

13 Experimenteller Teil

13.1 Spektroskopische Methoden

Massenspektrometrie: Direkteinlaß: Sektorfeld-Massenspektrometer: FISIONS VG Prospec 3000; Ionenquellentemperatur: 220 °C; Druck: $1-5 \cdot 10^{-7}$ mbar; EI: 70 eV;

Schubstangenspitze: 50 - 650 °C

NMR-Spektren:

Lösungsspektren: Varian Gemini 200 :¹H-NMR (200 MHz), ¹³C-NMR (50 MHz); Bruker AMX 300: ¹H-NMR (300 MHz), ¹³C-NMR (75 MHz); Bruker DRX 500: ¹H-NMR (500 MHz), ¹³C-NMR (125 MHz); Es wurde jeweils auf den undeuterten Anteil der Lösungsmittel oder auf Tetramethylsilan referenziert.

Festkörperspektren: Bruker DMX 300: ¹³C-CP/MAS (75.47 MHz):

Rotationsfrequenz:

8.5 kHz; Kreuzpolarisation: 7 ms, Pulse: 3.75 µs, 90°; ¹⁵N-CP/MAS NMR (30.42 MHz): Rotationsfrequenz: 4 kHz, Kreuzpolarisation: 15 ms, Pulse: 3.6

µs, 90°, Referenz

¹⁵N gelabeltes NH₄NO₃.

Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyser Model 1106

Schmelzpunkte: bis 200 °C: Büchi 510, unkorrigiert; ab 200 °C: Reichert Thermovar Type 300 429, unkorrigiert; DSC: Dynamische Differenz-Wärmestrom-Kalorimeter, DuPont

IR-Spektren: BIO-RAD: FT-IR-Spektrometer, FT 135; Methoden: H-ATR, Transmission, Diffuse Reflexion

ESR-Spektren:

X-Band-ESR-Spektrometer ER-420; g-Wert-Prozessor SIGP-1 (Eigenbau)

UV/Vis-Spektren: J&M TIDAS, Detektor NMC 301, Lampen: (UV) CLD 35 W, (Vis) CLH 20 W, Software: J&M Spectralys; 1993-95.

Die Festkörper UV/Vis-Spektren der synthetisierten Substanzen wurden in diffuser Reflexion in sehr fein gemahlenem Kaliumbromid im Bereich von 200 - 800 nm (bzw. 1000 nm) aufgenommen. Die ausgewerteten UV/Vis-Spektren wurden in zwei Techniken aufgenommen. Bei den Spektren ohne Index wurden feine Kristalle auf das Kaliumbromid gelegt. Die Spektren mit dem Index **A** wurden mit einem Stoffmengenverhältnis von $x = 5 \cdot 10^{-3}$ aufgenommen.

Die Absorptionen aus den Festkörperspektren bei einem Stoffmengenverhältnis von $x = 5 \cdot 10^{-3}$ wurden nur zum relativen Abschätzen der Verhältnisse angegeben. Dies gilt auch für die an Kristallen aufgenommenen Spektren, wobei hier u.a. die erhöhte reguläre Reflexion die Intensitäten des UV-Bereichs stärker beeinflusst, als den Vis-Bereich. Dies

zeigt sich an der Erniedrigung der Absorption im UV-Bereich. Es wurden hier nur die Absorptionen im Vis-Bereich angegeben.

Die gemessenen UV/Vis-Lösungsmittelspektren hatten eine Konzentration von

$$c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Röntgenstrukturen: Nicolet R3m/V bzw. Siemens P4 oder SMART Vers. 5.049: automatisches Vierkreisdiffraktometer; Molybdän-Röntgenröhre: $\lambda (K_{\alpha}) = 71.069 \text{ pm}$. Die Datensammlung erfolgte schalenförmig, wobei die einzelnen Reflexe mit der *Wyckhoff*-Abtastung gesammelt wurden. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden auf einer SGI Iris Indigo bzw. SGI Iris Indy die Programme SHELXTL Ver. 5.03, SHELXL-97 und Siemens SAINT 4.050 verwendet.

Probenvorbereitung: Chemikalien: Phenazin wurde ohne weitere Reinigung direkt für die Kristallisationen eingesetzt. 2,2'-Dihydroxybiphenyl, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Hydrochinon und 4,4'-Dihydroxybiphenyl wurden aus Aceton umkristallisiert. Ethylenglykol wurde unter Argon mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend über eine Virgreuxkolonne destilliert.

Verreibungen und Mahlen der Substanzen: Fritsch, planetary micro mill, „pulverisette 7“, 10 ml Achatbecher + 4 Achatkugeln ($d = 12 \text{ mm}$), speed 10, 2 min.

Bestrahlungsmethode: Die Kokristalle wurden mit einer 1 kW Hg/Xe-Hochdrucklampe (Abb. 13.1.1,) durch ein zusätzliches UG5-Filter (Schott) bestrahlt, das für Licht der Wellenlängen von 220-450 nm eine Durchlässigkeit von $\tau_i > 0.10$; 450-650 nm $\tau_i < 0.10$ und 650-1000 nm $\tau_i > 0.10$ hat. Die zusätzlich verwendeten Filter oder Gitter werden an den entsprechenden Stellen erwähnt. Die Bestrahlung der IR- und UV/Vis-Proben erfolgte über einen Umlenkspiegel, wobei sich die Proben ca. 5 cm hinter dem Brennpunkt der Optik befanden.

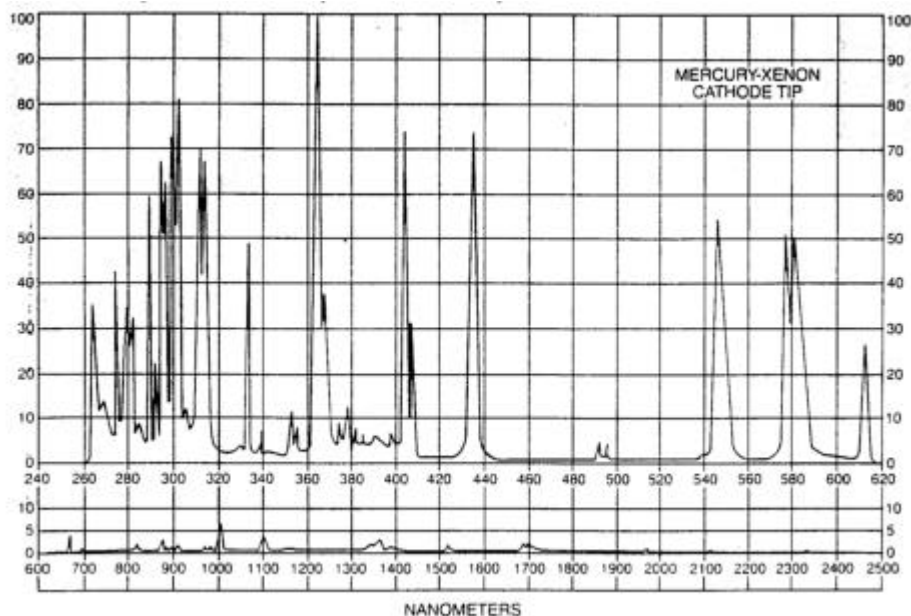


Abb. 13.1.1: Lampenspektrum der Xe/Hg-Hochdrucklampe.

Als weitere Lampe wurde eine 400 W HPX-Lampe von Osram für den Wellenlängenbereich > 410 nm eingesetzt. Die Bestrahlungszeiten betragen 1 s und wurden jeweils erhöht, bis keine signifikanten Änderungen im IR- oder UV/Vis-Spektrum mehr erkennbar waren.

Filter: WG320 (275-360; $\tau_i = 10^{-5} - 0.99$)

 WG345 (295-380; $\tau_i = 10^{-5} - 0.99$)

 WG360 (320-400; $\tau_i = 10^{-5} - 0.99$)

 GG395 (340-450; $\tau_i = 10^{-5} - 0.99$)

 GG435 (405-700, $\tau_i = 10^{-5} - 0.99$)

 GG475 (445-535; $\tau_i = 10^{-5} - 0.99$)

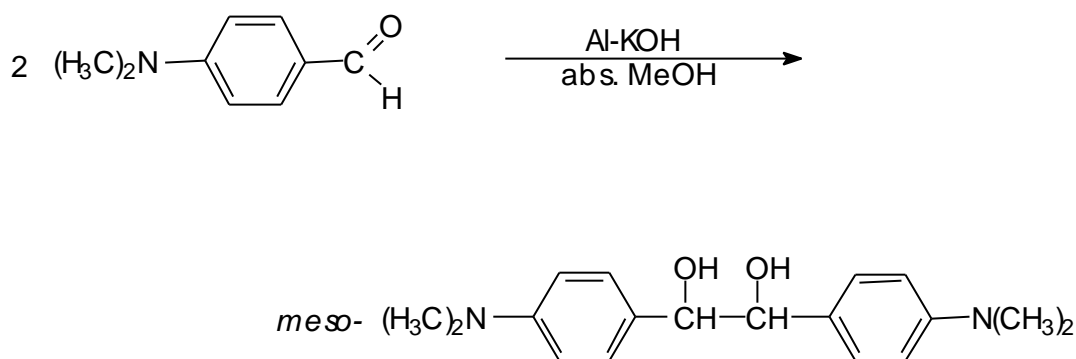
Gitter: 33%-Durchlässigkeit

Trocknung der Lösungsmittel: THF wurde über Natrium solange zum Sieden erhitzt, bis durch das zugesetzte 4-Phenylbenzophenon eine Violettfärbung entstand. Toluol wurde ebenfalls mit Natrium getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Schutzgas in ausgeheizte Einhalskolben mit Schutzgasanschluß destilliert. Die zur Kokristallisation verwendeten Lösungsmittel (Essigsäureethylester, Aceton und Dichlormethan, Ethanol, Methanol) wurden über ausgeheiztem Molekularsieb 4 Å oder 3 Å getrocknet.

13.2 Synthesen *para*-substituierter *meso*, *d,l*-1,2-Bis-(aryl)-1,2-ethandiole

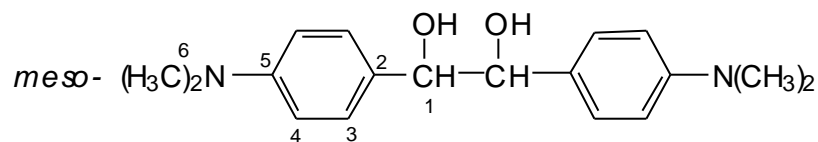
13.2.1 *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiol

Die Darstellung des dimethylamiosubstituierten *meso*, *d,l*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiols erfolgte nach einem in der Literatur für donorsubstituierte Aldehyde beschriebenen Verfahren.^[22]



In einem 1 L-Einhalskolben, ausgestattet mit einem Intensivkühler mit Trockenrohr und einem Magnetrührei, wurden 42.00 g (0.75 mol) Kaliumhydroxid, 6.75 g (0.25 mol) Aluminiumpulver und 7.45 g (50 mmol) 4-Dimethylaminbenzaldehyd vorgelegt. Durch den Kühler wurden 70 ml abs. Methanol unter intensivem Rühren zugegeben. Nach wenigen Minuten setzte eine sehr heftige Reaktion ein und die Reaktionsmischung schäumte stark auf. Es wurde noch 20 min nachgerührt und der Kolben leicht umgeschwenkt, damit die an der Kolbenwand haftende Reaktionskomponenten wieder der Reaktionsmischung zugeführt wurden. Eine

Verlängerung der Reaktionszeit führte zur Bildung von unerwünschtem d,l-Diol und des Alkens. Die Reaktionsmischung wurde über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit 50 ml p.a. Methanol gewaschen. Zum Filtrat wurden 500 ml Wasser hinzugefügt, der ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es wurden 3.82 g (51%) *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminphenyl)-1,2-ethandiol erhalten. Das verbliebene Filtrat wurde fünfmal mit je 80 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 0.86 g Rohprodukt, mit einem Anteil von 77proz. Diol (0.15 %) isoliert. Der Rest war nicht umgesetzter Aldehyd. Die Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.1) entnommen werden.



Schmp.: 178 °C EtOH (Lit.^[21] *meso*: 178-179 °C)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.90 (s, 12H, 6-H), 4.63 (s, 2H, 1-H), 6.60 (d, 4H, 4-H, ³J = 9 Hz), 7.04 (d, 4H, 3-H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 40.63 (C-6), 78.62 (C-1), 112.28 (C-3), 124.20 (C-4), 129.79 (C-2), 150.06 (C-5)

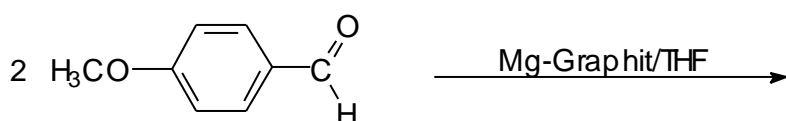
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3338 cm^{-1} (O-H), 3033 ($=\text{C-H}$)_{ar.}, 2949, 2885, 2857 ((C-H), C-H), 2819 ((C-H), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1611, 1517 (C=C), 1363; 1318, 1138 (C-N)_{ar.}, 1032 (C-O), 810 ($=\text{C-H}$), 1,4-Disubstitution)

UV/Vis (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 252 (1.10) nm, 271 (1.08), 290 (0.93) Sch., 388 (0.11), 489 (0.04)

UV/Vis (KBr): λ_{max} (Abs.) = 249 (0.55) nm, 280 (0.59), 315 (0.58), 384 (0.34), 423 (0.31), 488 (0.22)

13.2.2 *meso*-1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandiol

Die Darstellung erfolgte durch reduktive Kupplung von 4-Methoxybenzaldehyd mit Mg-Graphit nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren.^[21]



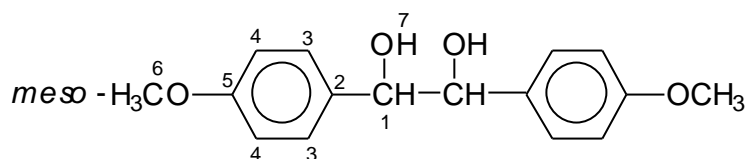
25.0 g (2.0 mol) Graphit wurden bei 150 °C in einem 1 L-Zweihalskolben unter Argon entgast, mit 10.0 g (0.26 mol) Kalium versetzt und solange gerührt, bis die Mischung sich bronzefärbte. Nach Abkühlung des entstandenen C_8K und Zugabe von 250 ml trockenem THF wurden 12.2 g (0.13 mol) wasserfreies Magnesiumchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung begann zu sieden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 20 min unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden innerhalb von ca. 15 min 12.2 ml (0.10 mol) frisch destillierter 4-Methoxybenzaldehyd in 50 ml trockenem THF zugetropft. Die Reaktionsmischung färbte sich nach ca. 30 min braun/grün. Zur Vervollständigung wurde noch 4 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgesaugt, der Filterkuchen mit p.a. THF nachgewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 13.7 g gelber Feststoff (*meso:d,l* 1 : 1.9 (1H -NMR: *meso*-(CHOH) = 4.66 ppm, *d,l*-(CHOH) = 4.53 ppm)) erhalten, der zweimal aus Ethanol umkristallisiert wurde. Die Ausbeute betrug über alle Fraktionen 1.9 g

(13 %). Die Ausbeute ist in der Literatur mit 93 % für ein Gemisch aus *meso*-

und

d,l-Diol angegeben.



