

## **II. Experimenteller Teil**

## 1. Allgemeine Anmerkungen

### 1.1 Reaktionskontrolle und Trennmethode

**Dünnschichtchromatographie:** Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (DC) auf Plastikfolien des Typs „Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>“ mit Fluoreszenzindikator der Firma *Macherey-Nagel & Co.* Die Detektion der Substanzen erfolgt durch Adsorption von UV-Licht (254 nm und 366 nm). Bei schwach adsorbierenden Substanzen werden die Flecken durch Eintauchen der Folien in eine entweder 10% ethanolische Molybdätdiphosphorsäure-Lösung oder KMnO<sub>4</sub>-Lösung mit anschließendem Erhitzen im Heißluftstrom sichtbar gemacht.

**Flashchromatographie:** Die Produktreinigung erfolgt, wenn nicht anders angegeben, durch Flashchromatographie (FC) in Glassäulen mit Wattepfropfen und Teflonhahn unter Verwendung von Kieselgel 60 der Firma *Merck* (Korngröße 0.030 - 0.60 mm). Dabei wird ein Überdruck von etwa 80 kPa angelegt. Das Elutionsgemisch wird möglichst so gewählt, dass die zu isolierende Substanz auf einem DC einen  $R_f$ -Wert von ungefähr 0.2 - 0.4 aufweist. Zur Zubereitung des Elutionsgemisches werden die Lösungsmittel volumetrisch vermessen. Der Durchmesser und die Länge der verwendeten Glassäule werden der jeweiligen Substanzmenge und dem Trennproblem angepasst.

**Destillation:** Destillationen werden meist mit Kurzwegdestillationsapparaturen oder im Kugelrohrfen unter vermindertem Druck durchgeführt.

### 1.2 Analytik: Geräte, Aufnahmetechniken und Anmerkungen zu den analytischen Daten

**Schmelzpunkte:** Die Schmelzpunkte werden auf einem Kofler-Heizmikroskop, Modell Reichert Thermovar, gemessen und sind unkorrigiert.

**Elementaranalysen:** Die Elementaranalysen werden mit einem Carlo Erba Elemental Analyser, Modell 1106 bestimmt. Die Substanzproben werden für  $\Delta_{C,H} \leq 0.4 \%$  als authentisch angesehen.

**UV/VIS-Spektroskopie:** Zur Aufnahme von UV/VIS-Spektren wird ein Perkin-Elmer Lambda 40 Spektrophotometer benutzt. Die Lage der Adsorptionsbanden ( $\lambda$ ) ist in nm angegeben. Der zugehörige Absorptionskoeffizient ( $\epsilon$ ) hat die Dimension  $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ . Die Adsorptionsbanden werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: br = breit, sh = Schulter.

**IR-Spektroskopie:** Die IR-Spektren werden auf einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer Modell 983 aufgenommen. Feste Substanzen werden als KBr-Preßling und flüssige Substanzen als Film zwischen NaCl-Fenstern vermessen. Die Lage der Adsorptionsbanden ( $\tilde{\nu}$ ) ist in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Zur Charakterisierung der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit, sh = Schulter.

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie:** Protonenspektren werden auf den Spektrometern Bruker WM 300 (300.1 MHz) und Bruker AM 500 (500.1 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm gegen Tetramethylsilan (TMS = 0 ppm) als internen Standard angegeben, die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz (Hz) angegeben. Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett; ein der Signalmultiplizität vorangestelltes „b“ bezeichnet ein breites Signal. Die den entsprechenden Signalen zugehörigen Protonen sind durch kursive Schreibweise im Strukturausschnitt erkenntlich.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:** Die Kohlenstoffspektren werden auf den Spektrometern Bruker WM 300 (75.5 MHz) und Bruker AM 500 (125.8 MHz) aufgenommen und durch Einstrahlung eines  $^1\text{H}$ -Breitbandpulses entkoppelt. Die  $^{13}\text{C}$ -Signalmultiplizitäten werden durch DEPT-Experimente ermittelt. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm gegen den sekundären Standard Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3 = 77.05 \text{ ppm}$ ) angegeben; zur Beschreibung der Signale werden die gleichen Abkürzungen wie bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren verwendet.

**Massenspektroskopie:** Die Massenspektren werden auf den Geräten Varian MAT 311 A und AMD 604 aufgenommen. Die  $m/z$ -Werte (Fragmentmasse pro Ladung), die die Massen der Fragmentionen charakterisieren, sind als dimensionslose Zahlen angegeben. Die Angabe der Peakintensitäten erfolgt in Prozent relativ zum Basispeak (Peak größter Intensität). Es sind nur Peaks mit einer Intensität von mindestens 5 % oder besonders charakteristische Peaks aufgeführt. Die Messungen erfolgen entweder im EI-Modus (Elektronenstoßionisation) mit 70 eV.

**Kristallstrukturanalyse:**

Geeignete Kristalle werden in einem Markröhrchen der Firma Marsfeld platziert. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens. Es wurden graphitmonochromatische MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) verwendet. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden ca. 20 Reflexe genau zentriert und nach der Kleinsten-Quadrate-Methode optimiert. Während der Messung ( $\omega$ -Scan, variable Geschwindigkeit) wurden nach jeweils 100 Reflexen drei Kontrollreflexe zur Intensitäts- und Orientierungskontrolle angefahren. Die Absorptionskorrektur erfolgte semi-empirisch durch einen  $\psi$ -Scan (10°-Schritte, Programm XEMP) an sieben bis zehn ausgewählten Reflexen. Zum Teil wurde zusätzlich eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm XPREP bestimmt. Als Gütefaktor für die Datensammlung dient der  $R_{\text{int}}$ -Wert:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_0^2 - F_0^2(\text{mean})|}{\sum F_0^2}$$

Die Strukturen wurden durch direkte Methoden mit dem Programm XS mit anschließender Differenz-Fouriersynthese auf einer Mikro VAX 3100 oder auf einem PC gelöst. Die Verfeinerung wurde auf einem PC mit dem Programm SHELXL-93 durchgeführt, indem die Funktion  $\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2$  nach der Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate minimiert wurde.

Die angegebenen Zuverlässigkeitsindizes sind dabei definiert als:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_0 - |F_c|\|}{\sum |F_0|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}} \quad \text{mit } w = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$$

$$a, b \text{ sind zu verfeinern, } P = \frac{[\text{Max}(F_0^2, 0) + 2F_c^2]}{3}$$

$$\text{Goodness of Fit: } \text{Goof} = S = \sqrt{\frac{\sum (F_0^2 - F_c^2)^2}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{par}})}}$$

Für die Berechnungen standen ferner zur Verfügung:

Molekülzeichnungen: XP unter SHELXTL-PLUS (VMS), Tabellen: SHELXL-93

**Elektronenmikroskopie:** Für die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der FePt-Nanopartikel wurden diese auf 3.05 mm Kupfer-Netzchen (300 mesh) mit Kohlefilm (Kohlefilm-TEM-Grid) von der Firma Plano aufgetragen. Zur Deponierung der Nanopartikel wird ein Glasstab mit der Partikellösung benetzt und davon ein Tropfen auf das TEM-Grid aufgebracht und langsam eindunsten gelassen. Die Untersuchungen der Morphologie und Zusammensetzung der deponierten FePt-Nanopartikel wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop von Philips (CM 12 Twin Mikroskop) durchgeführt, das mit einem EDX-System (Energy Dispersive X-ray) und Rasterzusatz ausgestattet ist. Das Mikroskop ist mit einer  $LaB_6$ -Kathode ausgerüstet und wird mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV betrieben. Mit dem EDX-System wurde die Zusammensetzung der FePt-Partikel bestimmt. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung liegt bei  $\pm 2\%$ . Die TEM-Bilder wurden mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und Partikelabstände wurden 100/200 Partikel aus TEM-Aufnahmen vermessen. Die experimentellen Daten wurden mit einer logarithmischen Normalverteilung angepasst.

**Zyklische Voltammetrie:** Elektrochemische Messungen wurden mit dem BAS CV-50W Voltammetrie Analyzer bei 100 mV/s unter Argon bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Messung wurde eine 1mM Metallkomplex-Lösung in Acetonitril unter Zugabe von 0.1 M Lithiumperchlorat (als Elektrolyt) bereitgestellt. Als Elektroden werden eine Platinscheibe (Arbeitselektrode), ein Platindraht (Zählelektrode) und eine (Ag/AgCl, 3 M KCl, 0.1 M LiClO<sub>4</sub>) (Referenzelektrode) eingesetzt.

### 1.3 Arbeitstechniken

Arbeiten unter Inertgas: Reaktionen mit feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien werden unter Argon- bzw. N<sub>2</sub>-Atmosphäre in mit Siliconseptas verschlossenen Apparaturen oder Schlenkkolben durchgeführt. Der Druckausgleich erfolgt über einen mit Siliconöl gefüllten Blasenähler. Flüssige und gelöste Substanzen werden mit Kunststoffspritzen über V2A-Stahl-Kanülen durch die Septumkappe zugetropft; bei größeren Substanzmengen wird ein Tropftrichter verwendet.

**Arbeiten bei tiefen Temperaturen:** Zur Durchführung von Reaktionen bei tiefen Temperaturen werden die Reaktionskolben in Flachdewargefäßen auf die gewünschte Reaktionstemperatur abgekühlt. Als Kühlflüssigkeit fungiert Ethanol, das mit Trockeneis auf Temperaturen bis  $-78\text{ °C}$  gekühlt werden kann.

**Entgasen von Lösungsmitteln:** Das zu entgasende Lösungsmittel wird für 20 min im Ultraschallbad behandelt, wobei gleichzeitig ein Argon-Strom durch das Lösungsmittel geleitet wird.

## 1.4 Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel werden nach allgemein üblichen Methoden gereinigt bzw. absolutiert und über aktiviertem Molsieb  $3\text{ Å}$  unter Argon gelagert.<sup>[57]</sup> Des Weiteren werden nachstehende Lösungsmittel wie folgt gereinigt bzw. getrocknet:

**Aceton:** Fassware, wird bei 300 mbar und  $50\text{ °C}$  am Rotationsverdampfer überdestilliert und so verwendet.

**Acetonitril:** Wird von der Firma Merck in 99.9 % Reinheit bezogen.

**tert-Butanol:**  $> 99\%$ , Sdp.  $83\text{ °C}$ , bezogen von der Firma Aldrich.

**Chloroform:** Fassware wird bei  $50\text{ °C}$  und 400 mbar am Rotationsverdampfer überdestilliert und so verwendet.

**Dichlormethan:** Fassware wird bei  $65\text{ °C}/1013\text{ mbar}$  am Rotationsverdampfer überdestilliert und so verwendet.

**abs. Dichlormethan:** Refluxieren von vorgereinigtem Dichlormethan über  $\text{CaH}_2$  für 4 h und anschließender Destillation; Entnahme über Spritzentechnik.

**Diethylether:** Getrocknet. Wird von J. T. Baker bezogen.

**Dimethylformamid:** Dimethylformamid reinst;  $\geq 99\%$  wird von der Firma *J. T. Baker* bezogen. Zweimaliges Trocknen über Molsieb  $3\text{ Å}$  für jeweils 24 h; weitere Trocknung durch Lagerung über Molsieb  $3\text{ Å}$ .

**Diethylenglykol-dimethylether (Diglyme):** 99 %, Sdp. 162 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**Dioctylether:** 99 %, Sdp. 286-287 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**1,4-Dioxan:** > 99 %, Sdp. 100-102 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**Essigsäureethylester (Ethylacetat):** Fassware wird bei 50 °C/400 mbar am Rotationsverdampfer überdestilliert und so verwendet.

**Ethanol:** Fassware wird bei 50 °C/100 mbar am Rotationsverdampfer überdestilliert und so verwendet.

**n-Hexan:** >98.5 %, Sdp. 68-70 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**Methanol:** Fassware wird bei 50 °C/300 mbar am Rotationsverdampfer überdestilliert und so verwendet.

**Methyl-tert-butylether:** Fassware wird bei 75 °C/1013 mbar am Rotationsverdampfer überdestilliert und so verwendet.

**Nitroethan:** 96 %, Sdp. 114-115 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**Petrolether 40/60:** Fassware wird bei 50 °C/350 mbar am Rotationsverdampfer überdestilliert und so verwendet.

**i-Propanol:** Fassware wird bei 50 °C/120 mbar am Rotationsverdampfer überdestilliert und so verwendet.

**abs. Tetrahydrofuran:** Mehrtägiges Trocknen über Molsieb 3 Å. Refluxieren von so vorgetrocknetem Tetrahydrofuran über Natrium unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bis zur Blaufärbung von vorher zugesetztem Benzophenon und anschließender Destillation; Entnahme über Spritzentechnik.

**Toluen:** Fassware wird bei 50 °C/75 mbar am Rotationsverdampfer überdestilliert und so verwendet.

**abs. Toluol:** Trocknung über Natrium unter Ar-Atmosphäre bis zur Blaufärbung der Lösung durch vorher zugesetztes Benzophenon und anschließender Destillation.

**abs. Xylen (isomeregemisch):** Wird über CaH<sub>2</sub> getrocknet, und davon abdestilliert.

**Die verwendeten Reagenzien werden wie folgt bereitgestellt bzw. gelagert:**

**8-Aminochinolin:** > 98 %, Schmp. 66-68 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**Argon:** Wird von der Firma Linde in einer Reinheit von  $\geq 99.996\%$  bezogen und so eingesetzt.

**R(+)-1,1'-Bi(2-naphthol):** > 99 %, Schmp. 205-211 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**2-Amino-2-methyl-1-propanol:** > 97 %, bezogen von der Firma Fluka.

**2-Brommesitylen:** 99 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**n-Butyllithium:** 1.6 m Lösung in Hexan, bezogen von der Firma Aldrich.

**tert-Butyllithium:** 1.6 m Lösung in Hexan, bezogen von der Firma Merck.

**Carbazol (9H-Dibenzo[b,d]pyrrol):** 96 %, Schmp. 243-246 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**2-Cyanpyridin:** 98 %, Schmp. 24-27 °C, bezogen von der Firma Fluka.

**Dibenzoylmethan:** 98 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**4,4'-Difluorbenzophenon:** > 99 %, Schmp. 102-105 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**Dimethylzinndichlorid:** 97 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**Dodecansäure (Laurinsäure):** 98 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**1-Dodecylamin (Laurylamin):** redest., 98 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**Eisenpentacarbonyl:** Sdp. 103 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**4-Fluornitrobenzol:** 99 %, Sdp. 205 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**2-Fluorpyridin:** 98 %, bezogen von der Firma Fluka.

**2,6-Fluorpyridin:** 99 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**1,2-Hexadecandiol:** tech. 90 %, bezogen von der Firma Lancaster.

**Hydrazin-Dihydrochlorid:** 98 %, bezogen von der Firma Fluka.

**Hydrazin-Hydrat:** 98 %, bezogen von der Firma Aldrich.



**Iod:** Doppelt sublimiert, bezogen von Merck.

**18-Krone-6:** 99 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**Kupfer(II)-oxid:** 98 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**Kupfer(II)-perchlorat-Dihydrat:**

1.00 g (12.6 mmol) Kupfer(II)-oxid wird unter Erwärmen in 2.53 g (12.6 mmol) 60 %iger Perchlorsäure gelöst und etwas eingedampft. Nach dem Abkühlen kristallisiert Kupfer(II)-perchlorat-Hexahydrat in Form hellblauer Kristalle aus, die im Feinvakuum (0.2 mbar, 100 °C) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Ausbeute: 3.7 g (98 %) Kupfer(II)-perchlorat-Dihydrat als hellblaues Pulver.<sup>[58]</sup>

**KOtBu:** 98 %, bezogen von der Firma Fluka.

**Malonsäurediethylester:** 99 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**2-Methylpyridin (2-Picolin):** 98 %, Sdp. 128-129 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**Natriumhydrid:** 60 %ige Dispersion in Mineralöl. Bezogen von Lancaster. Wird über Silicagel gelagert und vor der Verwendung mit Xylen abs. von Mineralöl befreit.

**cis-9-Octadecensäure (Ölsäure):** > 99 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**1-Amino-9-octadecen (Oleylamin):** tech. 70 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**Octadecansäure (Stearinsäure):** 95 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**Octadecylamin:** 97 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**Octansäure (Caprylsäure):** > 98 %, Sdp. 237 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**Octylamin:** 99 %, Sdp. 175-177 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**Platinacetylacetonat:** > 97 %, bezogen von der Firma Aldrich.

**1,10-Phenanthrolin-Monohydrat:** > 99 %, Schmp. 93-94 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**1,2-Phenylendiamin:** > 98 %, Schmp. 100-102 °C, bezogen von der Firma Fluka.

**Tetrafluoroborsäure-Diethylether-Komplex:** ~54 % HBF<sub>4</sub> in Diethylether, bezogen von der Firma Fluka.

**Xanthon:** 97 %, Schmp. 174-176 °C, bezogen von der Firma Aldrich.

**Zinn(II)-chlorid-Dihydrat:** 98 %, bezogen von der Firma Aldrich.

Alle übrigen Chemikalien werden von den Firmen *Acros*, *Aldrich*, *Fluka*, *Lancaster* und *Merck* bezogen und in üblicher Qualität eingesetzt oder gegebenenfalls durch Standardmethoden gereinigt.<sup>[59]</sup> Die Lagerung der Chemikalien erfolgt bei Kühlware im Gefrierschrank bei etwa -20 °C unter Argon-Atmosphäre.

## 1.5 AAV - Allgemeine Arbeitsvorschrift

AAV 1 - Herstellung von FePt-Nanopartikel mit variierendem Surfactant-Paar

Platinacetylacetonat und 1,2-Hexadecandiol werden in Dioctylether unter Argon auf 160 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren gibt man eine Lösung von Eisenpentacarbonyl und einem (1:1) Gemisch des Surfactant-Paares in Dioctylether hinzu und erhitzt den Ansatz 25 min unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz zum Ausfällen der Partikel mit 20 mL Ethanol versetzt und zentrifugiert. Die gelbbraune überstehende Lösung dekantiert man ab und löst den braunschwarzen Rückstand in 5 mL *n*-Hexan (Zusatz des Surfactant-Paares  $6.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l). Die dunkelbraune Lösung wird mit 15 mL Ethanol versetzt und zentrifugiert. Den braunschwarzen Rückstand löst man wieder in 5 mL *n*-Hexan (Zusatz des Surfactant-Paares  $6.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l) und zentrifugiert erneut um ungelösten Rückstand zu entfernen. Abschließend werden die FePt-Nanopartikel noch einmal mit 15 mL Ethanol ausgefällt, zentrifugiert, in 10 mL *n*-Hexan aufgenommen und zur Lagerung unter Argon aufbewahrt.

