

## 2. Theoretischer Teil

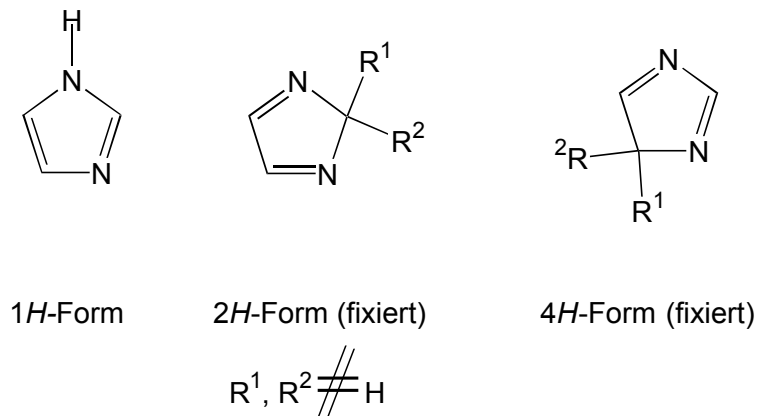
### 2.1 Eingesetzte Elektronendonatoren

Wie schon in Kapitel 1 erwähnt, kommt den Amidinen und dem Imidazol-Ring eine besondere Bedeutung in der Arzneimittelchemie zu. Als Bestandteil zahlreicher Naturstoffe wie z.B. Histidin, Histamin, Azomycin, gewinnt die Chemie des Imidazols und seiner Derivate im industriellen Bereich zunehmende Bedeutung für die Synthese biologisch aktiver Substanzen. Zahlreiche Pflanzenschutz- und Pharmawirkstoffe enthalten den Imidazol-Ring als essentiellen Bestandteil. Neben dem Wirkstoffsektor liegen weitere industrielle Anwendungsgebiete für Imidazole auf dem Kunststoffsektor ( Alkyl-imidazole als Härter für Epoxidharze und Polyurethane; 1-Ethenylimidazol als Comonomer), dem Farbstoff- und dem Photosektor [22].

#### 2.1.1 Chemie der Imidazol-Derivate

##### 2.1.1.1 Synthese, Eigenschaften und Reaktionen von Imidazolen

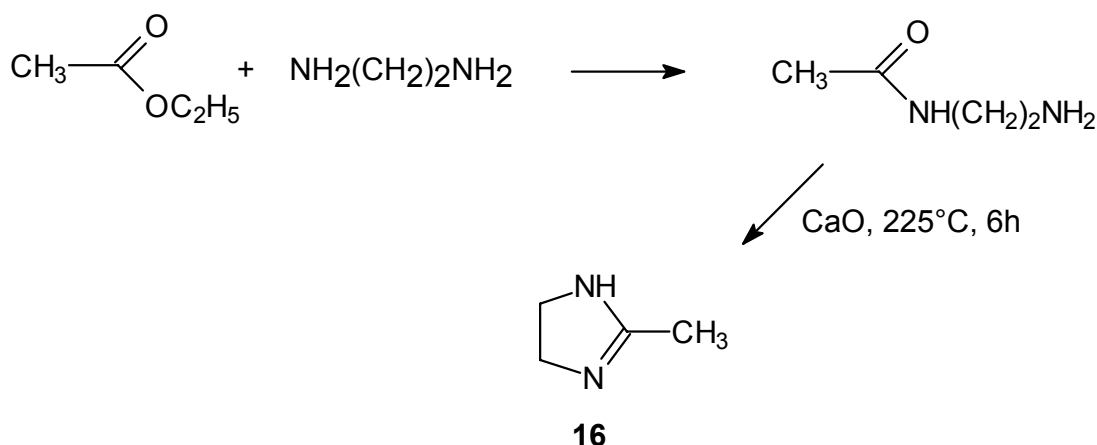
Imidazol wurde erstmals 1858 von *Debus* aus Glyoxal und Ammoniak hergestellt und ohne Angabe der Struktur als Glyoxalin bezeichnet [23]. Ende des 19. Jahrhunderts entwickelte sich ein lebhafter Streit um die Struktur der Glyoxaline bis sich die von *Japp*, *Marckwald* und *Radziszewski* favorisierte richtige Strukturformel des 1,3-Diazol-Rings endgültig durchsetzte. Der Name Imidazol für den Grundkörper wurde von *Hantzsch* eingeführt [24]. Imidazole liegen stets in der 1*H*-Form vor, sofern die 2*H*- oder 4*H*-Form nicht durch das diese Formen fixierende Substitutionsmuster erzwungen wird.



**Schema 5:** Tautomere Formen des Imidazols

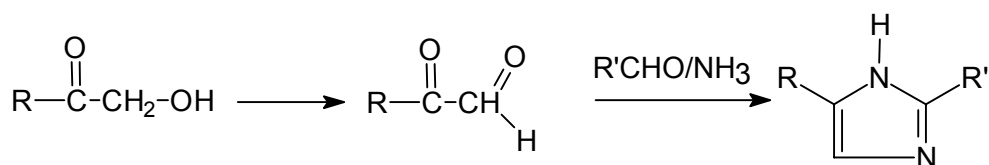
1H-Imidazole besitzen einen ausgeprägten aromatischen Charakter und sind thermisch sehr stabil. Imidazol zeigte in einer Untersuchung von 26 verschiedenen Heterocyclen die größte thermische Stabilität. Am N-Atom unsubstituierte Imidazole sind amphoter, während die N-substituierten Derivate ausschließlich basischen Charakter besitzen. Die Schmelz- und Siedepunkte von N-substituierten Imidazolen liegen im allgemeinen deutlich niedriger als bei den entsprechenden NH-Derivaten, die durch N-H---N-Wasserstoffbrücken assoziiert sind.

Imidazole können auf verschiedene Weise erhalten werden. Das 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) kann man nach *Hill und Aspinall* aus Ethylacetat und Ethylendiamin in 85%iger Ausbeute herstellen [32].



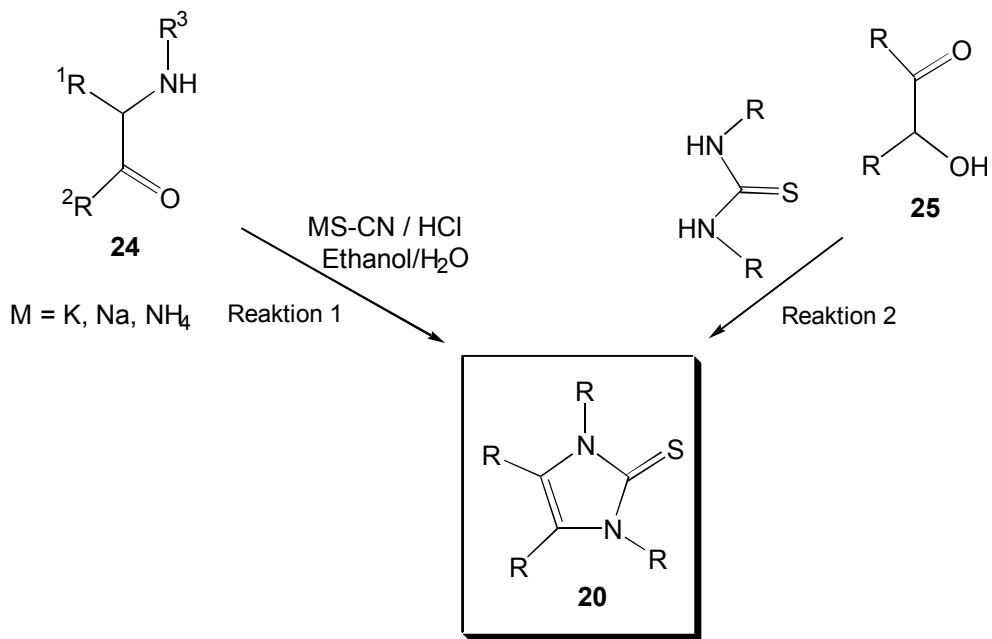
**Schema 6:** Bildung des 4,5-Dihydro-2-methylimidazols (**16**)

Präparativ wertvoll ist die *Weidenhagen'sche* Imidazol-Synthese, wonach in einem Eintopfverfahren Acylcarbinole mit Ammoniak, einem Aldehyd (vorzugsweise Formaldehyd) und Kupferacetat erhitzt werden [33]. Dabei kommt es zur in Schema 7 beschriebenen Reaktion



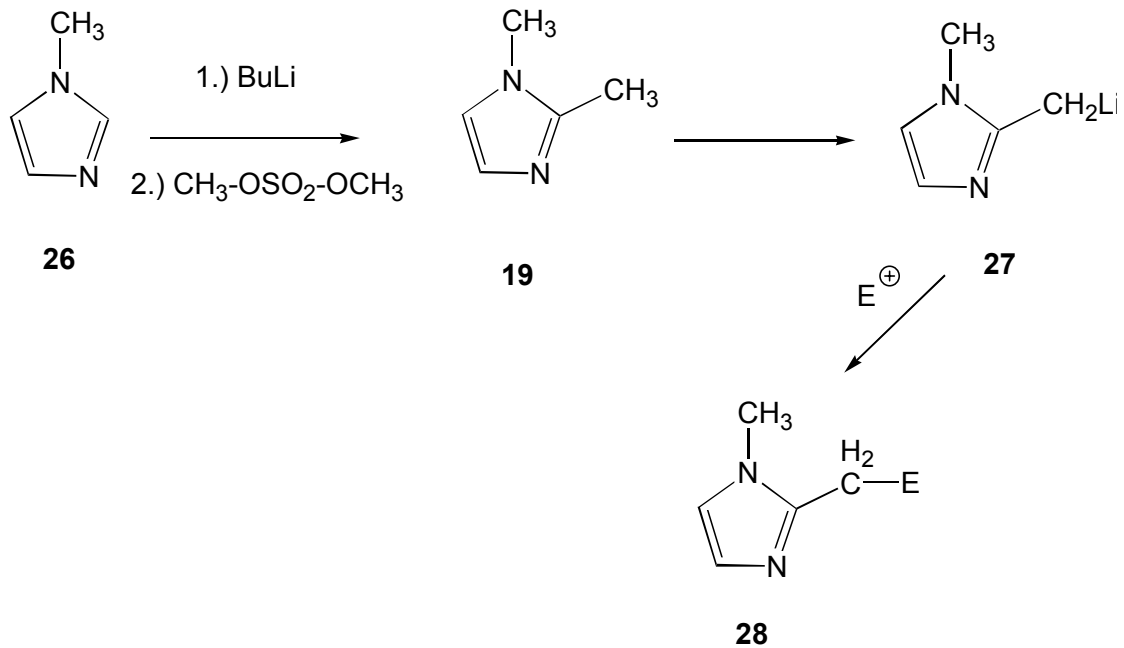
**Schema 7:** Weidenhagen'sche Imidazolsynthese [33]