Schmp.: 165 °C EtOH (Lit.^[21] *meso*:172 °C)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.73 (s, 6H, 6-H), 4.66 (s, 2H, 1-H), 6.78–7.16 (d,d, 8H, 3-H, 4-H, ³J = 6.0 Hz)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 55.25 (C-6), 77.78 (C-1), 113.68 (C-4), 128.31 (C-3), 131.98 (C-2), 159.42 (C-5)

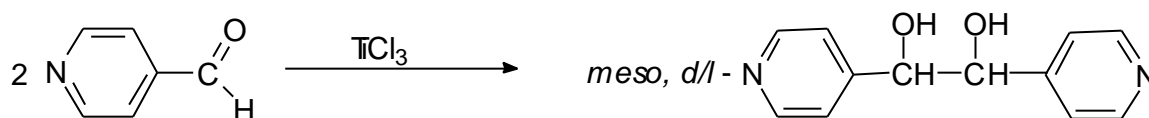
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3344 cm⁻¹, 3278 ((O-H), *meso*-Diol), 2956 (C-H), 2833 (C-H), O-CH), 1611, 1583, 1517 (C=C), 1256, 1027 ((C-O), Arylether, Hydroxy), 833 ((=C-H), 1,4-Disubstitution)

MS (70 eV): *m/z* [%]: 274 (< 1) [M⁺], 257 (6) [M⁺ - OH], 137 (100) [M⁺ - C₈H₉O₂]

UV/Vis (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 238 (0.47) nm, 276 (0.64), 283 (0.65), 310 (0.28), 329 (0.23) Sch., 348 (0.16)

13.2.3 *meso*-1,2-Bis-(4-pyridyl)-1,2-ethandiol

Die Darstellung erfolgte durch reduktive Kupplung von 4-Pyridinaldehyd mit Titan(III)chlorid nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren.^[23]



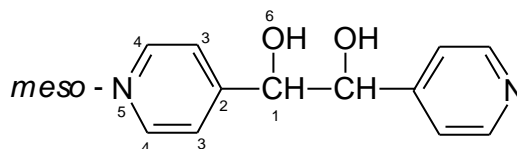
In einem 250 ml-Einhalskolben, der mit einem Tropftrichter mit Druckausgleich versehen war, wurden 9.7 ml (100 mmol, 98 %ig, $d = 1.122$) 4-Pyridinaldehyd in 50 ml Eisessig unter Argon bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter Rühren wurden

76.9 ml (100 mmol, 15%ig, $d = 1.259$) Titan(III)chlorid-Lösung innerhalb von 10 min zugetropft, woraufhin ein feiner farbloser Niederschlag ausfiel. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die violette Farbe der Titan(III)chlorid-Lösung blieb bestehen.

Der farblose Niederschlag (A) wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es wurden 7.0 g des Dihydrochlorids (A)

isoliert. Das Filtrat wurde mit 500 ml Aceton versetzt und der sich absetzende ölige Niederschlag (B) mit kaltem Ethanol und Aceton gewaschen und anschließend im Vakuumexsikkator getrocknet. Es wurden 2.4 g des Dihydrochlorids (B) erhalten.

Das Dihydrochlorid (A) wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung mit wäßriger Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Es fiel ein farbloses Pulver aus, das abfiltriert und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 5.2 g (24 mmol, 48%) an reinem *meso*-1,2-Di(4-pyridyl)-1,2-ethandiol. Mit der Fraktion B wurde entsprechend verfahren. Hier fiel ein hellrotes Pulver aus. Nach dem Trocknen wurden 1.8 g (8 mmol, 17%) des Diols mit einer Zusammensetzung von 87% *meso*- zu 13% *d,l*-Diol erhalten. Die Fraktion B wurde nicht mehr in *meso* und *d,l* getrennt. Die Ausbeute über alle Fraktionen betrug 65%. Die Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.2) entnommen werden



Schmp.: 212 °C (Lit.^[97] 214 °C)

¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 4.60 (s, 2H, *meso*, 1-H), 5.69 (s, 2H, 6-H), 7.23 (d, 4H, 3-H, ³J = 6.0 Hz), 8.45 (d, 4H, 4-H, ³J = 6.0 Hz)

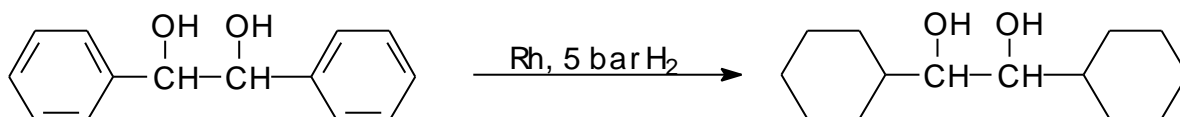
¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 75.24 (C-1), 122.47 (C-3), 148.72 (C-4), 151.16 (C-2)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3124 cm^{-1} ((O-H), *meso*-Diol), 2906, 2838 (C-H), 1603 (C=N/C=C), 1415 (C=C), 1044 (C-O), 806 ((=C-H) 1,4-Disubstitution)

UV/Vis (KBrA): λ_{max} (Abs.) = 228 nm (0.37), 252 (0.68), 266 (0.61) Sch., 287 (0.15) Sch. >360

13.2.4 *meso*-1,2-Dicyclohexyl-1,2-ethandiol

Die Darstellung des *meso*-1,2-Dicyclohexyl-1,2-ethandiole erfolgte durch Hydrierung des *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiole an einem Rhodium-Katalysator.^[24]



In einem 100 ml Autoklaven wurden 3.56 g (16.0 mmol) des *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiole in 30 ml abs. Methanol und 0.3 ml Eisessig gelöst. Es wurden 1.0 g Rhodium 5 % auf Aluminiumoxid (Fluka) zugegeben und unter Rühren bei Raumtemperatur 5 bar Wasserstoff aufgegeben. Nach ca. 2 h war der Druck auf 2 bar abgefallen. Es wurde jeweils wieder bis auf 5 bar Wasserstoff aufgegeben bis sich der Druck nach 24 h nicht mehr änderte. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es

wurden 3.4 g Rohprodukt isoliert, welches : 3 g
(14.6 mmol, 92%) *meso*-1,2-Dicyclohexyl-1,2-ethandiol Die

Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.3) entnommen werden.

Schmp.: 187-188 °C (Lit.^[54] 193-194 °C)

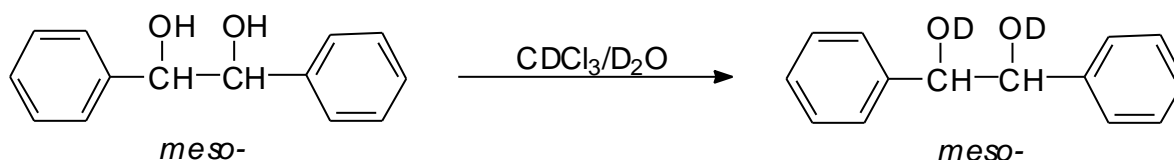
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.05-1.30 u. 1.56-1.86 (m, 22H, 2-H - 5-H, OH), 3.43 (s, 2H, 1-H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 26.03, 26.51, 26.72 (C-3, C-4, C-5) , 30.39 (C-2), 39.05 (C-1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3374, 3308 cm⁻¹ (O-H), 2924, 2850 (C-H), 1450 (δ (C-H), CH₂), 1083 (C-O)

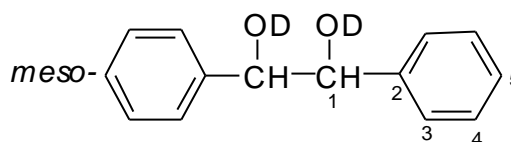
13.2.5 *meso*-(O,O)-Dideutero-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol

Zur Darstellung des *meso*-(O,O)-Dideutero-1,2-diphenyl-1,2-ethandiols wurde das *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol deuteriert.



5.14 g (24 mmol) *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol wurden unter Argon in einem 100 ml-Einhalskolben mit Schutzgasanschluß, Rückflußkühler und Ölventil in 25 ml absolutiertem Deuteriochloroform gelöst und mit 25 ml

Deuteriumoxid überschichtet. Unter Rühren wurde 8 h unter Rückfluß erhitzt. Von der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung wurde das Deuteriumoxid unter Argon abdekantiert und anschließend das Deutrochloroform abkondensiert. Der Deuterierungsgrad des Diols betrug 93.1% ($^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, abs. CDCl_3). Die Deuterierung wurde noch einmal durchgeführt. Der Deuterierungsgrad betrug anschließend 99.7% ($^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, abs. CDCl_3). Es konnten 5.13 g des deuterierten Diols isoliert werden.



Schmp.: 132-133 °C

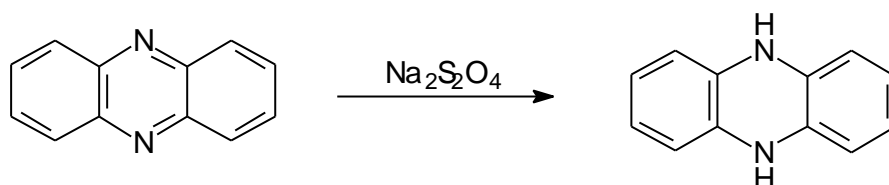
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18-7.27$ (m, 10H, 3-H - 5-H), 4.77 (s, 2H, 1-H, 100%), 2.12 (s, 2H, OH, 0.3%)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3106-3032 \text{ cm}^{-1}$ ((C-H)_{ar}), 2898 (C-H), 2505, 2360, 2341 (O-D), 1085, 1021 (C-O)

UV/Vis (KBr): λ_{max} (Abs.) = 225 nm (0.42), 259 (0.20)

13.3 Synthese von 5,10-Dihydrophenazin

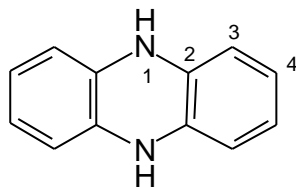
Das 5,10-Dihydrophenazin wurde nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren durch Reduktion aus Phenazin hergestellt.^[41]



Zu 10 ml einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung wurden 4.0 g (23 mmol) Natriumdithionit in 100 ml dest. sauerstofffreiem Wasser in einem 250 ml-Zweihalskolben mit Schutzgasanschluß, Rückflußkühler mit Quecksilberventil und einem Tropftrichter mit Druckausgleich unter Argon vorgelegt. Es wurde auf 70–80 °C erhitzt und langsam 1.0 g (5.5 mmol) Phenazin, das in 30 ml sauerstofffreiem Methanol dispergiert war, zugetropft. Die Lösung verfärbte sich innerhalb weniger Minuten von gelb über rot und blau nach blaßgrün. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 h weitergerührt, um die zum Teil entstandenen Komplexe der reduzierten Form mit Phenazin weiter zu reduzieren.

Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurden 150 ml kaltes, dest., sauerstofffreies Wasser zugegeben und durch eine Schutzgasfritte filtriert. Der hellgrüne Niederschlag wurde im Ölpumpenvakuum bei 70 °C getrocknet. Es wurde 1.0 g Produkt isoliert, dies entspricht einer Ausbeute von 99%.

Durch Umkristallisation aus absolutem Methanol wurden kleine hellgrüne, quadratische Kristalle erhalten. Die Strukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13) entnommen werden.



Schmp.: 315 °C, (Lit.^[79] 317 °C im abgeschmolzenen Röhrchen)

¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 6.00 (m, 4H, 4-H), 6.24 (m, 4H, 3-H),
7.29 (s, 2H, 1-H)

¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 111.23 (C4), 120.16 (C-3), 133.66 (C-2)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3383 cm⁻¹ (N-H), 1611 (C=C), 1300 (C-N), 747 ((C-H)_{ar}, 1,2-Disubstitution)

IR^[40] (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3407 cm⁻¹, 3400 (N-H), 1300 (C-N)

UV/Vis (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 248 nm (0.49), 368 (0.36)

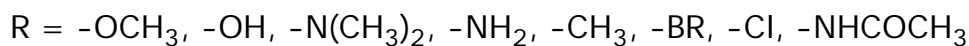
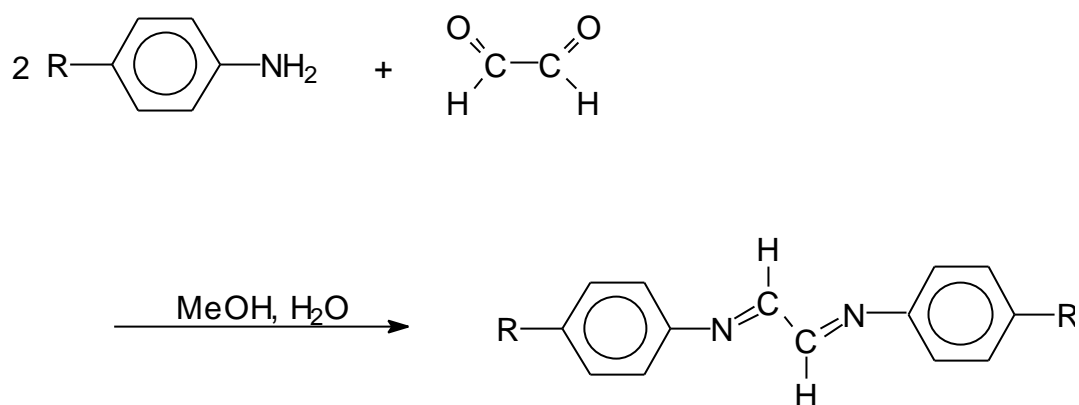
Tabelle 13.3.1: Absolute Energien [h] und Nullpunktschwingungsenergien, sowie Dipolmomente des Übergangs- und Grundzustandes von 5,10-Dihydrophenazin nach B3LYP/6-31G*.