AAV 2 - Auftragungsmethode der Nanopartikellösung auf ein Kohlefilm-TEM-Grid

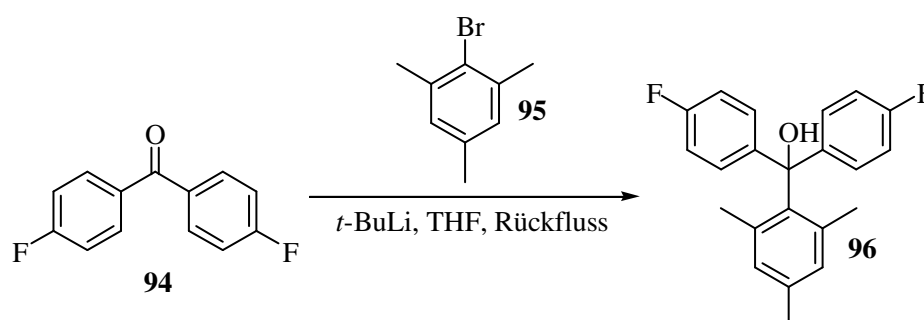
Ein Kohlefilm-TEM-Grid wird mit einer Pinzette am äußersten Rand festgehalten, mit einem Glasstab ein Tropfen der Partikellösung/oder Suspension aufgebracht und langsam eindunsten gelassen.

## 2. Nukleophile aromatische Substitution zur Synthese mehrzähliger Komplexliganden

### 2.1 Synthese kationischer Triarylmethylverbindungen

#### 2.1.1 Herstellung von Bis(4-fluorphenyl)-2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (1)

##### Herstellung von Bis(4-fluorphenyl)-2,4,6-trimethylphenyl)-methanol (96)<sup>[28]</sup>



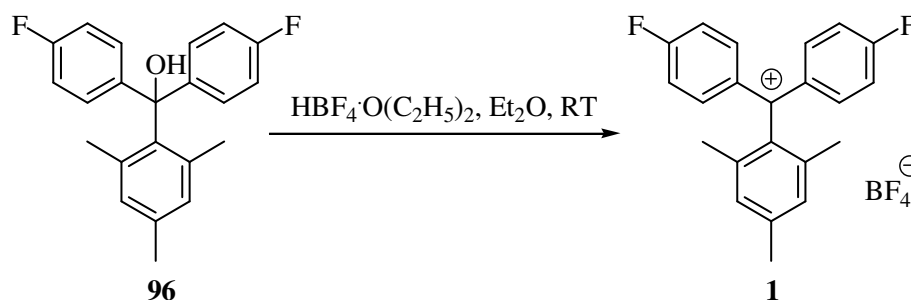
Eine Lösung aus 2.89 g (1.96 mL, 13.0 mmol) Brommesitylen (**95**) in 40 mL abs. THF wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 10 min mit 15.3 mL (26.0 mmol) *t*-Butyllithium (1.7 M in *n*-Pentan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 1 h in der Kälte und tropft 2.18 g (10.0 mmol) 4,4'-Difluorbenzophenon (**94**), gelöst in 20 mL abs. THF bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , zu. Die orange Mischung wird 3 h in der Kälte und 16 h bei RT gerührt. Zur Hydrolyse fügt man 25 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung (pH = 7.1) und 20 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Die flash-chromatographische Auftrennung (Kieselgel, PE/MTBE (20:1),  $R_f = 0.28$  (Mesitylen), 0.17) liefert das Produkt **96** ( $R_f = 0.17$ ) in Form farbloser Kristalle mit Schmp.  $136\text{--}141\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute: 3.15 g (93 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.85\text{ ppm}$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.69 (s, 1H, OH), 6.81 (s, 2H, 3/5-H), 6.96-7.04 (m, 4H, 3'/3''/5'/5''-H), 7.15-7.22 (m, 4H, 2'/2''/6'/6''-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz):**  $\delta = 20.51\text{ ppm}$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 24.34 (q,  $\text{CH}_3$ ), 82.75 (s, C-OH), 115.05 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 21.0\text{ Hz}$ ), 129.50 (d,  $^3J_{\text{CF}} = 8.0\text{ Hz}$ ), 131.54 (d), 136.62 (s), 137.85 (s), 140.74 (s), 143.41 (s,  $^4J_{\text{CF}} = 3.5\text{ Hz}$ ), 162.03 (s,  $^1J_{\text{CF}} = 246.8\text{ Hz}$ ).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3555  $\text{cm}^{-1}$  (m, OH), 3045 (w), 2967 (w), 2934 (w), 1600 (s, C=C), 1502 (s, C=C), 1375 (w), 1231 (s), 1263 (s), 1155 (m), 1032 (w), 1014 (w), 1002 (m), 851 (m), 835 (s), 826 (s), 812 (w), 586 (m), 561 (w).

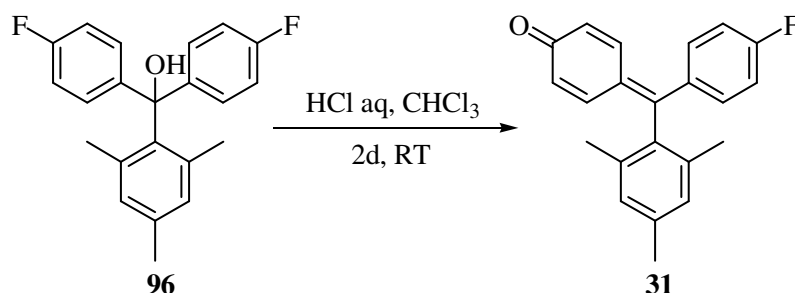
**Herstellung von Bis(4-fluorphenyl)-2,4,6-trimethylphenyl-methyl-tetrafluorborat (1)<sup>[28]</sup>**



Eine farblose Lösung von 1.02 g (3.00 mmol) Bis(4-fluorphenyl)-2,4,6-trimethylphenyl-methanol (**96**) in 10 mL abs. Diethylether wird unter Argon bei RT mit 1.2 mL (9.0 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  versetzt. Den Ansatz rührt man 1 h bei RT. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Feinvakuum (75 °C, 0.5 mbar) getrocknet. 1.19 g (97 %) des Tetrafluorborats **1** erhält man in Form dunkelgrüner, metallisch glänzender Kristalle mit Schmp. 144-150 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>OD):**  $\delta$  = 1.83 ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.16 (s, 2H, 3/5-H), 7.39 (“d”, 4H, Aryl-H), 7.79 (“s”, br, 4H, Aryl-H).

### 2.1.2 Herstellung von 4-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (31)<sup>[28]</sup>



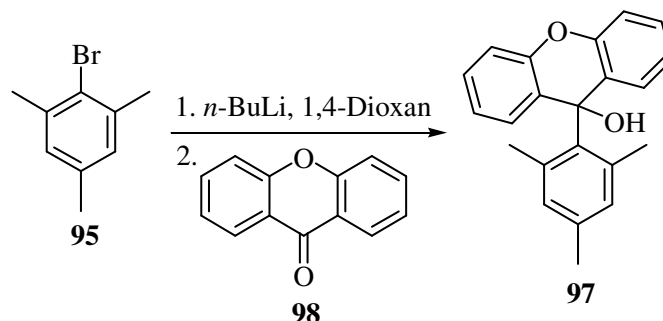
Eine farblose Lösung von 1.69 g (5.00 mmol) Bis(4-fluorphenyl)-2,4,6-trimethylphenyl-methanol (**96**) in 50 mL abs. Chloroform wird unter Argon bei RT mit 0.1 mL konz. Salzsäure (37 %ig) versetzt. Den Ansatz rührt man 2 d bei RT. Die intensiv orange Lösung wird mit Natriumsulfat versetzt und filtriert. Das Lösungsmittel destilliert man ab und trocknet im Feinvakuum (80 °C, 0.5 mbar). 1.53 g (96 %) 4-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**31**) werden in Form eines gelborangen Feststoffs mit Schmp. 119-122 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 2.00 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.35 (dd,  $J$  = 10.0, 2.0 Hz, 1H), 6.51 (dd,  $J$  = 10.0, 2.0 Hz, 1H), 6.95 (s, 2H), 6.96 (dd,  $J$  = 9.9, 2.7 Hz, 1H), 7.06-7.14 (m, 2H), 7.24-7.30 (m, 2H), 7.61 (dd,  $J$  = 10.0, 2.7 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 20.27 ppm (q, CH<sub>3</sub>), 21.10 (q, CH<sub>3</sub>), 115.71 (d, <sup>2</sup> $J_{CF}$  = 21.8 Hz, C-3"/C-5"), 128.84 (d), 129.06 (d), 129.38 (d), 130.45 (s), 133.24 (d, <sup>3</sup> $J_{CF}$  = 8.2 Hz, C-2"/C-6"), 134.29 (s, <sup>4</sup> $J_{CF}$  = 3.5 Hz, C-1"), 136.01 (s), 136.21 (s), 137.66 (d), 138.49 (d), 138.80 (s), 157.92 (s), 163.62 (s, <sup>1</sup> $J_{CF}$  = 252.7 Hz, C-4"), 187.10 (s, C=O).

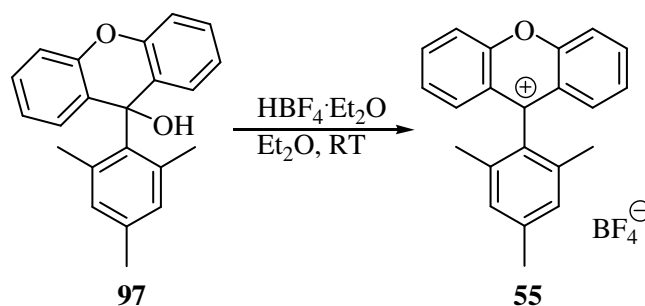
### 2.1.3 Herstellung von 9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-xanthenylium-tetrafluoroborat (55)

#### 9-Hydroxy-9-(2,4,6-trimethylphenyl)-xanthen (97)<sup>[60]</sup>



Eine Lösung aus 1.49 g (1.13 mL, 7.50 mmol) 2-Brommesitylen (**95**) in 17 mL abs. THF wird bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 3.3 mL (8.26 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 30 min in der Kälte, kühlt weiter ab auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und tropft 0.98 g (5.00 mmol) Xanthon (**98**), gelöst in 28 mL abs. 1,4-Dioxan innerhalb von 15 min zu. Die orange Lösung wird 3 h in der Kälte und 16 h bei RT gerührt. Zur Hydrolyse fügt man 25 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung ( $\text{pH} = 7.1$ ) und 20 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Die flash-chromatographische Auftrennung (Kieselgel, PE/Et<sub>2</sub>O (10:1)) liefert das Produkt **97** ( $R_f = 0.25$ ) in Form eines farblosen feinen Pulvers. Ausbeute: 1.57 g (99 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 2.05$  ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, br, 1H, OH), 2.26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.81 (s, 2H, 3'/5'-H), 6.97-7.05 (m, 2H, Aryl-H), 7.13-7.19 (m, 4H, Aryl-H), 7.24-7.32 (m, 2H, Aryl-H).

**9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-xanthenylium-tetrafluoroborat (55)**

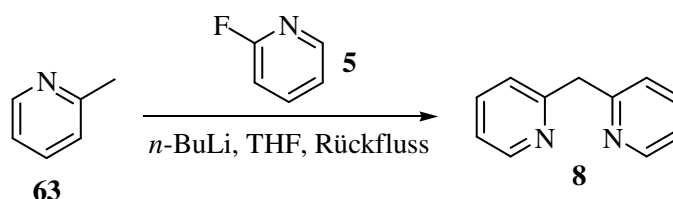
Eine farblose Lösung von 1.40 g (4.40 mmol) 9-Hydroxy-9-(2,4,6-trimethylphenyl)-xanthen (**94**) in 40 mL abs. Diethylether wird unter Argon bei RT mit 1.90 mL (14.0 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  versetzt. Den Ansatz rührt man 1 h bei RT. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wird abfiltriert, mit abs. Diethylether gewaschen und im Feinvakuum (80 °C, 0.5 mbar) getrocknet. 1.66 g (98 %) des Tetrafluoroborats **55** erhält man in Form eines hellgelben feinkristallinen Pulvers.

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.83$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.18 (s, 2H, 3'/5'-H), 7.27-8.00 (m, 4H, Aryl-H), 8.56-8.67 (m, 4H, Aryl-H).

## 2.2 Synthese der nukleophilen Reaktionspartner

### 2.2.1 Synthese der C-Nukleophile

#### 2.2.1.1 Herstellung von 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**)



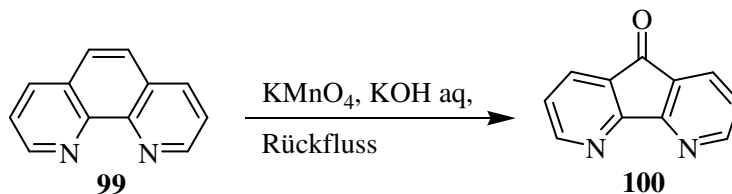
Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 7.46 g (80.0 mmol) 2-Methylpyridin (**63**) in 80 mL abs. THF tropft man 40 mL (80.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) so langsam zu, dass die Temperatur des Ansatzes nicht über  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  ansteigt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt und 3.88 g (40.0 mmol) 2-Fluorpyridin (**5**) werden in 5 min hinzugefügt. Die Reaktionsmischung erhitzt man 25 min unter Rückfluss und gießt zur Hydrolyse auf etwa 75 g Eis. Es werden 50 mL Dichlormethan hinzugefügt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Als Rohprodukt werden 8.35 g eines hellbraunen Öls erhalten. Nach Destillation im Feinvakuum erhält man das Produkt **8** als hellgelbes Öl, Sdp.  $150\text{ }^{\circ}\text{C}/0.8\text{ mbar}$ . Ausbeute: 6.51 g (96 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.34$  ppm (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.12 (m, 2H, 5/5'-H), 7.26 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, 3/3'-H), 7.60 (td,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2H, 4/4'-H), 8.55 (ddd,  $^3J = 4.9$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz,  $^5J = 0.8$  Hz, 2H, 6/6'-H).



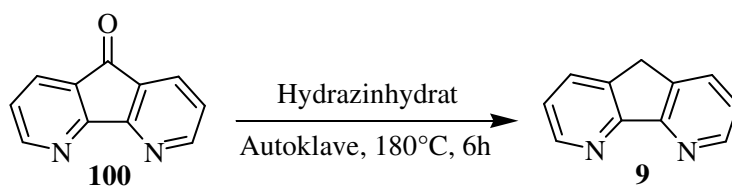
### 2.2.1.2 Herstellung von 4,5-Diazafluoren (9)<sup>[61]</sup>

#### 4,5-Diazafluoren-9-on (100)



Eine Lösung von 5.50 g (27.7 mmol) 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (**96**) und 5.00 g (89.1 mmol) Kaliumhydroxid in 375 mL Wasser wird zum Sieden erhitzt und innerhalb von 3 h unter kräftigem Rühren eine Lösung von 12.5 g (79.1 mmol) Kaliumpermanganat in 200 mL Wasser zugegeben. Nach vollständiger Zugabe der Permanganat-Lösung rührt man den Ansatz noch 10 min unter Rückfluss. Der Ansatz wird noch heiß filtriert und der  $\text{MnO}_2$ -Rückstand 3-mal mit 50 mL heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat extrahiert man 5-mal mit 100 mL Chloroform und trocknet die vereinigte organische Phase über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der gelbe Rückstand aus Wasser umkristallisiert. 1.9 g (38 %) 4,5-Diazafluoren-9-on (**97**) erhält man als hellgelbe Kristallnadeln mit Schmp. 218-219 °C.

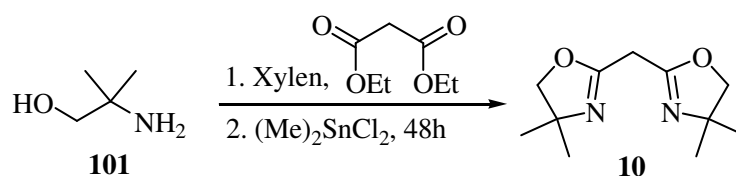
$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.33 ppm (dd,  $J$  = 7.6, 5.2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.96 (dd,  $J$  = 7.6, 1.5 Hz, 2H, Aryl-H), 8.77 (dd,  $J$  = 5.2, 1.5 Hz, 2H, Aryl-H).

**4,5-Diazafluoren (9)**

1.5 g (8.2 mmol) 4,5-Diazafluoren-9-on (**100**) und 11.0 mL (226 mmol) Hydrazin-Hydrat (98 %) werden in einem Teflon beschichteten Autoklaven 6 h bei 180 °C umgesetzt. Nach dem Abkühlen extrahiert man die Reaktionsmischung 4-mal mit 100 mL Dichlormethan. Die vereinigte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand flash-chromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat) aufgetrennt. 665 mg (45 %) 4,5-Diazafluoren (**9**) erhält man als farblosen Feststoff mit Schmp. 170-171 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 3.86 ppm (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.29 (dd,  $J$  = 7.6, 4.9 Hz, 2H, Aryl-H), 7.87 (dd,  $J$  = 7.6, 0.6 Hz, 2H, Aryl-H), 8.73 (dd,  $J$  = 4.9, 0.6 Hz, 2H, Aryl-H).