Durch Kondensation von Harnstoffen oder Thioharnstoffen mit  $\alpha$ -Hydroxyketonen (**25**) erhält man 2-Hydroxy- bzw. 2-Sulfanylimidazole, die für  $R^1 = H$  oder  $R^1 = R^2 = H$  als tautomere 2-Oxo-2,3-dihydro- [60-63] bzw. 2-Thioxo-2,3-dihydro-imidazole [64,65] vorliegen ( Reaktion 2). Die Umsetzung wird durch Säuren wie Chlorwasserstoff [65] oder Trifluoressigsäure [63] katalysiert. Essigsäure wird oft gleichzeitig als Lösungsmittel und als Katalysator eingesetzt [60-62]. Die häufigste Methode zum Aufbau des Imidazol-Rings ist die Reaktion von  $\alpha$ -Aminocarbonylverbindungen (**24**) mit Thiocyanaten und Isothiocyanaten in Wasser oder Wasser/Ethanol-Gemischen in Gegenwart von Salzsäure (Reaktion 1). Auf diese Weise erhält man 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**).



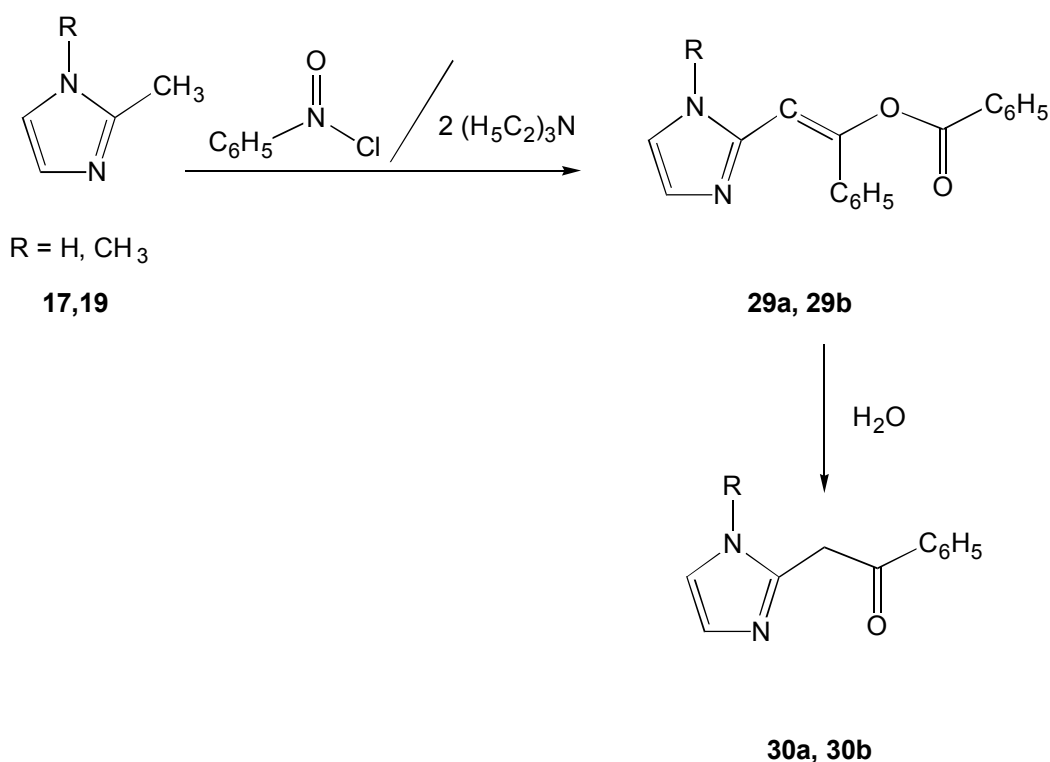
**Schema 8:** Darstellung von 2-Sulfanylimidazol (**20**)

Durch den Austausch des Metall-Atoms mit Elektrophilen können zahlreiche Reste eingeführt werden, wie in Schema 9 beschrieben [66].



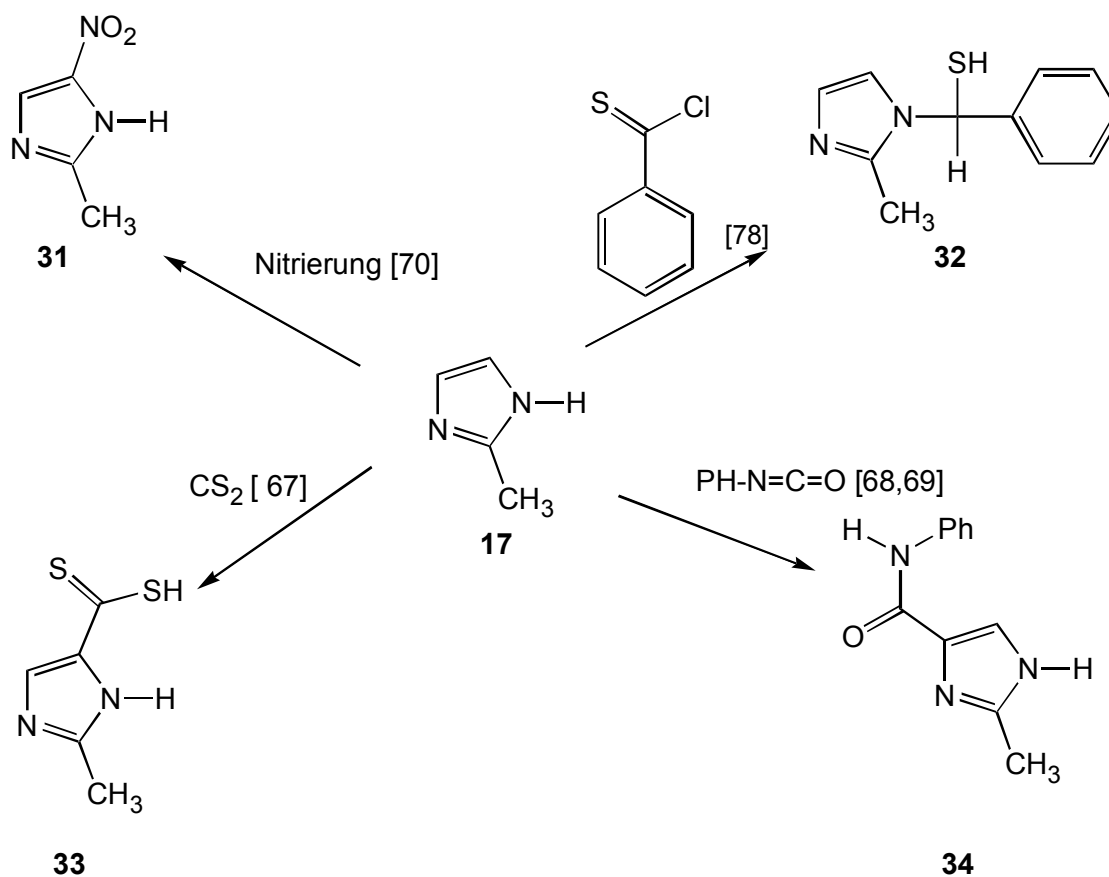
**Schema 9:** Methylierung von C-2 und Funktionalisierung der 2-Methylgruppe

Die Einführung von Substituenten in die 2-Methylgruppe von Imidazolen gelingt auch, indem man 2-Methylimidazole (**17**) mit Acylchloriden und Triethylamin umsetzt [71-74]. Dabei entsteht aus 1,2-Dimethylimidazol (**19**) und Benzylchlorid das 2-(2-Benzyloxy-2-phenyl-ethenyl)-1-methyl-imidazol (**29a**), das zu 1-Methyl-2-(2-oxo-2-phenyl-ethyl)-imidazol (**30a**) hydrolysiert werden kann [75-77]. Analog liefert die Reaktion von 2-Methylimidazol (**17**) mit Benzoesäurechlorid das 1-Benzoyl-2-(2-Benzyloxy-2-phenyl-ethenyl)-imidazol (**29b**)[76].



**Schema 10:** Reaktion von 2-Methylimidazolen (**17,19**) mit Benzoesäurechlorid [75-77]

2-Methylimidazole (**17**) reagieren an N-1 oder Ring-C-Atomen auf vielfältige Weise [67-70, 78]. Im nachfolgenden sind einige Reaktionen dargestellt.