5,10-Dihydrophenazin	Absolute Energien [h], (ΔE [kcal·mol ⁻¹])	Dipolmoment [D]	ZPVE 0 K [kcal·mol ⁻¹]	ZPE 298 K [kcal·mol ⁻¹]
			1]	1]

Butterfly	-572.809084 (0)	0.68	121.34	127.71
planar	-572.808565 (0.33)	0	120.82	126.92

13.4 Synthesen *para*-substituierter 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadienen

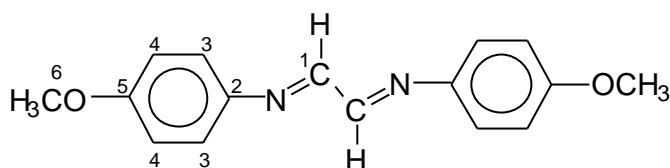
Die Darstellung der *para*-substituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diazabutadiene erfolgte nach der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung.



Es wurden in den Synthesen jeweils 16.0 mmol der *para*-substituierten Aniline in Methanol gelöst und unter Rühren 8 mmol Glyoxal-Hydrat (80proz.) in 4 ml dest. Wasser zugegeben. Nach wenigen Minuten schieden sich die entsprechend substituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene ab. Getrocknet wurden die Feststoffe im Ölpumpenvakuum.

13.4.1 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien^[26]

Es schieden sich 1.72 g (74%) eines leuchtend gelben Feststoffs ab, der aus Essigsäureethylester umkristallisiert 1.55 g (65%) an langen gelben Nadeln bildete. In der Literatur sind keine Angaben zur Ausbeute enthalten. Die Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.5) entnommen werden.



Schmp.: 151 °C Essigsäureethylester (Lit.^[26] 155 °C, EtOH, Lit.^[98] 158 °C)

¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.79 (s, 6H, 6-H), 7.00 (d, 4H, 4-H, ³J = 9.0 Hz), 7.43 (d, 4H, 3-H), 8.46 (s, 2H, 1-H)

¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 55.40 (C-6), 114.60 (C-4), 123.27 (C-3), 142.55 (C-5), 157.57 (C-1), 159.30 (C-2)

Die Nummerierung der C-Atome erfolgt entsprechend der Röntgenstrukturuntersuchung.

¹³C-CP/MAS (75.47 MHz): 57.1 (C-8), 109.3 (C-3/4/6/7), 118.5 (C-3/4/6/7), 128.5 (C-3/4/6/7), 143.2 (C-2), 158.8 (C-1), 160.2 (C-2)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3041 cm⁻¹, 3008 ((=C-H)_{ar}), 2965 ((C-H), CH), 2834 ((C-H), OCH₃), 1637 (C=N), 1602, 1584, 1501 (C=C), 1285, 1248, 1022 (C-N_{ar} /C-O_{ar}), 820 ((=C-H) 1,4-Disubstitution)

MS (70 eV): m/z [%]: 269 (15) [$M^+ + 1H$], 268 (74) [M^+], 267 (100) [$M^+ - 1H$], 253 (92) [$M^+ - CH_3$], 237 (35) [$M^+ - OCH_3$], 147 (14) [$M^+ - C_7H_7NO$], 134 (79) [$M^+ - C_8H_8NO$], 120 (59) [$M^+ - C_9H_{10}NO$]

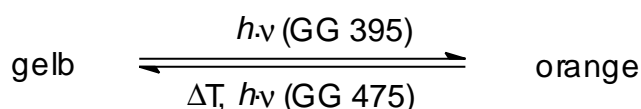
Elementaranalyse: $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268.31)

ber.: C 71.62% H 6.01% N 10.44%

gef.: C 71.55% H 5.80% N 10.29%

HR-MS (70 eV): $C_{16}H_{16}N_2O_2$ ber.: 268.1212 [M^+] gef.: 268.1189

1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien ist photochrom. Für die Bestrahlung wurde zusätzlich zu dem verwendeten UG5 Filter der Hg/Xe-Hochdrucklampe noch ein GG395-Kantenfilter verwendet. Das Zurückschalten der photochromen Kristalle erfolgte mit einer focussierten HPX 400 W Lampe und einem GG 475 Filter.



Vis (KBr), unbestrahlt, gelb: λ_{max} (Abs.) = 443 nm (0.3), 478 (0.1) Sch.

Vis (KBr), bestrahlt, orange: λ_{max} (Abs.) = 443 nm (0.3), 478 (0.1) Sch., 534 (0.1)

UV/Vis (KBr^A), unbestrahlt, gelb: λ_{max} (Abs.) = 250 nm (0.59), 281 (0.72), 318 (0.81), 379 (0.89), 427 (1.01)

UV/Vis (KBr^A), bestrahlt, orange: λ_{\max} (Abs.) = 250 nm (0.59), 281 (0.72), 318 (0.81), 379 (0.84), 427 (1.01), 505 (0.41)

UV/Vis (EtOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 246 nm (4.00), 293 (3.89), 378 (4.29)

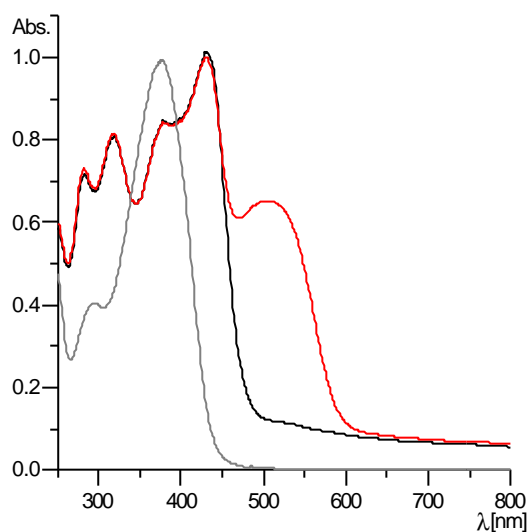


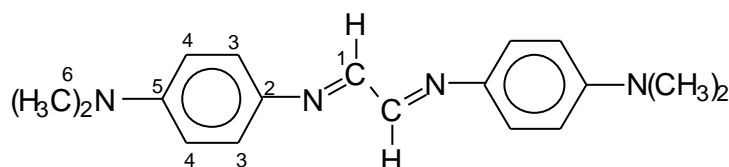
Abb. 13.4.1.1: UV/Vis-Spektren des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens: — in Ethanol ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und in KBr ($x = 5 \cdot 10^{-3}$) — unbestrahlt, — bestrahlt (GG395).

Tabelle 13.4.1: Absolute Energien [h] und Nullpunktschwingungsenergien sowie Dipolmomente des Übergangs- und Grundzustandes von 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diazabutadien nach B3LYP/6-31G*.

Diazabutadien, Diederwinkel (C-C-N=C)	Absolute Energien [h], (ΔE [kcal·mol ⁻¹])	Dipolmoment [D]	ZPVE 0 K [kcal·mol ⁻¹]	ZPE 298 K [kcal·mol ⁻¹]
27.1°/27.1°	-879.23818 (0)	0.026	182.09	193.03
27.1°/0°	-879.237783 (0.25)	0.80	182.23	193.65

13.4.2 1,4-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien^[26]

Es schieden sich 1.18 g (93%) eines braunen Feststoff ab, der aus Methanol umkristallisiert 1.10 g (87%) schwarze Kristalle bildete. Die Kristalle wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute in der Literatur beträgt 91%.



Schmp.: 264 °C Zersetzung (Lit.^[26] 261 °C Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.95$ (s, 12H, 6-H), 6.74 (d, 4H, 4-H, $^3J = 9.0$ Hz), 7.35 (d, 4H, 3-H), 8.42 (s, 2H, 1-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 39.4$ (C-6), 112.34 (C-4), 123.17 (C-3), 138.39 (C-5), 150.26 (C-2), 154.37 (C-1)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3095$ cm^{-1} , 3024 ($(=\text{C-H})_{\text{ar}}$), 2899 (C-H), 2790 ((C-H) , N- CH_3), 1605, 1566, 1502 (C=C); 1357, 1167 ($(\text{C-N})_{\text{ar}}$), 815 ($(=\text{C-H})$, 1,4-Disubstitution)

MS (70 eV): m/z [%]: 294 (100) $[\text{M}^+]$, 279 (25) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 250 (18) $[\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2]$, 147 (54) $[\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2]$, 120 (12) $[\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3]$

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$ (294.39)

ber.: C 73.43% H 7.53% N 19.03%

gef.: C 73.21% H 7.50% N 19.01%

HR-MS (70 eV): $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$ ber.: 294.1844 $[\text{M}^+]$ gef.: 294.1829

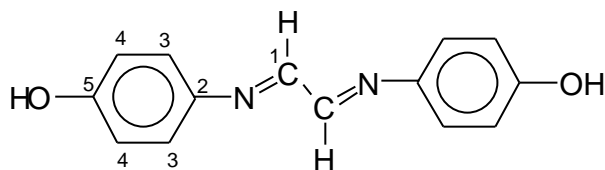
UV/Vis (KBr): λ_{max} (Abs.) = 251 nm (0.42), 281 (0.48), 319 (0.50), 377 (0.48), 446 (0.50), 514 (0.48), 582 (0.37) Sch.

UV/Vis (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 250 nm (0.71), 277 (0.77), 322 (0.69), 454 (1.12), 496 (1.06)

UV/Vis (EtOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 254 nm (4.17), 318 (4.19), 457 (4.47)

13.4.3 1,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien^[25,26]

Es wurde 1.84 g (91%) eines hellgelben Niederschlags erhalten, der aus Ethanol umkristallisiert 1.72 g (85%) kleine Nadeln bildet. Die Ausbeute in der Literatur ist mit 87% angegeben.



Schmp.: 191° C Zersetzung ab 185° C (Lit.^[26] 185°C)

¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 6.82 (d, 4H, 4-H, ³J = 8.6 Hz), 7.32 (d, 4H, 3-H), 8.41 (s, 2H, 1-H), 9.79 (s, 2H, OH)

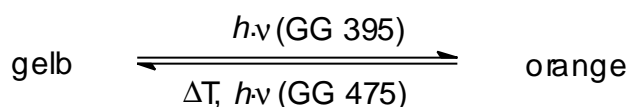
¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 115.81 (C-4), 123.33 (C-3), 141.11 (C-5), 156.38 (C-1), 157.73 (C-2)

IR (KBrA): $\tilde{\nu}$ = 3137 - 2479 cm⁻¹ (O-H), 3025 ((=C-H)_{ar}), 2941 ((C-H), CH), 1608), 1575, 1506 (C=C); 1271, 1233 ((C-O)_{ar}/(C-N)_{ar}), 834 ((=C-H), 1,4-Disubstitution)

MS (70eV): m/z (%) = 237 (38) [$M^+ - 2H$], 120 (21) [C_7H_6NO], 108 (100) [C_7H_8NO]

HR-MS (70 eV): $C_{14}H_{12}N_2O_2$ ber.: 240.0899 [M^+], 239.0820 [$M^+ - 1H$]
gef.: 240.0878 [M^+], 239.0810 [$M^+ - 1H$]

1,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien ist photochrom. Für die Bestrahlung wurde zusätzlich zu dem UG5 Filter der Hg/Xe-Hochdrucklampe ein GG395-Kantenfilter eingesetzt. Das Zurückschalten der Probe erfolgte mit einer HPX 400 W Lampe und einem zusätzlichen GG 475-Kantenfilter.



Vis (KBr), unbestrahlt, gelb: λ_{max} (Abs.) = 400 nm (0.69), 433 (0.70), 470 (0.69)

Vis (KBr), bestrahlt, orange: λ_{max} (Abs.) = 400 nm (0.64), 433 (0.69), 470 (0.69), 519 (0.34)

UV/Vis (KBr^A), unbestrahlt, gelb: λ_{max} (Abs.) = 251 nm (0.57), 281 (0.70), 318 (0.79), 379 (0.79), 448 (1.06)

UV/Vis (KBr^A), bestrahlt, orange: λ_{max} (Abs.) = 251 nm (0.57), 279 (0.70), 318 (0.79), 379 (0.79), 448 (1.06), 510 (0.59)

UV/Vis (EtOH): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 246 nm (4.14), 293 (3.99), 383 (4.47)

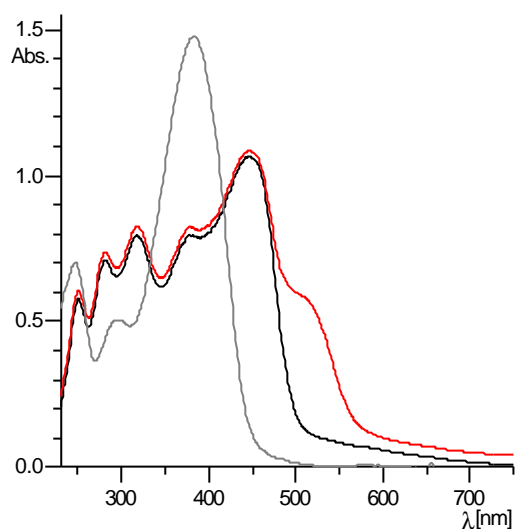
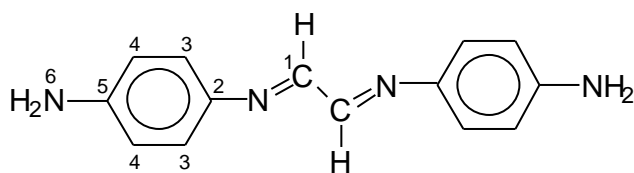


Abb. 13.4.3.1: UV/Vis-Spektren des 1,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens: — in Ethanol ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und in KBr ($x = 5 \cdot 10^{-3}$) — unbestrahlt, — bestrahlt (GG395).

13.4.4 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

Es schieden sich 1.86 g (98%) eines orangen Feststoffs ab, der nicht kristallisiert werden konnte.