### 2.2.1.3 Herstellung von 4,4',5,5'-Tetrahydro-4,4'-bis(methyl)-2,2'-methylen-dioxazol (**10**)<sup>[62]</sup>

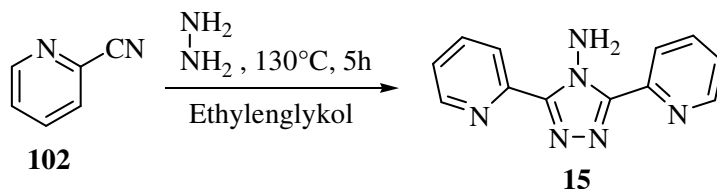


Eine Lösung aus 3.62 g (40.6 mmol) 2-Amino-2-methyl-1-propanol (**101**) und 3.25 g (20.3 mmol) Malonsäurediethylester in 162 mL abs. Xylen wird 4 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Dem Ansatz fügt man 89 mg (0.4 mmol) Dimethylzinndichlorid hinzu und erhitzt 48 h unter Rückfluss. Der Ansatz wird bis auf 15 mL eingeeengt und direkt flash-chromatographisch aufgetrennt ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral), EtOAc/PE (3:2)). Die Fraktion mit  $R_f = 0.50$  reinigt man durch Kugelrohr-Destillation. Ausbeute: 1.50 g (35 %) des Dihydrooxazols **10** als farbloses Öl, Sdp. 80 °C/ 0.5 mbar.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  ppm (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.19 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.86 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

## 2.2.2 Synthese der *N*-Nukleophile

### 2.2.2.1 Herstellung von 3,5-Bis(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazol (**15**)<sup>[63]</sup>

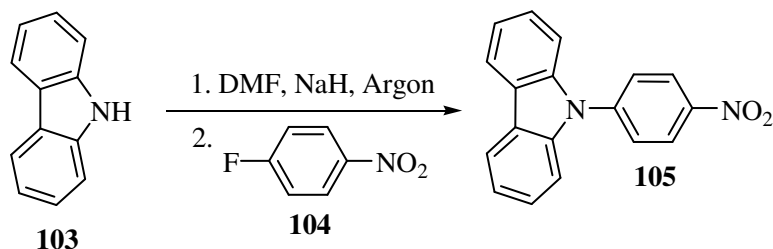


Eine Lösung aus 10.41 g (100.0 mmol) 2-Cyanopyridin (**102**), 10.50 g (100.0 mmol) Hydrazindihydrochlorid und 15.02 g (300.0 mmol) Hydrazinmonohydrat in 50 mL 1,2-Ethandiol wird 5 h bei 130 °C gerührt. Nach dem Abkühlen fügt man 100 mL Wasser hinzu, filtriert den hellorange Niederschlag ab und wäscht dreimal mit 50 mL Wasser. Die Umkristallisation aus Ethanol liefert das Produkt **15** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 8.1 g (68 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.37 ppm (m, 2H, 5'/5''-H), 7.87 (m, 2H, 4'/4''-H), 8.38 (d, 2H, 3'/3''-H), 8.51 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 8.66 (d, 2H, 6'/6''-H).

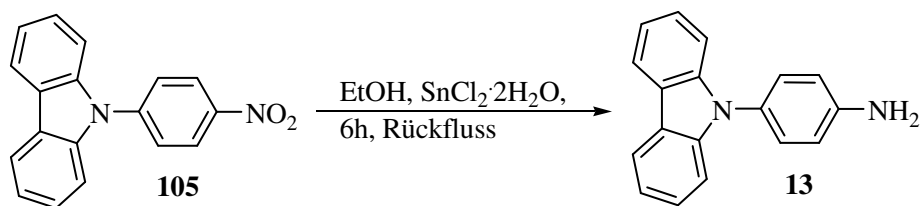
### 2.2.2.2 Herstellung von 9-(4-Aminophenyl)carbazol (13)

#### 9-(4-Nitrophenyl)carbazol (105)<sup>[64]</sup>



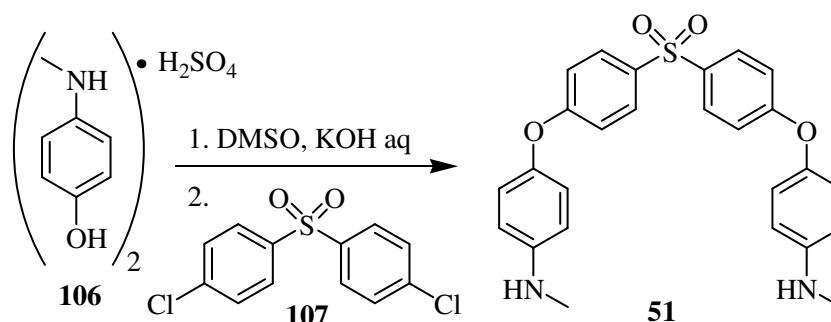
Eine Lösung aus 1.84 g (11.0 mmol) Carbazol (**103**) in 20 mL abs. DMF wird bei RT mit 0.44 g (11.0 mmol) NaH 60 % versetzt und bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. 1.41 g (10.0 mmol) 4-Fluornitrobenzen (**104**) gibt man hinzu und rührt den Ansatz 16 h bei RT. Bei der Zugabe von 25 mL Wasser fällt ein leuchtend gelber flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Nach Trocknung im Feinvakuum bei 140 °C (0.7 mbar) erhält man das Produkt **105** als gelbes Pulver mit Schmp. 208-209 °C. Ausbeute: 2.67 g (93 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.31-7.53 ppm (m, 6H, Aryl-H), 7.77 (d, 2H, 2'/6'-H), 8.13 (d, 2H, 4/5-H), 8.46 (d, 2H, 3'/5'-H).

**9-(4-Aminophenyl)carbazol (13)**<sup>[65]</sup>

Eine Suspension aus 2.60 g (9.0 mmol) 9-(4-Nitrophenyl)carbazol (**105**) und 10.15 g (45.0 mmol) Zinndichlorid-dihydrat in 80 mL Ethanol wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem man 70 mL Ethanol abdestilliert hat fügt man unter Eiskühlung langsam 50 mL Natronlauge (40 %ig) hinzu. Der verbliebene Rückstand wird abfiltriert und mit Toluol extrahiert. Den Extrakt trocknet man über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destilliert das Lösungsmittel ab. Nach Trocknung im Feinvakuum bei 75 °C (0.3 mbar) erhält man das Produkt **13** als goldgelben glasartigen Feststoff. Ausbeute: 2.16 g (93 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.81 ppm (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.83 (d, 2H, 3'/5'-H), 7.22-7.41 (m, 8H, Aryl-H), 8.13 (d, 2H, 4/5-H).

**2.2.2.3 Herstellung von 4,4'-Bis(4-methylamino-phenoxy)-diphenylsulfon (**51**)<sup>[66]</sup>**

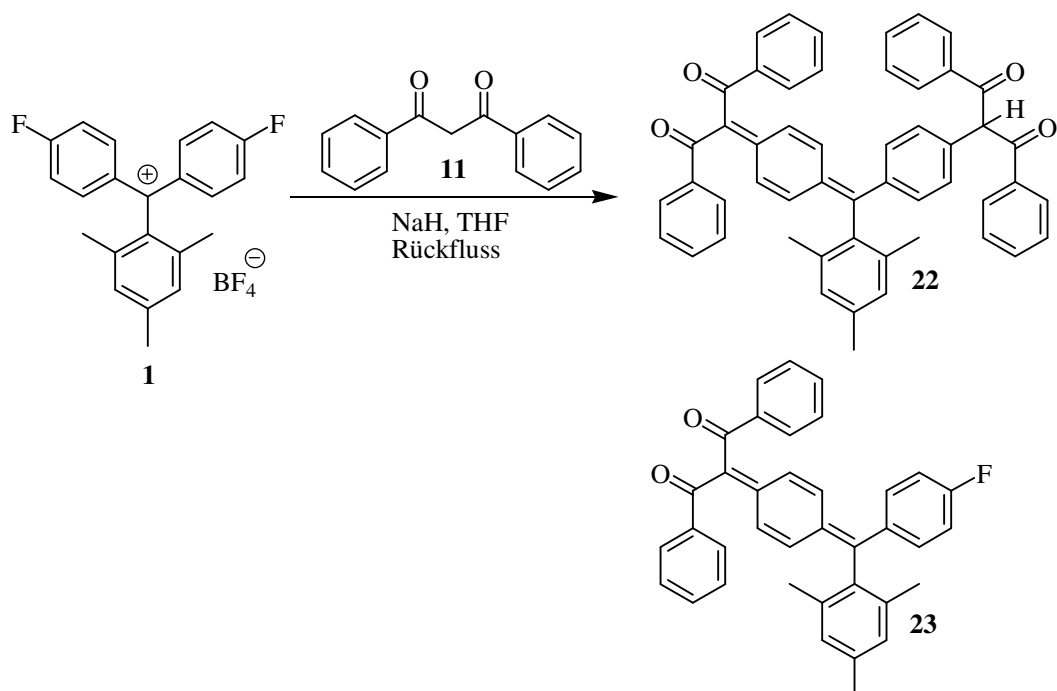
Aus der Mischung von 150 mL Dimethylsulfoxid, 35.4 g (0.10 mol) 4-Methylaminophenol-sulfat (**106**) und 26.8 g (0.48 mol) Kaliumhydroxid in 40.2 g H<sub>2</sub>O werden 80 mL Dimethylsulfoxid-Wasser-Gemisch abdestilliert. Eine Lösung von 28.7 g (0.10 mol) 4,4'-Dichlordisulfon (**107**) in 60 mL Dimethylsulfoxid gibt man bei 85 °C hinzu und rührt die Mischung 5 h bei 120 °C. Danach werden 100 mL Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand auf Eiswasser gegossen. Das Rohprodukt saugt man ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert zweimal aus Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1) um. Ausbeute: 26.2 g (57 %) 4,4'-Bis(4-methylamino-phenoxy)-diphenylsulfon (**51**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 124-126 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.83 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.75 (s, br, 2H, NH), 6.69 (d, 4H, Aryl-H), 6.87 (d, 4H, Aryl-H), 6.93 (d, 4H, Aryl-H), 7.79 (d, 4H, Aryl-H).

## 2.3 Nukleophile aromatische Substitution an Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**1**)

### 2.3.1 Reaktion mit C-Nukleophilen

#### 2.3.1.1 Reaktion mit Dibenzoylmethan (**11**)



Zu einer Lösung von 1.28 g (6.00 mmol) Dibenzoylmethan (**11**) in 20 mL abs. THF fügt man 152 mg (6.00 mmol) Natriumhydrid (95%ig, dry) zu und rührt die Reaktionsmischung 1 h bei RT. 612 mg (1.50 mmol) Bis(4-fluorphenyl)mesitylmethyl-tetrafluorborat (**1**) werden zugegeben und der Ansatz 18 h unter Rückfluss gerührt. Zur Hydrolyse fügt man 25 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung (pH = 7.1) und 20 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Bei der Kugelrohr-Destillation im Feinvakuum (190 °C/ 0.5 mbar) werden 730 mg (57 %) Dibenzoylmethan (**11**) zurückgewonnen. Den Rückstand trennt man flash-chromatographisch auf: DC (Kieselgel, PE/EtOAc (4:1):  $R_f = 0.54, 0.43, 0.26, 0.20$ .

1. Fraktion:  $R_f = 0.54$  (Kieselgel, PE/EtOAc (4:1))

Es werden 168 mg (13 %) Dibenzoylmethan (**11**) zurückgewonnen.



2. Fraktion:  $R_f = 0.43$  (Kieselgel, PE/EtOAc (4:1))

271 mg (34 %) 1-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(dibenzoylmethylen)-cyclohexa-2,5-dien (**23**) werden als rotoranger Feststoff mit Schmp. 87-89 °C isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.99$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.48 (dd,  $^3J = 10.0$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Aryl- $H$ ), 6.90 (s, 2H, 3''/ 5''-H), 6.95 (dd,  $^3J = 10.0$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, Aryl- $H$ ), 7.02 (m, 2H, 3'/ 5'-H), 7.10 (dd,  $^3J = 10.1$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, Aryl- $H$ ) 7.22-7.27 (m, 3H, 2'/ 6'-H/ Aryl- $H$ ), 7.28-7.34 (m, 4H, 3'''/ 5'''/ 3''''/ 5''''-H), 7.43 (m, 2H, 4'''/ 4''''-H), 7.75-7.80 (m, 4H, 2'''/ 6'''/ 2''''/ 6''''-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 20.30$  ppm (q), 21.12 (q), 115.44 (dd,  $^2J_{\text{C,F}} = 21.9$  Hz, C-3'/ 5'), 126.73 (d), 126.90 (d), 128.47 (d), 128.49 (d), 128.68 (d, C-3''/ 5''), 129.23 (d), 129.28 (d), 132.01 (d), 132.08 (s), 132.56 (dd,  $^3J_{\text{C,F}} = 8.0$  Hz, C-2'/ 6'), 132.87 (d), 132.91 (d), 133.14 (s), 133.18 (d), 135.03 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.5$  Hz, C-1'), 136.48 (s), 136.71 (s), 138.03 (s), 139.26 (s), 139.30 (s), 143.55 (s), 148.55 (s), 162.89 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 250.8$  Hz, C-4'), 195.78 (s, C=O), 195.92 (s, C=O).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3456$   $\text{cm}^{-1}$  (w, br), 3059 (w), 2926 (w), 2853 (w), 1631 (s), 1595 (s), 1578 (m), 1550 (m), 1504 (m), 1449 (s), 1405 (m), 1390 (m), 1318 (m), 1237 (s), 1178 (m), 1158 (s), 1045 (m), 1021 (m), 979 (w), 881 (m), 839 (s), 727 (m), 716 (m), 696 (m), 683 (m).

**UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 255 nm (4.39), 285 (4.11, sh), 436 (4.60).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 524 (19) [ $\text{M}^+$ ], 509 (11), 419 (11), 223 (19), 209 (23), 147 (9), 105 (100), 77 (50).

|  |            |                |
|--|------------|----------------|
| <b><math>\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{FO}_2</math> (524.63 g/mol)</b> | berechnet: | C 84.71 H 5.57 |
|  | gefunden:  | C 84.56 H 5.53 |

3. Fraktion:  $R_f = 0.26$  (Kieselgel, PE/EtOAc (4:1))

Es werden 155 mg (33 %) des Cyclohexadienons **31** erhalten.

4. Fraktion:  $R_f = 0.20$  (Kieselgel, PE/EtOAc (4:1))

310 mg (28 %) 1-[4-(Dibenzoylmethyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(dibenzoylmethylen)-cyclohexa-2,5-dien (**22**) werden als roter Feststoff mit Schmp. 109-111 °C isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.97$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.29 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.47 (dd,  $^3J = 10.0$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, CH), 6.58 (s, 1H, CH), 6.87 (s, 2H, 3''/5''-H), 6.93 (dd,  $^3J = 10.0$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, CH), 7.05 (dd,  $^3J = 10.1$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, CH), 7.25-7.45 (m, 15H, CH), 7.56 (m, 2H, CH), 7.75-7.79 (m, 4H, 2'''/6'''/2''''/6''''-H), 7.96 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 4H, 2\*/6\*/2\*\*/6\*\*-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 20.35$  ppm (q), 21.10 (q), 62.45 (d), 126.77 (d), 128.24 (d), 128.45 (d), 128.48 (d), 128.57 (d, C-3''/5''), 128.80 (d, C-2\*/6\*/2\*\*/6\*\*), 128.96 (d), 129.23 (d), 129.26 (d), 129.87 (d), 131.20 (d), 132.24 (s), 132.28 (d), 132.84 (d), 132.88 (d), 133.07 (s), 133.15 (d), 133.69 (d), 133.70 (s), 135.73 (s), 136.50 (s), 136.70 (s), 137.88 (s), 138.56 (s), 139.28 (s), 139.29 (s), 143.51 (s), 149.29 (s), 193.52 (s, C=O), 195.82 (s, C=O), 195.88 (s, C=O).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3444$   $\text{cm}^{-1}$  (w, br), 3058 (w), 3044 (w), 2918 (w), 2882 (w), 1701 (m), 1672 (m), 1630 (m), 1597 (m), 1545 (w), 1450 (s), 1387 (w), 1317 (w), 1239 (s), 1180 (m), 1042 (w), 1018 (m), 881 (m), 847 (w), 802 (w), 756 (w), 691 (m).

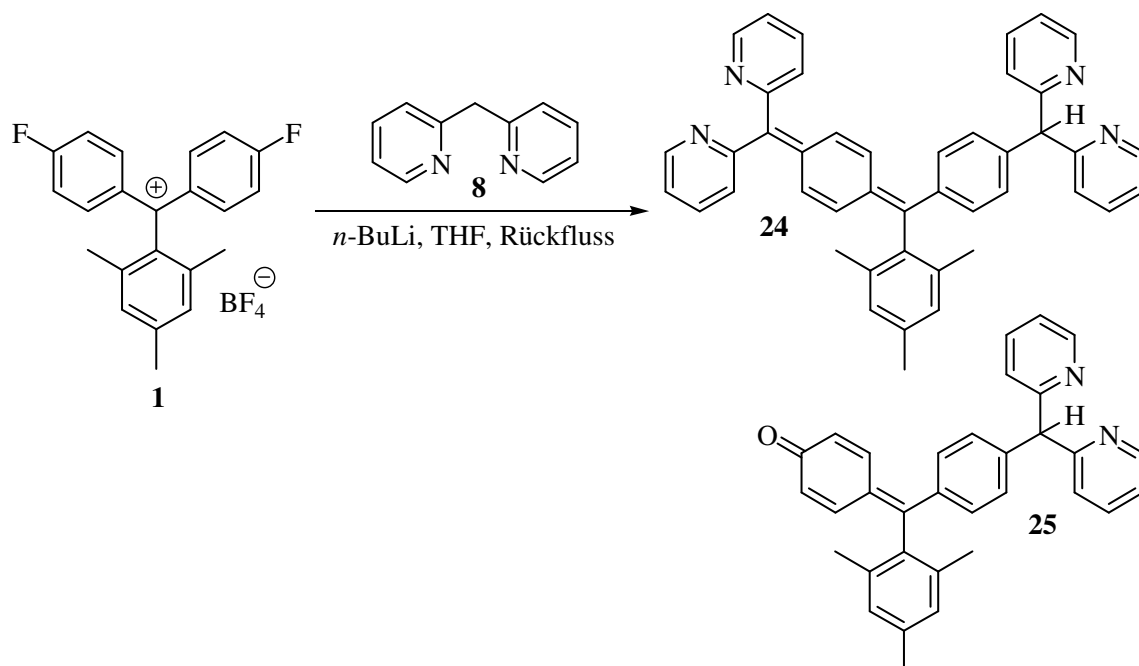
**UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 247 nm (4.47), 285 (4.04, sh), 439 (4.41).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 728 (5) [ $\text{M}^+$ ], 522 (5), 223 (16), 147 (8), 122 (11), 119 (3), 105 (100), 91 (6), 77 (35), 51 (10).

