Lutz, M.; Spek, A. L.; De Cola, L., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4706-4718.
- [115] Newkome, G. R.; Yoo, K. S.; Moorefield, C. N., *Chem. Commun.* **2002**, 2164-2165.
- [116] Jiang, H.; Lee, S. J.; Lin, W., *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2149-2152.
- [117] De Cola, L.; Belser, P., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 301-346.
- [118] Winter, A.; van den Berg, A.; Hoogenboom, R.; Kickelbick, R.; Schubert, U. S., *Synthesis* **2006**, 2873-2878.
- [119] Shibata, K.; Katsuyama, I.; Matsui, M.; Muramatsu, H., *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 161-165.
- [120] Mürner, H.; von Zelewsky, A.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3931-3935.
- [121] Bonhote, P.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Vlachopoulos, N.; Zakeeruddin, S. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1324-1336.

- [122] Collin, J.-P.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P.; *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5977-5980.
- [123] Kelly, T. R.; Lebedev, R. L., *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2197-2205.
- [124] Smestad, G. P.; Grätzel, M., *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 6, 752-756.
- [125] Grätzel, M.; O'Regan, B., *Nature* **1992**, 353, 737-740.
- [126] Kalyanasundaram, K., Photochemistry and Photophysics of Metal Polypyridine and Porphyrin Complexes, Academic Press, London, **1992**.
- [127] Merrins, A.; Kleverlaan, C.; Will, G.; Nagaraja Rao, S.; Scandola, F.; Fitzmaurice, D., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2998-3004.
- [128] Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P.; Grätzel, M., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 213-225.
- [129] Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Kleverlaan, C. J., *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 87-96.
- [130] Yao, Q.-H.; Huang, Y.-Y.; Song, L.-Q.; Zhang, B.-W.; Huang, C.-H.; Wang, Z.-S.; Li, F.-Y.; Zhao, X.-S., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 77, 319-330.
- [131] Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613-1624.
- [132] Haque, S. A.; Handa, S.; Peter, K.; Palomares, E.; Thelakkat, M.; Durrant, J. R., *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5886-5890.
- [133] Constable, E. C.; Cargill Thompson, A. M. W., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 3467-3475.
- [134] Constable, E. C.; Cargill Thompson, A. M. W., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1409-1418.
- [135] El-ghayoury, A.; Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessel, R., *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 191-195.
- [136] Constable, E. C.; Cargill Thompson, A. M. W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 617-619.
- [137] Constable, E. C.; Cargill Thompson, A. M. W., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 1615-1627.
- [138] Jahng, Y. S.; Moon, W.; Thummel, R. P., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1997**, 18, 174-179.
- [139] Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A.; Constable, E. C.; Cargill Thompson, A. M. W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 942-944.
- [140] Thummel, R. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 872-878.
- [141] Barbieri, A.; Ventura, B.; Barigelletti, F.; De Nicola, A.; Quesada, M.; Ziessel, R. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7359-7368.
- [142] Constable, E. C.; Cargill Thompson, A. M. W.; Tocher, D. A.; Daniels, M. A. M., *New J. Chem.* **1992**, 16, 855.
- [143] Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, J., *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1404-1407.
- [144] Winter, A.; Hummel, J.; Risch N., *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4862-4871.
- [145] Encinas, S.; Flamigni, C.; Barigelletti, F.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Schofield, E. R.; Figgemeier, E.; Fenske, D.; Neuburger, M.; Vos, J. G.; Zehnder, M. *Chem.-Eur. J.* **2002**, 8, 137-150.
- [146] White, A. J.; Cunningham, A. J., *J. Chem. Ed.*, **1980**, 57, 317-319.
- [147] Heinze, J., *Angew. Chemie*, **1984**, 96, 823-840.
- [148] Balzani, V.; De Cola, L.; Barigelletti, F., *Top. Curr. Chem.*, **1990**, 158, 31-71.
- [149] Ziessel, R., *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, Kuppustramy, M.; Kalyanasundaram, K., Kluwer Academic, Dordrecht, **1993**.

-
- [150] Grosshenny, V.; Ziessel, R., *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 8075-8078.
- [151] Grosshenny, V.; Ziessel, R., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 453, C19-C22.
- [152] Arana, C.; Yan, S.; Keshavarz-K.; M.; Potts, K. T.; Abruña, H. D., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3680-3682.
- [153] Schwedt, G., *Analytische Chemie*, Stuttgart; New York, Thieme Verl. **1995**.
- [154] Tipler, P. A., *Physik*, Heidelberg, Berlin, Oxford, Spektrum Akad. Verl., **1994**.
- [155] Winter, A., Unpublished Results.
- [156] Autorenkollektiv, *Organikum*, 20 Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, **1996**.
- [157] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit*, **1981**, 21, 62-67.
- [158] Kurosawa, W.; Kau, T.; Fukuyame, T., *JACS* **2003**, 125, 8112-8113.
- [159] Drawula, A. B.; Gearien, J. E.; Dunn, W. J.; Benoit, S. P.; Bauer, L., *J. Med. Chem.* **1974**, 8, 815-824.
- [160] Casy, A. F.; Myers, J. L., *J. Chem. Soc.* **1965**, 4092-4096.

„Der wahre Weg geht über ein Seil, das nicht in der Höhe gespannt ist,
sondern knapp über dem Boden.

Es scheint mehr bestimmt stolpern zu machen, als begangen zu werden.“

(Franz Kafka, 1883–1924)

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- “Oligo(U-terpyridines) and Their Ruthenium(II) Complexes: Synthesis and Structural Properties”, Winter, A.; Hummel, J.; Risch, N. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4862-4871.

Posterpräsentationen:

- “Bis-Iminiumsalts in the Efficient Synthesis of U-Shaped Terpyridines”, Orchem 2004, Bad Nauheim, Deutschland.
- “Bis(U-terpyridines) and Their Transition Metal Complexes: Synthesis and Structural Properties”, European Symposium on Organic Chemistry (ESOC) 2005, Helsinki, Finnland.
- “U-/S- Shaped Terpyridines As Building Blocks in Diverse Applications”, European Chemistry Congress (Euchem) 2006, Budapest, Ungarn.
- “Synthesis and Characterization of Substituted U-Shaped Terpyridines and Their Ruthenium Complexes” European Symposium on Organic Chemistry (ESOC) 2007, Dublin, Irland.