Schmp.: 245 °C Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 5.48$ (s, 2H, 6-H), 6.58 (d, 4H, 4-H, $^3J = 8.67$ Hz), 7.18 (d, 4H, 3-H), 8.43 (s, 2H, 1-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 113.86$ (C-4), 123.20 (C-3), 138.15 (C-5), 149.28 (C-2), 153.44 (C-2)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3421$ cm^{-1} , 3325, 3219 (N-H), 3060 ($(=\text{C-H})_{\text{ar}}$), 2962 ($(\text{C-H})_{\text{CH}}$), 1637 (C=N), 1604, 1569, 1507 (C=C); 1283, 1164 ($(\text{C-N})_{\text{ar}}$), 830 ($(=\text{C-H})$ 1,4-Disubstitution)

MS (70 eV): m/z [%]: 239 (5) [$\text{M}^+ + 1\text{H}$], 109 (100) [$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2$]

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (238.12)

ber.: C 70.56% H 5.92% N 23.51%

gef.: C 70.87% H 6.15% N 21.77%

HR-MS (70 eV): $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$ ber.: 238.1219 [M^+] gef.: 238.1200

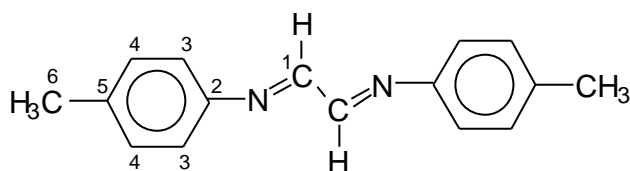
ber.: 237.1140 [$\text{M}^+ - 1\text{H}$] gef.: 237.1147

UV/Vis (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 252 nm (1.03), 279 (1.03), 318 (0.95), 393 (1.12) Sch., 439 (1.18), 481 (1.13) Sch.

UV/Vis (EtOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 250 nm (3.55), 309 (3.30), 433 (3.87)

13.4.5 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien^[26]

Erhalten wurden 1.60 g (85%) eines gelben Niederschlags, der aus *iso*-Propanol umkristallisiert 1.04 g (55%) kleine Prismen bildet. Die Ausbeute in der Literatur beträgt 26% nach der Umkristallisation aus Wasser. Die Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.6) entnommen werden.



Schmp.: 160 °C *i*-Prop. (Lit.^[26] 160-162 °C, Lit.^[99] 164-165 °C H₂O)

¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.34 (s, 6H, 6-H), 7.25 - 7.33 (m, 8H, 4-H, 4-H), 8.44 (s, 2H, 1-H),

¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 20.64 (C-6), 121.42 (C-3), 129.85 (C-4), 137.53 (C-5), 147.12 (C-2), 159.06 (C-1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm^{-1} ($(=\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$), 2963, 2915, 2873 ($(\text{C}-\text{H})$, CH_3), 1656 ($\text{C}=\text{N}$), 1609, 1591, 1575 ($\text{C}=\text{C}$), 831, 823 ($(=\text{C}-\text{H})$ 1,4-Disubstitution)

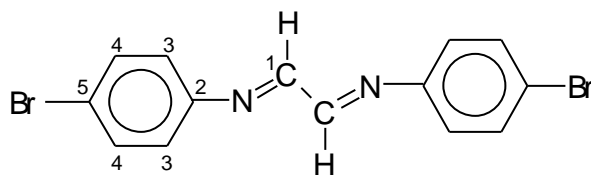
MS (70 eV): m/z [%]: 235 (47) [$\text{M}^+ - 1\text{H}$], 221 (90) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 118 (41) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_8\text{N}$], 106 (47) [$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}$], 91 (54) [C_7H_7], 78 (88) [C_6H_6], 63 (100)

UV/Vis (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 250 nm (0.91), 282 (0.91), 320 (0.95), 373 (0.95), 404 (0.87) Sch.

UV/Vis (EtOH): λ_{max} ($\text{lg } \epsilon$) = 240 nm (4.22), 283 (4.27), 354 (4.43)

13.4.6 1,4-Bis-(4-bromphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

Es schieden sich 2.6 g (86%) eines gelben Niederschlags ab, welcher aus *iso*-Propanol umkristallisiert 0.55 g (21%) kleine, apricotfarbene Kristalle bildete. Die Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.7) entnommen werden.



Schmp.: 174 °C (Lit.^[25]: 181-181.5 °C, *i*-Prop)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.35$ (d, 4H, 3-H, $^3J = 8.73$ Hz), 7.65 (d, 4H, 4-H), 8.45 (s, 2H, 1-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 120.69$ (C-5), 123.59 (C-3), 132.27 (C-4), 148.73 (C-2), 160.68 (C-1)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080$ cm^{-1} , 3049 ($(=\text{C-H})_{\text{ar}}$), 2968, 2899 ((C-H) , CH), 1645 (C=N), 1606, 1579, 1566 (C=C), 1069 ($(\text{C-Br})_{\text{ar}}$), 833, 805 ($(=\text{C-H})$ 1,4-Disubstitution)

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$ (366.05)

ber.: C 45.94% H 2.75% N 7.65%

gef.: C 45.95% H 2.65% N 7.80%

MS (70 eV): m/z [%]: 366 (62) $[\text{M}^+]$, 285 ($\text{M}^+ - \text{HBr}$), 184 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{NBr}]$, 155 (67) $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}]$

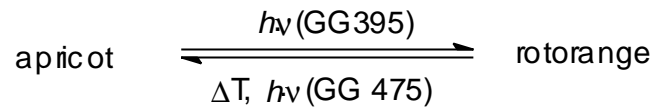
HR-MS (70 eV): $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$ ber.: 362.9132 $[\text{M}^+ - 1\text{H}]$ gef.: 362.8996

ber.: 364.9113 $[\text{M}^+ - 1\text{H}]$ gef.: 364.8926

ber.: 366.9094 $[\text{M}^+ - 1\text{H}]$ gef.: 366.8895

1,4-Bis-(4-bromphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien ist photochrom. Für die Bestrahlung wurde zusätzlich zu dem UG5 Filter der Hg/Xe-Hochdrucklampe

ein GG395-Kantenfilter eingesetzt. Die Probe kann mit einer HPX 400 W Lampe und einem zusätzlichen GG 475-Kantenfilter zurückgeschaltet werden.



UV/Vis (KBr^A), unbestrahlt, apricot: λ_{max} (Abs.) = 252 nm (0.84), 281 (0.92), 321 (0.96), 377 (0.96), 409 (0.85) Sch.

UV/Vis (KBr^A), bestrahlt, orange: λ_{max} (Abs.) = 252 nm (0.84), 281 (0.92), 321(0.92), 377 (0.91), 409 (0.84) Sch., 490 (0.11)

UV/Vis (EtOH): λ_{max} (lg ϵ) = 247 nm (3.95), 282 (4.05), 323 (4.10), 366 (4.10)

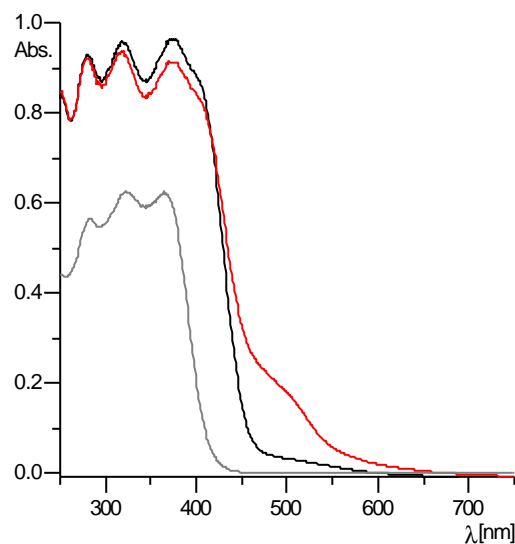
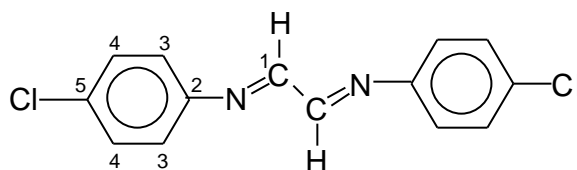


Abb. 13.4.6.1: UV/Vis-Spektren des 1,4-Bis-(4-bromphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens: — in Ethanol ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und in KBr ($x = 5 \cdot 10^{-3}$) — unbestrahlt, — bestrahlt (GG395).

13.4.7 1,4-Bis-(4-chlorphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

Erhalten wurden 2.14 g (96.6%) eines gelben Niederschlags, der aus *iso*-Propanol umkristallisiert kleine rote, flache Nadeln bildet (0.29 g, 13.5%).



Schmp.: 163 °C (Lit.^[99]: 107-110 °C, *i*-Prop)

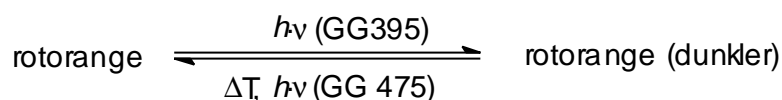
¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 7.42$ (d, 4H, 3-H, $^3J = 8.76$ Hz), 7.51 (d, 4H, 4-H), 8.45 (s, 2H, 1-H)

¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 123.61$ (C-5), 129.66 (C-3), 132.53 (C-4), 148.63 (C-2), 160.96 (C-1)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3086 \text{ cm}^{-1}$, 3052, 3024 ((=C-H)_{ar}), 2968, 2900 ((C-H), CH), 1644 (C=N), 1606 (C=C), 1090 ((C-Cl)_{ar}), 834, 807 ((=C-H) 1,4-Disubstitution)

MS (70 eV): m/z [%]: 275 (47) [$M^+ - 2H$], 241 (70) [$M^+ - HCl$], 138 (100) [$M^+ - C_7H_7NCl$], 111 (72) [C_6H_4Cl], 78 (69) [C_6H_6]

1,4-Bis-(4-chlorphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien ist photochrom. Für die erste Bestrahlung wurde zusätzlich zum UG5 Filter der Hg/Xe-Hochdrucklampe ein GG395- Kantenfilter eingesetzt. Das Zurückschalten der Probe erfolgt mit einer HPX 400 W Lampe und einem zusätzlichen GG 475- Kantenfilter.



UV/Vis (KBr^A), unbestrahlt, rotorange: λ_{max} (Abs.) = 251 nm (0.72), 283 (0.80), 322 (0.85), 374 (0.89), 398 (0.80) Sch.

UV/Vis (KBr^A), bestrahlt, rotorange(dunkler): λ_{max} (Abs.) = 251 nm (0.78), 283 (0.82), 322 (0.85), 348 (0.86), 374 (0.84) Sch., 398 (0.76) Sch., 483 (0.14)

UV/Vis (EtOH): λ_{max} (lg ϵ) = 239 nm (4.00), 283 (4.08), 344 (4.11)

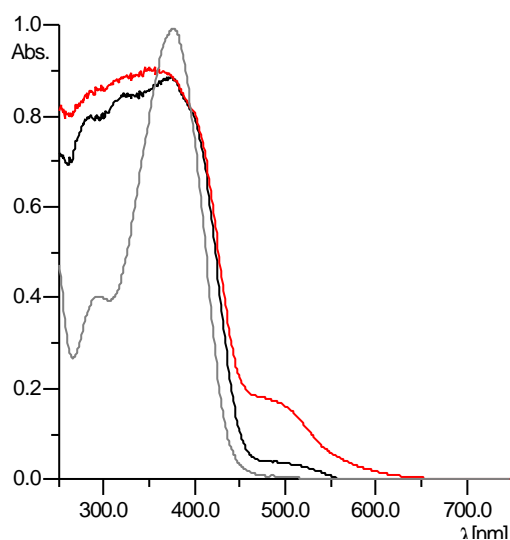
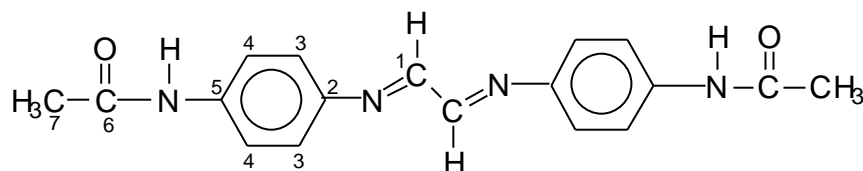


Abb. 13.4.7.1: UV/Vis-Spektren des 1,4-Bis-(4-chlorphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens: — in Ethanol ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und in KBr ($x = 5 \cdot 10^{-3}$) — unbestrahlt, — bestrahlt (GG395).

13.4.8 1,4-Bis-(4-acetylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

Es schieden sich 1.57 g (98%) eines gelben Niederschlags aus, der nicht umkristallisiert werden konnte.



Schmp.: 277 °C (Lit.^[100]: 279 °C Zers., EtOH)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.06$ (s, 3H, 7-H), 7.39 (d, 4H, 3-H, $^3J = 8$ Hz) 7.66 (d, 4H, 4-H), 8.45 (s, 2H, 1-H), 10.10 (s, 2H, HN)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 23.92$ (C-7), 119.41 (C-5), 122.19 (C-3), 139.23 (C-4), 144.25 (C-2), 158.06 (C-1), 168.26 (C-7)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3278, 3178, 3116 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3048 ($(=\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$), 2994 ($(\text{C}-\text{H}), \text{CH}$), 1655 (C=O), 1605, 1590 (C=C)

UV/Vis (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 301 nm (1.00), 334 (1.01), 378 (1.09), 422 (1.13), 463 Sch. (1.02)

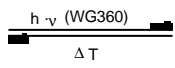
UV/Vis (EtOH): λ_{max} (lg ϵ) = 303 nm (4.16), 322 (4.14), 430 (4.21).

13.5 Synthesen und Syntheseversuche zur Darstellung von Kokristallen aus Phenazin und Diolen, Dicarbonsäuren sowie Diaminen

13.5.1 Phenazin und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol

Es wurde eine äquimolare Mischung der Komponenten bei 40 °C in Essigsäureethylester gelöst und langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Das Lösungsmittel wurde an Luft verdampft. Es schieden sich violette Kristalle ab. Eine weitere Kristallisation unter Lichtausschluß führte zu hellgelben, transparenten Polyedern, die unter Lichtauschluß abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Der in Deuteriochloroform aufgelöste Kokristall zeigt im ^1H -NMR-Spektrum eine äquimolare Zusammensetzung. Der Kokristall ist photochrom. Die Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.8) entnommen werden.

Tabelle 13.5.1: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol und Phenazin.