**$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{O}_4$  (728.89 g/mol)**

berechnet: C 85.69 H 5.53

gefunden: C 85.79 H 5.55

2.3.1.2 Reaktion mit 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**)

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.36 g (8.00 mmol) 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**) in 60 mL abs. THF tropft man innerhalb von 2 min 4 mL (8.00 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zu und lässt die Reaktionsmischung unter Rühren  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreichen. Es werden 0.82 g (2.00 mmol) Bis(4-fluorphenyl)mesitylmethyl-tetrafluoroborat (**1**) zugegeben und der Ansatz 3 d unter Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse fügt man 25 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung (pH = 7.1) und 20 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. 575 mg (42 %) überschüssiges **8** wird im Feinvakuum (0.7 mbar,  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) entfernt. Das Gemisch wird flash-chromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Aceton/PE (3:2),  $R_f = 0.91, 0.83, 0.71, 0.63, 0.43, 0.37$  (2-(2-Pyridylmethyl)pyridin) (**8**), 0.29, 0.23):

4. Fraktion:  $R_f = 0.43$ (Kieselgel, Aceton/PE (3:2):

161 mg (17 %) 4-[(4-(Di(2-pyridyl)methyl)phenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]metylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**25**) werden als rotbrauner Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.98 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.83 (s, 1H, CH), 6.33 (dd, <sup>3</sup>J = 9.9 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Aryl-H), 6.47 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Aryl-H), 6.91 (s, 2H, 3''/5''-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J = 10.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.15-7.31 (m, 8H, Aryl-H), 7.63-7.68 (m, 3H, Aryl-H), 8.59 (ddd, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, <sup>5</sup>J = 0.9 Hz, 2H, 6'''/6''''-H).

5. Fraktion:  $R_f$  = 0.37 (Kieselgel, Aceton/PE (3:2):

120 mg (9 %) 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**) werden als leicht hellgelbes Öl zurückgewonnen.

6. Fraktion:  $R_f$  = 0.29 (Kieselgel, Aceton/PE (3:2):

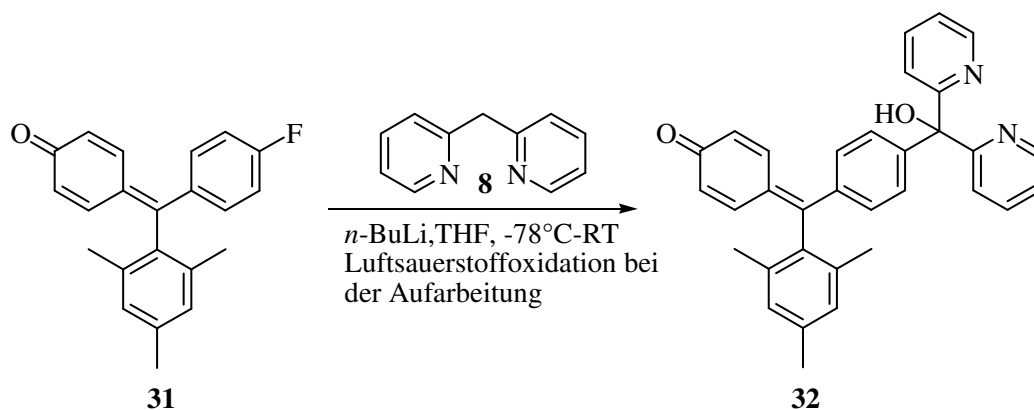
325 mg (26 %) 1-[4-(Di(2-pyridyl)methyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(di(2-pyridyl)methylen)-cyclohexa-2,5-dien (**24**) werden als helloranger glasartiger Feststoff mit Schmp. 221-224 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 2.01 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.79 (s, 1H, CH), 6.24 (dd, <sup>3</sup>J = 10.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H, Aryl-H), 6.83 ppm (dd, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H, Aryl-H), 6.85 (s, 2H, 3'/5'-H), 6.96 (dd, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H, Aryl-H), 7.11-7.26 (m, 13H, Aryl-H), 7.57-7.66 (m, 4H, Aryl-H), 8.56-8.58 (m, 2H, o-pyridyl-H), 8.64 (dm, 2H, o-pyridyl-H).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 621 (9) [M<sup>+</sup> + 1], 620 [M<sup>+</sup>] (15), 451 (7), 170 (27), 169 (100), 168 (15), 78 (7).

|  |            |                       |
|--|------------|-----------------------|
| <b>C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>FN<sub>2</sub> (620.80 g/mol)·0.5 H<sub>2</sub>O</b> | berechnet: | C 83.91 H 5.92 N 8.90 |
|  | gefunden:  | C 83.95 H 5.71 N 8.85 |

### 2.3.1.3 Reaktion von 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**) mit 4-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**31**)



Zu einer auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 340 mg (2.00 mmol) 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**) in 30 mL abs. THF tropft man innerhalb von 2 min 1 mL (2.00 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zu und lässt die Reaktionsmischung unter Rühren  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erreichen. Es werden 318 mg (1.00 mmol) 4-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**31**) zugegeben und der Ansatz 3 d bei RT stehen gelassen. Zur Hydrolyse fügt man 20 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung (pH = 7.1) und 20 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. 42 mg (12 %) überschüssiges 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**) wird im Feinvakuum (0.7 mbar,  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) entfernt. Das Gemisch wird flash-chromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, EtOAc/PE (1:1),  $R_f = 0.63, 0.29$  (2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**)), 0.23, 0.10).

2. Fraktion:  $R_f = 0.29$  (Kieselgel, EtOAc /PE (1:1):

95 mg (28 %) **8** werden als hellgelbes Öl zurückgewonnen.

3. Fraktion:  $R_f = 0.23$  (Kieselgel, EtOAc /PE (1:1):

360 mg (74 %) 4-[(4-(Di(2-pyridyl)-(hydroxy)methylphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**32**) werden als oranger Feststoff erhalten.

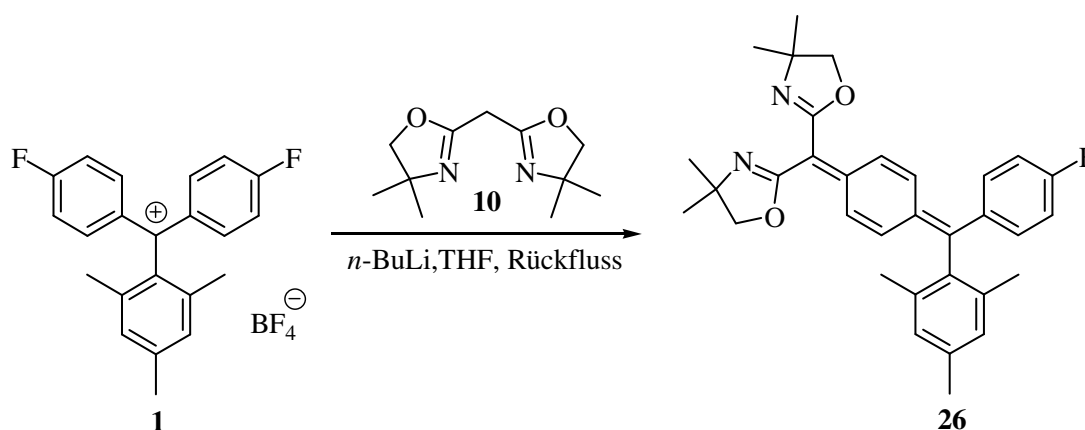
**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.97 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.32 (dd, <sup>3</sup>J = 10.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Aryl-H), 6.46 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Aryl-H), 6.90 (s, 2H, 3'/5'-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J = 10.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.01 (s, br, 1H, OH), 7.19 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, 3''/5''-H), 7.22 (m, 2H, 5'''/5''''-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, 2''/6''-H), 7.66 (dd, <sup>3</sup>J = 10.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.71 (m, 2H, 3'''/3''''-H), 7.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2H, 4'''/4''''-H), 8.54 (ddd, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, <sup>5</sup>J = 1.0 Hz, 2H, 6'''/6''''-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 20.33 ppm (q), 21.09 (q), 80.01 (s, C-OH), 122.52 (d, C-5'''/5''''), 122.90 (d, C-4'''/4''''), 127.92 (d, C-2''/6''), 128.63 (d, C-3'/5'), 128.88 (d), 129.01 (d), 130.39 (s), 131.02 (d, C-3''/5''), 135.95 (s), 136.34 (s), 136.75 (d, C-3'''/3''''), 136.89 (s), 138.32 (d), 138.51 (s), 138.65 (d), 147.53 (d, C-6'''/6''''), 148.44 (s), 159.53 (s), 162.35 (s), 187.28 (s, C=O).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):** *m/z* (%): 484 (100) [M<sup>+</sup>], 467 (53), 466 (88), 406 (28), 379 (24), 378 (84), 316 (21), 242 (15), 185 (28), 106 (32), 78 (73).

**C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (484.59 g/mol)**

|            |         |        |        |
|------------|---------|--------|--------|
| berechnet: | C 81.79 | H 5.82 | N 5.78 |
| gefunden:  | C 81.33 | H 6.00 | N 5.51 |

2.3.1.4 Reaktion mit 4,4',5,5'-Tetrahydro-4,4'-bis(methyl)-2,2'-methylen-dioxazol (**10**)

Zu einer auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 841 mg (4.00 mmol) 4,4',5,5'-Tetrahydro-4,4'-bis(methyl)-2,2'-methylen-dioxazol (**10**) in 30 mL abs. THF tropft man innerhalb von 1 min 2 mL (4.00 mmol)  $n$ -Butyllithium (2.0 M in  $n$ -Pentan) zu und lässt die Reaktionsmischung unter Rühren  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erreichen. 408 mg (1.00 mmol) Bis(4-fluorphenyl)mesitylmethyl-tetrafluorborat (**1**) werden zugegeben und der Ansatz wird 1 d unter Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse fügt man 25 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung ( $\text{pH} = 7.1$ ) und 20 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Die flash-chromatographische Auftrennung (Kieselgel, PE/EtOAc (2:1),  $R_f = 0.80, 0.69, 0.63, 0.29, 0.20, 0.09, 0.00$ ) liefert das 1-[(4-Fluorphenyl) - (2,4,6-trimethylphenyl)] - methylen - 4 -(4,4',5,5'-tetrahydro-4,4'-bis(methyl)-2,2'-methylen-dioxazolyl)-cyclohexa-2,5-dien (**26**) ( $R_f = 0.20$ ) als orangenen Feststoff mit Schmp.  $77\text{-}79\text{ }^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 320 mg (63 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.97 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.96 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.41 (dd,  $^3J = 10.0$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, Aryl- $H$ ), 6.90 (s, 2H, 3'/5'-H), 7.00 (m, 2H, 3/5-H), 7.24-7.19 (m, 3H, 2/6-H/ Aryl- $H$ ), 7.35 (dd,  $^3J = 10.1$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 1H, Aryl- $H$ ), 7.50 (dd,  $^3J = 10.1$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, Aryl- $H$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 20.19 ppm (q), 21.10 (q), 28.22 (q), 28.29 (q), 67.92 (s, C-5''), 67.96 (s, C-5'''), 78.48 (t, C-4''), 78.50 (t, C-4'''), 110.35 (s), 115.21 (dd,  $^2J_{\text{C,F}} = 21.0$  Hz, C-3 /5), 126.86 (d), 126.95 (d), 128.52 (d, C-3' / 5'), 130.58 (d), 131.78 (d), 132.13 (s), 132.34 (dd,  $^3J_{\text{C,F}} = 8.0$  Hz, C-2 /6), 135.21 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.5$  Hz, C-1), 136.55 (s), 137.06 (s), 137.62 (s), 142.16 (s), 145.55 (s), 160.34 (s), 160.45 (s), 162.55 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 250.0$  Hz, C-4).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 2967  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2927 (m), 1758 (w), 1658 (m), 1592 (s), 1503 (m), 1465 (s), 1364 (w), 1341 (w), 1264 (s), 1228 (m), 1189 (s), 1159 (s), 1008 (s), 975 (m), 839 (m), 591 (w), 575 (w), 512 (w).

**UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 218 nm (4.55), 268 (4.26), 402 (4.86).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 511 (45) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 510 (100) [ $\text{M}^+$ ], 495 (33), 454 (19), 439 (30), 423 (13), 382 (28), 368 (15), 211 (14), 72 (12).

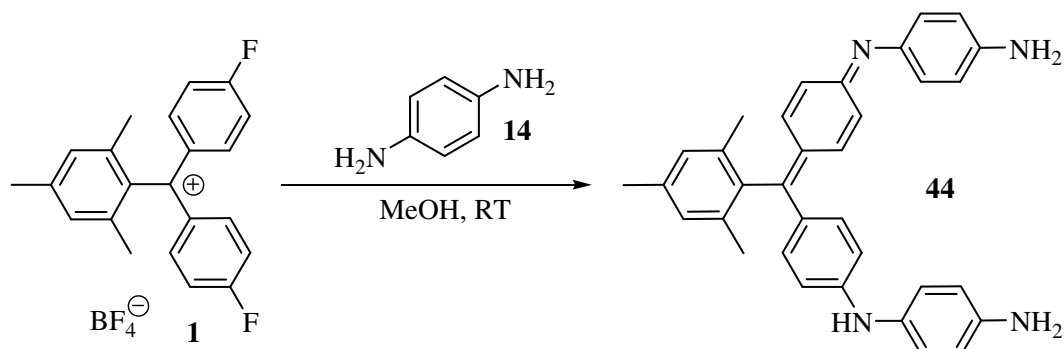
|  |            |                       |
|--|------------|-----------------------|
| <b><math>\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{FN}_2\text{O}_2</math> (510.65 g/mol)</b> | berechnet: | C 77.62 H 6.91 N 5.48 |
|  | gefunden:  | C 77.01 H 7.09 N 5.65 |

pH-Umschlagbereich: 2-4 blau-gelb



## 2.3.2 Reaktionen mit *N*-Nucleophilen

### 2.3.2.1 Reaktion mit 1,4-Phenylendiamin (**14**)



Zu einer Lösung von 1.08 g (10.0 mmol) 1,4-Phenylendiamin (**14**) in 25 mL abs. Methanol unter Argon tropft man innerhalb von 30 min eine Lösung von 408 mg (1.00 mmol) Bis(4-fluorphenyl)mesitylmethyl-tetrafluoroborat (**1**) in 25 mL abs. Methanol. Der Ansatz wird 30 min bei RT gerührt und das Lösungsmittel abdestilliert. Überschüssiges 1,4-Phenylendiamin (**14**) entfernt man im Feinvakuum. Die flash-chromatographische Auftrennung (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (6:1)) liefert 1-[4-(1,4-Phenylendiamin)-phenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(1-amino-4-iminophenyl)-cyclohexa-2,5-dien (**44**)  $R_f = 0.20$ ) als blau-violetten, metallisch glänzenden Feststoff mit Schmp. 160-163 °C. Ausbeute: 1.94 g (97 %).

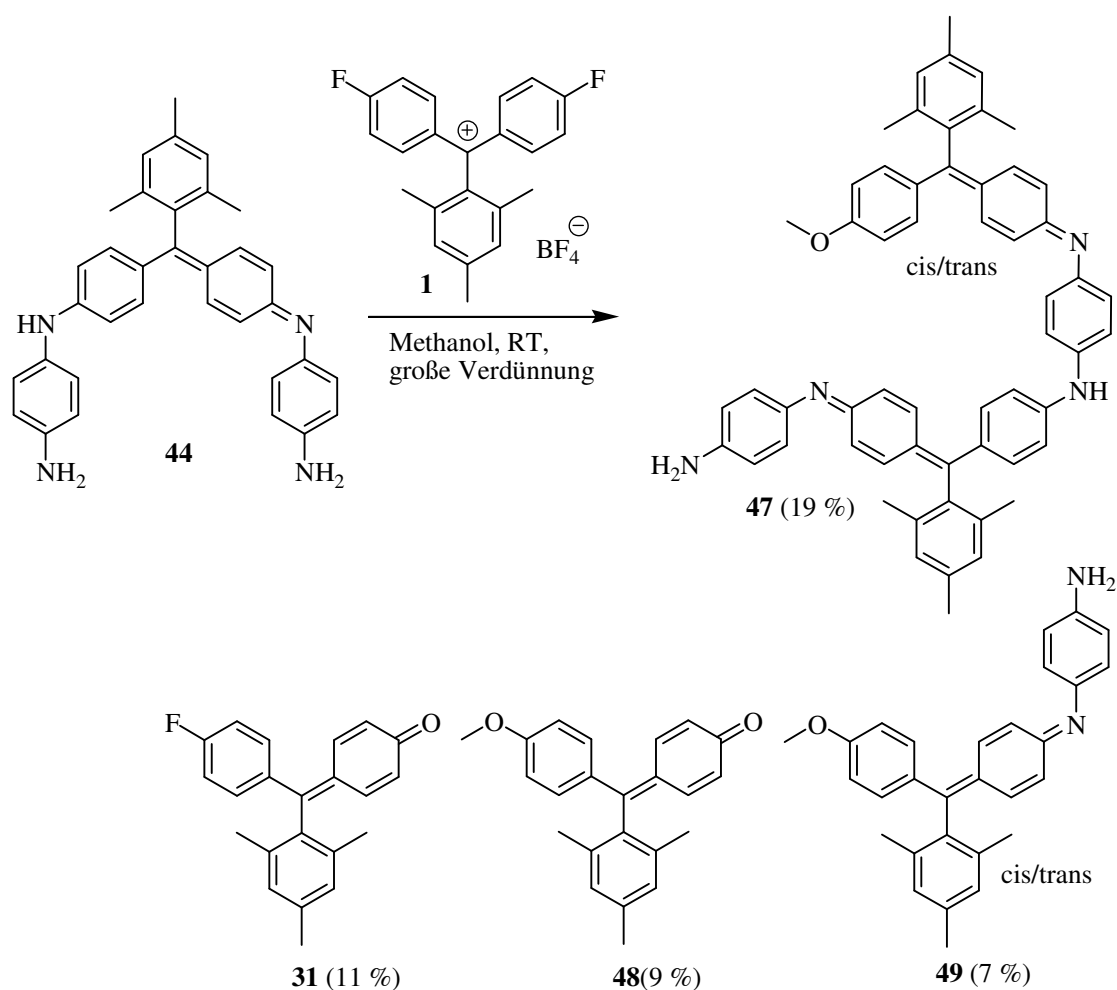
**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):**  $\delta = 1.97$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.70-6.74 (m, 8H, Aryl-H), 6.86 (m, 4H, Aryl-H), 6.93 (s, 2H, 3''-H/5''-H), 7.03 (m, br, 4H, Aryl-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):**  $\delta = 20.47$  ppm (q), 21.34 (q), 117.48 (d), 124.45 (d), 129.63 (d), 129.71 (s), 134.98 (d), 137.72 (s), 138.66 (s), 139.22 (s), 145.41 (s).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3441$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 3368 (w), 3206 (w), 3015 (w), 2912 (w), 2838 (w), 1593 (s), 1512 (s), 1456 (m), 1375 (m), 1333 (m), 1276 (m), 1167 (s), 890 (w), 831 (m), 676 (w), 610 (w), 500 (w).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 498 (9) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 496 (8) [ $\text{M}^+$ ], 494 (4), 316 (21), 317 (5), 185 (14), 184 (100), 183 (14), 167 (6), 166 (8), 108 (51), 107 (32), 92 (5), 81 (12), 80 (21).