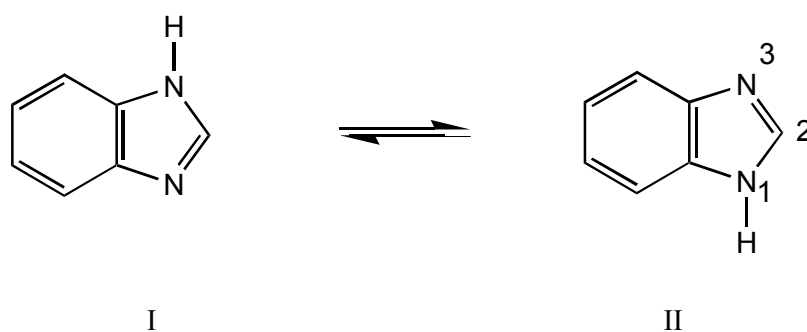
**Schema 11:** Einige Reaktionen von 2-Methylimidazol (17) mit Elektrophilen

### 2.1.1.2 Eigenschaften und Reaktionen der Benzimidazolderivate

Benzimidazol und seine Derivate sind wegen ihrer pharmazeutischen Bedeutung ein seit langem bearbeitetes Gebiet. Die Synthesen, die Reaktionen und die pharmakologische Wirksamkeit des Benzimidazol-Systems sind in einer Reihe von Übersichten zusammengefasst [79]. Benzimidazolderivate überdecken einen weiten Bereich biologischer Aktivität. Sie werden unter anderem verwendet als Antitumor-Agentien, Entzündungshemmer, Fungizide etc. [31].

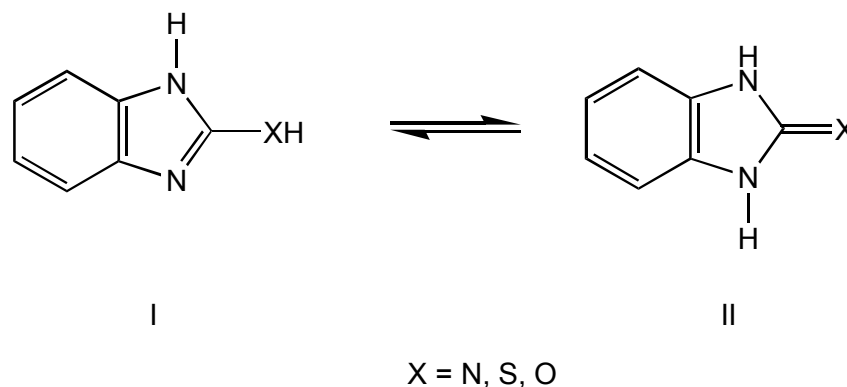
Eine Analyse von Benzimidazol zeigt ein vollständig planares und somit aromatisches Molekül [80]. Das Benzimidazol-Ringsystem besitzt zwei unterschiedliche N-Atome, ein  $sp^3$ - und ein  $sp^2$ -hybridisiertes. Das Proton am N-Atom N-1 ist acid. Gleichzeitig wirkt das  $sp^2$ -hybridisierte Imin-N-Atom als Base und kann

protoniert werden. Alkylsubstituenten im Aryl-Teil oder am Imidazol-Ring ( auch in 1-Stellung) steigern die Basizität nicht nennenswert. Eine deutliche Steigerung der Acidität, gekoppelt mit einer Senkung der Basizität, wird bei Anwesenheit von Acetyl-Trifluormethyl-Gruppen oder Heterosubstituenten wie Halogen- oder Nitro-Gruppen beobachtet [81].



Bei NH-Benzimidazolen existiert ein schneller Austausch des Protons zwischen N<sup>1</sup> und N<sup>3</sup>. Die Tautomeren I und II sind bei Abwesenheit jedweder Markierung ununterscheidbar. Das Gleichgewicht stellt sich intermolekular ein, entweder durch Protonen-Transfer von einem Benzimidazol-Molekül zum anderen, oder über ein protisches Lösungsmittel. Dadurch ergibt sich auch eine chemische Äquivalenz der Positionen 4/7 und 5/6 am Benzol-Ring, Isomere sind nicht isolierbar. Bei N-substituierten Benzimidazolen können die Isomeren dagegen getrennt erhalten werden [82,83].

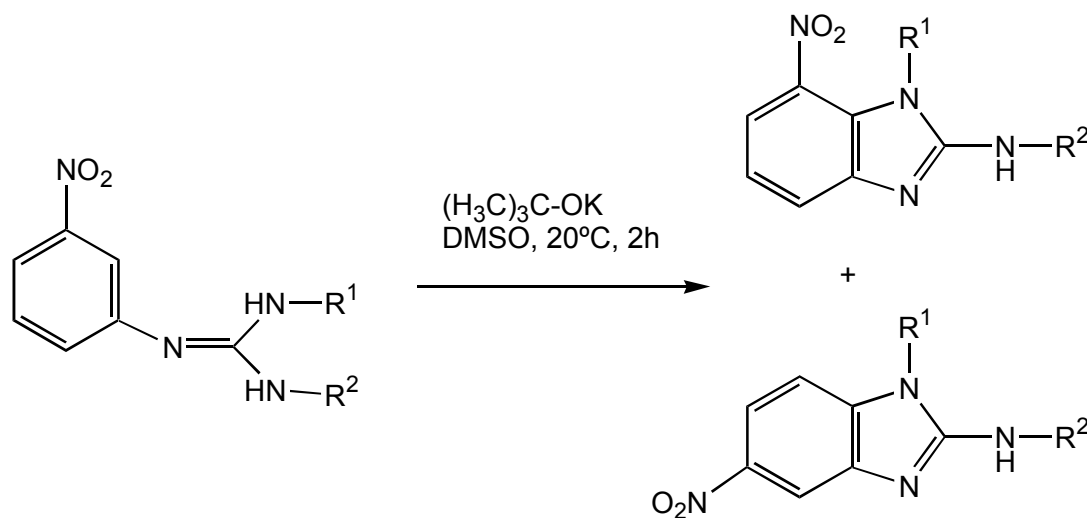
Hydroxy-, Mercapto- oder Aminobenzimidazole besitzen weitere acide Protonen, die am folgenden Gleichgewicht teilnehmen [81]:



Das Gleichgewicht liegt bei X=O bei II und bei X=N bei I [84]. 2-Sulfanylbenzimidazol nimmt eine Mittelstellung ein [84] und existiert im kristallinen Zustand als planares Thioharnstoff-Derivat mit 80% (C=S)-Doppelbindungsanteil [84, 85].

Benzimidazole lassen sich generell nach drei verschiedenen Synthesepinzipien aufbauen.

- 1.) Aufbau des Imidazolrings durch N-C<sub>2</sub> Verknüpfung ausgehend von entsprechenden N-acylsubstituierten 1,2-Diaminoarenen (wird in den Schemata 13, 14, 15 näher illustriert)
- 2.) N-Aryl-Verknüpfung ( ausgehend von entsprechenden N-Arylamidinen oder Guanidinen) [94]. Ein Beispiel liefert nachfolgendes Reaktionsschema 12.

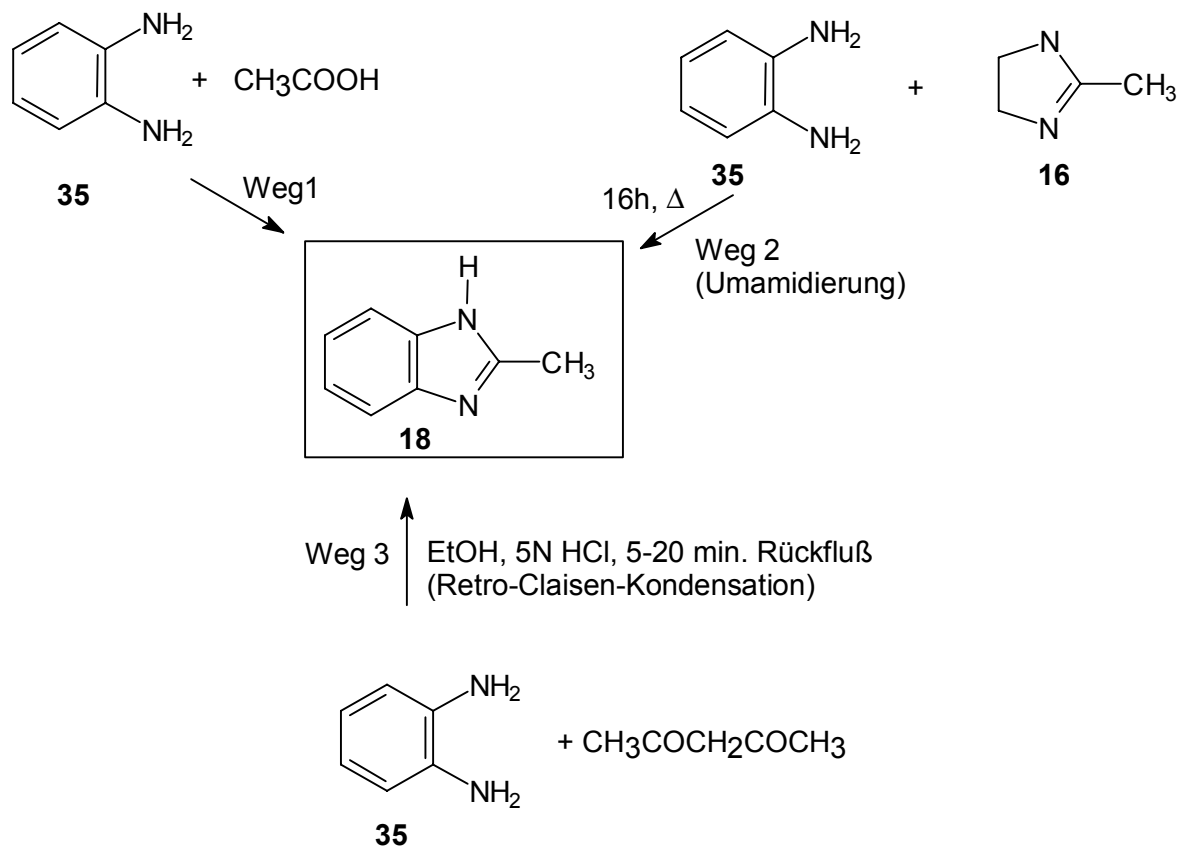


**Schema 12**



3.) Da der Aufbau des Benzol-Rings aus entsprechend substituierten Imidazolen sehr selten ist, soll auf ein Beispiel verzichtet werden.

