

I. Theoretischer Teil

1. Einleitung

Komplexliganden (Lewis-basische Moleküle/Ionen) spielen in vielen Bereichen der Chemie eine wichtige Rolle, z.B. in der Analytischen Chemie: Viele Metallionen können spektralphotometrisch bestimmt werden, indem man sie in intensiv gefärbte Komplex-Ionen überführt. Die Grundlage vieler Trennverfahren beruht auf der Bildung von Komplex-Ionen. So bewirkt z.B. eine selektive Komplexbildung die Trennung an Ionenaustauschern und die Flüssig-flüssig-Extraktion basiert häufig auf der Extraktion von Komplexen.^[1] Auch in der katalytischen Synthesechemie stellen Übergangsmetallkomplexe überaus nützliche Werkzeuge dar.^[2a-j]

Farbige Komplexliganden können erhalten werden, wenn man das Tritylkation **1** mit ausgewählten Nucleophilen umsetzt. Die daraus zugänglichen Verbindungen gehören der Triphenylmethanfarbstoffklasse an und weisen als gemeinsames Strukturelement das chromophore Grundgerüst auf, das sich vom Triphenylmethan (**2**) ableitet. Triphenylmethan ist jedoch selbst farblos, da das System aus delokalisierten Elektronen am zentralen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom unterbrochen ist. Die Triphenylmethanfarbstoffe (z.B. Benzaurin (**3**) und Malachitgrün (**4**), Abb. 1) verfügen über ein ausgedehntes konjugiertes π -System mit einer *para*-chinoiden Teilstruktur, so dass schon durch die Absorption von sichtbarem Licht Elektronen in den niedrigsten unbesetzten Energiezustand angehoben werden können.

Klassisch werden Triphenylmethanfarbstoffe (z.B. **3** und **4**) durch Kondensation von einem aromatischen Aldehyd mit zwei Äquivalenten eines elektronenreichen Aromaten in Gegenwart einer Lewis-Säure z.B. Zinkchlorid hergestellt, wobei zunächst ein farbloses Triphenylmethan-Grundgerüst gebildet wird, das nachträglich durch Oxidation z.B. mit Blei(IV)-oxid in saurer Lösung in den *para*-chinoiden Farbstoff überführt werden kann. Auch die elektrophile aromatische Substitution von Diarylketonen (z.B. vom Typ des Michlerschen Ketons 4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon) als Carbonylkomponente an elektronenreiche Aromaten wie z.B. Dimethylanilin unter Zugabe einer Lewis-Säure z.B. Phosphorylchlorid als Katalysator, verläuft zunächst über die Bildung eines Triphenylmethanols, das bei der sauren Aufarbeitung unter Eliminierung von Wasser in den Farbstoff überführt wird.

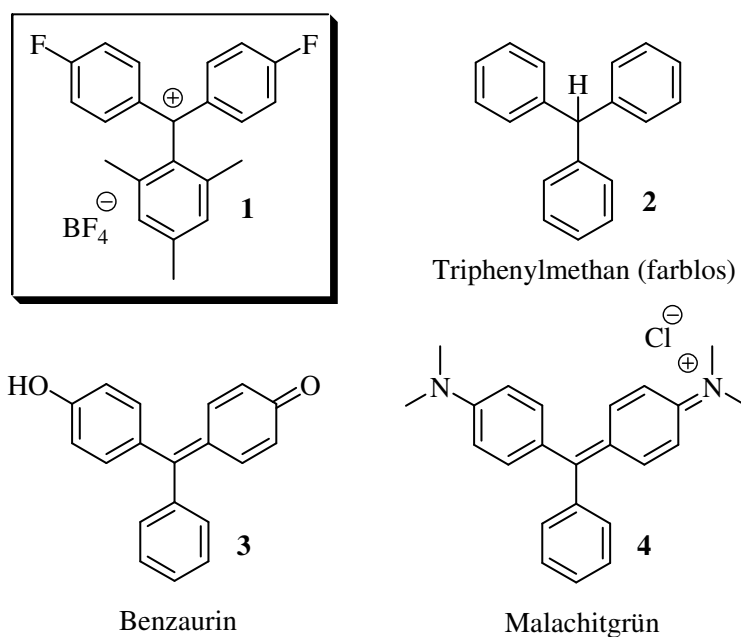
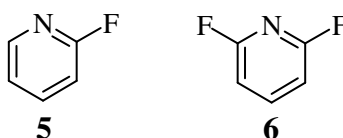


Abb. 1: Verbindungen mit Triphenylmethan-Grundgerüst

In dieser Arbeit wurde für die Synthese solcher Farbstoffe das Tritylkation **1** mit ausgewählten C- und N-Nucleophilen umgesetzt, die mit ausgeprägten Donoratomen ausgestattet sind (Abb. 2), so dass die daraus resultierenden Farbstoffe über die Fähigkeit verfügen, Metallionen zu komplexieren. Damit ergibt sich z.B. die Möglichkeit, über eine Verschiebung des Absorptionsmaximums des Farbstoffes, das komplexierte Metallion zu identifizieren. Auch Methylen-verbrückte Oligopyridine sind in diesem Zusammenhang als C-Nucleophile von Interesse: Oligopyridine sind aufgrund ihrer Anzahl an Stickstoffdonoratomen ausgezeichnete mehrzählige Komplexligenanden. Sind die einzelnen Pyridin-Einheiten direkt miteinander verbunden, so erhält man eher starre Strukturen, die mit Übergangsmetallkationen gitterartige^[3a,b] und helikale^[4a-c] Komplexe bilden und zum Studium von Selbstorganisationsprozessen geeignet sind. Aber auch flexiblere Oligopyridine,^[5a-o] bei denen die Pyridin-Einheiten über Methylengruppen oder längere Alkylketten miteinander verknüpft sind, eignen sich hervorragend als Komplexbildner und können ebenfalls Gegenstand von Selbstorganisationsprozessen sein.^[6a,b] Solche flexiblen Oligopyridine beinhalten auch verzweigte Strukturen wie z.B. den fünfzähligen Liganden (Py5), der sich bei der Bildung einer Vielzahl von stabilen Metallkomplexen bewährt hat.^[7] Dieser Ligand ist fähig, Fe^{II}- und Mn^{II}-Zentren zu stabilisieren,^[8] die als Model-Intermediate im Oxidationszyklus von Lipoxygenase dienen können^[9a,b] und die Entwicklung neuer biomimetischer Katalysatoren versprechen. Der einfachste Vertreter dieser Art flexibler Oligopyridine ist 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**), das allgemein durch nucleophile

aromatische Substitution mit 2-Methylpyridinlithium als Nukleophil und entweder mit Pyridin oder mit 2-Brompyridin als Elektrophil zugänglich ist.^[10] Vedernikov et al. entwickelten eine Synthese für substituierte 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridine mit 2,6-Dimethylpyridin-dilithium als Bis-Nukleophil und Pyridin als Elektrophil.^[11] Die Erfahrungen haben jedoch gezeigt, dass nukleophile aromatische Substitutionen mit Pyridin genauso wie mit 2-Brompyridin als elektrophile Komponente bestenfalls moderate Ausbeuten liefern und meist mit einer aufwendigen Reinigung des Produktes verbunden sind.

Die Suche nach einer verbesserten Synthese für Methylene- und Methine-verbrückte Oligopyridine führte in dieser Arbeit zum Einsatz der beiden Elektrophile 2-Fluorpyridin (**5**) und 2,6-Difluorpyridin (**6**) als Testobjekte zum einfachen und effizienten Aufbau komplexer Methylene- und Methine-verbrückter Oligopyridine.