### 2.3.2.2 Reaktion mit 1-[4-(1,4-Phenylendiamin)phenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(1-amino-4-iminophenyl)-cyclohexa-2,5-dien (**44**)



1 L abs. Methanol wird bei RT unter Argon vorgelegt und innerhalb von 3 h werden gleichzeitig 500 mL einer Lösung von 122 mg (0.30 mmol) Bis(4-fluorphenyl)mesitylmethyl-tetrafluoro-borat (**1**) in abs. Methanol und 500 mL einer Lösung von 175 mg (0.30 mmol) 1-[4-(1,4-Phenylendiamin)phenyl - (2,4,6-trimethylphenyl)] - methylen -4-(1-amino-4-iminophenyl)-cyclohexa-2,5-dien (**44**) in abs. Methanol zugetropft. Den Ansatz lässt man 2 d stehen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand flash-chromatographisch aufgetrennt:

1. Fraktion:  $R_f = 0.77$  (Kieselgel; Chloroform)

8 mg (8%) 4-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**31**) werden als gelber Feststoff erhalten.

2. Fraktion:  $R_f = 0.54$  (Kieselgel; Chloroform)

12 mg eines (3:1)-Gemisches aus 4-[(4-Methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**48**) (9 %) und 4-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**31**) (3 %).

3. Fraktion:  $R_f = 0.40$  (Kieselgel; Chloroform)

zu wenig (4 mg) violetter Feststoff nicht identifizierbar

4. Fraktion:  $R_f = 0.29$  (Kieselgel; Chloroform/Methanol (80:1))

9 mg (7 %) rot-violetter Feststoff:  $^1\text{H-NMR}$  deutet auf cis/trans 1-[(4-Methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(1-amino-4-imino-phenyl)-cyclohexa-2,5-dien (**49**) hin.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.97$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00 (s, 6H',  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 3H',  $\text{CH}_3$ ), 3.83 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.85 (s, 3H',  $\text{OCH}_3$ ), 6.60 (d, br,  $J = 10.5$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.67 (m, 6H, Aryl-H), 6.80 (d, br,  $J = 9.6$  Hz, 2H, Aryl-H), 6.86-7.00 (m, br, 13H, Aryl-H), 7.20 (m, 4H, Aryl-H), 7.37 (d, br,  $J = 9.4$  Hz, 1H, Aryl-H), 7.50 (d, br,  $J = 10.1$  Hz, 1H, Aryl-H).

5. Fraktion:  $R_f = 0.23$  (Kieselgel; Chloroform/Methanol (80:1))

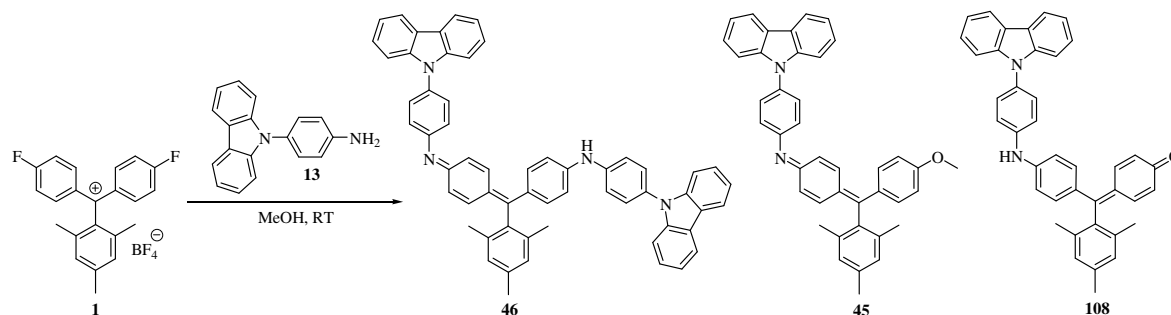
45 mg (19 %) dunkelgrüner Feststoff:  $^1\text{H-NMR}$  deutet auf Verbindung **47** hin.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.91$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.92 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.02 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.84 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.87 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.52 (dd,  $J = 10.1, 2.1$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.63 (dd,  $J = 10.1, 2.1$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.65 (dd,  $J = 10.5, 2.3$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.69 (dd,  $J = 10.2, 2.0$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.75 (dd,  $J = (\ddot{u}), 2.2$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.76 (m, 4H, Aryl-H), 6.79 (dd,  $J = 10.0, 2.1$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.89-7.14 (m, 27H, Aryl-H), 7.21-7.31 (m, 8H, Aryl-H), 7.36-7.40 (m, 9H, Aryl-H), 7.45 (dd,  $J = 10.2, 2.2$  Hz, 1H, Aryl-H), 7.57 (dd,  $J = 10.0, 2.3$  Hz, 1H, Aryl-H).

---

<sup>1</sup> Doppelter Datensatz

### 2.3.2.3 Reaktion mit 9-(4-Aminophenyl)carbazol (**13**) in Methanol



1.03 g (4.00 mmol) 9-(4-Aminophenyl)carbazol (**13**) werden in 25 mL abs. Methanol unter Argon bei RT vorgelegt und 25 mL einer Lösung von 408 mg (1.00 mmol) Bis(4-fluorphenyl)mesitylmethyl-tetrafluoroborat (**1**) in abs. Methanol innerhalb von 15 min zugegeben. Den Ansatz rührt man 1 d bei RT und hydrolysiert mit 25 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung (pH = 7.1). Nach Zugabe von 20 mL Dichlormethan wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Gemisch wird flash-chromatographisch aufgetrennt:

1. Fraktion:  $R_f = 0.19$  (Kieselgel; Toluol)

748 mg (72 %) des eingesetzten 9-(4-Aminophenyl)carbazol (**13**) werden als farbloser Feststoff zurückgewonnen.

2. Fraktion:  $R_f = 0.57$  (Kieselgel; Wechsel zu PE/EtOAc (1:1))

353 mg (62 %) [(4-Methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(9-(4-aminophenyl)-carbazol)-cyclohexa-2,5-dien (**45**) erhält man als roten glasartigen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>2</sup>:  $\delta = 2.02$  ppm (s, 6H',  $\text{CH}_3$ ), 2.05 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 3H',  $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.84 (s, 3H',  $\text{OCH}_3$ ), 6.54-6.76 (m, 2H/2H', Aryl-H), 6.82-6.95 (m, 4H/4H', Aryl-H), 7.09-7.36 (m, 7H/7H', Aryl-H), 7.39-7.57 (m, 7H/7H', Aryl-H), 8.12-8.16 (m, 2H/2H', Aryl-H).

<sup>2</sup> Doppelter Datensatz (cis/trans-Isomere ~1.3:1)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 20.26$  ppm (q), 21.15 (q), 21.18 (q), 55.41 (q), 109.91 (d), 109.88 (d), 113.84 (d), 113.90 (d), 119.74 (d), 119.77 (d), 120.04 (d), 120.28 (d), 122.40 (d), 122.49 (d), 123.28 (s), 125.34 (d), 125.89 (d), 127.72 (d), 128.26 (d), 128.58 (d), 128.65 (d), 129.07 (d), 130.41 (s), 130.51 (s), 130.75 (d), 130.91 (d), 131.20 (s), 131.29 (s), 132.39 (d), 133.03 (s), 133.10 (s), 133.36 (d), 134.21 (d), 134.79 (d), 135.52 (d), 136.34 (s), 136.39 (s), 137.02 (s), 137.07 (s), 137.85 (s), 137.91 (s), 141.19 (s), 150.73 (s), 151.08 (s), 151.19 (s), 160.09 (s), 160.14 (s), 160.40 (s).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 570 (16) [ $\text{M}^+$ ], 330 (15), 319 (12), 318 (43), 275 (13), 259 (10), 258 (23), 92 (64), 91 (100), 65 (15), 59 (12).

3. Fraktion:  $R_f = 0.43$  (Kieselgel; Wechsel zu PE/EtOAc (1:1))

78 mg (14 %) 4-[(4-(9-(4-Aminophenyl)carbazol)phenyl)-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**106**)] werden als dunkelgrünes Pulver erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.01$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.34-6.39 (m, 2H, Aryl-H, NH), 6.54 (d,  $^3J = 10.5$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.93 (d überlagert, 1H, Aryl-H), 6.95 (s, 2H, 3''/5''-H), 7.13 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Aryl-H), 7.18-7.45 (m, 10H, Aryl-H), 7.49 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Aryl-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, Aryl-H), 8.15 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, Aryl-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 20.24$  ppm (q), 21.16 (q), 109.69 (d), 115.84 (d), 119.90 (d), 120.37 (d), 120.81 (d), 123.30 (s), 125.95 (d), 128.41 (d), 128.68 (d), 129.12 (s), 130.19 (s), 132.21 (s), 133.56 (d), 136.31 (d), 136.63 (s), 138.56 (s), 140.35 (s), 141.12 (s), 145.60 (s), 160.19 (s), 187.26 (s).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 558 (13) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 557 [ $\text{M}^+ + 1$ ] (46), 556 [ $\text{M}^+$ ] (100), 259 (8), 258 (28), 257 (19), 256 (7), 241 (9).

4. Fraktion:  $R_f = 0.29$  (Kieselgel; wechsel zu PE/EtOAc (1:1))

53 mg (7 %) 1-[(4-(9-(4-Aminophenyl)carbazol)phenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(9-(4-iminophenyl)-carbazol)-cyclohexa-2,5-dien (**46**) werden als roter Feststoff mit Schmp. 180-182 °C erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.07$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.94 (s, br,  $\ddot{\text{u}}$ , 6H, Aryl-H), 7.06-7.39 (m, 12H, Aryl-H), 7.40 (m, 8H, Aryl-H), 7.47 (m, 4H, Aryl-H), 8.13 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 4H, Aryl-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 20.28$  ppm (q), 21.15 (q), 109.79 (d), 119.77 (d), 120.30 (d), 121.31 (s, br), 123.22 (d), 125.89 (d), 128.01 (d), 128.59 (d), 130.64 (s), 132.21 (s, br), 133.26 (s, br), 136.43 (s), 137.00 (s), 137.88 (s), 141.13 (d), 151.31 (s).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3387$   $\text{cm}^{-1}$  (w, br), 3265 (w), 3162 (w), 3045 (w), 2912 (w), 2853 (w), 1594 (s), 1513 (s), 1450 (s), 1315 (s), 1230 (s), 1175 (s), 1013 (w), 910 (w), 843 (m), 816 (m), 749 (s), 723 (m), 623 (w), 598 (w), 532 (w), 421 (w).

**UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 237 nm (4.58), 260 (4.28), 292 (4.39), 341 (4.01, sh), 454 (4.22).

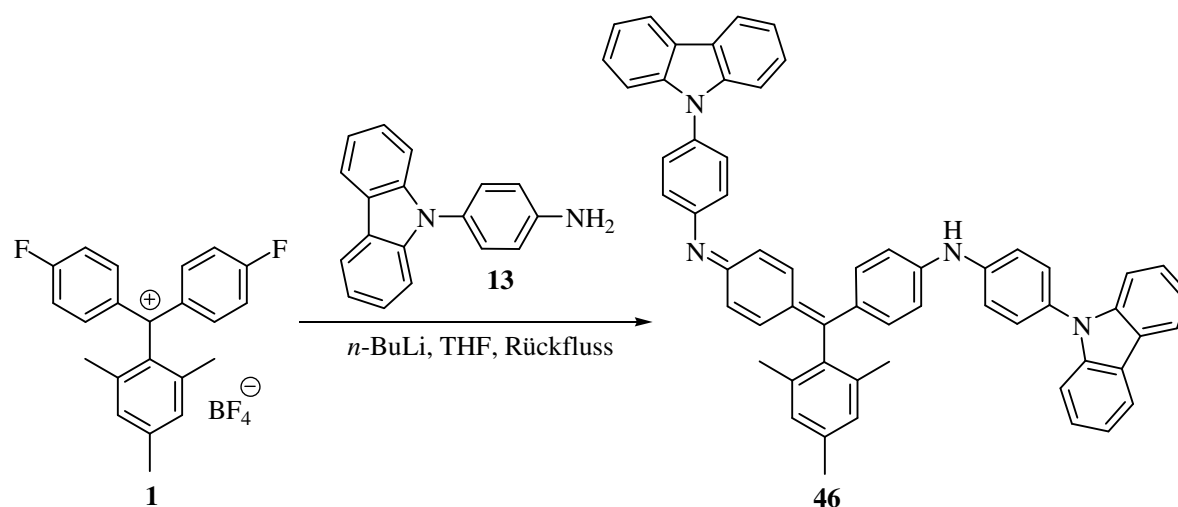
**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 798 (25) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 796 [ $\text{M}^+$ ] (0.1), 794 [ $\text{M}^+ - 2$ ] (5), 679 (3), 464 (7), 334 (16), 258 (100), 257 (29), 256 (13), 167 (8), 166 (5).

**$\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{N}_4$  (797.00 g/mol)**

berechnet: C 87.41 H 5.56 N 7.03

gefunden: C 86.94 H 5.47 N 6.94

$\Rightarrow$  pH-Umschlagbereich: 4-6 (blau-rot)

2.3.2.4 Reaktion mit 9-(4-Aminophenyl)carbazol (**13**) in THF

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gek\u00fchlten L\u00f6sung von 1.03 g (4.00 mmol) 9-(4-Aminophenyl)carbazol (**13**) in 50 mL abs. THF tropft man innerhalb von 2 min 2 mL (4.00 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zu und l\u00e4sst die Reaktionsmischung unter R\u00fchren  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreichen. 408 mg (1.00 mmol) Bis(4-fluorphenyl)mesitylmethyl-tetrafluoroborat (**1**) werden in 50 mL abs. THF zugegeben und der Ansatz 5 h unter R\u00fcckfluss erhitzt. Zur Hydrolyse f\u00fcgt man 25 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Pufferl\u00f6sung ( $\text{pH} = 7.1$ ) und 20 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die w\u00e4ssrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man \u00fcber Natriumsulfat und destilliert das L\u00f6sungsmittel ab. Das Gemisch wird flash-chromatographisch aufgetrennt:

1. Fraktion:  $R_f = 0.19$  (Kieselgel; Toluol)

627 mg (61 %) des eingesetzten 9-(4-Aminophenyl)carbazol (**13**) werden als farbloser Feststoff zur\u00fcckgewonnen.

2. Fraktion:  $R_f = 0.43$  (Kieselgel; Wechsel zu PE/EtOAc (1:1))

100 mg (18 %) 4-[(4-(9-(4-Aminophenyl)carbazol)phenyl)-methylene]-2,5-cyclohexadien-1-on (**108**) werden als dunkelgr\u00fcnes Pulver erhalten.

3. Fraktion:  $R_f = 0.30$  (Kieselgel; wechsel zu PE/EtOAc (1:1))

270 mg (34 %) des Disubstitutionsproduktes **46** werden als roter Feststoff mit Schmp.  $180\text{--}182\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 2.07 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.94 (s, br,  $\ddot{u}$ , 6H, Aryl-H), 7.06-7.39 (m, 12H, Aryl-H), 7.40 (m, 8H, Aryl-H), 7.47 (m, 4H, Aryl-H), 8.13 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4H, Aryl-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 20.28 ppm (q), 21.15 (q), 109.79 (d), 119.77 (d), 120.30 (d), 121.31 (s, br), 123.22 (d), 125.89 (d), 128.01 (d), 128.59 (d), 130.64 (s), 132.21 (s, br), 133.26 (s, br), 136.43 (s), 137.00 (s), 137.88 (s), 141.13 (d), 151.31 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>OD + CF<sub>3</sub>COOH):**  $\delta$  = 1.93 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.02 (s, 2H, 3''/5''-H), 7.25-7.29 (m, 8H, Aryl-H), 7.37-7.41 (m, 8H, Aryl-H), 7.55 (s, br, 4H, Aryl-H), 7.57 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 4H, Aryl-H), 8.11 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4H, Aryl-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, CD<sub>3</sub>OD + CF<sub>3</sub>COOH):**  $\delta$  = 20.72 ppm (q), 21.56 (q), 110.37 (d), 117.53 (d), 121.11 (d), 121.14 (d), 124.44 (s), 125.16 (d), 126.91 (d), 129.14 (d), 129.95 (d), 130.66 (s), 136.61 (s), 136.83 (s), 137.99 (s), 138.20 (s), 141.21 (d), 141.61 (s), 141.81 (s), 156.43 (s), 179.61 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO):**  $\delta$  = 2.00 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.50-7.70 (m, 30H, Aryl-H), 8.23 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4H, Aryl-H).

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO + CF<sub>3</sub>COOH):**  $\delta$  = 1.91 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.12 (s, 2H, 3''/5''-H), 7.29-7.32 (m, 4H, Aryl-H), 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 9.1 Hz, 4H, Aryl-H), 7.45-7.46 (m, 8H, Aryl-H), 7.56 (d, br, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4H, Aryl-H), 7.68 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.74 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 8.26 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4H, Aryl-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO + CF<sub>3</sub>COOH):**  $\delta$  = 19.79 ppm (q), 20.84 (q), 109.70 (d), 114.38 (s), 116.70 (s), 116.96 (d), 120.30 (d), 120.66 (d), 122.85 (s), 124.07 (d), 126.36 (d), 127.98 (d), 128.83 (d), 129.10 (s), 134.21 (s), 135.93 (s), 136.65 (s), 137.03 (s), 139.83 (s), 140.02 (d), 140.10 (s), 154.54 (s), 157.81 (s), 158.10 (s), 158.39 (s), 158.69 (s).