Bei der Reaktion von 1,2-Diaminobenzol (**35**) in Essigsäure in Gegenwart von Sauerstoff erhält man das erwartete Kondensationsprodukt 2-Methylbenzimidazol (**18**) (Weg 1) [34]. Auch die Umsetzung von 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) mit 1,2-Phenylendiamin (**35**) führt zu 2-Methylbenzimidazol (**18**) (Weg 2)[35].

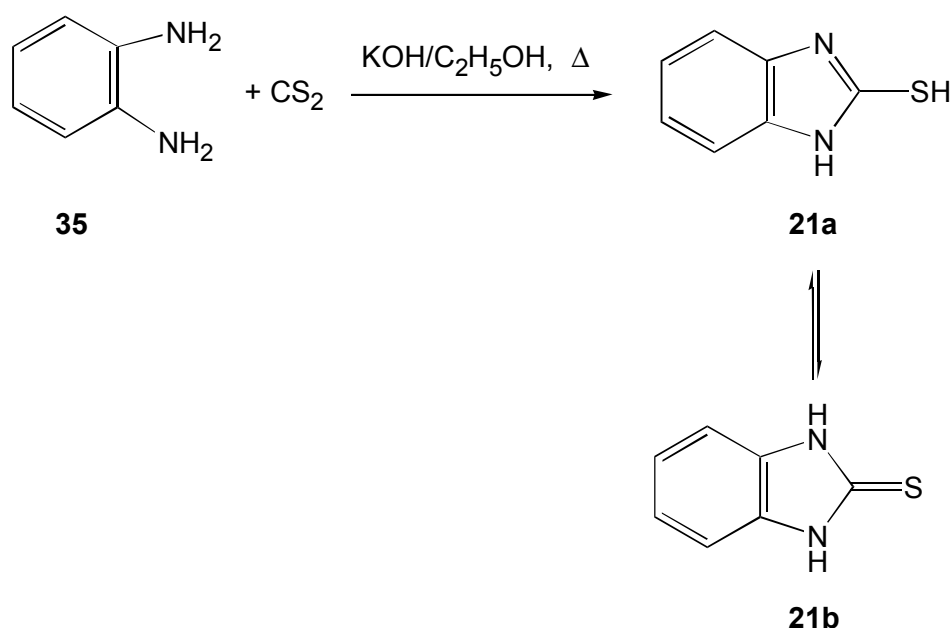


**Schema 13:** Darstellung von von 2-Methylbenzimidazol (**18**)

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 2-Methylbenzimidazol stellt die Cyclisierung von o-Diaminoarenen (**35**) mit 1,3-Dicarbonylverbindungen dar. Im Eliminierungsschritt findet eine Säurespaltung (Retro-Claisen-Kondensation) statt.

Mit 2,4-Dioxopentan erhält man nach dieser Methode 2-Methylbenzimidazol (Weg 3) [36].

2-Sulfanylbenzimidazole (**21**) werden generell aus o-Diaminoarenen (**35**) mit Schwefelkohlenstoff in ethanolischer Kalilauge hergestellt. Reaktives Agens ist das Kaliumsalz von Dithiokohlensäure-o-ethylester [37].



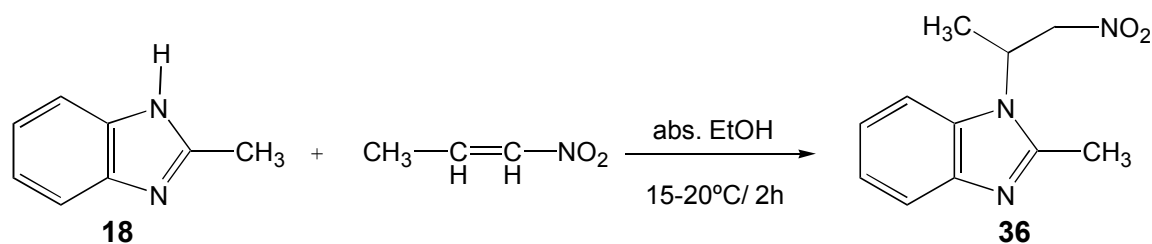
**Schema 14:** Darstellung von 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) [37]

2-Thioxo-2,3-dihydro-benzimidazol (**21b**) steht mit 2-Sulfanylbenzimidazol (**21a**) im Tautomerie-Gleichgewicht. Sowohl das Ring-N-Atom, als auch das S-Atom sind nucleophile Reaktionszentren. Für präparative Zwecke lassen sich die Reaktivitätsdifferenzen zwischen dem weichen S-Atom und dem harten N-Atom ausnutzen. Weiche Elektrophile wie Alkyl- oder Arylhalogenide [86], speziell Bromide und Iodide reagieren bevorzugt am S-Atom [87]. Mit dem Lösungsmittel kann man entscheidend die Alkylierungsrichtung beeinflussen. Unter wasserfreien Bedingungen [88] greift das Elektrophil am N-Atom an, ebenfalls bei Phasentransfer-Katalyse. Bei alkoholischer NaOH findet man wie auch in Gegenwart tertiärer Amine als Base S-Alkylierung [89]. Die Ambivalenz bzw. Tautomerie von 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) ist verantwortlich für seine Fähigkeit, elektrophile Alkine sowohl am S- als auch am

N-Atom zu addieren. In protischen Lösungsmitteln ist der Angriff am S-Atom bevorzugt [90]. Unter wasserfreien, aprotischen Bedingungen reagiert ausschließlich die NH-Bindung in einer Michael-Addition mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen [91,92]. 3-Phenylpropionsäurenitril addiert sich in Gegenwart verdünnter Kalilauge an das mesomere Anion von 2-Sulfanylbenzimidazol primär an das N-Atom und cyclisiert schließlich intramolekular [91].

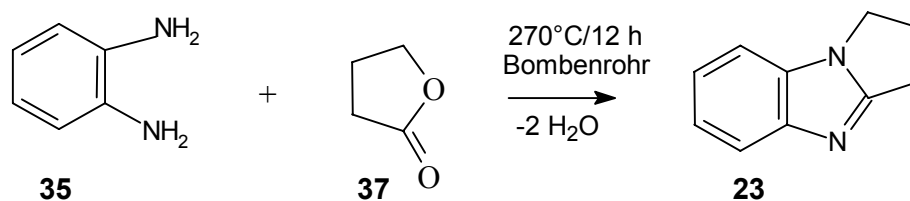
Benzimidazol selbst ist ausreichend basisch für einen elektrophilen Angriff am N-Atom. In der Mehrzahl der Fälle werden die *NH*-Benzimidazole allerdings unter Zusatz von Basen deprotoniert und anschließend mit dem Elektrophil umgesetzt. Die Wahl des Lösungsmittels ist entscheidend, da sonst eine konkurrierende Deprotonierung in 2-Stellung Komplikationen verursacht [92]. 2-Sulfanylbenzimidazol wird von Allylbromid in Gegenwart von  $\text{NaHCO}_3$  zunächst am S-Atom angegriffen, bei Erwärmen findet eine Wanderung zum N-Atom statt (Claisen-Umlagerung).

*NH*-Benzimidazole addieren elektronenarme Alkene glatt zu den entsprechenden *N*-Alkylbenzimidazolen. Nucleophile Zentren in 2-Stellung sind dabei störend, da diese zuerst angegriffen werden [38]. (Schema 15)



**Schema 15:** Nucleophiler Angriff von 2-Methylbenzimidazol (**18**) auf 1-Nitropropen

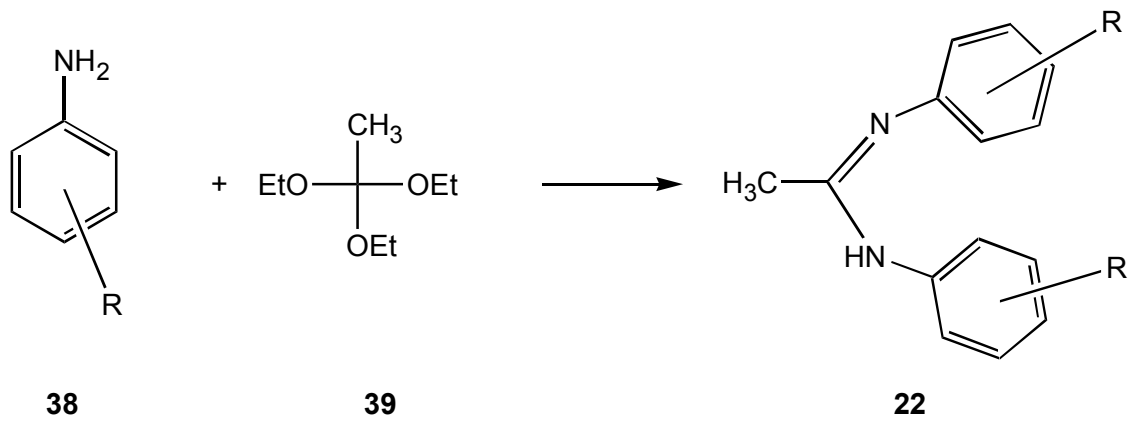
2,3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[*a*]benzimidazol (**23**) kann man nach einer Vorschrift von *Reppe* erhalten [43]. Dabei wird 1,2-Phenylendiamin (**35**) mit  $\gamma$ -Butyrolacton (**37**) im Bombenrohr 7 Stunden bei  $270^\circ\text{C}$  erhitzt. Man erhält so nach Aufarbeitung einen farblosen Feststoff, der bei  $114\text{-}115^\circ\text{C}$  schmilzt (Schema 16).