Die Synthese und Modifizierung von bimetallicen Nanopartikeln sind ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit: Im Vergleich zu makroskopischen Körpern weisen Nanopartikel eine erheblich größere Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen auf. Die damit einhergehenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften wie z.B. elektrische, optische oder magnetische Eigenschaften sind für Forschung und Technik vom besonderen Interesse. So weisen metallische Nanopartikel aufgrund ihres größeren Verhältnisses von Oberflächen- zu Volumenatomen eine erhöhte katalytische Aktivität auf^[12a,b] und halbleitende Gassensoren zeigen eine verstärkte Sensitivität.^[13a-d] Des Weiteren findet man bei Nanopartikeln mit abnehmender Partikelgröße einen Übergang von ferromagnetischem zu superparamagnetischem Verhalten.^[14a,b] Gerade der Wunsch magnetische Speichermedien mit besonders hoher Speicherdichte herzustellen lässt sich mit hartmagnetischen Nanopartikeln realisieren. Hierzu kann die Richtung der Magnetisierung der einzelnen Nanopartikel für die Speicherung von Informationen herangezogen werden.^[15] Aber auch die Biologie und Medizin mit Diagnostik, Krebstherapie und Zellforschung kann von der Entwicklung magnetischer Nanopartikel profitieren. Dabei setzt man unter anderem große Hoffnungen darauf, kranke Zellen zu zerstören, indem kleinste Dosen magnetischer Nanopartikel (z.B. FePt) in die Blutbahn injiziert werden. Diese können mit Hilfe am Körper angelegter Magnete am Ort des Tumors kontrolliert angereichert werden. Spezielle Hochfrequenzfelder sind in der

Lage die Partikel aufzuheizen, wobei gezielt das Zellgewebe im direkten Umfeld zerstört wird.^[16] In ihrem wegweisenden Artikel über die “nasschemische” Herstellung monodisperser bimetallischer FePt-Nanopartikel demonstrierten Sun et al.^[17] bereits die Selbstanordnung der Partikel in stabilen dreidimensionalen Lagen. Seitdem sind viele Aspekte der Herstellung solcher geordneter Nanopartikellagen untersucht worden,^[18] wie z.B. Techniken zur Auftragung der Nanopartikel,^[19] Konditionen zur Phasenumwandlung^[20] und alternative Herstellungsverfahren z.B. aus der Gasphase.^[21] Besonders monodisperse FePt-Nanopartikel mit einem Atomverhältnis von 50:50 sind für diese Zwecke besonders geeignet, da diese durch nachträgliche thermische Behandlung in die für eine thermisch stabile Magnetisierung erforderliche geordnete $L1_0$ -Struktur überführt werden können.^[22] (vgl. Kapitel 3) Die Herstellung der FePt-Nanopartikel erfolgt nach Sun et al. durch Reduktion von Platinacetylacetonat und gleichzeitiger thermischer Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in Gegenwart von Ölsäure und Oleylamin, die den gebildeten Nanopartikeln eine organische Schutzhülle geben, so dass ein Agglomerieren und die Oxidation der Partikel verhindert wird. Zudem fördert diese organische Hülle die Selbstorganisation der Partikel zu geordneten ausgedehnten Mono- und Mehrfachlagen.

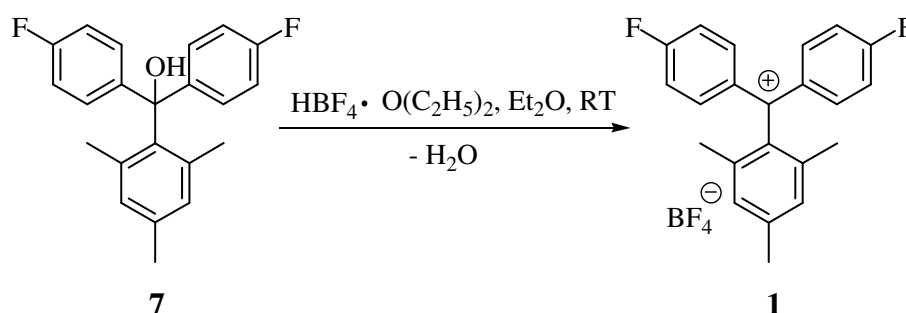
Zusammensetzung, Größe, Größenverteilung und Form der Partikel wird durch die Änderung einer ganzen Reihe von Syntheseparametern bestimmt, wobei Erfahrungsgemäß schon kleine Abweichungen im Herstellungsprozess mit drastischen Änderungen im Produktbild einhergehen können. Dabei stellen die Wahl des Surfactants, molares Verhältnis zwischen Surfactant und eingesetzten Metallverbindungen, Konzentration der Edukte, Zugabezeitpunkt von Surfactant und $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Aufheizrate, Endtemperatur und Reaktionszeit wesentliche Parameter dar. Schließlich bestimmen auch noch das Reinigungs- und Auftragsverfahren, sowie das verwendete Ablagesubstrat die Anordnung der deponierten Partikel. Diese Fülle an zu berücksichtigenden Parametern erschwert immens die Reproduzierbarkeit von gewünschten Partikelparametern sowie deren großflächige Selbstorganisation zu geordneten Partikellagen.

Die Synthese von FePt-Nanopartikeln mit kontrollierter Größe, Größenverteilung und chemischer Zusammensetzung unter Verwendung verschiedener Surfactants, sowie deren Deponierung zu ausgedehnten geordneten Partikellagen stellt ein weiteres Ziel dieser Arbeit dar.

2. Nukleophile aromatische Substitution zur Synthese mehrzähliger Komplexliganden

2.1 Synthese kationischer Triarylmethylverbindungen als elektrophile Substrate

Für die Herstellung von Triarylmethylkationen stehen mehrere Synthesewege zur Verfügung.^[23a-f] Schlüsselschritt vieler solcher Synthesen ist die Herstellung eines Triarylmethans mit einer guten Abgangsgruppe am zentralen Kohlenstoffatom, das anschließend leicht durch einen heterolytischen Bindungsbruch in das Triarylmethylkation überführt werden kann. So können starke Lewis-Säuren wie z.B. SbCl_5 aus einem Triarylchloromethan das Chloridion abstrahieren.^[24] Häufig werden auch Triarylmethanole hergestellt, die durch Protonierung mit einer starken Säure wie z.B. H_2SO_4 , HClO_4 , oder HBF_4 leicht unter Abspaltung von Wasser in das Triarylmethylkation überführt werden können. Die zu den starken Säuren korrespondierenden großen Anionen können ihre negative Ladung gut delokalisieren, und stabilisieren daher gut das Triarylmethylkation. Die benötigten Triarylmethanole sind durch Umsetzung von Diarylketonen mit Aryllithium oder Arylgrignard-Verbindungen zugänglich.^[23e,f,24] Die dafür erforderlichen Diarylketone lassen sich durch Friedel-Crafts-Acylierung bereitstellen. So führt die Umsetzung von 4,4'-Difluorbenzophenon mit Mesityllithium zum Triarylmethanol **7** (93 %), das nach Dehydratisierung mit Tetrafluoroborsäure in das fluor-funktionalisierte Tritylkation **1** (97 %) überführt werden kann.



Auch die Umsetzung von Arylcarbonsäureestern mit einer Aryllithium oder Arylgrignard-Verbindung kann zur Synthese von Triarylmethanolen herangezogen werden. Schließlich sind Triarylmethanole mit drei identischen Arylgruppen durch die Umsetzung von Diethylcarbonat mit Aryllithium oder Arylgrignard-Verbindungen zugänglich.