**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO + KO<sup>t</sup>Bu):**  $\delta$  = 1.98 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.48 (d, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, 4H, Aryl-H), 6.89 (s, br, 4H, Aryl-H), 6.94 (s, 2H, 3''/5''-H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4H, Aryl-H), 7.25 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H, Aryl-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4H, Aryl-H), 7.37-7.42 (m, 8H, Aryl-H), 8.21 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4H, Aryl-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO + KO<sup>t</sup>Bu):**  $\delta$  = 19.54 ppm (q), 20.73 (q), 109.75 (d), 118.52 (d), 119.50 (d), 120.26 (s), 120.36 (d), 122.35 (s), 122.54 (d), 126.01 (d), 127.12 (d), 127.95 (d), 128.01 (s), 134.00 (d), 136.12 (s), 136.22 (s), 138.19 (s), 140.65 (s), 152.26 (s), 153.75 (s), 159.34 (s).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3387 cm<sup>-1</sup> (w, br), 3265 (w), 3162 (w), 3045 (w), 2912 (w), 2853 (w), 1594 (s), 1513 (s), 1450 (s), 1315 (s), 1230 (s), 1175 (s), 1013 (w), 910 (w), 843 (m), 816 (m), 749 (s), 723 (m), 623 (w), 598 (w), 532 (w), 421 (w).

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 237 nm (4.58), 260 (4.28), 292 (4.39), 341 (4.01, sh), 454 (4.22).

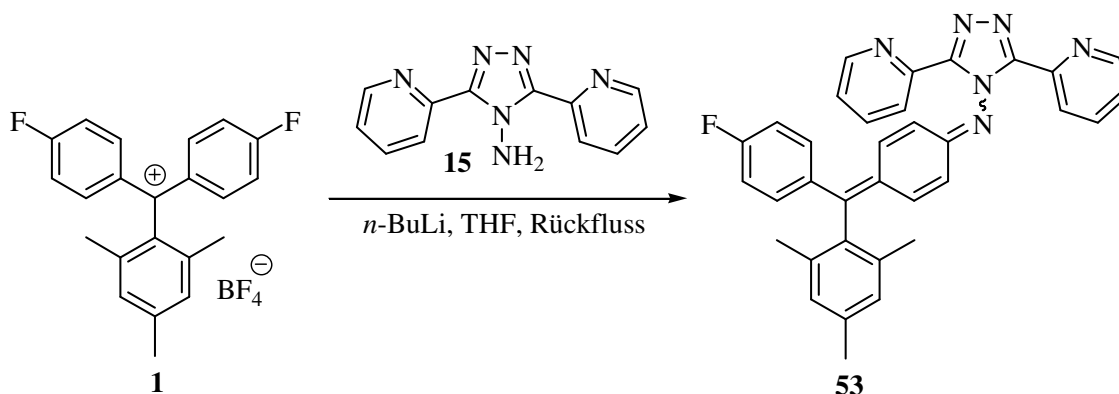
**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 798 (25) [M<sup>+</sup> +2], 796 [M<sup>+</sup>] (0.1), 794 [M<sup>+</sup> -2] (5), 679 (3), 464 (7), 334 (16), 258 (100), 257 (29), 256 (13), 167 (8), 166 (5).

**C<sub>58</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub> (797.00 g/mol)**

berechnet: C 87.41 H 5.56 N 7.03

gefunden: C 86.94 H 5.47 N 6.94

⇒ pH-Umschlagbereich: 4-6 (blau-rot)

2.3.2.5 Reaktion mit 3,5-Bis(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazol (**15**)

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension von 715 mg (3.00 mmol) 3,5-Bis(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazol (**15**) in 60 mL abs. THF tropft man innerhalb von 1 min 1.5 mL (3.00 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zu und lässt die Reaktionsmischung eine 0.5 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  rühren. Es werden 408 mg (1.00 mmol) Bis(4-fluorphenyl)mesitylmethyltetrafluoroborat (**1**) in 40 mL abs. THF zugegeben und der Ansatz 2 h unter Rückfluss gerührt. Zur Hydrolyse fügt man 25 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung (pH = 7.1) und 20 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Die flash-chromatographische Auftrennung (Kieselgel, MTBE/MeOH (6:1) liefert das Produkt **53** ( $R_f = 0.31$ ) als gelben Feststoff mit Schmp. 127-129  $^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute: 190 mg (35 %)

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>3</sup>:**  $\delta = 1.86$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.97 (s, 6H',  $\text{CH}_3$ ), 2.27 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.34 (s, 3H',  $\text{CH}_3$ ), 6.16 (dd,  $^3J = 10.0$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H), 6.33 (dd,  $^3J = 10.1$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H'), 6.44 (dd,  $^3J = 10.1$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H), 6.73 (dd,  $^3J = 10.0$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H'), 6.85 (s, 2H), 6.87 (dd,  $^3J = 9.9$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H'), 6.94 (s, 2H'), 6.98-7.02 (m, 1H, 2H'), 7.07 (m, 2H), 7.12-7.18 (m, 3H'), 7.23-7.28 (m, 4H, 2H'), 7.45 (dd,  $^3J = 10.0$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H), 7.75-7.79 (m, 2H, 2H'), 8.17 ("dt", "J" = 8.0, 1.0 Hz, 2H), 8.19 ("dt", "J" = 7.9, 1.1 Hz, 2H'), 8.58-8.59 (m, 2H, 2H').

<sup>3</sup> Doppelter Datensatz

**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>4</sup>:**  $\delta$  = 20.16 (q), 20.21 (q), 21.05 (q), 21.12 (q), 115.60 (dd,  $^2J_{\text{C,F}} = 21.9$  Hz), 115.64 (dd,  $^2J_{\text{C,F}} = 21.9$  Hz), 118.24 (d), 118.43 (d), 123.78 (d), 123.82 (d), 123.87 (d), 123.89 (d), 126.48 (d), 126.73 (d), 128.79 (d), 128.83 (d), 130.97 (s), 132.76 (dd,  $^3J_{\text{C,F}} = 7.5$  Hz), 132.83 (dd,  $^3J_{\text{C,F}} = 8.5$  Hz), 134.02 (d), 134.27 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.5$  Hz), 134.43 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.5$  Hz), 135.11 (d), 135.41 (d), 136.07 (s), 136.12 (s), 136.16 (s), 136.25 (s), 136.37 (d), 136.51 (d), 136.52 (d), 138.59 (s), 138.61 (s), 146.83 (s), 149.46 (d), 149.49 (d), 150.85 (s), 153.99 (s), 154.14 (s), 163.30 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 251.8$  Hz), 167.24 (s), 167.49 (s).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3444  $\text{cm}^{-1}$  (m, br), 3050 (w), 2941 (w), 2917 (w), 2853 (w), 1615 (s), 1591 (s), 1491 (s), 1453 (s), 1432 (s), 1393 (m), 1335 (w), 1229 (s), 1177 (m), 1158 (s), 1095 (w), 993 (w), 841 (s), 793 (m), 742 (m), 693 (m), 589 (m).

**UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 219 nm (4.34, sh), 258 (4.36), 284 (4.32), 391 (4.44).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 538 (17) [ $\text{M}^+$ ], 318 (58), 317 (31), 302 (13), 223 (100), 222 (8), 195 (43), 194 (81), 78 (27).

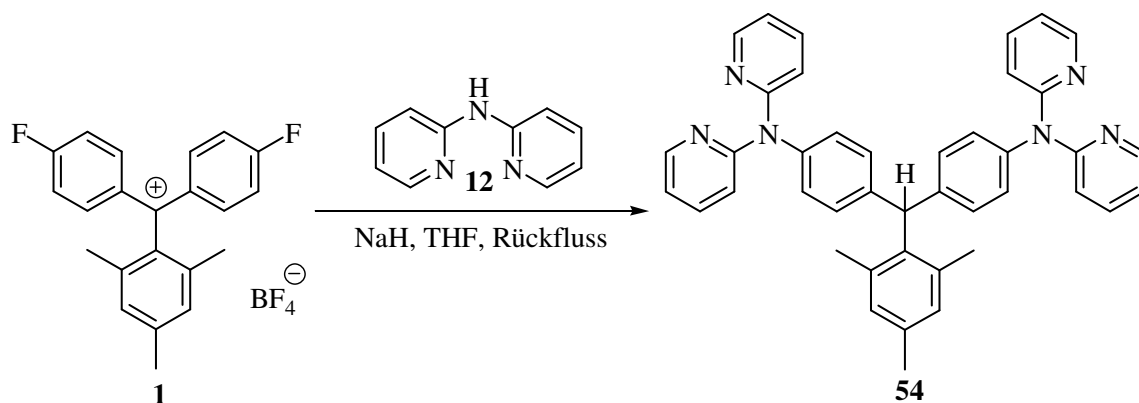
|  |            |                        |
|--|------------|------------------------|
| <b><math>\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{FN}_6</math> (538.63 g/mol)</b> | berechnet: | C 75.82 H 5.05 N 15.60 |
|  | gefunden:  | C 75.30 H 5.03 N 15.44 |

pH-Umschlagbereich:  $\geq 1$ -2 (orange-gelb)

---

<sup>4</sup> Doppelter Datensatz

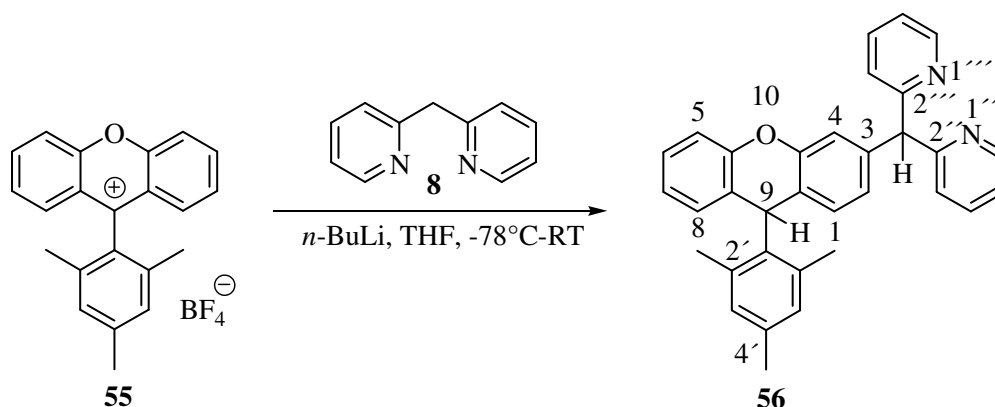
## 2.3.2.6 Reaktion mit 2,2'-Dipyridylamin (12)



Zu einer Lösung von 686 mg (4.00 mmol) 2,2'-Dipyridylamin (**12**) in 30 mL abs. THF fügt man 160 mg (4.00 mmol) Natriumhydrid (60%ig in Mineralöl) zu und rührt die Reaktionsmischung 30 min unter Rückfluss. 408 mg (1.00 mmol) Bis(4-fluorphenyl)mesitylmethyltetrafluoroborat (**1**) in 10 mL abs. THF werden zugegeben und der Ansatz 2 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel destilliert man ab, nimmt mit Dichlormethan auf und filtriert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der Kugelrohr-Destillation im Feinvakuum (180 °C/ 0.5 mbar) erhält man 0.53 g (77 %) 2,2'-Dipyridylamin zurück. Der Rückstand wird flash-chromatographisch aufgetrennt: Das Produkt konnte nicht analysenrein isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.84 ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.77 (s, 1H, CH), 6.58 (s, 2H, Aryl-H), 6.83-7.20 (m, 16H, Aryl-H), 8.24 (m, 4H, Aryl-H).

### 2.3.3 Herstellung von 3-Di(2-pyridyl)methyl-9-(2,4,6-trimethylphenyl)xanthen (56)



Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 900 mg (5.30 mmol) 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**) in 20 mL abs. THF tropft man innerhalb von 2 min 2.1 mL (5.30 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) zu und lässt die Reaktionsmischung unter Rühren  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreichen. 772 mg (2.00 mmol) einer Suspension von 9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-xanthenylium-tetrafluorborat (**55**) wird in 10 mL abs. THF innerhalb von 45 min zugegeben und der Ansatz über Nacht auf RT aufgewärmt. Zur Hydrolyse fügt man 25 mL Ammoniumchlorid-Lösung (1 M) und 25 mL Diethylether hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Bei der Kugelrohr-Destillation im Feinvakuum ( $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 0.3 mbar) werden 370 mg 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin zurückgewonnen. Die flash-chromatographische Auftrennung (Kieselgel, EtOAc/PE (3:1),  $R_f = 0.71, 0.46, 0.23, 0.11$ ) liefert 3-Di(2-pyridyl)methyl-9-(2,4,6-trimethylphenyl)xanthen (**56**) ( $R_f = 0.23$ ) als farblosen Feststoff mit Schmp.  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute: 870 mg (93 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.63$  ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.77 (s, 1H, CH), 5.83 (s, 1H, CH), 6.67 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.73 (m, 2H, Aryl-H), 6.79 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.85 (td,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.95 (s, br, 1H, Aryl-H), 6.96 (d,  $^4J = 1.8$  Hz, 1H, Aryl-H), 6.98 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1H, Aryl-H), 7.11-7.15 (m, 3H, Aryl-H), 7.25-7.27 (m, 2H, Aryl-H), 7.63 (m, 2H, Aryl-H), 8.58 (m, 2H, 6''/6'''-H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 20.77 ppm (q), 20.88 (q), 21.21 (q), 36.97 (d), 61.28 (d), 115.99 (d), 116.77 (d), 121.63 (d), 122.18 (s), 123.06 (d), 123.78 (s), 124.03 (d), 124.16 (d), 127.59 (d), 128.09 (d), 128.18 (d), 128.62 (d), 131.42 (d), 136.48 (s), 136.54 (d), 137.01 (s), 137.34 (s), 137.75 (s), 141.56 (s), 149.46 (d), 150.87 (s), 150.89 (s), 161.90 (s).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3427  $\text{cm}^{-1}$  (m, br), 3005 (w), 2963 (w), 2917 (w), 2868 (w), 1588 (s), 1567 (s), 1484 (s), 1470 (m), 1456 (m), 1419 (s), 1322 (m), 1272 (m), 1244 (m), 1102 (w), 996 (w), 979 (w), 859 (w), 788 (w), 752 (s), 699 (w), 620 (w).

**UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 220 nm (4.68, sh), 257 (4.18), 270 (4.02, sh), 285 (3.57), 295 (3.59).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 468 (100) [ $\text{M}^+$ ], 389 (22), 349 (75), 299 (69), 270 (54), 174 (26), 169 (6).

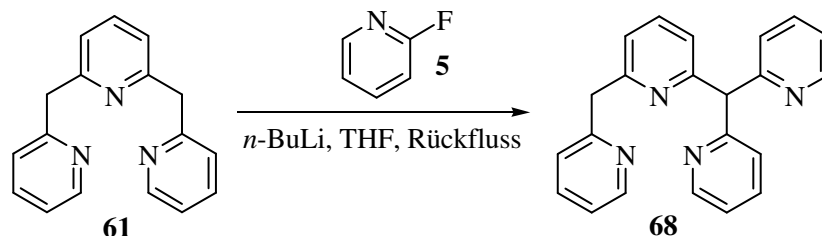
**$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$  (468.60 g/mol)**

berechnet: C 84.59 H 6.02 N 5.98

gefunden: C 84.51 H 6.02 N 5.99

## 2.4 Mehrzählige Komplexliganden durch nukleophile aromatische Substitution an Fluoropyridinen

### 2.4.1 Reaktion von 2-Fluorpyridin (5) mit 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin (61)



Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 3.92 g (15.0 mmol) 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin (**61**) in 50 mL abs. THF werden innerhalb von 3 min 15 mL (30.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zugetropft und die Reaktionsmischung unter Rühren 45 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten. Die Reaktionsmischung lässt man auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufwärmen. Innerhalb von 5 min werden 0.97 g (10.0 mmol) 2-Fluorpyridin (**5**) hinzugefügt und die Reaktionsmischung 1 d unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung lässt man auf RT abkühlen. Zur Hydrolyse wird die Reaktionsmischung mit 25 mL Wasser versetzt und 30 mL Dichlormethan hinzugefügt. Die organische Phase trennt man ab und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan. Die vereinigte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Destillation im Feinvakuum erhält man 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**68**) als hellgelbes zähflüssiges Öl, Sdp.  $240\text{ }^{\circ}\text{C}/0.3\text{ mbar}$ . Ausbeute: 2.81 g (83 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):**  $\delta = 4.30\text{ ppm}$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.98 (s, 1H, CH), 7.07-7.17 (m, 6H, 3/ 5/ 5''/ 5'''/ 5''''/ 3''-H), 7.28 (dt,  $^3J = 7.9\text{ Hz}$ ,  $^4J = 0.9\text{ Hz}$ , 2H, 3'''/ 3''''-H), 7.50 (td,  $^3J = 7.6\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{ Hz}$ , 1H, 4''-H), 7.53 (t,  $^3J = 7.7\text{ Hz}$ , 1H, 4-H), 7.58 (td,  $^3J = 7.6\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{ Hz}$ , 2H, 4'''/ 4''''-H), 8.51 (ddd,  $^3J = 4.9\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{ Hz}$ ,  $^5J = 0.9\text{ Hz}$ , 1H, 6''-H), 8.56 (ddd,  $^3J = 4.9\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{ Hz}$ ,  $^5J = 0.9\text{ Hz}$ , 2H, 6'''/ 6''''-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 47.16\text{ ppm}$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 64.07 (d, CH), 121.27 (d), 121.36 (d), 121.54 (d), 121.76 (d), 123.76 (d), 124.12 (d, C-3'''/ 3''''), 136.23 (d, C-4''), 136.27 (d, C-4'''/ 4''''), 136.97 (d, C-4), 149.09 (d, C-6''), 149.28 (d, C-6'''/ 6''''), 158.89 (s), 159.58 (s), 160.38 (s), 161.37 (s).

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 207 nm (4.29), 257 (4.05, sh), 263 (4.10), 269 (4.05).

**IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3422 cm<sup>-1</sup> (w, br), 3055 (w), 3006 (w), 2926 (w), 1588 (s), 1569 (s), 1470 (s), 1452 (s), 1432 (s), 1213 (w), 1150 (w), 1095 (w), 1051 (w), 995 (m), 892 (w), 751 (s), 630 (m), 612 (m), 582 (w).