	Komponenten		Kokristall	
	Diol	Phenazin		
Farbe	farblos	gelb	hellgelb	violett (8 s)
Schmp. [°C]	137-139 ^[54]	174 ^[54]	120-121	

IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3371, 3321 (O-H)	1513, 1430 1360	3378 ^[a] 3256 1372 1051 (C-O)	3378 (N-H) 3311, 3242, 3232, 3188 (O-H/N-H) 1700 1504,1483, 1434 1300, 1279 (C-N) 1051 (C-O)
---------------------------------------	---------------------	-----------------------	---	---

Fortsetzung	Diol	Phenazin	Kokristall	
Tabelle			Unbestrahlt	bestrahlt
13.5.1				

UV/Vis ^A : λ	259 (0.19)	253 (1.02)	251 (0.68)	251 (0.68)
max [nm],	290 (0.09)		273 ^[b]	274 (0.63)
(Abs.)	320 (0.06)		(0.60)	325 (0.63)
		369 (0.91)	327 ^[b]	375 (0.74)
		398 ^[a] (0.74)	(0.57)	406 ^[a] (0.61)
			375 (0.78)	448 (0.26)
			398 (0.71)	522 (0.33)
			404 (0.77)	557 (0.37)
			522 ^[b]	608 (0.35)
			(0.04)	
			557 ^[b]	
			(0.06)	
			605 ^[b]	
			(0.06)	
ESR: g-Wert	-	-	-	2.0036

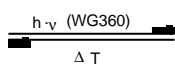
^[a]Schulter, ^[b]Anteil, der schon durch die UV/Vis-Meßlampe bestrahlten Probe.

13.5.2 Phenazin und *meso*-(O,O)-Dideutero-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol

Der photochrome Kokristall kann durch Zusammenschmelzen, Verreiben und Kristallisation aus absolutem Essigsäureethylester erhalten werden, wenn *meso*-(O,O)-Dideutero-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol und Phenazin in äquimolaren Mengen vorgelegt werden. Die Komponenten wurden bei

Raumtemperatur in absolutiertem Essigsäureethylester unter Argon gelöst und bei 4 °C auskristallisiert. Der Anteil des undeuterierten Diol war in den Kristallen von 0.3% auf 13% angestiegen. Auch bei erneuten Kristallisationsversuchen, bei denen mehrere Fraktionen an Kristallen entnommen wurden, stieg der Anteil des undeuterierten Diols bei jeder Fraktion an. Eine weitere Möglichkeit wäre die Kristallisation aus absolutiertem Chloroform, das Zusammenschmelzen oder die Verreibung der beiden Komponenten. Da aber auch bei den erhaltenen Kristallen schon zu erkennen war, daß die O-D und N-D-Valenzschwingung nicht deutlich voneinander getrennt im IR-Spektrum vorliegen, wurden weitere Versuche zur Darstellung dieses Kokristalls nicht mehr unternommen.

Tabelle 13.5.2: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus *meso*-(O,O)-Dideutero-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol und Phenazin.

	Komponenten		Kokristall	
	(O,O)-Di-deuterodiol	Phenazin		
Farbe	farblos	gelb	hellgelb	violett (8 s)
Schmp. [°C]	132-134	174 ^[54]	120-121	

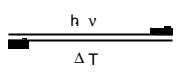
IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	2505, 2360, 2341 (O-D)	1513,1430, 1360	2504 ^[a] , 2426, 2361 (O-D)	2504, 2426, 2361(N-D)/ (O-D) [b]
	1085, 1021 (C- O)		1371 1078, 1025 (C- O)	

^[a]Schulter, ^[b]keine Veränderung.

13.5.3 Phenazin und Ethylenglykol

Wird Phenazin in heißem trockenem Ethylenglykol aufgelöst und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, so bilden sich lange gelbe Fasern. Ebenfalls kann der „Kokristall“ oder eher Komplex, da sich eine pastöse Masse bildet, durch Zusammenschmelzen oder Verreiben gebildet werden. Alle anderen Versuche aus THF, Ether, Aceton, Diethylether und Essigsäureethylester Kokristalle zu erhalten mißlingen, obwohl ein Temperaturbereich von der Siedehitze des jeweiligen Lösungsmittels bis hinunter auf -35 °C durch langsames Abkühlen bei der Kristallisation getestet wurde. Eingesetzt wurden äquimolare Mischungen und Ethylenglykol im zweifachen und zehnfachen Überschuß.

Tabelle 13.5.3: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus Ethandiol und Phenazin.

	Komponenten		Kokristall	
	Ethandiol	Phenazin		
Farbe	farblos	gelb	hellgelb	grün/violett (29 min)
Schmp. [°C]	188 ^[54]	174 ^[54]		
IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3293 (O-H) 1083, 1031 (C-O)	1513, 1430, 1360	3389 (O-H) 1086, 1042 (C-O)	3380, 3250 ^[a] 1300 (C-N)
UV/Vis ^[c] : λ_{\max} [nm]		444	444	444 520 < 800
ESR: g-Wert	-	-	-	2.0031

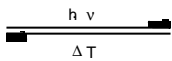
^[a]Sehr geringe Intensität, ^[b]Kristalle auf KBr

13.5.4 Phenazin und *meso*-2,3-Butandiol

Zur Darstellung des Kokristalls aus *meso*-2,3-Butandiol und Phenazin wurden die beiden Komponenten in Essigsäureethylester oder Ethanol bei 40 °C, 60 °C und in der Siedehitze gerade aufgelöst. Anschließend wurde

langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. In allen Fällen konnte nur Phenazin isoliert werden. Werden die beiden Komponenten allerdings äquimolar zusammengeschmolzen oder verrieben, kann der Kokristall erhalten werden.

Tabelle 13.5.4: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus *meso*-2,3-Butandiol-1,2-ethandiol und Phenazin.

	Komponenten		Kokristall	
	<i>meso</i> -2,3- Butandiol	Phenazin		
Farbe	farblos	gelb	hellgelb	grün/violett (29 min)
Schmp. [°C]	34.4 ^[54]	174 ^[54]		
IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3379 (O-H)	1513,1430, 1360	3357 (O-H) 1371	1300 (C-N)
UV/Vis: λ_{max} [nm]		369 398 ^[a]	366	366 422 441 578
ESR: g-Wert	-	-	-	2.0033

[a]Schulter

13.5.5 Versuche der Kokristallisation von Phenazin und Pinakol

Es wurde versucht, den Kokristall aus Pinakol und Phenazin durch Lösen von Phenazin bei 60 °C, 40 °C und Raumtemperatur in 95%igem Pinakol darzustellen. In allen untersuchten Fraktionen konnte nur Phenazin isoliert werden. Das IR-Spektrum der zusammengeschmolzenen oder verriebenen Probe mit p.a. Pinakol entspricht einer reinen Überlagerung der Einzelspektren.

13.5.6 Versuche der Kokristallisation von Phenazin und *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiol

Die Synthese des Kokristalls wurde durch Lösen äquimolarer Mengen der beiden Einzelkomponenten in Ethanol und Essigsäureethylester bei 60 °C, 40 °C und bei Raumtemperatur versucht. Weitere Versuche, den Kokristall herzustellen, waren das Verreiben oder das Zusammenschmelzen. In allen Fällen lieferte das IR-Spektrum nur eine Überlagerung der Einzelspektren.

13.5.7 Versuche der Kokristallisation von Phenazin und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-benzol

Die Synthese des Kokristalls wurde durch Lösen äquimolarer Mengen der beiden Einzelkomponenten in Ethanol und Essigsäureethylester bei 60 °C, 40 °C und bei Raumtemperatur versucht. Weitere Versuche, den Kokristall herzustellen, waren das Verreiben oder das Zusammenschmelzen. In allen Fällen lieferte das IR-Spektrum nur eine Überlagerung der Einzelspektren.

13.5.8 Versuche der Kokristallisation von Phenazin und *meso*-1,2-Di(4-pyridyl)-1,2-ethandiol

Zur Darstellung des Kokristalls wurde das in fast allen gängigen Lösungsmitteln sehr schlecht lösliche Diol in siedendem Methanol gelöst und Phenazin äquimolar zugegeben. Auch bei sehr langen Abkühlzeiten konnte immer nur das Diol isoliert werden. Werden die beiden Komponenten miteinander stark verrieben, so wird ein IR-Spektrum erhalten, das einer Überlagerung der Einzelspektren entspricht. Beim Versuch, sie unter Argon und leichtem Vakuum zusammenzuschmelzen, wird die Mischung grün und das IR-Spektrum zeigt wieder eine Überlagerung der Einzelspektren.

13.5.9 Versuche der Kokristallisation von Phenazin und *meso*-1,2-Dicyclohexyl-1,2-ethandiol

Die Synthese des Kokristalls wurde durch Lösen äquimolarer Mengen der beiden Komponenten in Ethanol, Essigsäureethylester, Aceton und THF bei 60 °C, 40 °C und bei Raumtemperatur versucht. Weitere Versuche waren, den Kokristall durch Verreiben oder Zusammenschmelzen herzustellen. In allen Fällen lieferte das IR-Spektrum nur eine Überlagerung der Einzelspektren. Im IR-Spektrum der zusammengesetzten Probe ist bei 1733 cm⁻¹ die C=O-Bande des Carbaldehyds zu erkennen.

13.5.10 Versuche der Kokristallisation von Phenazin und *meso*-Weinsäuredimethylester

Die Synthese des Kokristalls wurde durch Lösen äquimolarer Mengen der beiden Moleküle in Chloroform und Methanol bei 60 °C, 40 °C und bei Raumtemperatur versucht. Weitere Versuche waren, den Kokristall durch Verreiben oder Zusammenschmelzen herzustellen. In allen Fällen lieferte das IR-Spektrum nur eine Überlagerung der Einzelspektren.

13.5.11 Phenazin und 2,2'-Dihydroxybiphenyl

Zur Darstellung des Kokristalls wurden äquimolare Stoffmengen der Komponenten bei 40 °C in Aceton gelöst und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde an Luft bei Raumtemperatur verdampft. Die erhaltenen bernsteinfarbenen, rechteckigen Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und bei 16 hPa getrocknet. Die in Deuteriochloroform aufgelösten Kristalle zeigten eine Zusammensetzung von 2 : 3, von 2,2'-Dihydroxybiphenyl (Schmp.^[54] 110-112 °C) zu Phenazin (Schmp.^[54] 174 °C). Der Kokristall aus Phenazin und 2,2'-Dihydroxybiphenyl zeigt weder unbestrahlt noch bestrahlt ESR-Aktivität und auch das in diffuser Reflexion an Kristallen aufgenommene IR-Spektrum der bestrahlten Kristalle unterscheidet sich nicht vom unbestrahlten. Die Röntgenstrukturdaten sind dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.9) zu entnehmen. Die Werte des IR- und des UV/Vis-Spektrums des Phenazins befinden sich in Tabelle 13.5.1.

Schmp.: 181.1 ± 2 °C (DSC)

IR-Diol (KBr): $\tilde{\nu} = 3162$ cm⁻¹ (O-H), 2846-2438; 1267, 1247, 1226, 1195
v(C-O),
δ(O-H)

IR-Kokristall (KBr): $\tilde{\nu} = 3128 \text{ cm}^{-1}$ (O-H), 2966-2478; 1278, 1260, 1217, 1199 $\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{O-H})$

UV/Vis-Diol, unbestrahlt (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 250 nm (0.52), 280 (0.57)

UV/Vis-Diol, bestrahlt (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 250 nm (0.71), 280 (0.78), 314 (0.66), 369 (0.43), 414 (0.31) Sch. bis 600

UV/Vis-Kokristall (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 250 nm (0.63), 280 (0.69), 321 (0.58), 377 (0.68), 414 (0.63)

13.5.12 Phenazin, Acridin und 2,2'-Dihydroxybiphenyl

Zur Darstellung des Kokristalls wurden entsprechende Stoffmengen im Verhältnis von 1 : 1 : 1 von 2,2'-Dihydroxybiphenyl, Phenazin und Acridin bei 40 °C in Aceton gelöst und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel konnte dabei an Luft verdampfen. Die erhaltenen bernsteinfarbenen Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und bei 16 hPa getrocknet. Die in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgelösten Kristalle zeigten eine Zusammensetzung von 1 : 0.97 : 0.53 von 2,2'-Dihydroxybiphenyl (Schmp.^[54] 110-112 °C), Phenazin (Schmp.^[54] 174 °C) und Acridin (Schmp.^[54] 111 °C). Der Kokristall ist nicht photochrom. Alle Untersuchungen wurden an diesen Kristallen vorgenommen. Die

Röntgenstrukturdaten sind dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.10) zu entnehmen. Die Werte des IR- und des UV/Vis-Spektrums des Phenazins befinden in Tabelle 13.5.1. Die gewünschte Zusammensetzung von 1 : 0.5 : 1 konnte nicht erhalten werden. Wurden sie im Verhältnis von 4 : 4 : 1 bei 40 °C in Toluol gelöst, langsam auf Raumtemperatur und dann bis auf –18 °C abgekühlt, so konnte die annähernd gewünschte Zusammensetzung von 1 : 0.61 : 0.88 erhalten werden.

Tabelle 13.5.5: Kokristallisationen mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl (**D**), Acridin (**A**) und Phenazin (**P**) aus verschiedenen Lösungsmitteln; jeweils bei 40 °C gelöst.

Probe	Eingesetzt	¹ H-NMR [DMSOD ₆]
-------	------------	--

	D	A	P	D	A	P
Toluol ^[a]	1	1	0.5	1	0.70	0.80 ^[c]
Toluol ^[a]	1	4	0.5	1	1.80	0.20
Toluol ^[a]	1	1	0.25	1	0.88	0.61 ^[d]
Toluol ^[b]	1	1	0.5	1	0.50	1.0
Toluol ^[b]	1	8	0.5	1	1	-
Toluol ^[b]	1	2	0.5	1	1.79	0.20
Toluol ^[b]	1	2	1	1	0.60	0.90
Toluol ^[b]	1	1	0.33	1	0.70	0.79
Aceton	1	1	0.5	1	0.61	0.89
Aceton	1	1	1	1	0.53	0.97 ^[e]

^[a]Im Eisfach aus Toluol auskristallisiert, ^[b]Bei RT aus Toluol auskristallisiert, ^[c]Das Verhältnis **A** zu **P** im entsprechenden Stapel ist 7 : 2, ^[d]Das Verhältnis **A** zu **P** im entsprechenden Stapel ist ca. 9 : 1, Schmp. 145-147 °C, ^[e]**A** und **P** liegen jeweils zu 50% im entsprechenden Stapel vor. Von dieser Kristallisation wurde die Röntgenstrukturanalyse und alle andere Untersuchungen gemacht.

Der Kristall, von dem die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde, war matt. Bei 111.1 ± 2 °C wurde er transparent und dunkler. Bei 156.8 ± 2 °C schmolz er. Der beobachtete Umwandlungsprozeß wird auch durch zwei endotherme Peaks im DSC begleitet. Acridin schmilzt bei 111 °C und fängt ab 100 °C an zu sublimieren.