**Schema 16:** Darstellung von 2,3-Dihydro-1H-cyclopenta[a]benzimidazol (23) [43]

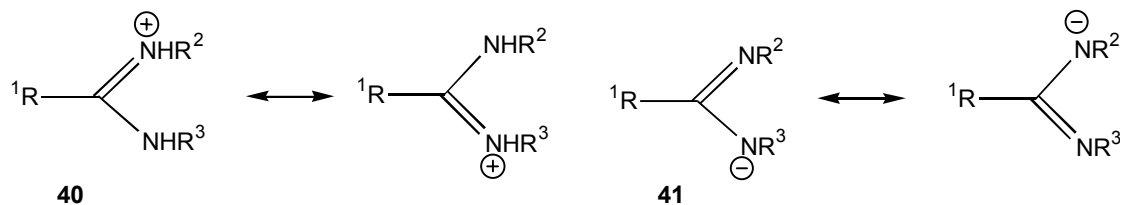
### 2.1.2. Eingesetzte *N,N'*-Diarylacetamide (22a-g)

Die Amidin-Gruppe ( s. Seite 4, Struktur I), die sowohl einen Aminostickstoff mit einem freien Elektronenpaar als auch einen Iminostickstoff besitzt, ist das Bis-Stickstoffanalogon der Carboxylgruppe [39]. Es beinhaltet die Eigenschaften der azomethinartigen C=N-Doppelbindung als auch der amidartigen C-N-Einfachbindung mit partiellem Doppelbindungscharakter [ 41]. In Amidinen können alle drei NH-Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylreste ersetzt werden. Somit gibt es viele verschiedene Amidintypen [40]. In dieser Arbeit werden vielfach *N,N'*-Diarylacetamide eingesetzt, die nach einer Vorschrift von *Taylor* und *Erhardt* dargestellt werden [42].



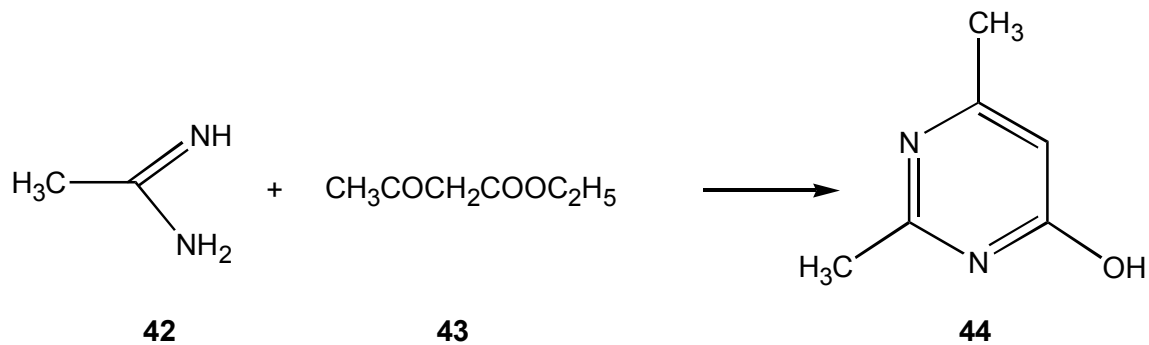
**Schema 17:** Darstellung der  $N,N'$ -Diarylacetamide **22**

Amidine sind starke Basen. Ein Angriff eines Elektrophils, also auch eine Protonierung findet immer am Iminostickstoff statt, so daß sich das symmetrische Amidinium-Ion bildet, das wie das Carboxylat-Ion mesomeriestabilisiert ist. In starken Säuren bildet sich ein Kation (**40**) mit lokalisierter Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung. In starken Basen bildet sich das N-Anion (**41**).



**Schema 18:** Durch Mesomerie stabilisierte Kationen und Anionen von Amidinen

Amidine reagieren in vielfältiger Weise. Ein Beispiel stellvertretend für viele Kondensationsreaktionen ist die Darstellung von 2,6-Dimethyl-4-hydroxypyrimidin (**44**) aus Acetamidin (**42**) und Ethylacetoacetat (**43**).

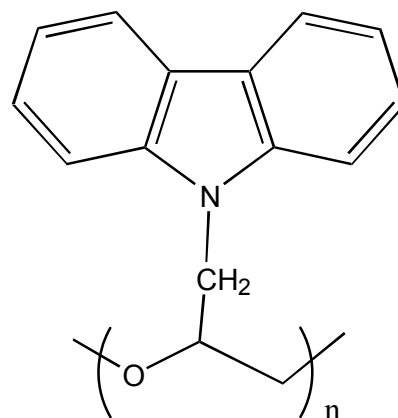


**Schema 19:** Eine typische Kondensation von Acetamidin (42) mit einer Dicarboxylverbindung

## 2.2 Eingesetzte Elektronakzeptoren

### 2.2.1 (2,4,7-Trinitro-9H-fluoren-9-yliden)propandinitril (DTF, 5)

Bei der Untersuchung von intermolekularen Charge-Transfer-Komplexen, die spezifische intramolekulare elektrophysikalische Eigenschaften haben, werden Elektronenakzeptoren mit Fluorengerüst als elektronenleitendes Material und als Sensibilisatoren für photoleitende carbazolhaltige Polymere wie Poly-N-(2,3-epoxypropyl)carbazol (PEPC) eingesetzt [95,96].



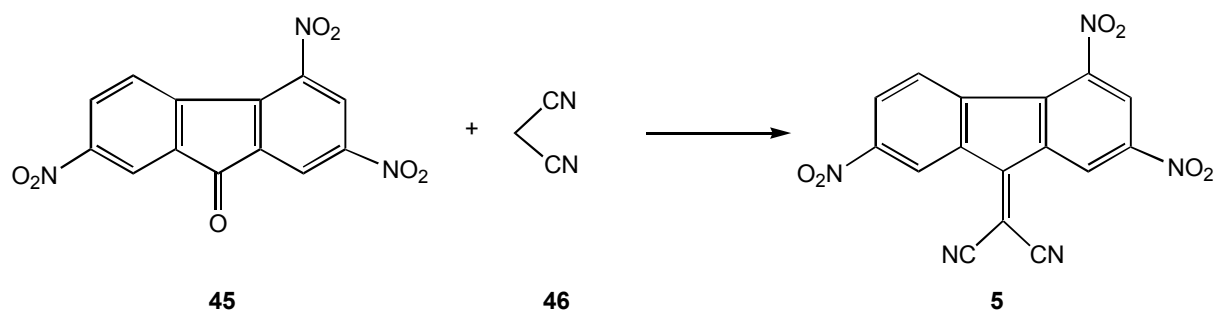
PEPC

**Schema 20:** Struktur des Poly-N-(2,3-epoxypropyl)carbazols ( PEPC )

Früher ist schon gezeigt worden [97,98], daß halbleitende Polymere, die als Sensibilisatoren Elektronenakzeptoren der Fluoren-Serie mit intramolekularem charge transfer (ICT) enthalten, eine Vergrößerung der Photoleitfähigkeit in der ICT-Region des Akzeptors zeigen. Deshalb ist eine Untersuchung der Struktur von Fluoren-Verbindungen mit captiven und dativen Substituenten von Interesse.

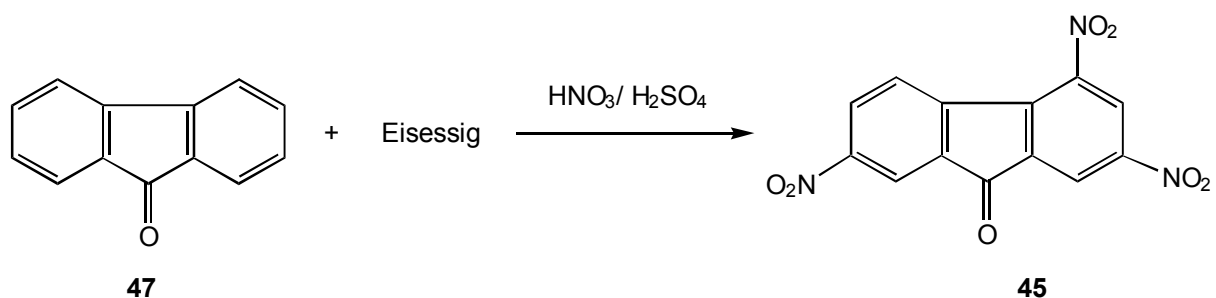
Starke Elektronenakzeptoren, die ein Dicyanomethylenfragment besitzen, wie Tetracyanochinodimethan (TCNQ) ( $E_A = 2.22 \text{ eV}$ ) und Tetracyanoethylen (TCNE, **1**) ( $E_A = 2.75 \text{ eV}$ ) reagieren mit aliphatischen Aminen unter Substitution mindestens einer Nitrilfunktion [25,26].

Bei DTF (**5**) handelt es sich um den stärksten in dieser Arbeit verwendeten Elektronenakzeptor. Erstmals wurde DTF (**5**) 1968 von *T.K. Mukerjee* dargestellt [27].



**Schema 21:** Darstellung von DTF (**5**)

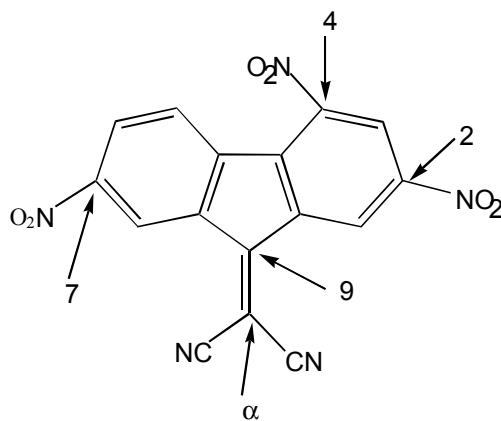
Das für die Knoevenagel-Kondensation benötigte Edukt 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on (**45**) wurde durch Nitrierung aus 9-Fluorenon (**47**) gewonnen.