2.2 Synthese funktionalisierter C- und N-Nukleophile

Carbanionen stellen sehr nützliche nukleophile Zwischenprodukte zur Bildung von C-C-Bindungen dar. Das gilt sowohl für die nicht stabilisierten Carbanionen, wie man sie in funktionalisierten metallorganischen Reagenzien (z.B. Grignard- und lithiumorganischen Verbindungen) findet, als auch für resonanzstabilisierte Carbanionen, wie z.B. Enolate. Eine generelle Methode zur Generierung von C-Nukleophilen besteht in der Abspaltung eines Protons von einem Kohlenstoffatom mit Hilfe einer Brønsted-Base. Funktionelle Gruppen (wie z.B. Carbonyl-, Nitro-, Sulfonyl und Cyanogruppen), die es erlauben, dass die negative Ladung eines carbanionischen Zentrums auf ein elektronegativeres Atom (z.B. Sauerstoff, Stickstoff) delokalisiert wird, verursachen eine starke Stabilisierung des Carbanions, die mit einer entsprechenden stark erhöhten Acidität der korrespondierenden C-H-Verbindung verbunden ist. Carbanionen werden als weiche Nukleophile eingestuft und reagieren daher bevorzugt mit weichen Elektrophilen. Das Tritylkation **1** kann als weiches Elektrophil angesehen werden und ist damit als Reaktionspartner für die Umsetzung mit Carbanionen geeignet.

Die für die Umsetzung mit dem Tritylkation **1** ausgewählten funktionalisierten C-Nukleophile weisen alle eine relativ acide Methylen-Einheit auf (pK_a -Werte zwischen ~10-20),^[25] die nach Deprotonierung mit einer geeigneten starken Base (z.B. *n*-Butyllithium) in ein Carbanion überführt werden kann. Nach der Addition des Carbanions an das Tritylkation **1** und Eliminierung der Abgangsgruppe (Fluoridion), kann die verbleibende Methin-Einheit des Nukleophils unter Abgabe eines Protons eine Doppelbindung zur Phenylen-Einheit des Tritylkations ausbilden, so dass ein *para*-chinoides π -System entsteht. Zudem sind die gewählten C-Nukleophile zweizählige Liganden, die mit ihren zwei Elektronen-Donoratomen (Pyridin-Stickstoffatome bzw. Carbonyl-Sauerstoffatome) in der Lage sind, stabile fünf bzw. sechsgliedrige Chelatringstrukturen mit Übergangsmetallionen auszubilden.

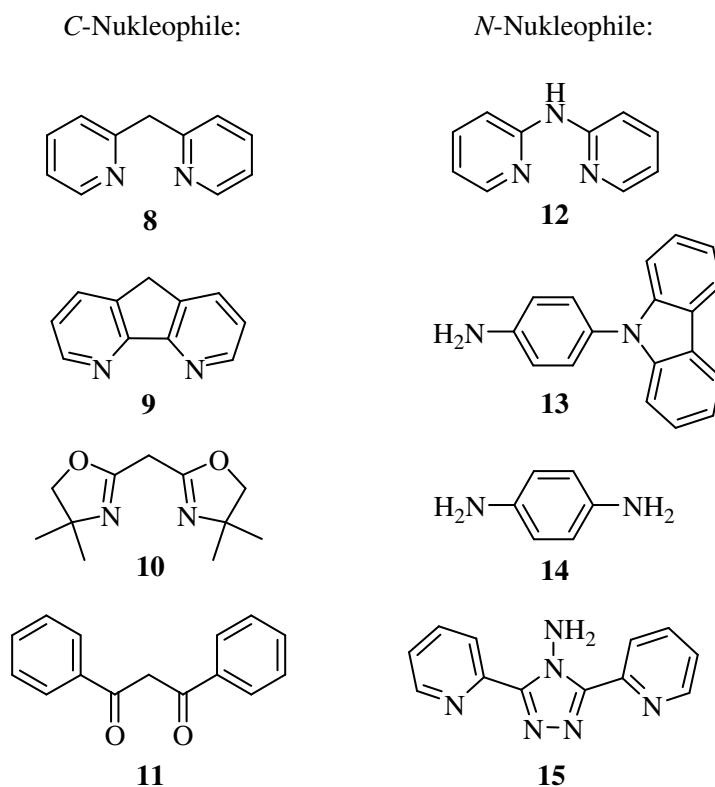


Abb. 2: ausgewählte C- und N-Nukleophile für die nukleophile aromatische Substitution mit dem Tritylkation **1**

2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**)

Durch nukleophile aromatische Substitution von 2-Fluorpyridin (**5**) mit dem Lithiumsalz von 2-Methylpyridin ist **8** in sehr guten Ausbeuten zugänglich (die ausführliche Darstellung wird im Kapitel 2.4 besprochen).

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

1,10-Phenanthrolin wird zunächst mit Kaliumpermanganat im alkalischen Milieu zu 4,5-Diazafluoren-9-on oxidiert. Nachträgliche Desoxygenierung mit Hydrazin-Hydrat im Autoklaven bei 180 °C liefert 4,5-Diazafluoren.

4,4',5,5'-Tetrahydro-4,4'-bis(methyl)-2,2'-methylene-dioxazol (**10**)

Lowenthal et al. synthetisierten das Dioxazol durch Umsetzung von Malonsäuredinitril mit 2-Amino-2-methylpropanol unter Verwendung des Katalysators "Kaolinitic Clay".^[26] Alternativ sind Dioxazole durch Umsetzung von Malonsäurediethylester mit einem 1,2-Aminoalkohol unter Verwendung der Lewis-Säure Dimethylzinndichlorid zugänglich.^[27]

Im Gegensatz zu den C-Nukleophilen (weiche Carbanionen) sind N-Nukleophile aufgrund der größeren Elektronegativität des Stickstoffatoms als eher harte Nukleophile einzustufen. Will man die Nukleophilie der eingesetzten C- und N-Nukleophile abschätzen, müssen viele Faktoren berücksichtigt werden. Die wichtigsten sind dabei: die Solvationsenergie des Nukleophils, die Stärke der neuen Bindung zum Kohlenstoff, die Größe des Nukleophils, die Elektronegativität des angreifenden Atoms und die Polarisierbarkeit der angreifenden Gruppe. Insgesamt erwartet man tendenziell, dass die härteren und kleineren Amidionen mit der schlechteren Polarisierbarkeit und größeren Elektronegativität sowie der kleineren mittleren Bindungsenergie der C-N-Bindung (276 kJ/mol) im Vergleich zur C-C-Bindung (339 kJ/mol) weniger nukleophil sind als vergleichbare Carbanionen. Dennoch beobachtet man gerade bei der Umsetzung des N-Nukleophils 1,4-Phenylendiamin (**14**) mit dem Tritylkation **1** einen sehr schnellen Reaktionsverlauf auch ohne die vorherige Deprotonierung des Amins mit einer starken Base, so dass man es hier vermutlich nicht mit einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus, sondern eher mit einem Elektronentransfer-Mechanismus zu tun hat (vgl. Kapitel 2.3).

9-(4-Aminophenyl)carbazol (13)

Die Herstellung von **13** lässt sich in zwei Stufen durchführen. Carbazol wird mit Natriumhydrid deprotoniert und in einer nukleophilen aromatischen Substitution mit 4-Fluornitrobenzen zum 9-(4-Nitrophenyl)carbazol umgesetzt. Die Nitrogruppe wird anschließend mit Zinndichlorid-Dihydrat zur Aminogruppe reduziert.

3,5-Bis(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazol (15)

Die Umsetzung von 2-Cyanopyridin mit Hydrazindihydrochlorid und Hydrazinmonohydrat liefert **15** in einer Ausbeute von (68 %). Der normalerweise bei Hydrazinen auftretende alpha-Effekt, (d.h. die Beobachtung, dass Atome, die direkt mit einem Atom mit freien Elektronenpaaren verknüpft sind, stärkere Nukleophile sind als man erwarten würde) lässt sich damit erklären, dass das benachbarte Elektronenpaar den Elektronenmangel am Reaktionszentrum im Übergangszustand auszugleichen vermag. Dies wird nicht in gleicher Weise auf **15** zutreffen, da hier das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms am π -System des Heterozyklus beteiligt ist.