(1 : 0.53 : 0.97): Umwandlungspunkt 111.1 ± 2 °C , Schmp.: 156.8 ± 2 °C
(DSC)

(1 : 0.88 : 0.61): Schmp. 145-147 °C

IR-Diol (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3162 cm⁻¹ (O-H), 2846-2438, 1267, 1247, 1226, 1195
v(C-O),
 δ (O-H)

IR-Kokristall (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3326, 3133, 3070 cm⁻¹ (O-H), 2949-2580; 1282,
1266, 1220 v(C-O), δ (O-H)

UV/Vis-Diol, unbestrahlt (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 250 nm (0.52), 280 (0.57)

UV/Vis-Diol, bestrahlt (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 250 nm (0.71), 280 (0.78), 314
(0.66), 369 (0.43), 414 (0.31) Sch. bis 600

UV/Vis-Kokristall (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 252 nm (0.52), 279 (0.66), 329 (0.53),
379 (0.71),
420 (0.57) Sch.

13.5.13 Phenazin und Hydrochinon

Aus einer auf 40 °C erwärmten äquimolaren Mischung der beiden Komponenten konnte nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels unter Lichtschluß orange,

quaderförmige Kristalle isoliert werden. Die in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgelösten Kristalle zeigten eine Zusammensetzung von 1 : 2 von Hydrochinon (Schmp.^[54] 173-174 °C) zu Phenazin (Schmp.^[54] 174 °C). Der Kokristall aus Phenazin und Hydrochinon ist nicht photochrom. Die Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.11) entnommen werden. Die Werte des IR- und des UV/Vis-Spektrums des Phenazins befinden sich in Tabelle 13.5.1.

Schmp.: 234-236 °C (Lit.^[77] 234-236 °C für den 1:1 Komplex, Lit.^[101] 232 °C für den 2:1-Komplex)

IR-Hydrochinon (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3268 cm⁻¹ (O-H), 1212 (C-O), δ (O-H)

IR-Kokristall (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100 cm⁻¹ (O-H), 1247, 1209 (C-O), δ (O-H)

UV/Vis-Hydrochinon (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 227 nm (0.27), 288 (0.39), 382 (0.10) bis 460

UV/Vis-Kokristall (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 251 nm (0.70), 280 (0.70), 311 (0.68), 324 (0.65), 377 (0.78), 418 (0.74)

13.5.14 Phenazin und 1,5-Dihydroxynaphthalin

Zur Darstellung des Kokristalls wurden äquimolare Stoffmengen der Komponenten bei 40 °C in Essigsäureethylester oder Aceton gelöst und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde jeweils an Luft bei Raumtemperatur verdampft. Die erhaltenen kleinen braunen Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und bei 16 hPa getrocknet. Die in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgelösten Kristalle zeigten eine Zusammensetzung von 1: 2 von 1,5-Dihydroxynaphthalin (Schmp.^[54] 265 °C, Zers.) zu Phenazin (Schmp.^[54] 174 °C). Der Kokristall ist nicht photochrom. Das in diffuser Reflexion an Kristallen aufgenommene IR-Spektrum zeigt unter Bestrahlung ebenfalls keine Veränderung. Desweiteren kann auch kein ESR-Signal detektiert werden. Die Röntgenstrukturdaten sind dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.12) zu entnehmen. Die Werte des IR- und des UV/Vis-Spektrums des Phenazins befinden in Tabelle 13.5.1.

Schmp.: 253-254 °C (Ab ca. 180 °C Veränderung der Morphologie. Die Kristalle werden feinkristalliner und färben sich orange)

IR-Diol (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3289, 3231 Sch. cm^{-1} (O-H), 2732-2509, 1377 ν (C-O), δ (O-H), 1293, 1265 ν (C-O), δ (O-H)

IR-Kokristall (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3410 cm^{-1} Sch., 3098 (O-H), 2736-2518; 1392, 1278 ν (C-O), δ (O-H)

UV/Vis-Diol, unbestrahlt (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 246 nm (0.52), 278 (0.53), 318 (0.61)

UV/Vis-Diol, bestrahlt (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 249 nm (0.64), 280 (0.67), 318 (0.68), 375 (0.39), 434 (0.36), 545 (0.24) > 800

UV/Vis-Kokristall, unbestrahlt (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 250 nm (0.62), 279 (0.67), 319 (0.69), 371 (0.69), 414 (0.66)

UV/Vis-Kokristall, bestrahlt (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 250 nm (0.62), 279 (0.67), 319 (0.69), 371 (0.69), 414 (0.66), 545 (0.22) Sch.

13.5.15 Phenazin und 4,4'-Dihydroxybiphenyl

Es wurde eine äquimolare Mischung der Komponenten bei 50 °C in Aceton gelöst und langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Das Lösungsmittel wurde an Luft verdampft. Es schieden sich orange, lange Nadeln ab, die abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Der in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgelöste Kristall zeigte im ¹H-NMR-Spektrum eine Zusammensetzung von 1 : 3 von 4,4'-Dihydroxybiphenyl (Schmp.^[54] 274-275 °C) zu Phenazin (Schmp.^[54] 174 °C). Der Kokristall ist nicht photochrom. Die Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.13) entnommen werden. Die Werte des IR- und des UV/Vis-Spektrums des Phenazins befinden sich in Tabelle 13.5.1.

Schmp.: 199-201 °C

IR-Diol (KBr): $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (O-H), 2951-2440, 1245 (C-O), $\delta(\text{O-H})$

IR-Kokristall (KBr): $\tilde{\nu} = 3391 \text{ Sch.}$, 3091 cm^{-1} (O-H), 1261;1229 (C-O), $\delta(\text{O-H})$

UV/Vis-Diol (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 255 nm (0.57), 283 (0.83), 312 (0.70) Sch.

UV/Vis-Kokristall (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 255 nm (0.70), 283 (0.92), 306 (0.89), 315 (0.89) Sch., 379 (0.88), 427 (0.74) Sch., 463 (0.37) Sch.

13.5.16 Phenazin und Fumarsäure

Aus der bei 50 °C in Aceton hergestellten äquimolaren Mischung schieden sich nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Verdampfen des Lösungsmittels große, gelbe Nadeln ab. Sie wurden abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgelösten Kristall zeigte im ¹H-NMR-Spektrum eine äquimolare Zusammensetzung von Fumarsäure (Schmp.^[54] 300-302 °C) und Phenazin (Schmp.^[54] 174 °C) an. Der Kokristall ist nicht photochrom. Auch nach intensiver 30 minütiger Bestrahlung kann kein ESR-Signal detektiert werden. Die Röntgenstrukturdaten sind dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.14)

zu entnehmen. Die Werte des IR- und des UV/Vis-Spektrums des Phenazins befinden sich in der Tabelle 13.5.1.

Schmp.: 196-204 °C

IR-Säure (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3088 cm^{-1} , 3012, 2876, 2691, 2583, 2538 (O-H), 1686 (C=O), 1424, 1318, 1275, 1235 ν (C-O), δ (O-H)

IR-Kokristall (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3326 (w) cm^{-1} (N-H/O-H), 3144, 2903, 2785, 2634, 2551; 1846; 1707 (C=O), 1286, 1273, 1160 ν (C-O), δ (O-H)

UV/Vis-Säure (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 241 nm (0.65)

UV/Vis-Kokristall (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 254 nm (0.83), 379 (0.87), 408 (0.79), 430 (0.80)

13.5.17 Phenazin und 2,3-Dihydroxyfumarsäure

Es wurde eine äquimolare Mischung der Komponenten bei 50 °C in Aceton gelöst und langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Das Lösungsmittel konnte an Luft verdampfen, wobei sich gelborange Nadeln abschieden. Sie wurden abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Bei der Schmelzpunktbestimmung färbten sich die Kristalle ab ca.

135 °C grün und ab 150 °C erfolgt unter Schwarzfärbung die Zersetzung an Luft. Der unter Argon erhitze Kokristall zeigte ein ungewöhnlich intensives und schmales ESR-Signal (ca. 30 G). Die Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.15) entnommen werden.

Tabelle 13.5.6: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus 2,3-Dihydroxyfumarsäure und Phenazin.

	Komponenten		Kokristall	
	2,3-Dihydroxy- fumarsäure	Phenazin		ΔT (Argon ^[a])
Farbe	beige	gelb	sonnengelb	grün
Schmp. [°C]	155.5 (Aceton) 155 ^[54]	174 ^[54]	s.o.	1.5 h, 120 °C
IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3513, 3444 3117, 2839, 2430, 2260, 2164 1939 1721 (C=O) 1645 (C=C) 1486 1284, 1261, 1207 (C-O), (O-H) 1051	3058 (=C-H) 1513,1430, 1360	3417 3070 (=C-H) 2830, 2559 ^[b] 2438 ^[d] 1850 1644 (C=O) 1618 (C=C) 1521,1442 1369 1236,1203 (C-O), (O-H) 1120	- - - 3077 (=C-H) 2942, 2865, 2823, 2430 1842, 1740 (C=O) - 1644 (C=O) - 1618 (C=C) - 1436 -1369 1274, 1233, 1205 (C-O), (O-H) -1120

UV/Vis ^A : λ max [nm], (Abs.)	293 ^{[b]. [c]} (0.49) 312 (0.51)	253 (1.02) 369 (0.91) 398 ^[a] (0.74)	256 (0.49) 282 320 (0.59) 382 (0.56) 409 (0.54) 430 (0.54)	375 ^[e] (0.30) 464 (0.30)	460 ^{[e][f]} (0.23) 579 (0.15) 644 (0.14) 702 (0.13) > 1000 nm
ESR: g-Wert	-	-	-	-	2.0032

^[a]Argonstrom, kein verschlossenes Gefäß, ^[b]Schulter, ^[c] $x = 5 \cdot 10^{-4}$, ^[d]breit, ^[e]Kristalle, ^[f]60 min bei 120 °C.

Tabelle 13.5.7: Elementaranalyse des Kokristalls aus Phenazin und 2,3-Dihydroxyfumarsäure.

Kokrista II	Theoriet e	ungetempert	1 h bei 120 °C unter Argon ^[a]
C %	58.54	58.35	58.51
N %	8.53	8.51	8.59
H %	3.68	3.67	3.67
O %	29.24	-	-

^[a]Argonstrom, kein geschlossenes Gefäß.

Die unter Argon für längere Zeit getemperten grünen Kristallen sind elektrostatisch aufgeladen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (500MHz/125MHz) dieser Kristalle in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zeigen ebenfalls keine Zersetzung der Komponenten, die Dihydroxyfumarsäure decarboxyliert unter diesen Bedingungen nicht. In den NMR-Spektren der für 2.5 Stunden an Luft getemperten Kristalle ist ausschließlich das Spektrum des Phenazins zu sehen.

Tabelle 13.5.8: SQUID Messung einer Probe des Kokristalls aus Phenazin und 2,3-Dihydroxyfumarsäure, die 1.5 h unter einem Argonstrom auf 110 °C erhitzt wurde.

T[K]	χ^m [cm^3/mol]	$\chi^m \cdot T$ [$\text{cm}^3\text{K}/\text{mol}$]	μ^{eff} [B.M.]
2.002	$9.51284 \cdot 10^{-4}$	$1.90447 \cdot 10^{-3}$	0.123
4.999	$6.41822 \cdot 10^{-4}$	$3.20846 \cdot 10^{-3}$	0.160
9.995	$4.44818 \cdot 10^{-4}$	$4.47955 \cdot 10^{-3}$	0.189
15.000	$3.90082 \cdot 10^{-4}$	$5.85123 \cdot 10^{-3}$	0.216
20.003	$3.62128 \cdot 10^{-4}$	$7.24364 \cdot 10^{-3}$	0.241
30.000	$3.28541 \cdot 10^{-4}$	$9.85623 \cdot 10^{-3}$	0.281
40.001	$3.30703 \cdot 10^{-4}$	$1.32284 \cdot 10^{-2}$	0.325
50.011	$3.6935 \cdot 10^{-4}$	$1.847156 \cdot 10^{-2}$	0.384
60.043	$2.25065 \cdot 10^{-4}$	$1.351350 \cdot 10^{-2}$	0.329
70.057	$2.02228 \cdot 10^{-4}$	$1.416748 \cdot 10^{-2}$	0.337
80.036	$1.74408 \cdot 10^{-4}$	$1.395891 \cdot 10^{-2}$	0.334
90.096	$1.50484 \cdot 10^{-4}$	$1.355800 \cdot 10^{-2}$	0.329
100.13	$1.30808 \cdot 10^{-4}$	$1.309780 \cdot 10^{-2}$	0.324
110.13	$1.15876 \cdot 10^{-4}$	$1.276142 \cdot 10^{-2}$	0.320
120.15	$1.03773 \cdot 10^{-4}$	$1.246832 \cdot 10^{-2}$	0.316
130.17	$9.3891 \cdot 10^{-5}$	$1.222179 \cdot 10^{-2}$	0.313
140.18	$8.5782 \cdot 10^{-5}$	$1.202492 \cdot 10^{-2}$	0.310
150.2	$7.9082 \cdot 10^{-5}$	$1.187810 \cdot 10^{-2}$	0.308
160.21	$7.2872 \cdot 10^{-5}$	$1.167482 \cdot 10^{-2}$	0.306
T[K]	χ^m [cm^3/mol]	$\chi^m \cdot T$ [$\text{cm}^3\text{K}/\text{mol}$]	μ^{eff} [B.M.]
170.22	$6.7965 \cdot 10^{-5}$	$1.156900 \cdot 10^{-2}$	0.304
180.23	$6.3811 \cdot 10^{-5}$	$1.15006 \cdot 10^{-2}$	0.303

190.24	$5.9895 \cdot 10^{-5}$	$1.139442 \cdot 10^{-2}$	0.302
200.24	$5.6219 \cdot 10^{-5}$	$1.125729 \cdot 10^{-2}$	0.300
210.24	$5.3077 \cdot 10^{-5}$	$1.115890 \cdot 10^{-2}$	0.299
220.26	$5.0078 \cdot 10^{-5}$	$1.103018 \cdot 10^{-2}$	0.297
230.27	$4.7247 \cdot 10^{-5}$	$1.087956 \cdot 10^{-2}$	0.295
240.25	$4.4671 \cdot 10^{-5}$	$1.073220 \cdot 10^{-2}$	0.293
250.26	$4.2300 \cdot 10^{-5}$	$1.058599 \cdot 10^{-2}$	0.291
260.28	$4.0810 \cdot 10^{-5}$	$1.062202 \cdot 10^{-2}$	0.292
270.26	$3.8863 \cdot 10^{-5}$	$1.050311 \cdot 10^{-2}$	0.290
280.25	$3.7160 \cdot 10^{-5}$	$1.041409 \cdot 10^{-2}$	0.289
290.26	$3.6891 \cdot 10^{-5}$	$1.070798 \cdot 10^{-2}$	0.293

[^a]Einwaage = 26.75 [mg]; Molekulargewicht = 328.27 [g/mol];

$$\chi^{\text{Dia}} = -160 [10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}]$$

13.5.18 Phenazin und Oxalsäure

Es wurde eine äquimolare Mischung der Komponenten bei 50 °C in Aceton gelöst und langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Das Lösungsmittel wurde an Luft verdampft. Es schieden sich gelbe Nadeln ab, die abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Die Röntgenstrukturdaten können dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.16) entnommen werden.