**Schema 22:** Nitrierung von 9-Fluorenon (**47**) [28]

*Woolfolk* und *Orchin* untersuchten CT-Komplexe dieser Verbindung. Seit diesem Zeitpunkt ist diese Verbindungsklasse von besonderem Interesse [28].

Das DTF (**5**) besitzt mehrere elektronenarme Positionen, an denen ein nucleophiler Angriff stattfinden kann. (Schema 23)

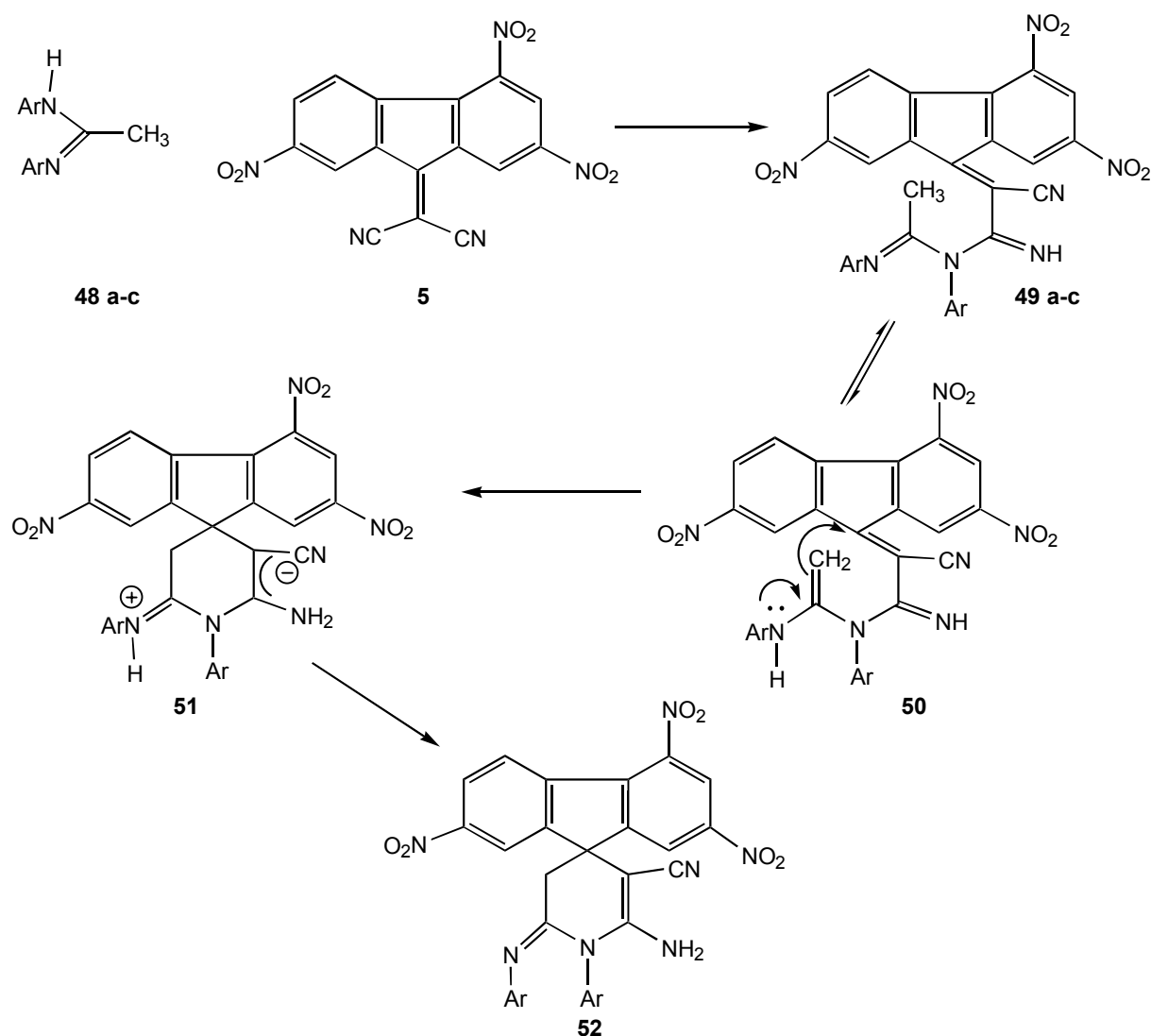


**5**

**Schema 23:** Elektronenarme Positionen im DTF (**5**) für einen nucleophilen Angriff

In der Literatur sind viele solcher Angriffe beschrieben. So greifen Amine an C-2 und am  $\alpha$ -Kohlenstoff an [99], das Hydroxid-Ion an C-2 und C-4 [100], das Thiophenolat-Ion an C-4 [101], Butanthiolat an C-2 und C-7 [102]. *Döpp* und *Gomaa* beschreiben den Angriff von Acetamidinen am Nitrilkohlenstoff unter Bildung neuartiger 9-Spiro-Verbindungen [13]. Beim Angriff von N<sup>2</sup> des Donors am Nitrilkohlenstoff bildet sich ein Zwitterion, das sich durch Wasserstoffverschiebungen zum neutralen Molekül **49a-c** umlagert. Dessen Tautomer **50** greift mit der Methylengruppe die exocyclische Doppelbindung an C-9 an und bildet so das spiroanellierte Fluoren **52**.



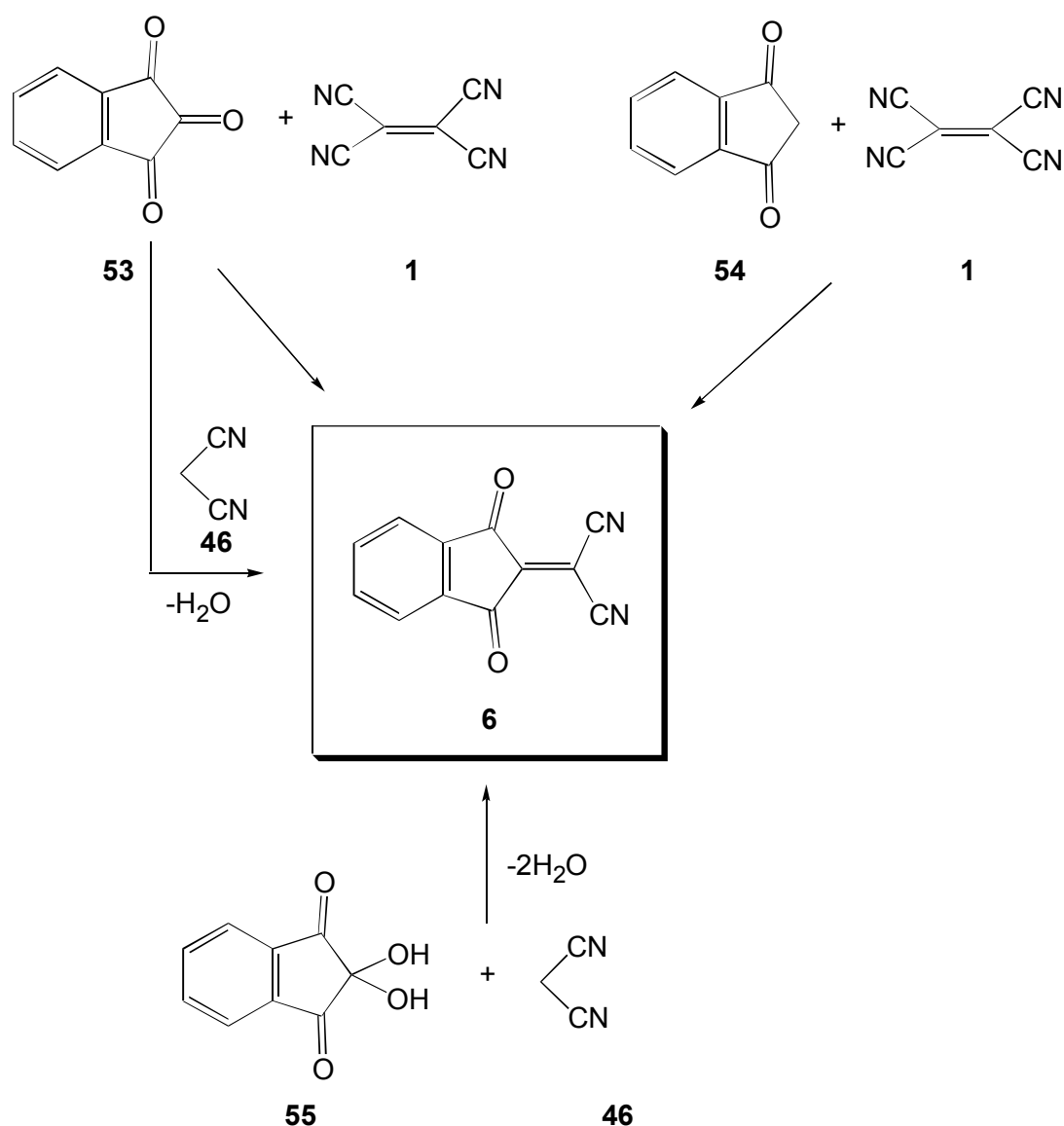


**Schema 24:** Reaktion von Acetamidinen (**48a-c**) mit DTF (**5**) zu Spiroverbindungen [13]

Außerdem können 9-Dicyanomethylenfluorene als starke Elektronenakzeptoren Radikal-Ionen-Salze mit Aminen bilden, wie zum Beispiel der Komplex aus Triethylamin und DTF [27].