2.3 *Para*-chinoide Verbindungen durch nukleophile aromatische Substitution

Das von Hagel^[28] erstmals synthetisierte Tritylsalz **1** besitzt eine sterisch anspruchsvolle Mesitylgruppe, die mit ihren zwei *ortho*-ständigen Methylgruppen in der Lage ist, das zentrale planare Carbeniumion von beiden Seiten vor einem nukleophilen Angriff [A] (Abb. 3) abzuschirmen. Zudem weist es zwei Arylgruppen mit jeweils *para*-ständiger Abgangsgruppe (Fluoridion) auf, so dass zwei aufeinander folgende nukleophile aromatische Substitutionen (Angriff [B] an der Peripherie, Abb. 3) begünstigt werden. Das fluor-substituierte aromatische Kohlenstoffatom in *para*-Position zum kationischen Zentrum stellt eine reaktive Position dar, die für eine nukleophile aromatische Substitution nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus^[29a-c] prädestiniert ist. Die Fluchtgruppenqualität entspricht hier nicht der am gesättigten Kohlenstoffatom ablaufenden nukleophilen Substitution. Fluoridionen sind in nukleophilen aromatischen Substitutionen oft viel brauchbarere Abgangsgruppen als die anderen Halogenide. Die relative Reaktivität z.B. der *p*-Halogennitrobenzole gegenüber Natriumethoxid bei 50 °C ist $F(312) \gg Cl(1) > Br(0.74) > I(0.36)$.^[30] Ein Hauptgrund für die Reaktivitätsabfolge $I > Br > Cl > F$ in S_N2 -Reaktionen ist die von Iod zum Fluor zunehmende Bindungsstärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Bei der nukleophilen aromatischen Substitution ist dagegen die Stärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung kein entscheidender Faktor, da der Bindungsbruch normalerweise keinen Anteil am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hat. Außerdem führt der große Elektronegativitätsunterschied zwischen Fluor und Kohlenstoff zu einem größeren Dipolmoment der Kohlenstoff-Fluor-Bindung und begünstigt damit den Angriff eines Nucleophils. Das Additionszwischenprodukt ist isoelektronisch mit einem Pentadienyl-Anion, bei dem die Elektronendichte vor allem an den Kohlenstoffatomen lokalisiert ist, die sich in *ortho*- und *para*-Position zum Substitutionsort befinden. Daher stabilisiert das in *para*-Position zum Substitutionsort vorhandene positiv geladene Zentrum das Additionszwischenprodukt. Kann das addierte Nucleophil nach der Eliminierung der Austrittsgruppe (Fluoridion) eine Doppelbindung ausbilden, so ist die Bildung eines *para*-chinoiden π -Systems favorisiert.

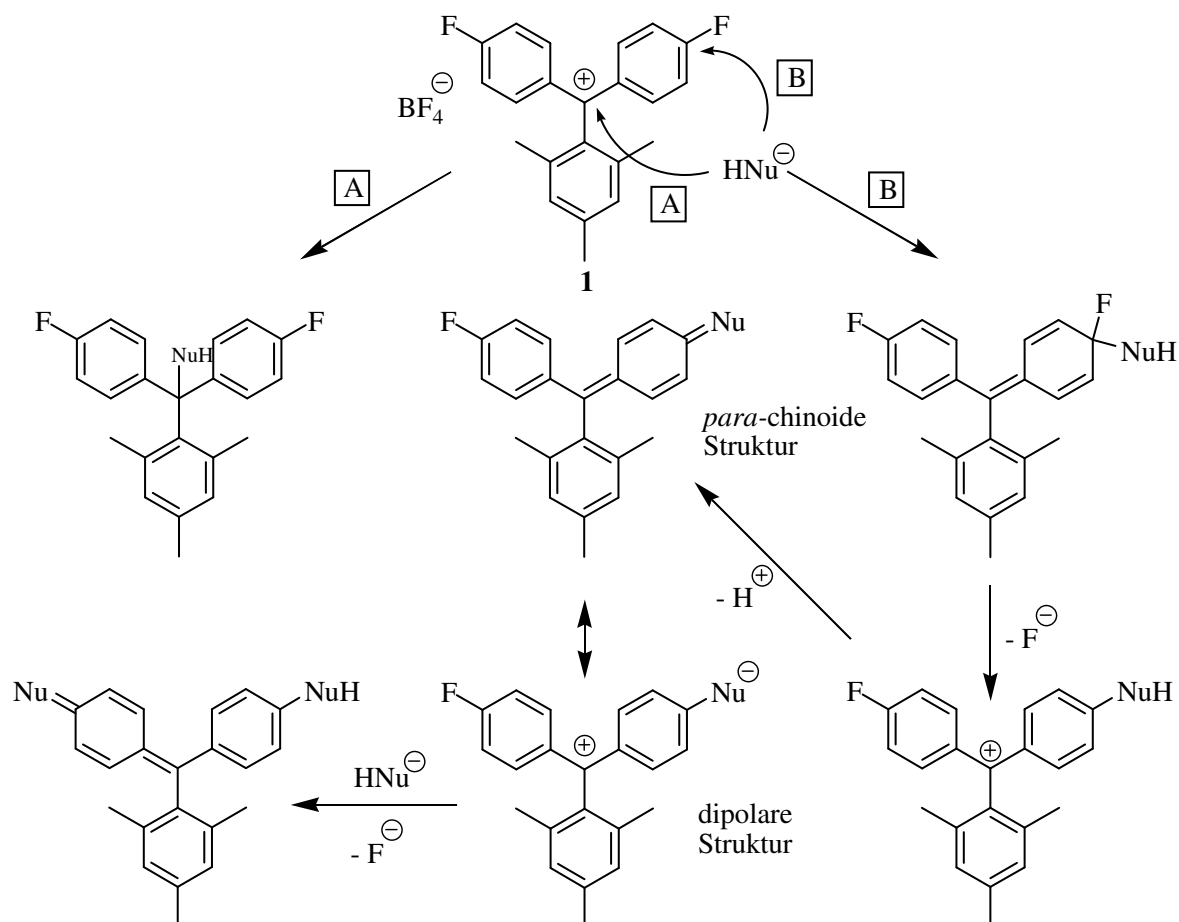
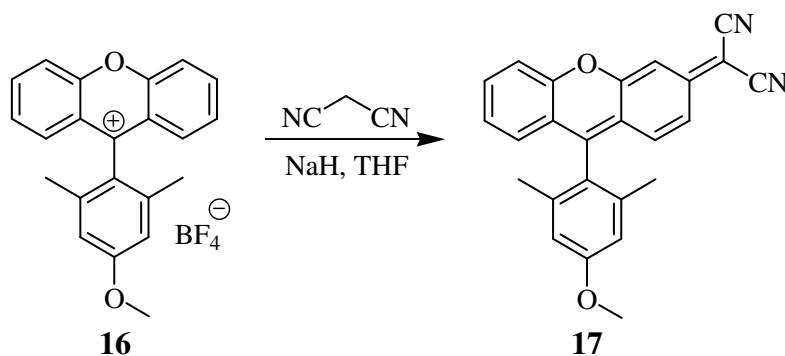


Abb. 3: Reaktionsmöglichkeiten des Tritylkations **1** mit Nucleophilen (HNu⁻), [A] Addition an das kationische Zentrum, [B] Angriff an der Peripherie (nucleophile aromatische Substitution)

Auch die ungewöhnliche Variante der nucleophilen aromatischen Substitution mit Hydrid als Austrittsgruppe wurde von Hagel untersucht.^[28] Die Umsetzung von 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-xanthenylium-tetrafluoroborat (**16**) mit Natriummalonat liefert das Chinodimethan **17** in 85 %iger Ausbeute.



Es wird angenommen, dass sich das Nukleophil zunächst in 3-Position der Xanthylen-Substruktur addiert und das gebildete Intermediat katalytisch über Natriumhydrid in das Chinodimethan überführt wird.

Die Stabilität der *para*-chinoiden Verbindungen hängt entscheidend von den Substituenten an der *para*-chinoiden Zentralstruktur ab. Das einfachste *para*-Chinodimethan, Xylylen (**18**), polymerisiert sehr leicht, da keine Substituenten in Position 7 und 8 vorhanden sind, die eine dipolare oder radikalische Grenzstruktur stabilisieren können (Abb. 4a).