Tabelle 13.5.9: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus Oxalsäure und Phenazin.

	Komponenten		Kokristall	
	Oxalsäure	Phenazin		
Farbe	farblos	gelb	gelb	dunkelgrün (60 s, GG395)
Schmp. [°C]	189.5 α , 182 β ^[54]	174 ^[54]	223	

IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3506, 3426 (O-H) 2836, 2658, 2513 1921 1684 (C=O)	 1513,1430, 1360	3452 ^[a] 2915, 2786, 2561, 2451 (O-H/N-H) 1842 ^[a] 1726 (C=O) 1368 1194 (C-O), (O-H) 1124	3218, 3180, 3115, 2915, 2786, 2561, 2451 (O-H/N-H) ~2000- 1840 ^[a] - 1726 (C=O) 1707 1611, 1593, 1467,1412 - 1368 1301,1277 -1194 1148 -1124
UV/Vis ^A : λ max [nm], (Abs.)		253 (1.02) 369 (0.91) 406 ^[a] (0.74)	252 (0.40) 280 (0.50) 324 (0.47) 377 (0.62) 436 (0.70)	252 (0.43) 280 (0.50) 308 (0.44) 377 (0.64) 448 (0.76) 608 (0.63) 655 (0.64) 830 (0.66) bis 1000 (0.22)

Fortsetzung Tabelle 13.5.9	Oxalsäure	Phenazin	Kokristall	
			unbestrahlt	bestrahlt
UV/Vis: λ max [nm], (Abs.) Kristalle	250 (0.70) 277 (0.67)	442 (0.40)	454 (0.47)	454 (0.37) 584 (0.36) 637 (0.37) 701 (0.36) 851 (0.34) bis 1000 (0.22)
ESR: g- Wert:	-	-	-	2.00295

[a]_D breit und wenig intensiv.

Tabelle 13.5.10: Elementaranalyse der bestrahlten und erhitzten Kokristalle aus Phenazin und Oxalsäure.

	C [%]	H [%]	N [%]
Ber.	62.22	3.73	10.36
4 min GG395	62.66	3.73	10.29
16 h bei 100 °C	62.23	3.74	10.33

Tabelle 13.5.11: SQUID Messung einer Probe des bestrahlten Kokristalls aus Phenazin und Oxalsäure (295 K, 9 min, WG360).

T[K]	χ^m [cm ³ /mol]	$\chi^m \cdot T$ [cm ³ K/mol]	μ^{eff} [B.M.]
2.003	$1.790748 \cdot 10^{-3}$	$3.358686 \cdot 10^{-3}$	0.169
4.998	$7.91723 \cdot 10^{-4}$	$3.95703 \cdot 10^{-3}$	0.178
9.998	$4.26618 \cdot 10^{-4}$	$4.26532 \cdot 10^{-3}$	0.185
15.00	$2.94848 \cdot 10^{-4}$	$4.42272 \cdot 10^{-3}$	0.188
20.003	$2.27922 \cdot 10^{-4}$	$4.55912 \cdot 10^{-3}$	0.191
30.000	$1.56308 \cdot 10^{-4}$	$4.68924 \cdot 10^{-3}$	0.194
39.999	$1.26447 \cdot 10^{-4}$	$5.05775 \cdot 10^{-3}$	0.201
50.014	$1.00226 \cdot 10^{-4}$	$5.01270 \cdot 10^{-3}$	0.200
60.040	$8.3951 \cdot 10^{-5}$	$5.04041 \cdot 10^{-3}$	0.201
70.061	$7.4229 \cdot 10^{-5}$	$5.20055 \cdot 10^{-3}$	0.204
80.071	$6.7797 \cdot 10^{-5}$	$5.42857 \cdot 10^{-3}$	0.208
90.105	$6.3408 \cdot 10^{-5}$	$5.71337 \cdot 10^{-3}$	0.214
100.12	$6.0100 \cdot 10^{-5}$	$6.01721 \cdot 10^{-3}$	0.219
T[K]	χ^m [cm ³ /mol]	$\chi^m \cdot T$ [cm ³ K/mol]	μ^{eff} [B.M.]
110.12	$5.7869 \cdot 10^{-5}$	$6.37253 \cdot 10^{-3}$	0.226
120.15	$5.6050 \cdot 10^{-5}$	$6.73440 \cdot 10^{-3}$	0.232
130.17	$5.4980 \cdot 10^{-5}$	$7.15674 \cdot 10^{-3}$	0.239
140.18	$5.4487 \cdot 10^{-5}$	$7.63798 \cdot 10^{-3}$	0.247
150.20	$5.4253 \cdot 10^{-5}$	$8.14880 \cdot 10^{-3}$	0.255
160.21	$5.4168 \cdot 10^{-5}$	$8.78250 \cdot 10^{-3}$	0.263
170.22	$5.4397 \cdot 10^{-5}$	$9.25945 \cdot 10^{-3}$	0.272
180.23	$5.4703 \cdot 10^{-5}$	$9.85912 \cdot 10^{-3}$	0.281
190.25	$5.5128 \cdot 10^{-5}$	$1.04881 \cdot 10^{-2}$	0.290
200.24	$5.5566 \cdot 10^{-5}$	$1.11265 \cdot 10^{-2}$	0.298
210.26	$5.5922 \cdot 10^{-5}$	$1.17581 \cdot 10^{-2}$	0.307
220.26	$5.6382 \cdot 10^{-5}$	$1.24186 \cdot 10^{-2}$	0.315
230.27	$5.6852 \cdot 10^{-5}$	$1.30913 \cdot 10^{-2}$	0.324
240.28	$5.7378 \cdot 10^{-5}$	$1.37867 \cdot 10^{-2}$	0.332
250.26	$5.7754 \cdot 10^{-5}$	$1.44535 \cdot 10^{-2}$	0.340
260.27	$5.8294 \cdot 10^{-5}$	$1.51721 \cdot 10^{-2}$	0.348
270.27	$5.8440 \cdot 10^{-5}$	$1.57945 \cdot 10^{-2}$	0.355
280.27	$5.9122 \cdot 10^{-5}$	$1.65701 \cdot 10^{-2}$	0.364
290.26	$5.8271 \cdot 10^{-5}$	$1.69137 \cdot 10^{-2}$	0.368
300.27	$5.6373 \cdot 10^{-5}$	$1.69271 \cdot 10^{-2}$	0.368
310.25	$5.2131 \cdot 10^{-5}$	$1.61736 \cdot 10^{-2}$	0.360
320.27	$4.6399 \cdot 10^{-5}$	$1.48602 \cdot 10^{-2}$	0.345
330.24	$3.9758 \cdot 10^{-5}$	$1.31296 \cdot 10^{-2}$	0.324
340.25	$3.4328 \cdot 10^{-5}$	$1.16801 \cdot 10^{-2}$	0.306

$$\begin{array}{c} 350.24 \quad | \quad 3.0875 \cdot 10^{-5} \quad | \quad 1.08136 \cdot 10^{-2} \quad | \quad 0.294 \\ \text{[a]} \text{Einwaage} = 50.84 \text{ [mg]}; \text{ Molekulargewicht} = 270.24 \text{ [g/mol]}; \\ \chi^{\text{Dia}} = -135 \text{ [} 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{/mol]} \end{array}$$

13.5.19 Phenazin und 5,10-Dihydrophenazin (1 : 1)

Es wurden jeweils 0.5 g Phenazin (Schmp.^[54] 174 °C) und 0.5 g 5,10-Dihydrophenazin (Schmp.^[79] 317 °C) in 15 ml abs. sauerstofffreiem Methanol unter Argon gelöst. Schon während des Zusammengießens fiel ein dunkelblauer feinkristalliner Niederschlag aus. Die Lösung wurde noch kurz unter Rühren zum Sieden erhitzt und langsam unter Schutzgas auf Raumtemperatur abgekühlt. Die in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgelösten Kristalle zeigten im ¹H-NMR-Spektrum eine äquimolare Zusammensetzung. Der Kokristall ist weder unbestrahlt noch unter Bestrahlung paramagnetisch.

Schmp.: 232 °C, (Schmp. 209 °C (Zers.), blaue Prismen aus Petrolether^[80], 208-209 °C^[41])

IR-Kokristall (KBr): $\tilde{\nu} = 3261 \text{ cm}^{-1}$ (N-H), 3190, 3133, 2996-2603; 1611 (C=C), 1300 (C-N)_{ar}.

IR-Kokristall^[78] (KBr): $\tilde{\nu} = 3285 \text{ cm}^{-1}$ (N-H), 1365; 1299 (C-N)_{ar}

UV/Vis-Kokristall (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 249 nm (0.68), 271 (0.62) Sch., 324 (0.62) Sch., 372 (0.81), 681 (0.40)

Vis-Kokristall (Pulver auf KBr): λ_{\max} (Abs.) = 708 nm (1.35)

UV/Vis-Kokristall^[41] (KBr^A): λ_{\max} (Abs.) = 248 nm, 366, 680

13.5.20 Phenazin und 5,10-Dihydrophenazin (3 : 1)

Es wurden jeweils 0.6 g Phenazin (Schmp.^[54] 174 °C) und 0.2 g 5,10-Dihydrophenazin (Schmp.^[79] 317 °C) in abs. sauerstofffreiem Methanol unter Argon gelöst: Schon während des Zusammengießens fiel ein violetter feinkristalliner Niederschlag aus. Das in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine äquimolare Zusammensetzung. Der Kokristall ist weder unbestrahlt noch unter Bestrahlung paramagnetisch. Die Röntgenstrukturdaten der aus sauerstofffreiem Methanol umkristallisierten Kristalle können dem Kapitel 13.9.17 im Tabellenanhang entnommen werden.

Schmp.: 218 °C; (Schmp.: 224-226 °C^[41], 215-216 °C^[78], 223-225 °C^[77])

IR-Kokristall (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3269 cm⁻¹ (N-H), 3188, 3127, 2996-2600; 1609 (C=C), 1300 (C-N)_{ar}, 1278.

IR-Kokristall^[41] (KBr): $\tilde{\nu} = 3270 \text{ cm}^{-1}$ (N-H), $1299 \text{ (C-N)}_{\text{ar}}$

UV/Vis-Kokristall (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 250 nm (0.64), 272 (0.52) Sch., 324 (0.52) Sch., 375 (0.70), 552 (0.31)

UV/Vis-Kokristall^[41] (KBr^A): λ_{max} (Abs.) = 256 nm, 368, 555

Tabelle 13.5.12: Vergleich der IR- und UV/Vis-Daten der Kokristalle 1:1- und 3:1-Phenazin zu 5,10-Dihydrophenazin. Aufgeführt sind nur die signifikanten Unterschiede.

	1:1	3:1
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	1574	-
	1396	-
Vis: λ [nm]	688	552
	450 - >1000	440 - >1000

13.6 Kokristall aus 4,7-Phenanthrolin und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol

Zur Darstellung des Kokristalls wurden äquimolare Stoffmengen der Komponenten bei 40 °C in Essigsäureethylester gelöst, der Erlenmeyerkolben mit Parafilm verschlossen und bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Monaten wurden beige Polyeder isoliert, die abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und bei 16 hPa getrocknet wurden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der in Deuteriochloroform aufgelösten Kristalle wird eine äquimolare Zusammensetzung gefunden. Die Röntgenstrukturdaten sind dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.18) zu entnehmen.

Tabelle 13.6.1: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus 4,7-Phenanthrolin und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol.

	Komponenten		Kokristall
	<i>meso</i> -1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol	4,7-Phenanthrolin	
Farbe	farblos	beige	beige
Schmp. [°C]	137-139 ^[54]	177 ^[54]	124-125

IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3371, 3321 (OH)		3497 ^a , 3281 ^{[a],[b]} 3166 (OH) 2843 2767 2688 1446
	1032, 1022 (C-O)	1583, 1517 1395 1382 1302 1089	1306 1079 1050 (C-O)

Fortsetzung Tabelle 13.6.1	Diol	Phenazin		Kokristall	
		unbestrahlt	1 min bestrahlt	unbestrahlt	1 min bestrahlt
				t	

UV/Vis ^A : λ max [nm], (Abs.)	225 (0.35) 259 (0.19) 290 (0.09) 320 (0.06)	250 (0.47) 280 (0.57) 309 ^[a] (0.39) 324 ^[a] (0.29) 340 ^[a] (0.18) 368 ^[c]	250 (0.47) 280 (0.57) 309 ^{[a],[d]} (0.2 9) 324 (0.34) 365 ^{[a],[d]} (0.1 2) 428 (0.07)	250 (0.56) 280 (0.67) 304 ^[a] (0.5 0)	250 (0.63) 280 (0.73) 317 (0.62) 371 (0.36) 439 ^[a] (0.1 4)
Fluoreszenz ^A : λ [nm]; (ex. 300 nm) I ($\cdot 10^4$)		390 (147) 411 (151) 436 (135) 540 ^[a] (26)	390 (210) 411 (217) 436 (200) 540 ^[a] (49)	401 (211) 544 ^[a] (34)	393 (52) 455 (58) 544 ^[a] (43)

^[a]Schulter, ^[b]Insgesamt eine sehr breite Absorption \approx 2500-3600, ^[c]gering, ^[d]die Intensität dieser Bande nimmt bei Bestrahlung geringfügig zu, allerdings verschwindet die sichtbare Fluoreszenz bei längerer Bestrahlung in KBr.