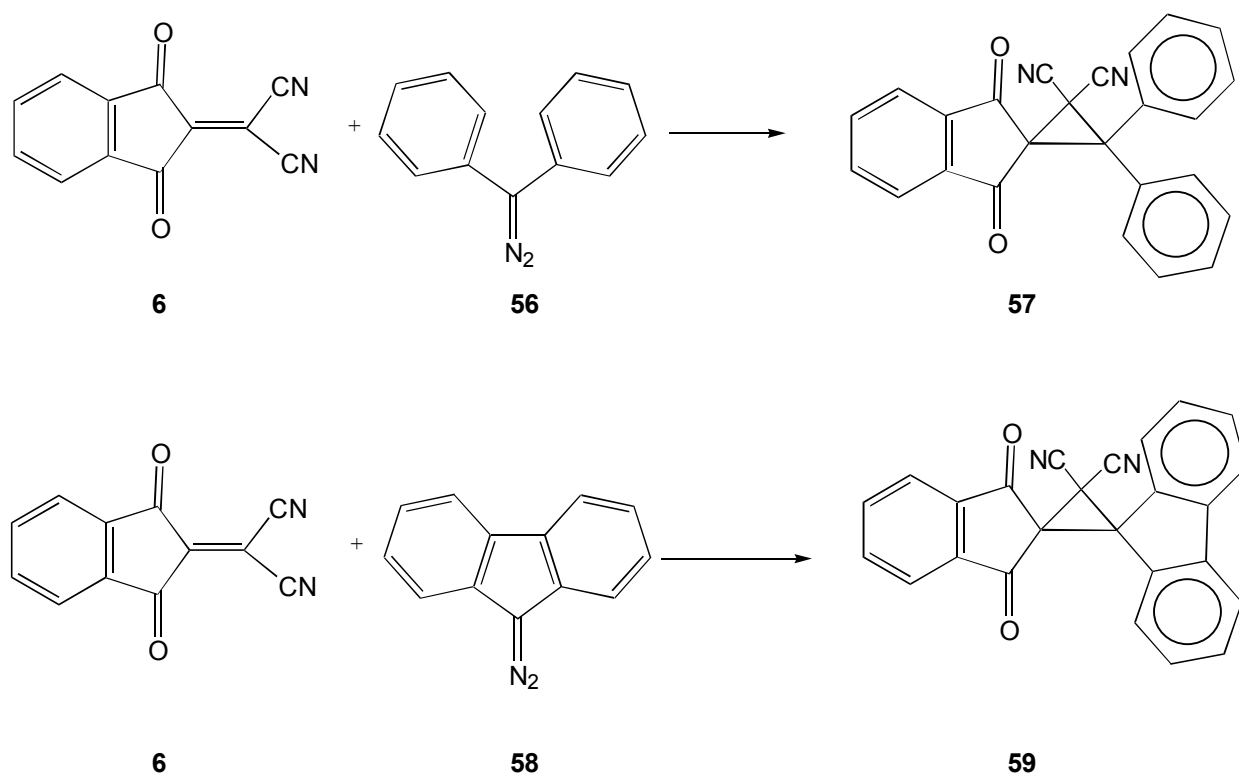
### 2.2.2 2-(1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-inden-2-yliden)propandinitril (DCID,6)

Einen schwächeren Akzeptor als DTF ( **5** ) stellt 2-Dicyanomethylen-1,3-indandion (DCID, **6**) dar, das erstmals 1967 von *Chatterjee* [29] durch Umsetzung von Indantrion (**53**) mit Malonsäuredinitril (**46**) dargestellt worden ist. Weitere Synthesemöglichkeiten stellen die Umsetzungen von Indantrion (**53**) oder Indan-1,3-dion (**54**) mit Tetracyanoethylen (TCNE, **1**) nach *Junek et al.* [30] , sowie die Reaktion von Ninhydrin (**55**) mit Malonsäuredinitril (**46**) dar [45]. Letztgenannte Synthese wird auch in dieser Arbeit verwendet. Eine Übersicht über mögliche Synthesewege bietet nachfolgendes Schema 25.



**Schema 25 :** Synthesewege zur Darstellung von DCID (**6**)

DCID (**6**) ist ein intensiv gelber, gegen Licht und Luft unempfindlicher Feststoff, der bei 281 °C schmilzt [30]. Die Doppelbindung dieser Verbindung **6** ist durch die elektronenziehenden Substituenten Nitril und den  $\alpha$ -ständigen Carbonylfunktionen elektronenarm, so daß sie Elektronen oder Hydridionen abstrahieren kann. Es finden somit die meisten Reaktionen mit nucleophilen Partnern an der exocyclischen Doppelbindung statt. So läßt sich die Doppelbindung sehr leicht durch Erhitzen mit 35%iger Wasserstoffperoxidlösung in Aceton in das entsprechende Epoxid überführen. Diese Reaktion entspricht dem bekannten Verhalten elektronenarmer Olefine beim Angriff von Hydroperoxid-Anionen [47]. 1,3-Dioxo-spiro[indan-2,2'-oxiran]-3,3'-dicarbonitril ist gegenüber protischen Lösungsmitteln stabil. Erst bei längerem Erhitzen in Eisessig entsteht die Dihydroxyverbindung. Diese Verbindung kann man auch über eine Umsetzung von DCID (**6**) mit Wasserstoffperoxid in Eisessig herstellen. Auch die Bildung mit dem Indandionteil spiroverknüpfter Cyclopropane aus DCID (**6**) ist bekannt. So entstehen bei der Einwirkung von Diphenyldiazomethan (**56**) ( nucleophiles  $\alpha$ -C-Atom) und 9-Diazofluoren (**58**) auf **6** die Verbindungen **57** und **59** [44] (Schema 26).

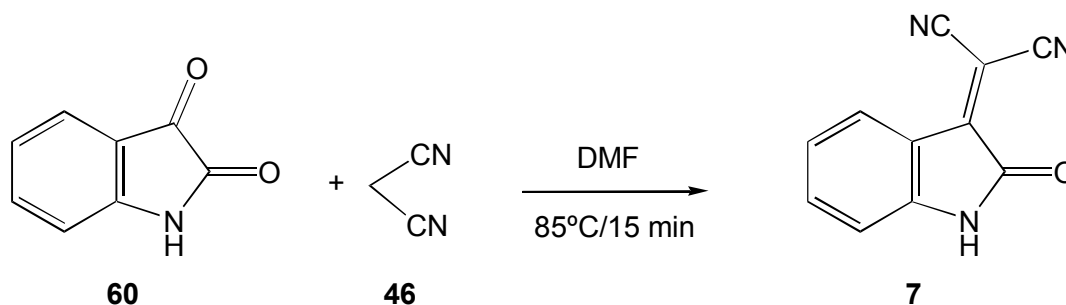


**Schema 26:** Spiroverknüpfte Cyclopropane

Am häufigsten werden jedoch Substitutionsreaktionen beschrieben. So reagiert DCID (**6**) analog zu TCNE (**1**) mit Aminen unter Eliminierung von Cyanwasserstoff [48].

### 2.2.3 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-indol-3-yliden)propandinitril (DMIO, **7**)

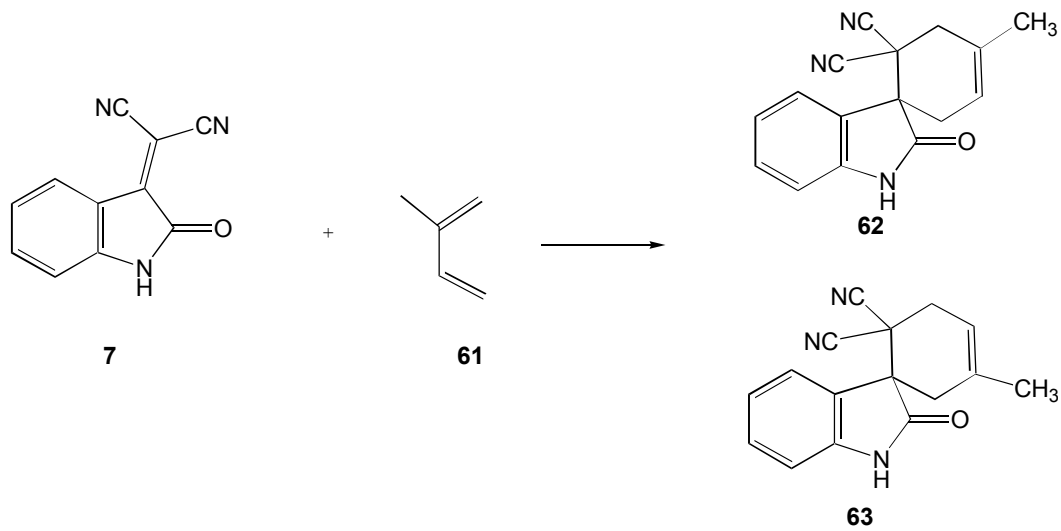
Der dritte Vertreter der in dieser Arbeit verwendeten Dicyanomethylenverbindungen ist das Isatinderivat **7**, das aus Isatin (**60**) und Malodinitril (**46**) über eine Knoevenagel-Kondensation dargestellt werden kann (Schema 27).



**Schema 27:** Darstellung von DMIO (**7**)

2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-indol-3-yliden)propandinitril (**7**) wird als roter, kristalliner, gegen Licht und Luft unempfindlicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 235-237 °C durch die Reaktion von Malodinitril (**46**) und Isatin (**60**) in absolutem Ethanol erhalten [45].