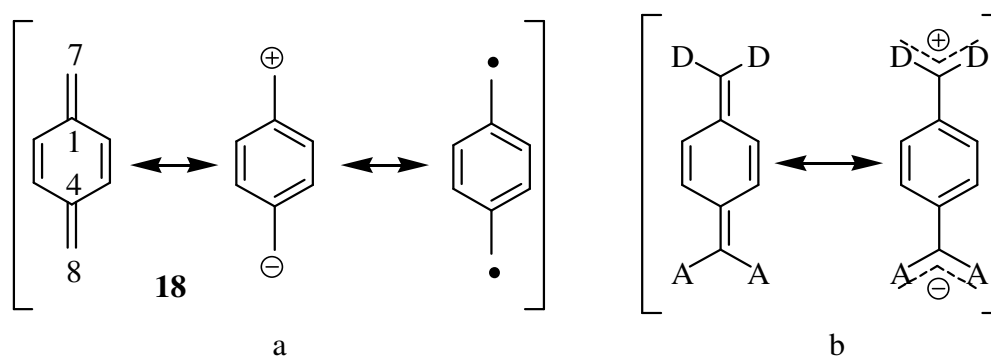


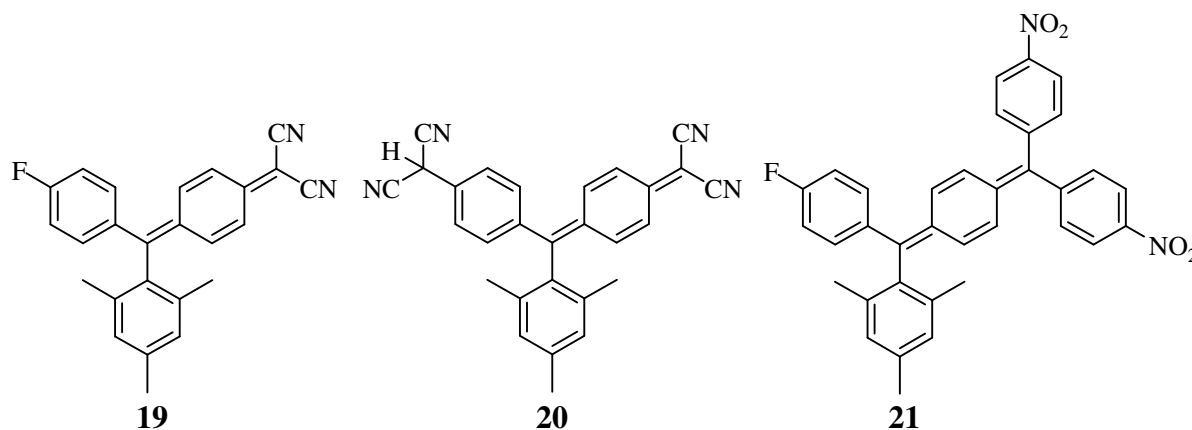
Abb. 4: a) nicht stabilisierte dipolare und diradikalische Resonanzstrukturen von **18**; b) D = Elektronendonator, A = Elektronenacceptor, push-pull stabilisierte *para*-chinoide Struktur

Coppinger und Bauer^[31] untersuchten die Stabilität von *para*-chinoiden Systemen und fanden eine zunehmende Stabilität in der Reihe Chinodimethan-Chinonmethid-Chinon. Elektronenziehende Substituenten erhöhen demnach die Stabilität solcher Verbindungen, da sie die Beteiligung dipolarer Grenzstrukturen am Grundzustand begünstigen. Noch besser werden jedoch *para*-chinoide Systeme durch einen π -Donorsubstituenten in Position 7 und gleichzeitig einem π -Acceptorsubstituenten in Position 8 stabilisiert (push-pull-Stabilisierung, Abb. 4b), da hier die negative Partiaalladung der dipolaren Grenzstruktur durch den π -Acceptorsubstituenten und zugleich die positive Partiaalladung durch den π -Donorsubstituenten stabilisiert wird.

2.3.1 Reaktionen von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyltetrafluoroborat (**1**) mit C-Nukleophilen

Hagel^[28] setzte die beiden C-Nukleophile Natriumsalz von Malonsäuredinitril und Lithiumsalz von Bis(4-nitrophenyl)methan erfolgreich mit dem Tritylkation **1** um. Dabei erhielt er mit Malonsäuredinitril das Monosubstitutionsprodukt **19** (62 %), das mit weiterem Malonsäuredinitril zum Disubstitutionsprodukt **20** (81 %) umgesetzt werden konnte. Bei der Umsetzung mit dem Lithiumsalz von Bis(4-nitrophenyl)methan wird dagegen nur das Monosubstitutionsprodukt **21** (14 %) erhalten.

Vergleicht man den pK_a -Wert von Malonsäuredinitril (~ 11) mit dem von Bis(4-nitrophenyl)methan (sollte kleiner sein als bei Diphenylmethan ~ 35 , aber wohl auch deutlich größer als 11) so ist klar, dass das Carbanion von Malonsäuredinitril besser resonanzstabilisiert ist als das von Bis(4-nitrophenyl)methan. Demnach könnte die Ursache für das Fehlen des Disubstitutionsproduktes in der schlechteren Stabilisierung der dipolaren Grenzstruktur beim Bis(4-nitrophenyl)methan-Monosubstitutionsprodukt **21** liegen, so dass keine ausreichende Aktivierung für eine Zweitsubstitution besteht.



Die Umsetzung des Tritylkations **1** mit den beiden C-Nukleophilen Natriumsalz von Dibenzoylmethan (**11**) und Lithiumsalz von 2,2'-Dipyridylmethan (**8**) liefert in beiden Fällen das jeweilige Disubstitutionsprodukt (**22** und **24**) in vergleichbaren Ausbeuten von 28 % und 26 %. Beim Dibenzoylmethan (**11**) kann auch das Monosubstitutionsprodukt **23** in 34 % Ausbeute erhalten werden. Das Monosubstitutionsprodukt von **8** ist hingegen nicht stabil, denn hier lässt sich nur das Cyclohexadienon des Monosubstitutionsproduktes **25** (17 %) isolieren. Offenbar ist das Monosubstitutionsprodukt bei der wässrigen Aufarbeitung reaktiv genug, so dass eine nukleophile aromatische Substitution des Fluoratoms durch eine

Hydroxylgruppe stattfindet. Das Disubstitutionsprodukt lässt sich durch eine flash-chromatographische Reinigung nicht analysenrein isolieren. Offenbar ist auch das Disubstitutionsprodukt hydrolyse- und oxidationsempfindlich (vgl. Abb. 10).