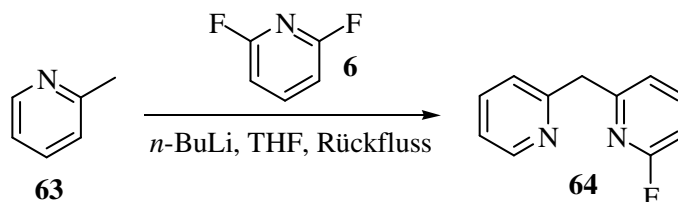
**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 338 (24) [M<sup>+</sup>], 337 (41), 260 (49), 247 (17), 246 (100), 169 (53), 168 (31), 78 (10).

|   |            |         |        |         |
|---|------------|---------|--------|---------|
| <b>C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (338.41 g/mol)</b> | berechnet: | C 78.08 | H 5.36 | N 16.56 |
|   | gefunden:  | C 77.48 | H 5.62 | N 16.99 |



## 2.4.2 Reaktionen von 2,6-Difluorpyridin (6) mit 2-Methylpyridin (63)

### 2.4.2.1 Reaktion von 2,6-Difluorpyridin (6) mit 2-Methylpyridin(63) im Verhältnis (1:2)



Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.86 g (20.0 mmol) 2-Methylpyridin (**63**) in 20 mL abs. THF tropft man innerhalb von 5 min 10 mL (20.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zu und lässt die Reaktionsmischung unter Rühren  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreichen. 1.15 g (10.0 mmol) 2,6-Difluorpyridin (**6**) über 5 min zugegeben und der Ansatz 25 min unter Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse gießt man auf etwa 20 g Eis und fügt 20 mL Dichlormethan zu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Als Rohprodukt werden 2.28 g eines braunen Öls erhalten. Nach Destillation im Feinvakuum erhält man 2-Fluor-6-(2-pyridylmethyl)pyridin (**64**) als hellgelbes Öl, Sdp.  $150\text{ }^{\circ}\text{C}/0.7\text{ mbar}$ . Ausbeute: 1.70 g (90 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 4.27\text{ ppm}$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.76 (ddd,  $^3J = 8.2\text{ Hz}$ ,  $^3J = 2.8\text{ Hz}$ ,  $^4J = 0.5\text{ Hz}$ , 1H, 3-H), 7.14 (m, 2H, 5/5'-H), 7.29 (dm,  $^3J = 7.8\text{ Hz}$ , 1H, 3'-H), 7.62 (td,  $^3J = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{ Hz}$ , 1H, 4'-H), 7.69 (m, 1H, 4-H), 8.54 (ddd,  $^3J = 4.9\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.8\text{ Hz}$ ,  $^5J = 0.9\text{ Hz}$ , 1H, 6'-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 46.40\text{ ppm}$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 107.00 (dd,  $^2J_{\text{C,F}} = 36.9\text{ Hz}$ , C-3), 120.71 (dd,  $^4J_{\text{C,F}} = 4.0\text{ Hz}$ , C-5), 121.65 (d, C-5'), 123.68 (d, C-3'), 136.64 (d, C-4'), 141.42 (dd,  $^3J_{\text{C,F}} = 7.5\text{ Hz}$ , C-4), 149.42 (d, C-6'), 158.40 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 13.0\text{ Hz}$ , C-6), 158.51 (s, C-2'), 163.03 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 238.9\text{ Hz}$ , C-2).

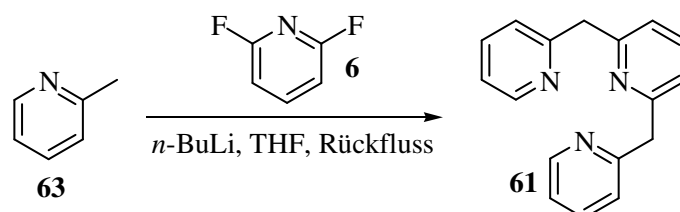
**IR (Film):**  $\tilde{\nu} = 3078\text{ cm}^{-1}$  (w), 3014 (w), 2927 (w), 1607 (s), 1592 (s), 1577 (s), 1475 (s), 1435 (s), 1264 (s), 1226 (s), 1149 (m), 998 (s), 974 (m), 797 (s), 751 (s), 723 (m), 668 (w), 552 (w).

UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 204 nm (3.73), 262 (3.61), 268 (3.49,sh), 330 (1.72).

EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):  $m/z$  (%): 188 (29) [M<sup>+</sup>], 187 (100), 186 (15).

|   |            |         |        |         |
|---|------------|---------|--------|---------|
| C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> FN <sub>2</sub> (188.20 g/mol) | berechnet: | C 70.20 | H 4.82 | N 14.88 |
|   | gefunden:  | C 70.26 | H 4.87 | N 15.01 |

#### 2.4.2.2 Reaktion von 2,6-Difluorpyridin (**6**) mit 2-Methylpyridin (**63**) im Verhältnis (1:8)



Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 7.45 g (80.0 mmol) 2-Methylpyridin (**63**) in 40 mL abs. THF werden innerhalb von 15 min 40 mL (80.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zugetropft und die Reaktionsmischung unter Rühren 45 min bei -78 °C gehalten. Den Ansatz lässt man auf -20 °C aufwärmen. Innerhalb von 15 min werden 1.15 g (10.0 mmol) 2,6-Difluorpyridin (**6**) hinzugefügt und der Ansatz 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung lässt man über Nacht auf RT abkühlen. Zur Hydrolyse wird die Reaktionsmischung mit 20 mL Wasser versetzt und 30 mL Dichlormethan hinzugefügt. Die organische Phase trennt man ab und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan. Die vereinigte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Destillation im Feinvakuum erhält man 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin (**61**) als hellgelbes Öl, Sdp. 190 °C/ 0.5 mbar, das nach längerem Stehen als hellgelber Feststoff auskristallisiert, Schmp. 46 °C. Ausbeute: 2.53 g (97 %)

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 4.34 ppm (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.05 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H, 3/ 5-H), 7.10 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 4.9 Hz, <sup>5</sup>J = 1.0 Hz, 2H, 5'/5''-H), 7.23 (dm, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, 3'/ 3''-H), 7.49 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, 4-H), 7.56 (td, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H, 4'/ 4''-H), 8.53 (ddd, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, <sup>5</sup>J = 0.9 Hz, 2H, 6'/ 6''-H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 47.14 ppm (t,  $\text{CH}_2$ ), 121.06 (d, C-3/5), 121.29 (d, C-5'/5''), 123.55 (d, C-3'/3''), 136.32 (d, C-4'/4''), 136.96 (d, C-4), 149.17 (d, C-6'/6''), 158.86 (s), 159.45 (s).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3086  $\text{cm}^{-1}$  (w), 3057 (w), 2998 (m), 2962 (w), 2931 (w), 1589 (s), 1473 (s), 1459 (s), 1439 (s), 1328 (m), 1309 (w), 1211 (m), 1097 (w), 1052 (w), 997 (m), 793 (m), 767 (m), 756 (s), 608 (m), 586 (m), 573 (m).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 261 (43) [ $\text{M}^+$ ], 260 (100), 183 (76), 169 (99), 168 (37), 129 (15), 123 (12), 106 (17), 93 (12), 79 (4), 78 (11).

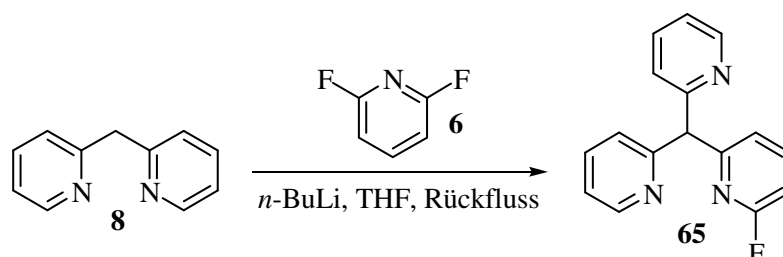
**$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3$  (261.33 g/mol)**

berechnet: C 78.13 H 5.79 N 16.08

gefunden: C 77.99 H 5.75 N 16.18

### 2.4.3 Reaktionen von 2,6-Difluorpyridin (6) mit 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (8)

#### 2.4.3.1 Reaktion von 2,6-Difluorpyridin (6) mit 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (8) im Verhältnis (1:2)



Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.70 g (10.0 mmol) 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**) in 50 mL abs. THF werden innerhalb von 2 min 5 mL (10.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zugetropft und die Reaktionsmischung unter Rühren 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten. Den Ansatz lässt man auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufwärmen. Innerhalb von 5 min werden 0.58 g (5.00 mmol) 2,6-Difluorpyridin (**6**) hinzugefügt und der Ansatz 25 min unter Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse gießt man die Reaktionsmischung auf 20 g Eis und fügt 30 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Überschüssiges **8** wird im Feinvakuum entfernt. Nach Destillation des braunen zähflüssigen Rohproduktes bei  $200\text{ }^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mbar}$  erhält man 2-Fluor-6-[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**65**) als orangenes zähflüssiges Öl, das nach dem Abkühlen langsam zu einem hellgelben Feststoff mit Schmp.  $81\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Ausbeute: 1.06 g (80 %)

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):**  $\delta = 5.91\text{ ppm}$  (s, 1H, CH), 6.79 (ddd,  $^3J = 8.2\text{ Hz}$ ,  $^3J = 2.9\text{ Hz}$ ,  $^4J = 0.4\text{ Hz}$ , 1H, 3-H), 7.15 (m, 2H, 5'/5''-H), 7.21 (dd,  $^3J = 7.4\text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.5\text{ Hz}$ , 1H, 5-H), 7.33 (dm,  $^3J = 7.9\text{ Hz}$ , 2H, 3'/3''-H), 7.63 (td,  $^3J = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{ Hz}$ , 2H, 4'/4''-H), 7.72 (dt,  $^4J_{\text{H,F}} = 7.5\text{ Hz}$ ,  $^3J = 8.3\text{ Hz}$ , 1H, 4-H), 8.57 (ddd,  $^3J = 4.9\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.8\text{ Hz}$ ,  $^5J = 0.9\text{ Hz}$ , 2H, 6'/6''-H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 63.27 ppm (d, CH), 107.47 (dd,  $^2J_{\text{C,F}}$  = 36.9 Hz, C-3), 121.42 (dd,  $^4J_{\text{C,F}}$  = 4.0 Hz, C-5), 121.89 (d, C-5'/5''), 124.08 (d, C-3'/3''), 136.59 (d, C-4'/4''), 141.37 (dd,  $^3J_{\text{C,F}}$  = 7.5 Hz, C-4), 149.45 (d, C-6'/6''), 159.91 (d,  $^3J_{\text{C,F}}$  = 13.0 Hz, C-6), 160.34 (s, C-2'/2''), 162.90 (d,  $^1J_{\text{C,F}}$  = 239.4 Hz, C-2).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3049  $\text{cm}^{-1}$  (w), 3000 (w), 1603 (s), 1590 (s), 1469 (s), 1449 (s), 1273 (w), 1238 (m), 1221 (m), 1152 (w), 995 (m), 971 (w), 800 (m), 760 (s), 668 (m), 613 (m).

**UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 207 nm (4.08), 262 (3.98), 268 (3.89).

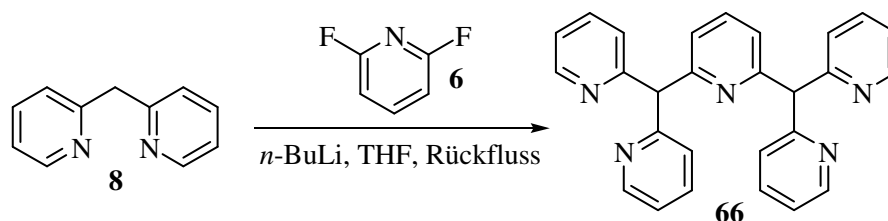
**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 265 (68) [ $\text{M}^+$ ], 264 (83), 187 (43), 186 (27), 170 (13), 169 (100), 168 (16), 78 (9).

**$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{FN}_3$  (265.29 g/mol)**

berechnet: C 72.44 H 4.56 N 15.84

gefunden: C 72.08 H 4.63 N 15.97

### 2.4.3.2 Reaktion von 2,6-Difluorpyridin (6) mit 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (8) im Verhältnis (1:6)



Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.02 g (6.0 mmol) 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**) in 30 mL abs. THF werden innerhalb von 3 min 3 mL (6.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zugetropft und die Reaktionsmischung unter Rühren 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten. Den Ansatz lässt man auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufwärmen. Innerhalb von 5 min werden 115 mg (1.0 mmol) 2,6-Difluorpyridin (**6**) hinzugefügt und der Ansatz 24 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse versetzt man die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen mit 20 mL Wasser und fügt 30 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Überschüssiges **8** wird im Feinvakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**66**) als hellgelbe Kristalle mit Schmp.  $146\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute: 400 mg (96 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 5.93$  ppm (s, 2H, CH), 7.10 (m, 4H, 5'/5''/5'''/5''''-H), 7.19 (m, 6H, 3'/3''/3'''/3''''-H, 3/5-H), 7.50 (td,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 4H, 4'/4''/4'''/4''''-H), 7.58 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, 4-H), 8.53 (ddd,  $^3J = 4.9$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz,  $^5J = 0.9$  Hz, 4H, 6'/6''/6'''/6''''-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 63.92$  ppm (d, CH), 121.46 (d, C-5'/5''/5'''/5''''), 122.07 (d, C-3/5), 124.06 (d, C-3'/3''/3'''/3''''), 136.09 (d, C-4'/4''/4'''/4''''), 137.23 (d, C-4), 149.09 (d, C-6'/6''/6'''/6''''), 160.21 (s, C-2/6), 161.38 (s, C-2'/2''/2'''/2'''').

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3046\text{ cm}^{-1}$  (w), 3007 (w), 1585 (s), 1564 (s), 1465 (s), 1429 (s), 1328 (w), 1148 (m), 1088 (m), 1050 (m), 995 (m), 775 (m), 754 (s), 703 (w), 624 (m), 603 (m).

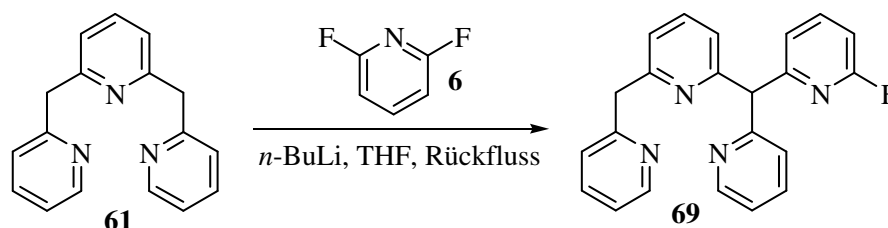
**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 204 nm (4.91, sh), 207 (4.88, sh), 257 (4.60, sh), 263 (4.65), 269 (4.59, sh), 401 (2.23).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 415 (67) [M<sup>+</sup>], 414 (60), 337 (56), 258 (13), 247 (38), 246 (100), 169 (52), 168 (22).

**C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> (415.50 g/mol)**

berechnet: C 78.05 H 5.09 N 16.86

gefunden: C 78.12 H 5.04 N 16.72

2.4.4 Reaktion von 2,6-Difluorpyridin (**6**) mit 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin (**61**)

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.78 g (3.0 mmol) 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin (**61**) in 25 mL abs. THF werden innerhalb von 2 min 3 mL (6.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zugetropft und die Reaktionsmischung unter Rühren 45 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten. Den Ansatz lässt man auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufwärmen. Innerhalb von 1 min werden 115 mg (1.00 mmol) 2,6-Difluorpyridin (**6**) hinzugefügt und der Ansatz 2 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse versetzt man die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen mit 20 mL Wasser und fügt 30 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Überschüssiges 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin (**58**) wird im Feinvakuum entfernt. Nach der Destillation des Rückstandes erhält man ein dunkelgelbes zähflüssiges Öl, Sdp.  $200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mbar}$ . Die flash-chromatographische Auftrennung (Kieselgel, Aceton,  $R_f = 0.34$ ) liefert 2-Fluor-6-[(2-pyridyl)-(2-(6-(2-pyridylmethyl))pyridyl)methyl]pyridin (**69**) als gelbes zähflüssiges Öl. Ausbeute: 220 mg (62 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 4.29$  ppm (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.88 (s, 1H,  $\text{CH}$ ), 6.77 (dd, 1H,  $^3J_{\text{H,F}} = 8.1\text{ Hz}$ ,  $^3J = 2.9\text{ Hz}$ , 5-H), 7.17-7.08 (m, 6H, 3/3'/3''/5''/5'/5''-H), 7.29 (dm, 1H,  $^3J = 7.9\text{ Hz}$ , 3'-H), 7.52 (dt,  $^3J = 7.8\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{ Hz}$ , 1H, 4''-H), 7.54 (t,  $^3J = 7.8\text{ Hz}$ , 1H, 4'''-H), 7.60 (dt,  $^3J = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{ Hz}$ , 1H, 4'-H), 7.68 (td,  $^3J = 8.2\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,F}} = 7.5\text{ Hz}$ , 1H, 4-H), 8.51 (ddd,  $^3J = 4.9\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{ Hz}$ ,  $^5J = 0.9\text{ Hz}$ , 1H, 6'-H), 8.56 (ddd,  $^3J = 4.9\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{ Hz}$ ,  $^5J = 0.9\text{ Hz}$ , 1H, 6''-H).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 47.13$  ppm (t,  $\text{CH}_2$ ), 63.29 (d,  $\text{CH}$ ), 107.26 (dd,  $^2J_{\text{C,F}} = 36.9$  Hz, C-5), 121.33 (d, C-5'), 121.46 (dd,  $^4J_{\text{C,F}} = 4.5$  Hz, C-3), 121.57 (d, C-5''), 121.74, 121.78 (d, C-3'''/5'''), 123.77, 124.16 (d, C-3'/3''), 136.29, 136.40 (d, C-4'/4''), 137.08 (d, C-4'''), 141.15 (dd,  $^3J_{\text{C,F}} = 7.5$  Hz, C-4), 149.31, 149.13 (d, C-6'/6''), 158.99 (s, C-2'), 159.63 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 26.9$  Hz, C-2), 160.23, 160.33 (s, C-2'''/6'''), 160.66 (s, C-2''), 162.85 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 238.9$  Hz, C-6).

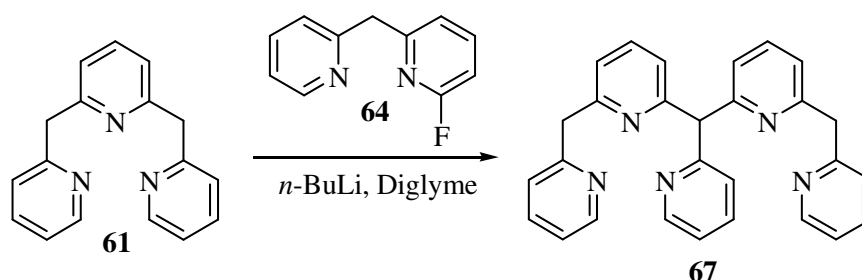
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3421$   $\text{cm}^{-1}$  (m, br), 3062 (w), 3007 (w), 2934 (w), 1588 (s), 1572 (s), 1471 (m), 1450 (s), 1434 (s), 1265 (m), 1247 (m), 1220 (m), 1151 (w), 1094 (w), 1051 (w), 996 (m), 794 (m), 753 (s), 613 (w), 581 (w), 555 (w).

**UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 204 nm (4.40), 207 (4.40), 209 (4.38), 255 (4.25, sh), 262 (4.32), 267 (4.30, sh).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 356 (25) [ $\text{M}^+$ ], 355 (31), 265 (18), 264 (100), 260 (33), 187 (8), 169 (12), 78 (4).

|  |            |                        |
|--|------------|------------------------|
| <b><math>\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{FN}_4</math> (356.40 g/mol)</b> | berechnet: | C 74.14 H 4.81 N 15.72 |
|  | gefunden:  | C 73.95 H 4.83 N 15.72 |

### 2.4.5 Reaktion von 2-Fluor-6-(2-pyridylmethyl)pyridin (**62**) mit 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin (**61**)



Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.78 g (3.0 mmol) 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin (**61**) in 20 mL abs. Diglyme werden innerhalb von 1 min 3 mL (6.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zugetropft und die Reaktionsmischung unter Rühren 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten. Den Ansatz lässt man auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufwärmen. Innerhalb von 2 min werden 0.28 g (1.5 mmol) 2-Fluor-6-(2-pyridylmethyl)pyridin (**64**) hinzugefügt und der Ansatz 1 d bei  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Zur Hydrolyse versetzt man die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen mit 20 mL Wasser und fügt 30 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Überschüssiges 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin (**61**) wird im Feinvakuum entfernt. Bei der flash-chromatographischen Auftrennung (Kieselgel, Aceton,  $R_f = 0.31$ ) erhält man 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-(2-(6-(2-pyridylmethyl)methyl)]pyridin (**67**) als gelbes zähflüssiges Öl. Ausbeute: 600 mg (93 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 4.29$  ppm (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.96 (s, 1H, CH), 7.05-7.14 (m, 9H, 3''/3'''/5''/5'''/5''''/3/3'/5/5'), 7.26 (dt,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J =$  Hz, 1H, 3'''-H), 7.48 (td,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2H, 4''/4'''-H), 7.49 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, 4/4'-H), 7.55 (td,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 1H, 4'''-H), 8.50 (ddd,  $^3J = 5.0$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz,  $^5J = 0.9$  Hz, 2H, 6''/6'''-H), 8.54 (ddd,  $^3J = 4.9$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz,  $^5J = 0.9$  Hz, 1H, 6'''-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 47.18$  ppm (t,  $\text{CH}_2$ ), 64.07 (d, CH), 121.23 (d), 121.28 (d), 121.42 (d), 121.79 (d), 123.77 (d), 124.21 (d, C-3'''), 136.08 (d, C-4'''), 136.25 (d, C-4''/4'''), 136.80 (d, C-4/4'), 149.08 (d, C-6''/6'''), 149.11 (d, C-6'''), 158.73 (s), 159.63 (s), 160.68 (s), 161.65 (s).

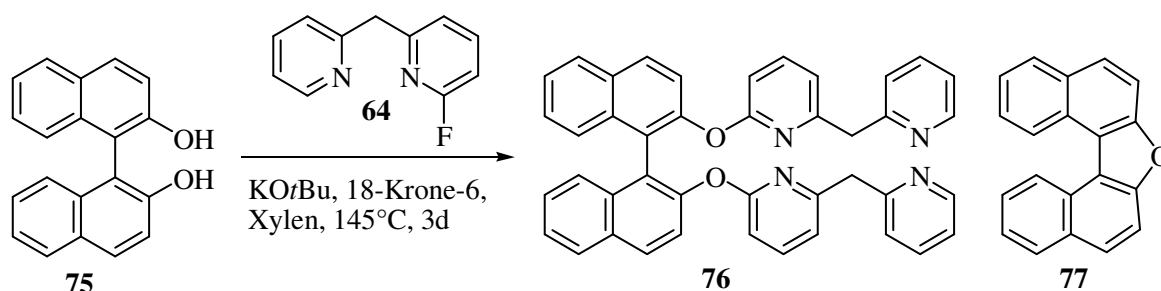
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3421 cm<sup>-1</sup> (m), 3058 (w), 3007 (w), 2923 (w), 2857 (w), 1590 (s), 1569 (s), 1473 (m), 1452 (s), 1433 (s), 1214 (w), 1151 (w), 1095 (w), 1051 (w), 996 (w), 753 (m), 613 (w), 583 (w).

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 257 nm (4.25, sh), 263 (4.33), 268 (4.32), 274 (4.17, sh).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 429 (18) [M<sup>+</sup>], 428 (18), 351 (10), 337 (100), 260 (39), 181 (8), 169 (27), 168 (26), 78 (13).

|   |            |         |        |         |
|---|------------|---------|--------|---------|
| <b>C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub> (429.52 g/mol)</b> | berechnet: | C 78.30 | H 5.40 | N 16.30 |
|   | gefunden:  | C 78.27 | H 5.41 | N 16.29 |

### 2.4.6 Reaktion von 2-Fluor-6-(2-pyridylmethyl)pyridin (**64**) mit 1,1'-Bi(2-naphthol) (**75**)



Unter Argon gibt man zu einer Lösung von 286 mg (1.00 mmol) 1,1'-Bi(2-naphthol) (**75**) und 530 mg (2.00 mmol) 18-Krone-6 in 5 mL Xylen 225 mg (2.00 mmol) KOtBu und rührt den Ansatz 15 min. 376 mg (2.00 mmol) 2-Fluor-6-(2-pyridylmethyl)pyridin (**64**) werden zugegeben und die Reaktionsmischung 3 d bei 145 °C erhitzt. Zur Hydrolyse versetzt man die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen mit 10 mL Wasser und fügt 20 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Gemisch wird flash-chromatographisch aufgetrennt:

1. Fraktion:  $R_f = 0.57$  (Kieselgel; Ethylacetat)

78 mg (29 %) 7-Oxa-dibenzo[c,g]fluoren (**77**) werden als farbloser Feststoff erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.58$  ppm (m, 2H, Aryl-H), 7.74 (m, 2H, Aryl-H), 7.82 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Aryl-H), 7.94 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Aryl-H), 8.05 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, Aryl-H), 9.14 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, Aryl-H).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 269 (23) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 268 (100), 239 (29), 237 (11), 156 (18), 120 (11), 119 (21), 118 (13), 82 (26), 80 (28).

2. Fraktion:  $R_f = 0.23$  (Kieselgel; Ethylacetat)

160 mg (26 %) 2,2'-Bis[6-(2-pyridylmethyl)-2-pyridyloxy]-1,1'-binaphthalin (**76**) werden als farbloser bis leicht hellbrauner glasartiger Feststoff mit Schmp. 145 °C erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 3.95$  ppm (d,  $^2J = 14.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (d,  $^2J = 14.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.34 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, Py-5''/5'''-H), 6.70 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, Py-3''/3'''-H), 7.05-7.28 (m, 12H, Ar/Py-H), 7.37 (tm,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, Py-H), 7.44 (td,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2H, Py-H), 7.85 (m, 4H, 4/4'/5/5'-H), 8.47 (ddd,  $^3J = 4.9$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz,  $^5J = 0.9$  Hz, 2H, 6''''/6'''''-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 46.55$  ppm (t,  $\text{CH}_2$ ), 108.74 (d, C-5''/5'''), 117.49 (d, C-3''/3'''), 121.38 (d), 121.75 (d), 123.40 (s), 124.01 (d), 124.94 (d), 126.16 (d), 126.45 (d), 127.73 (d), 129.05 (d), 130.91 (s), 134.07 (s), 136.28 (d), 139.16 (d), 149.07 (d, C-6''''/6'''''), 150.29 (s), 157.41 (s), 159.21 (s), 163.08 (s).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3056$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 3007 (w), 1590 (s), 1574 (s), 1508 (m), 1474 (m), 1443 (s), 1359 (w), 1258 (s), 1228 (s), 1147 (m), 1074 (w), 1002 (s), 821 (w), 798 (w), 755 (m).

**UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 223 nm (4.41), 274 (3.87), 323 (2.90).

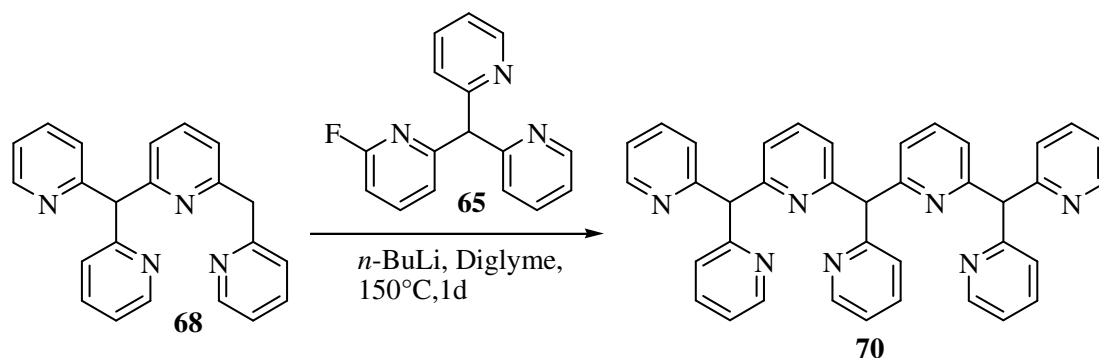
**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 622 (15) [ $\text{M}^+$ ], 437 (9), 213 (10), 186 (13), 169 (9), 155 (24), 127 (14), 100 (29), 79 (31).

**$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$  (622.72 g/mol)**

berechnet: C 81.01 H 4.86 N 8.99

gefunden: C 80.76 H 4.74 N 9.12

### 2.4.7 Reaktion von 2-Fluor-6-[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**65**) mit 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**68**)



Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.18 g (3.50 mmol) 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**68**) in 60 mL abs. Diglyme werden innerhalb von 1 min 3.5 mL (7.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.0 M in *n*-Pentan) zugetropft und die Reaktionsmischung unter Rühren 45 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten. Den Ansatz lässt man auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufwärmen. Innerhalb von 2 min werden 265 mg (1.00 mmol) 2-Fluor-6-[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**65**) in 10 mL abs. Diglyme hinzugefügt und der Ansatz 1 d bei  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Zur Hydrolyse versetzt man die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen mit 25 mL Wasser und fügt 30 mL Dichlormethan hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Nicht umgesetzte Edukte werden im Feinvakuum entfernt. Bei der flash-chromatographischen Auftrennung (Kieselgel, Aceton,  $R_f = 0.11$ ) erhält man 2-[Bis(2-(6-[bis(2-pyridyl)methyl]pyridyl))methyl]pyridin (**70**) als hellbraunen glasartigen Feststoff mit Schmp.  $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute: 280 mg (48 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.88$  ppm (s, 1H, CH), 5.90 (s, 2H, CH), 7.05-7.19 (m, 14H, Aryl-H), 7.40-7.50 (m, 7H, Aryl-H), 8.48-8.51 (m, 5H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 63.72$  ppm (d, CH), 63.92 (d, CH), 121.29 (d), 121.45 (d), 121.91 (d), 122.02 (d), 123.99 (d), 124.02 (d), 124.33 (d), 135.79 (d), 136.12 (d), 136.14 (d), 136.83 (d), 148.72 (d), 149.06 (d), 159.89 (s), 160.65 (s), 161.37 (s), 161.39 (s), 161.54 (s).

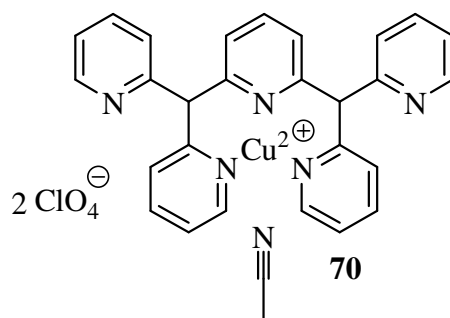
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3424  $\text{cm}^{-1}$  (w), 3050 (w), 3003 (w), 2926 (w), 1586 (s), 1567 (s), 1467 (s), 1448 (s), 1432 (s), 1257 (w), 1149 (w), 1095 (w), 1051 (w), 994 (m), 749 (s), 611 (m).

**UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 213 nm (4.59, sh), 258 (4.40), 263 (4.45), 268 (4.42, sh).

**EI-MS (70 eV, Direkt-Einlaß):**  $m/z$  (%): 583 (55) [M<sup>+</sup>], 582 (30), 505 (26), 415 (34), 414 (96), 338 (39), 337 (43), 336 (21), 335 (17), 258 (14), 247 (22), 246 (100), 245 (14), 169 (42), 168 (18), 78 (7).

## 2.5 Synthese von Kupfer(II)-perchlorat-Komplexen mit 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**66**) und 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-2-(6-(2-pyridylmethyl)methyl)]pyridin (**67**)

### 2.5.1 Kupfer(II)-Komplex mit 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**66**)



Zu einer Lösung von 200 mg (0.48 mmol) 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**66**) in 2 mL abs. Methanol werden 2 mL einer Lösung von 144 mg (0.48 mmol) Kupfer(II)-perchlorat-Dihydrat in Methanol gegeben. Sofort fällt ein hellblauer feinpulveriger Niederschlag aus, den man abfiltriert, dreimal mit je 3 mL abs. Methanol wäscht und im Feinvakuum (80 °C, 0.1 mbar) trocknet. Nach Umkristallisation aus abs. Acetonitril werden hellblaue Kristalle des (1:1)-2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin-Kupfer(II)-perchlorat-Acetonitril-Komplexes (**70**) erhalten. Ausbeute: 288 mg (83 %).

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sehr breite Signale, keine Auswertung möglich.

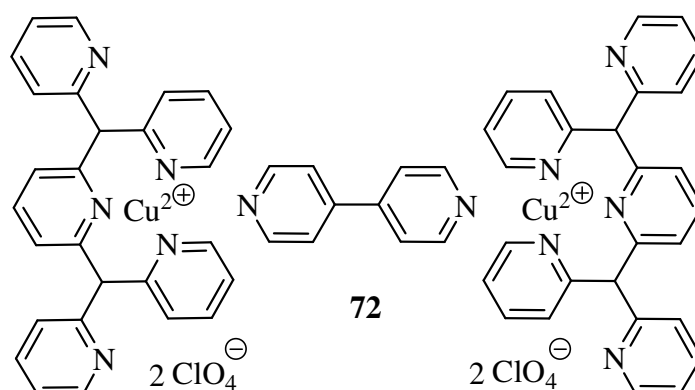
**Kristallstruktur:** siehe Anhang 1.1

**UV (CH<sub>3</sub>CN):**  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 255 \text{ nm} (4.28), 280 \text{ (sh, 3.90)}, 655 (1.60)$ .

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3425 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)}, 3083 \text{ (w)}, 3051 \text{ (w)}, 3007 \text{ (w)}, 2934 \text{ (w)}, 1602 \text{ (m)}, 1579 \text{ (m)}, 1477 \text{ (m)}, 1441 \text{ (m)}, 1335 \text{ (w)}, 1110 \text{ (s)}, 1090 \text{ (s)}, 1026 \text{ (m)}, 894 \text{ (w)}, 860 \text{ (w)}, 764 \text{ (m)}, 624 \text{ (m)}$ .



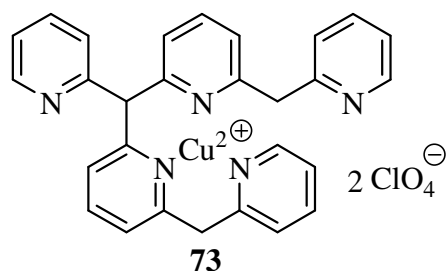
## 2.5.2 Kupfer(II)-Komplex mit 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (66) und 4,4'-Bipyridin



Zu einer Lösung von 60 mg (0.08 mmol) 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin-Kupfer(II)-perchlorat-Acetonitril-Komplex (**71**) in 6 mL abs. CH<sub>3</sub>CN gibt man eine Lösung von 6.5 mg (0.04 mmol) 4,4'-Bipyridin in 2 mL abs. CH<sub>3</sub>CN. Nach langsamem Eindunsten der Lösung bei RT werden hellblaue Kristalle des zweikernigen [(Py5)Cu(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Cu(Py5)](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> Komplexes (**72**) erhalten. Ausbeute: 41 mg (65 %).

**Kristallstruktur:** siehe Anhang 1.2

### 2.5.3 Kupfer(II)-Komplex mit 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-(2-(6-(2-pyridylmethyl)methyl)pyridin) (67)



Zu einer Lösung von 115 mg (0.27 mmol) 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-(2-(6-(2-pyridylmethyl)methyl)pyridin) (**67**) in 2 mL abs. Methanol werden 2 mL einer Lösung von 80 mg (0.27 mmol) Kupfer(II)-perchlorat-Dihydrat in Methanol gegeben. Sofort fällt ein blau-violetter feinpulveriger Niederschlag aus, den man abfiltriert, dreimal mit je 3 mL abs. Methanol wäscht und im Feinvakuum (80 °C, 0.1 mbar) trocknet. Nach Umkristallisation aus abs. Nitroethan werden blau-violette Kristalle des (1:1)-2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-(2-(6-(2-pyridylmethyl)methyl)pyridin)-Kupfer(II)-perchlorat-Komplexes (**73**) mit Schmp. 284-286 °C erhalten. Ausbeute: 156 mg (80 %).

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sehr breite Signale, keine Auswertung möglich.

|  |            |         |        |        |
|--|------------|---------|--------|--------|
| <b>C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O (709.99 g/mol):</b> | berechnet: | C 47.37 | H 3.55 | N 9.86 |
|  | gefunden:  | C 46.97 | H 3.27 | N 9.87 |

**UV (CH<sub>3</sub>CN):**  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 260 \text{ nm} (4.42), 276 \text{ (sh, 4.08)}, 588 (2.22).$

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3444 \text{ cm}^{-1} \text{ (w)}, 3088 \text{ (w)}, 3044 \text{ (w)}, 3007 \text{ (w)}, 2926 \text{ (w)}, 1605 \text{ (m)}, 1577 \text{ (m)}, 1485 \text{ (m)}, 1463 \text{ (m)}, 1441 \text{ (m)}, 1346 \text{ (w)}, 1090 \text{ (s)}, 1028 \text{ (m)}, 852 \text{ (w)}, 801 \text{ (w)}, 769 \text{ (m)}, 624 \text{ (m)}.$

**Kristallstruktur:** siehe Anhang 1.3