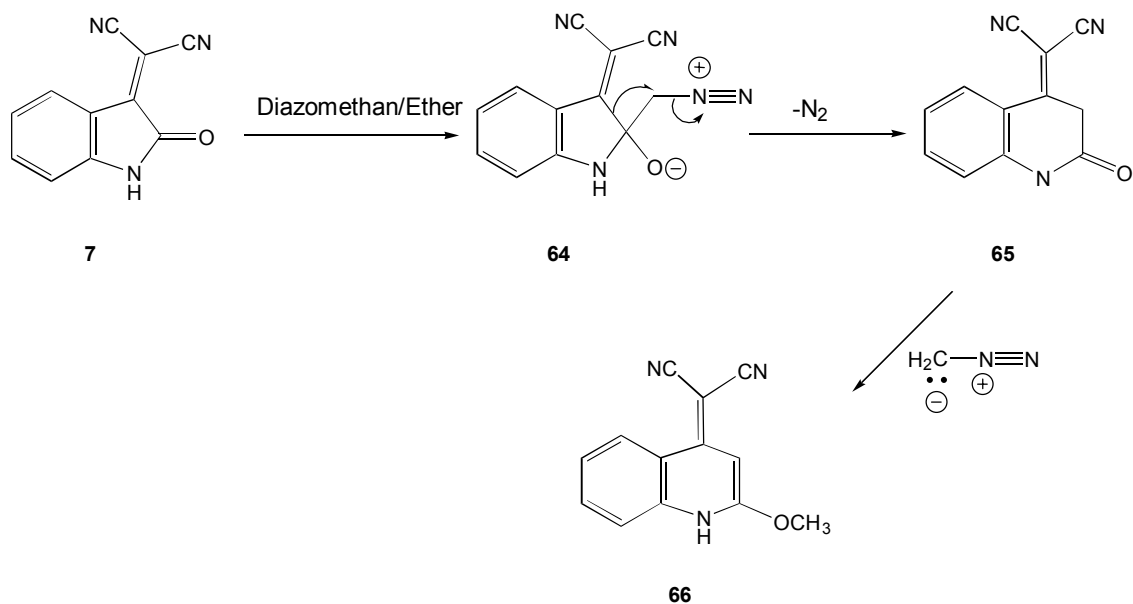
In der Literatur sind meist Reaktionen mit elektronenreichen bzw. nucleophilen Partnern an der exocyclischen Doppelbindung beschrieben, wobei in den meisten Fällen an C-3 über einen Michael-Additions-Mechanismus Spiroindolderivate entstehen. So liefert die Umsetzung von **7** mit Isopren (**61**) über einen Diels-Alder-Mechanismus ebenfalls Spiroindolone **62** und **63** [49] (Schema 28).



**Schema 28:** Reaktion von Isopren (**61**) mit **7**

*Mahran et al.* beschreiben die 1,2-Addition von Alkylphosphiten an 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-indol-3-yliden)propandinitril (**7**) [50].

Eine weitere interessante Reaktion ist die Ringerweiterung aus der Reaktion von Diazomethan mit DMIO (**7**), wie sie von *Jain et al.* formuliert wird [51] (Schema 29).



**Schema 29:** Ringerweiterung nach Jain [51]

Durch einen fünffachen Überschuß an Diazomethan findet zunächst ein Angriff der Methylengruppe des Diazomethan auf den Carbonylkohlenstoff statt. Unter Stickstoffverlust kommt es zur für cyclische Ketone bekannten Ringerweiterung um die CH<sub>2</sub>-Gruppe, und es bildet sich Verbindung **65**. In einem weiteren Schritt wird die Carbonylfunktion methyliert und so das Produkt **66** gebildet.

### 2.3 Charge-Transfer-Wechselwirkungen

Seit 1948 sind Charge-Transfer-Komplexe Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen. *Benesi* und *Hildebrand* [52] beobachteten im Absorptionsspektrum der violett-roten Lösung von Iod in Benzol ein neues Absorptionsmaximum im nahen UV bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 297$  nm.

Diese zusätzliche Absorption tritt nicht bei Iod in Hexan oder in Tetrachlorkohlenstoff auf, so daß die Autoren auf einen Iod-Benzol-Komplex schlossen, den sie auf eine Donor-Akzeptor-Wirkung zurückführten. Bei solchen Charge-Transfer-Übergängen wird durch Absorption eines Photons geeigneter Energie eine intramolekulare Übertragung von Elektronenladung zwischen den Bestandteilen der Komplexverbindung angeregt. Charge-Transfer-Banden erkennt man im allgemeinen an der großen Intensität, an der breiten Form und häufig auch an der ausgeprägten Lösungsmittelabhängigkeit (Solvatochromie) [53]. Das wichtigste Merkmal eines Charge-Transfer-Komplexes ist, wie schon erwähnt, die Existenz einer neuen Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum oberhalb von  $\nu = 30.000$  cm<sup>-1</sup>, die bei den Spektren der einzelnen Partner nicht auftritt [54]. *Mulliken* [55] beschreibt CT-Wechselwirkungen mit Hilfe der MO-Theorie. Dabei ist der CT-Übergang ein Übergang des neutralen Grundzustands  $\psi_n$  in den angeregten, dipolaren Singulettzustand  $\psi_s$ . Diese Zustände werden mathematisch wie folgt beschrieben:

$$\psi_n = a \psi_0 (D, A) + b \psi_1 (D^+ A^-) \quad \text{Gl.1}$$

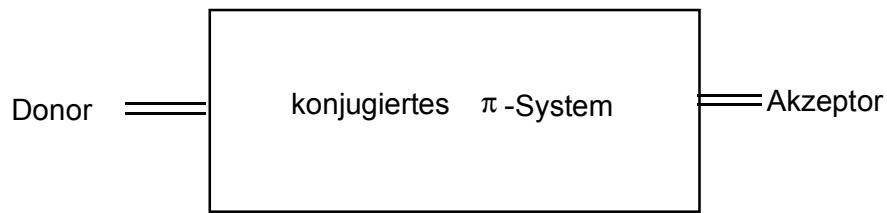
$$\psi_s = a \psi_1 (D^+ A^-) - b \psi_0 (D, A) \quad \text{Gl.2}$$

$\psi_0 (D, A)$  beschreibt dabei den Beitrag aller Bindungswechselwirkungen, und  $\psi_1 (D^+ A^-)$  beschreibt den Beitrag der Form, bei der ein vollständiger Elektronentransfer

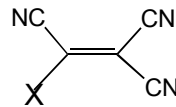
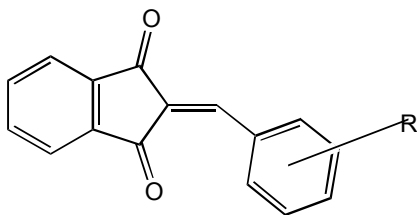
eines Elektrons von Donor zu Akzeptor stattgefunden hat. Bei schwachen CT-Wechselwirkungen sind  $|a^2|$  und  $|b^2|$  nahezu gleich eins. Ist  $a^2 \gg b^2$ , folgt für  $\psi_n$  keine Bindungsbeteiligung, und  $\psi_s$  hat nahezu ionischen Charakter. Das heißt, daß das Donor-Molekül ein doppelt besetztes energiereiches  $\pi$ -Orbital besitzt, in dem die Elektronen nur schwach gebunden sind. Dieses HOMO bedingt somit ein niedriges erstes Ionisierungspotential. Das Akzeptormolekül hat ein energiearmes LUMO. Bei der Bildung des CT-Komplexes entsteht über einen Ein-Elektronen-Transfer (SET) das Radikal-Anion, wobei das ungepaarte Elektron das niedrigste leere Orbital besetzt. Durch Überlappung des HOMO's des Donors und des LUMO's des Akzeptors kommt es zu einer Ladungsübertragung, die nur einem Bruchteil der Elektronenladung entspricht. Bedingt durch die Bildung dieser CT-Komplexe und der damit verbundenen räumlichen Annäherung, wird eine Reaktion häufig erst ermöglicht. CT-Komplexe sind nicht nur für mechanistische Untersuchungen von Bedeutung, sondern haben in vielen Bereichen der Chemie Bedeutung [97,98].

#### 2.4. Materialien für die nichtlineare Optik

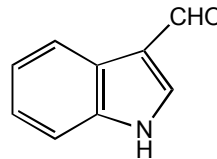
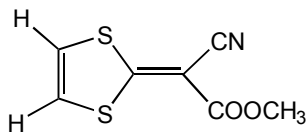
Nichtlineare optische organische Materialien werden Schlüsselemente der zukünftigen Lichttechnologien sein. Das Feld der nichtlinearen Optik ist interdisziplinär, da es Erkenntnisse aus der Mathematik, Chemie, Materialwissenschaft, Physik, Elektrotechnik und Optik miteinander verbindet [56]. Lichttechnologien basieren auf der Tatsache, daß Informationen mittels Photonen in Lichtgeschwindigkeit übertragen werden können. Eine wichtige Entwicklung in der Geschichte nichtlinearer optischer Materialien war die Arbeit von *Davydov et al.*[57], in der über eine starke „second harmonic generation“ (SHG) in organischen Molekülen berichtet wird. Bei der Untersuchung verschieden substituierter Benzole, stellten *Davydov et al.*[57] in den 70er Jahren fest, daß in diesen organischen Molekülen die SHG von starken intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ausgelöst wird und formulierten dazu das nachfolgende allgemeine Schaubild:



Allgemein sind Donor-Akzeptor-Systeme ohne Symmetriezentrum für SHG geeignet. Beispiele sind die nachfolgend dargestellten Strukturelemente.



Verbindungen mit einer oder mehreren Tricyanovinylgruppen



**Schema 30:** Für SHG geeignete Strukturelemente [56]

Organische Materialien für die NLO haben einen weiten Einsatzbereich. Sie werden unter anderem in der Herstellung und Entwicklung von Laser-Dioden, Modulatoren, Optischen Verbindungen, Laserdruckern und Kopierern verwendet. Die organischen Materialien finden als Einkristalle, Langmuir-Blodgett- (LB) Filme, polaren Polymere, Gast (NLO-Verbindung)-host (polymer matrix)-systeme, bis hin zu selbstorganisierenden Systemen oder Flüssigkristallen Anwendung [58].

Sollte es also in dieser Arbeit gelingen, Verbindungen mit ähnlichen Strukturelementen zu isolieren, so ist eine Untersuchung der optischen Eigenschaften dieser Verbindungen im Hinblick auf etwaige Nichtlinearität sinnvoll.