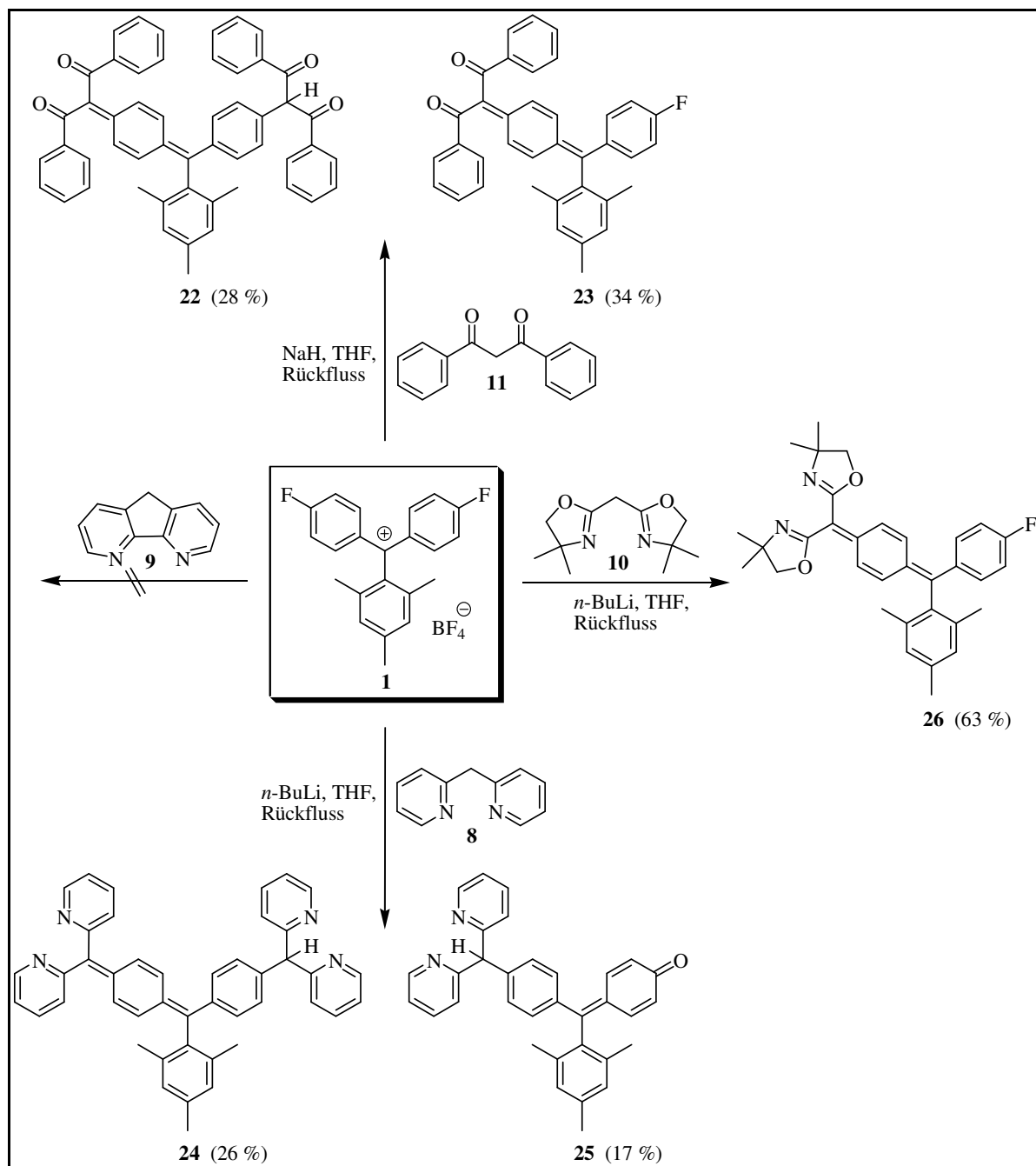


Abb. 5: Produktschema der Umsetzung von Tritylkation **1** mit C-Nucleophilen

Das Lithiumsalz des Bisoxazol-Derivates **10** liefert mit dem Tritylkation **1** lediglich das Monosubstitutionsprodukt **26** in 63 %iger Ausbeute. Anscheinend kann die Bisoxazol-Gruppe die negative Ladung der dipolaren Grenzstruktur nicht ausreichend delokalisieren, so dass keine hinreichende Aktivierung der Kohlenstoff-Fluor-Bindung für eine Zweitsubstitution erfolgt. Löst man das Monosubstitutionsprodukt **26** in Ethanol, so erhält man eine orange Lösung in der die *para*-chinoide Grenzstruktur vorherrscht (Abb. 6a). Gießt man diese Lösung in einen Überschuss an wässriger Salzsäure, so wechselt die Farbe sofort nach dunkelblau (dipolare Grenzstruktur wird stabilisiert Abb. 6b). Die Protonierung der Bisoxazol-Gruppe aktiviert die C-F-Bindung, so dass Hydrolyse eintreten kann (Abb. 6c). Das DC zeigt drei Produkt-Spots. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes weist auf die Bildung des Cyclohexadienones **27** hin.

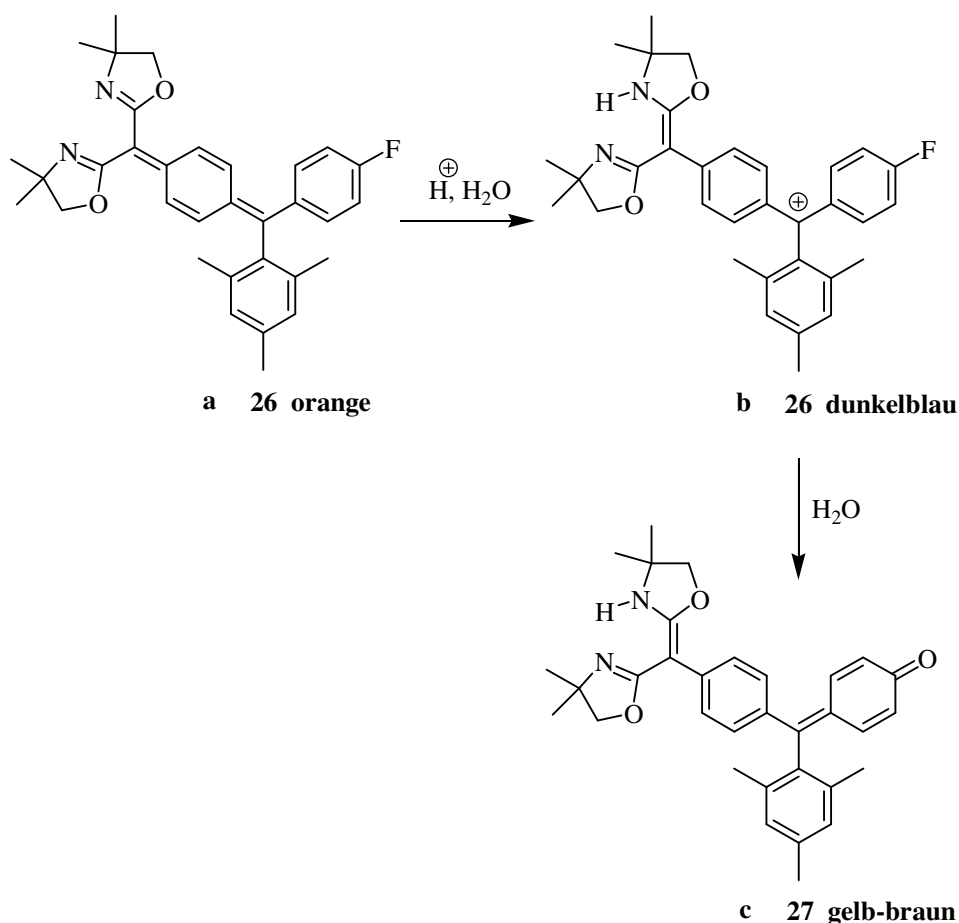
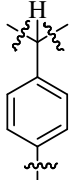
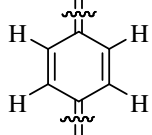
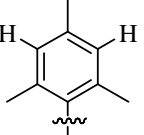
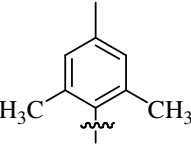
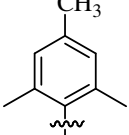


Abb. 6: a) Verbindung **26**, b) Protonierung von **26** mit HCl aq., c) mögliches Hydrolyse-Produkt **27**

Nachfolgend sind in Tab. 1 die diagnostischen $^1\text{H-NMR}$ -Signale der synthetisierten C-Nukleophil-Substitutionsprodukte aufgelistet.