13.7 Kokristall aus Imidazol und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol (2 : 1)

Eine äquimolare Mischung aus *N,N'*-Carbonyldiimidazol und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol wurde in wasserfreiem Chloroform bei 40 °C gelöst

langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsmittel konnte an Luft durch eine Membran verdampfen. Erhalten wurden farblose Kristalle, die in Deuteriochloroform aufgelöst, eine Zusammensetzung von Imidazol zum Diol von 2 : 1 zeigten. Das eingesetzte *N,N*-Carbonyldiimidazol wurde decarbonyliert und das verbleibende Imidazol wurde mit in das Kristallgitter eingebaut. Die Röntgenstrukturdaten sind dem Tabellenanhang Kapitel 13.9.19 zu entnehmen.

Tabelle 13.7.1: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus Imidazol und *meso*-1,2-Diphenyl)-1,2-ethandiol.

	Komponenten		Kokristall
	<i>meso</i> -1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol	Imidazol	
Farbe	farblos	farblos	farblos
Schmp. [°C]	137-139 ^[54]	90-9 ^[54]	96-98

IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3371, 3321 (O-H)	3125 (N-H), 2932	3182 (O-H) 3120 (N-H)
	1428 δ (O-H)	1449 δ (N-H)	1413
	1032, 1022 (C-O)	1052 (C-N)	1057 (C-N) 1034, 1022 (C-O)

13.8 Kokristalle aus *para*-substituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadienen und *para*-substituierten *meso*-1,2-Bis-(aryl)-1,2-ethandiolen

13.8.1 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol

Eine äquimolare Mischung der Komponenten wurde in der Siedehitze in Essigsäureethylester gelöst, langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel an Luft verdampft. Abgeschieden wurden hellgelbe, lange Nadeln, die abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Das in Deuteriochloroform aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigte eine äquimolare Zusammensetzung der beiden Komponenten. Der Kokristall aus *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol und 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien ändert beim Bestrahlen seine Farbe zunächst von gelb nach grün und bei längeren Bestrahlungszeiten (z.B. 135 s) nach grünblau. Danach ist die Photochromie nicht mehr reversibel. Werden diese Kristalle bei 60 °C getempert, so werden sie bronzefarben. Der bestrahlte Kokristall ist ESR-aktiv. Bei nur kurz bestrahlten Kristallen ist die Photochromie thermisch reversibel, die Kristalle werden wieder gelb und diamagnetisch. Die Röntgenstrukturdaten sind dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.20) zu entnehmen.

Tabelle 13.8.1: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol und 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.

	Komponenten			Kokristall	
	Diol	Diazabutadien		$\xrightleftharpoons[\Delta T]{h \cdot \nu \text{ (WG 320)}}$	
Farbe	farblos	gelb	orange	hellgelb	grün (4 s)
Schmp. [°C]	137-139 ^[54]	151		135-136	
IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3371, 3321 (O-H)	1251 (C-O)	1251 (C-O)	3476 ^[a] 3354 ^[a] 3225 1256 (C-O)	3476 ^[a] 3354 ^[a] 3225 1700 (C=N ⁺) ^[b] 1256 (C-O)
	1032, 1022 (C-O)	1028 (C-O)	1028 (C-O)	1047, 1031 (C-O)	1047, 1031 (C-O)

UV/Vis ^A : λ [nm], (Abs.)	259 (0.19)	250 (0.59)	250 (0.59)	250 (0.59)	250 (0.59)
	290 (0.09)	281 (0.72)	281 (0.72)	283 (0.58)	283 (0.65)
	320 (0.06)	318 (0.81)	318 (0.81)	321 (0.71)	316 (0.70)
		379 (0.84)	379 (0.84)	377 (0.82)	377 (0.66)
	427 (1.01)	427 (1.01)	501 (0.41)	413 (0.81)	413 (0.63)
				534 (0.20)	
				579 (0.13)	
					633 (0.14)

Fortsetzung Tabelle 13.8.1	Diol	Diazabutadien		Kokristall	
		unbestrahlt	bestrahlt	unbestrahlt	bestrahlt
		t		t	

Vis: λ [nm], (Abs.)		443 (0.3)	443 (0.3)	413 (0.74)	413 (0.51)
		478 (0.1)			461 (0.24)
			534 (0.1)		537 (0.16)
					579 (0.20)
					634 (0.22)
ESR: g- Wert	-	-	-	-	2.0038

[a]Schulter, [b]Bei Bestrahlungszeiten für das IR- und das UV/Vis-Spektrum bis 4 s ist die Photochromie reversibel.

13.8.2 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandiol

Aus der bei 40 °C in Essigsäureethylester gelösten äquimolaren Mischung konnten gelbe, flitterige Kristalle unter Lichtausschluß abgesaugt werden. Sie wurden mit wenig Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ihre Zusammensetzung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Deuteriochloroform) ist eins zu eins. Der für 6 s bestrahlte Kokristall wurde für 21 h bei 50 °C getempert und es konnten wieder gelbe Kristalle erhalten werden. Photochemisch läßt sich der Kokristall nicht durch Einstrahlen in die neuen Absorptionsbanden

zurückschalten. Die Röntgenstrukturdaten sind dem Tabellenanhang in Kapitel 13.9.21 zu entnehmen.

Tabelle 13.8.2: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus *meso*-1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandiol und 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.

	Komponenten			Kokristall	
	Diol	Diazabutadien		$\xrightleftharpoons[\Delta T, h\nu]{h\nu \text{ (GG 395)}}$	
Farbe	farblos	gelb	orange	hellgelb	grün (6 s)
Schmp. [°C]	165[21]	151		176	
IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3344, 3275 (O-H) 1256 (C-O) 1028 (C-O)	1251 (C-O) 1028 (C-O)	1251 (C-O) 1028 (C-O)	3341[a] 3224 (O-H) 1643 (w) 1254, 1233 (C-O) 1036 (C-O)	3341[a] 3224 (O-H) 1677 (C=N ⁺) 1643 (w) 1254, 1233 (C-O) 1052, 1036 (C-O)

UV/Vis ^A :	238 (0.48)				
λ [nm],	276 (0.63)	250 (0.59)	250 (0.59)	250 (0.97)	250 (0.91)
(Abs.)	283 (0.64)	281 (0.72)	281 (0.72)	281 (0.99)	281 (0.95)
	310 (0.28)	318 (0.81)	318 (0.81)	324 (1.05)	312 (0.90)
	329 (0.23)			339 (1.07)	
	348 (0.16)				
		379 (0.84)	379 (0.84)	375 (1.15)	375 (0.81)
				400 (1.05)	400 (0.77)
		427 (1.01)	427 (1.01)		530 ^[a]
					(0.11)
					570 (0.13)
			501 (0.41)		625 (0.17)

Fortsetzung	Diol	Diazabutadien		Kokristall	
Tabelle		unbestrahlt	bestrahlt	unbestrahlt	bestrahlt
13.8.2					

Vis: λ [nm], (Abs.)		443 (0.3) 478 ^[a] (0.1)	443 (0.3) 478 ^[a] (0.1) 534 (0.1)	400 (0.64)	400 ^[a] (0.90) 467 (0.35) 525 (0.28) 570 (0.35) 623 (0.42)
ESR: Wert	g-	-	-	-	2.0036

^[a]Schulter.

13.8.3 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiol

Eine äquimolare Mischung der Komponenten wurde bei 40°C in Essigsäureethylester gelöst, langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel an Luft unter Lichtausschluß verdampft. Es schieden sich hellgelbe, feine Fasern ab, die abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Die in Deuteriochloroform aufgelösten Fasern zeigen im ¹H-NMR-Spektrum eine äquimolare Mischung der beiden Komponenten.

Tabelle 13.8.3: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiol und 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.

	Komponenten			Kokristall	
	Diol	Diazabutadien			
		$\begin{array}{c} \xrightarrow{h \cdot \nu \text{ (GG 395)}} \\ \xleftarrow{\Delta T, h \cdot \nu} \end{array}$		$\begin{array}{c} \xrightarrow{h \cdot \nu \text{ (GG 395)}} \\ \xleftarrow{\Delta T} \end{array}$	
Farbe	gelb	gelb	orange	hellgelb	grün (12 s)
Schmp. [°C]	178	151		170	

IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3339 (O-H) 1363 1318 (C-N) 1138 (C-N) 1032 (C-O)	1251 (C-O) 1028 (C-O)	3297 (O-H) 1341 1251 (C-O) 1048, 1035 (C-O)	3297 (O-H) 1659(C=N ⁺) 1341 1251 (C-O) 1251 (C-O) 1048, 1035 (C-O)	
Vis: λ [nm], (Abs.)	384 (0.34) 423 (0.32) 489 (0.21)	443 (0.30) 478 (0.15)	443 (0.30) 534 (0.14)	439 ^[a] (0.53) 581 ^[a] (0.23) 639 ^[a] (0.26)	439 (0.68) 538 (0.50) 581 (0.56) 639 (0.54)
ESR: g-Wert	-	-	-	2.0038	

^[a]Bereits von der UV/Vis-Meßlampe bestrahlt.

13.8.4 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol

Eine äquimolare Mischung der Komponenten wurde bei 50°C in Essigsäureethylester gelöst, langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel an Luft unter Lichtausschluß verdampft. Es schieden sich große gelbe Rauten ab, die abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Die in Deuteriochloroform aufgelösten Kristalle zeigen im ¹H-NMR-Spektrum eine äquimolare Mischung der beiden Komponenten. Die Röntgenstrukturdaten sind dem Tabellenanhang (Kap. 13.9.22) zu entnehmen.

Tabelle 13.8.4: Charakteristische physikalische und spektroskopische Daten der Komponenten und des Kokristalls aus *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol und 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.

	Komponenten		Kokristall	
	Diol	Diazabutadien	$\xrightleftharpoons[\Delta T]{h\nu \text{ (WG 320)}}$	
Farbe	farblos	gelb	gelb	hellgrün (30 s)
Schmp.: [°C]	137-139 ^[54]	160	150-153	

IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3370, 3316 (O-H)	1656 (C=N) 1306 (C-N) _{ar}	3384 ^[a] 3276 (O-H) 1654 (C=N) 1312 (C-N) _{ar} 1041(C-O)	3384 ^[a] 3276 (O-H) 1685 1654 (C=N) 1312 (C-N) _{ar} 1041(C-O)
	1033, 1022 (C-O)			
		1654 ^[c] (C=N) w 1305 (C-N) _{ar} .	3389 ^{[a],[c]} 3267 (O-H) 1313 (C-N) _{ar} 1041 (C-O)	3389 ^{[a],[c]} 3267 (O-H) 1703, 1653 (C=NH ⁺) 1520 1313 (C-N) _{ar} 1041 (C-O)

Fortsetzung Tabelle 13.7.4	Diol	Diazabutadien	Kokristall	
			Unbestrahlt	bestrahlt
UV/Vis ^A : λ [nm], (Abs.)	259 (0.19)	250 (0.90) 282 (0.91) 320 (0.95) 373 (0.96) 400 ^[a] (0.88)	252 (0.95) 281 (1.04) 318 (1.08) 377 (1.10) 406 ^[a] (1.06)	252 (0.95) 281 (1.01) 318 (1.04) 377 (1.08) 406 ^[a] (1.03) 488 ^[a] (0.13) 567 (0.10) 625 (0.12)
ESR: g-Wert	-			2.0033 ^[b]

^[a]Schulter, ^[b]Sehr geringes ESR-Signal, ^[c]KBr-Preßling, $x = 5 \cdot 10^{-3}$.

13.8.5 1,4-Bis-(4-dimethylanimophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol

Eine äquimolare Mischung der Komponenten wurde bei 40 °C in Methylenchlorid gelöst, langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel an Luft unter Lichtausschluß verdampft. Es schieden sich rotbraune Plättchen ab, die abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Die in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgelösten Kristalle zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine äquimolare Mischung der beiden Komponenten. Die Schmelzpunkte der Komponenten sind (Schmp.^[54] 137-139 °C) für *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol und (Schmp.^[26] 261 °C Zer. bzw. 264 °C) für das braune 1,4-Bis-(4-dimethylanimophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien. Der Kokristall ist nicht photochrom und zeigt auch unter Bestrahlung kein ESR-Signal. Die Röntgenstrukturdaten sind dem Tabellenanhang in Kapitel 13.9.23 zu entnehmen.

Schmp.: 168-169 °C

IR-Diol (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3371 cm^{-1} 3321 (O-H), 1033, 1022 (C-O)

IR-Diazabutadien (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1357, 1167 (C-N).

IR-Kokristall (KBr): $\tilde{\nu} = 3308$ Sch. cm^{-1} 3166 (O-H); 1367, 1164 (C-N), 1056 (C-O)

UV/Vis-Diazabutadien (KBr): λ_{max} (Abs.) = 251 nm (0.42), 281 (0.48), 319 (0.50), 377 (0.48), 446 (0.50), 514 (0.48), 582 (0.37) Sch.

UV/Vis-Kokristall (KBr): λ_{max} (Abs.) = 251 nm (0.48), 282 (0.50), 319 (0.47), 375 (0.43), 445 (0.43), 573 (0.40), 675 (0.28) Sch.

13.8.6 Versuche der Kokristallisation von 1,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol

Das in den meisten gängigen Lösungsmitteln schlecht lösliche 1,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien, löst sich in Ethanol mäßig und in Essigsäureethylester gerinfügig. Eine äquimolare Mischung beider Komponenten wurde bei 40 °C, 60 °C und in der Siedehitze in den beiden Lösungsmitteln gelöst und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. In keinem der genannten Fälle konnten Kokristalle erhalten werden.

13.8.7 Versuche der Kokristallisation von 1,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Bis-(4-pyridyl)-1,2-ethandiol

Das Diol, das nur in wässrigem Methanol schlecht und in DMSO löslich ist, wurde in einer äquimolaren Mischung mit dem 1,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien in wässrigem Methanol bei Raumtemperatur 40 °C, 60 °C und in der Siedehitze gelöst und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit fiel das Diol immer wieder zuerst aus. Die unter Argon und leichtem Vakuum zusammengesmolzene Mischung wurde bei 160 °C braun.

13.8.8 Versuche der Kokristallisation von 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol

Das in den meisten gängigen Lösungsmitteln schlecht lösliche 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien löst sich in Ethanol mäßig und in Essigsäureethylester geringfügig. Eine äquimolare Mischung beider Komponenten wurde bei Raumtemperatur, 40 °C, 60 °C und in der Siedehitze

in den beiden Lösungsmitteln gelöst und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Es konnten keine Kokristalle erhalten werden.