Produkt Nr.	Ausbeute [%]					
23	34	---	6.48, dd, 1H 6.95, dd, 1H 7.10, dd, 1H 7.22-7.33, ü, 1H	6.90, s, 2H	1.99, s, 6H	2.31, s, 3H
22	28	6.58, s, 1H	6.47, dd, 1H 6.93, dd, 1H 7.05, dd, 1H 7.25-7.45, ü, 1H	6.87, s, 2H	1.97, s, 6H	2.29, s, 3H
25	17	5.83, s, 1H	6.33, dd, 1H 6.47, dd, 1H 6.94, dd, 1H 7.15-7.31, ü, 1H	6.91, s, 2H	1.98, s, 6H	2.31, s, 3H
24	26	5.79, s, 1H	6.24, s, 1H 6.83, s, 1H 6.96, s, 1H 7.11-7.26, ü, 1H	6.85, s, 2H	2.01, s, 6H	2.27, s, 3H
26	63	---	6.41, dd, 1H 7.19-7.24, ü, 1H 7.35, dd, 1H 7.50, dd, 1H	6.90, s, 2H	1.97, s, 1H	2.31, s, 3H

Tab. 1: diagnostische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der C-Nukleophil-Substitutionsprodukte δ [ppm]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Protonen der Methylgruppen der C-Nukleophil-Substitutionsprodukte ein charakteristisches 6H-Singulett zwischen $\delta = 1.97\text{-}2.01$ ppm und ein 3H-Singulett zwischen $\delta = 2.27\text{-}2.31$ ppm. Die aromatischen Mesitylprotonen der C-Nukleophil-Substitutionsprodukte treten bei $\delta = 6.85\text{-}6.90$ ppm als signifikantes Ein-Spin-System in Resonanz. Die charakteristischen vier Drei-Spin-Systeme entsprechend vierer nicht-äquivalenter Protonen mit jeweils einem 1H-Dublett von Dubletts können der *para*-chinoiden Teilstruktur der C-Nukleophil-Substitutionsprodukte zugeordnet werden. Die beiden Disubstitutionsprodukte **22** und **24** weisen beide ein charakteristisches 1H-Singulett bei $\delta = 6.58$ ppm (Abb. 7) bzw. $\delta = 5.79$ ppm (Abb. 8) auf, die beide im $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Korrelationspektrum mit einem Dublett bei $\delta = 62.45$ ppm bzw. $\delta = 61.47$ ppm korrelieren und somit dem Methin-H des einfach gebundenen Dibenzoylmethan bzw. 2,2'-Dipyridylmethan-Substituenten zugeordnet werden kann. Demzufolge liegt hier im einfach gebundenen Dibenzoylmethan-Substituenten keine Enolform vor, wie sie bei β -Diketonen aufgrund der

Ausbildung eines konjugierten Enols sowie einer intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen dem Enol-Wasserstoffatom und dem Sauerstoffatom der verbleibenden Carbonylgruppe zu beobachtet ist (abhängig vom Lösungsmittel). Die vier Protonen der 4-Fluorphenylgruppe beider Monosubstitutionsprodukte **26** und **23** zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils zwei charakteristische Multipllett-Aufspaltungsmuster bei $\delta = 7.00$ ppm bzw. $\delta = 7.02$ ppm (2H, 3'/5'-H, triplettartig) und $\delta = 7.22$ ppm bzw. $\delta = 7.24$ ppm (2H, 2'/6'-H, quartettartig), die durch die zusätzliche HF-Kopplung verursacht werden. Im dazugehörigen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt das Fluoratom die charakteristischen Kohlenstoff-Fluor-Kopplungen mit den vier Kohlenstoffatomen der 4-Fluorphenylgruppe mit $J_{\text{CF}} = 3.5, 8.0, 21.0, 250.0$ Hz bzw. $J_{\text{CF}} = 3.5, 8.0, 21.9, 250.8$ Hz.

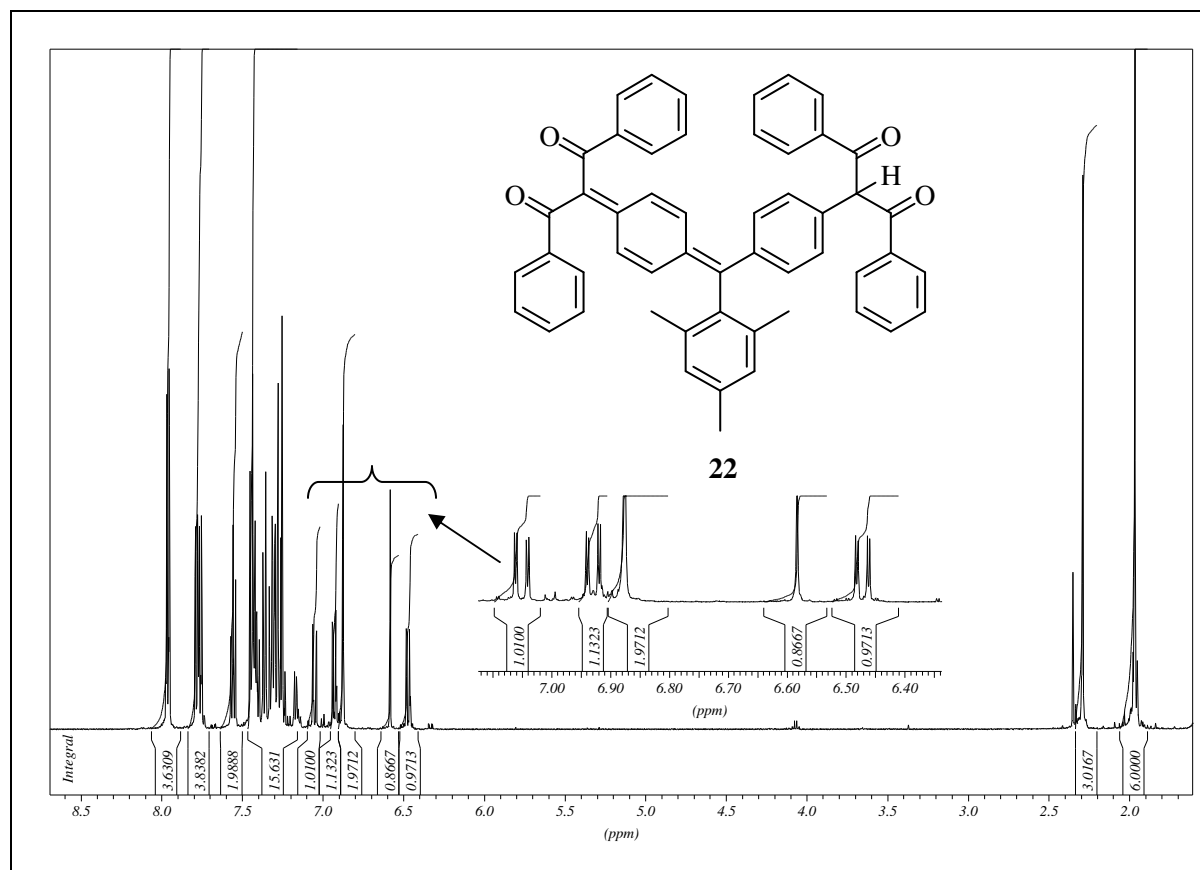


Abb. 7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **22**

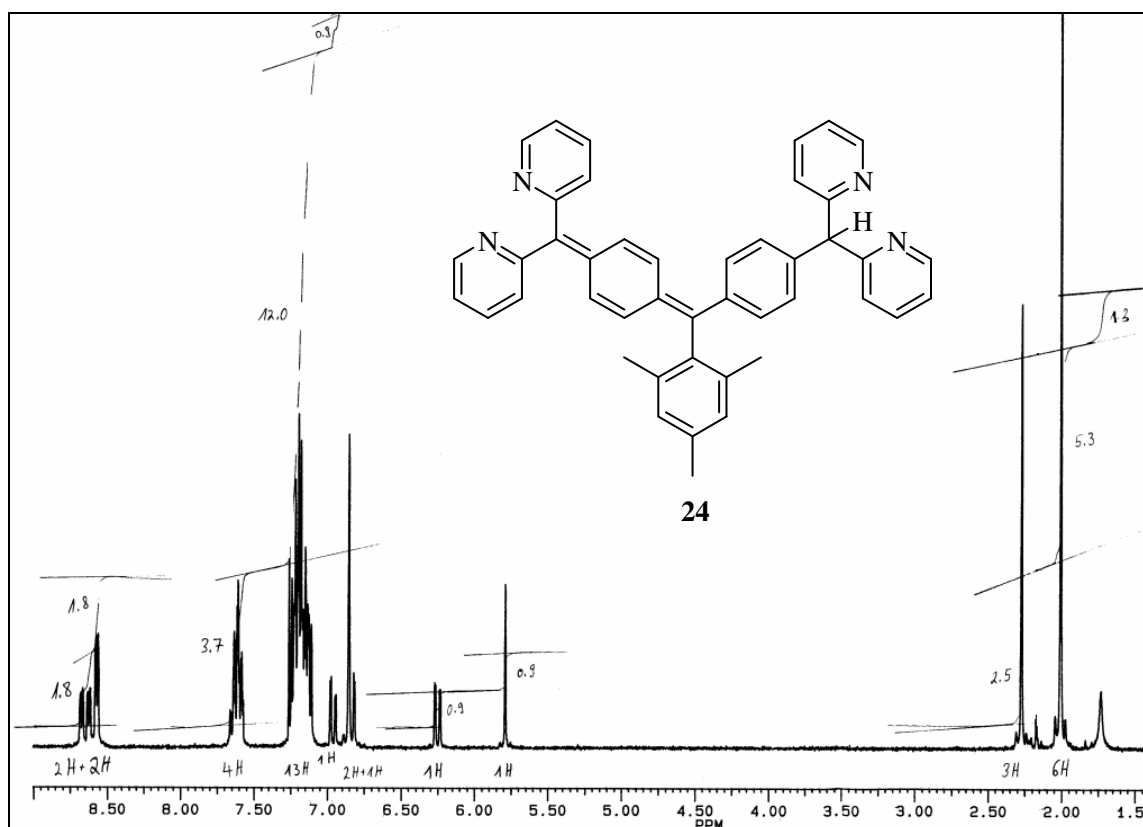
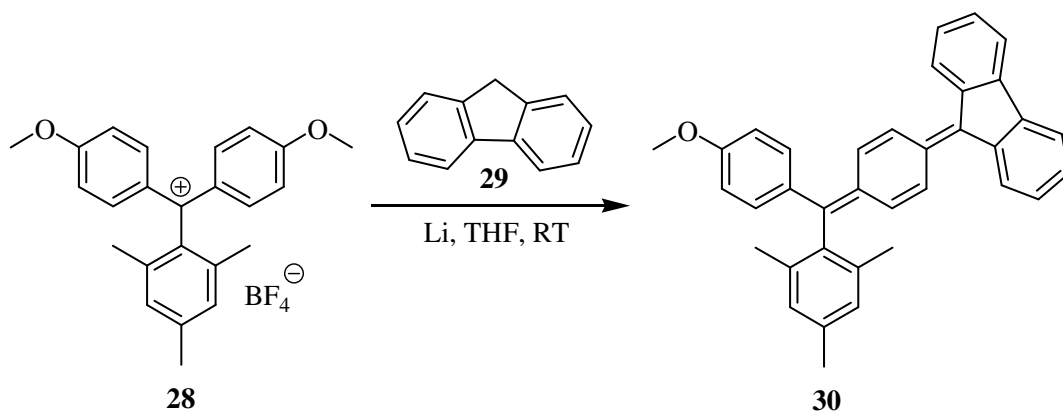


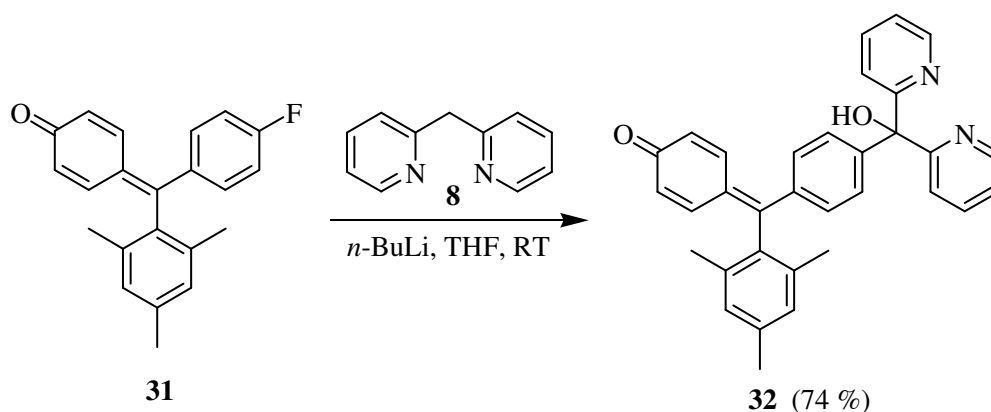
Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **24**

Das Rohprodukt aus der Umsetzung von Tritylkation **1** mit 4,5-Diazafluoren (**9**) zeigt bei der DC-Kontrolle neben den Edukt-Spots noch eine Reihe weiterer Spots an, von denen einer sich reversibel mit HCl -Gas blau färbt und mit NH_3 -Gas rot wird. Das Auftreten dieser intensiven Farbe und der pH-abhängige Farbwechsel stellt ein Indiz für die Bildung eines konjugierten π -Systems dar. Die Isolierung der Produkte mit Hilfe der flash-chromatographischen Auftrennung gelingt jedoch nicht. Eine mangelnde Produktstabilität ist wohl zum Teil auf die für die Ausbildung einer Doppelbindung zum 2,5-Cyclohexadien-System nötige Planarisierung mit dem 4,5-Diazafluoren-Substituenten zurückzuführen, da die in direkter Nachbarschaft zur Methylen-Einheit ständigen Aryl-Wasserstoffatome den beiden Aryl-Wasserstoffatomen des 2,5-Cyclohexadien-Systems dann sterisch ungünstig nahe kommen. Zudem kann 4,5-Diazafluoren (**9**) die negative Ladung der dipolaren Grenzstruktur nicht wie 2,2'-Dipyridylmethan (**8**) durch die Pyridin-Stickstoffatome stabilisieren, da diese bei 4,5-Diazafluoren in *meta*-Position zur Methylen-Einheit stehen.

Hagel^[28] erhält jedoch bei der Umsetzung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**28**) mit Fluoren (**29**) das Monosubstitutionsprodukt **30** immerhin in einer Ausbeute von 12 %.



Die Umsetzung des Cyclohexadienons **31** mit 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**) liefert das Produkt **32** in 74 %iger Ausbeute. Interessanterweise bekommt man unter diesen Bedingungen nicht das erwartete Substitutionsprodukt **25** (Abb. 5), stattdessen wird das Oxidationsprodukt **32** mit einer Hydroxylgruppe anstelle des Methin-Wasserstoffatoms gefunden.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **32** (Abb. 9) zeigt die Protonen der Methylgruppen der Mesityl-Einheit als charakteristische Singulets bei $\delta = 1.97$ ppm (6H) und $\delta = 2.31$ ppm (3H). Die aromatischen Mesitylprotonen treten bei $\delta = 6.90$ ppm als signifikantes Ein-Spin-System in Resonanz. Die charakteristischen vier Drei-Spin-Systeme entsprechend vierer nicht-äquivalenter Protonen mit jeweils einem 1H-Dublett von Dubletts bei $\delta = 6.32$, 6.46, 6.94, und 7.66 ppm können der *para*-chinoiden Cyclohexadienon-Teilstruktur zugeordnet werden. Ein breites 1H-Singulett bei $\delta = 7.01$ ppm kann dem Proton der Hydroxylgruppe zugeordnet werden. Das den beiden Pyridinstickstoffatomen (der beiden äquivalenten Pyridinringe) direkt benachbarte Proton zeigt ein signifikantes Vier-Spin-System entsprechend einem 2H-Dublett von Dubletts von Dubletts bei $\delta = 8.54$ ppm.

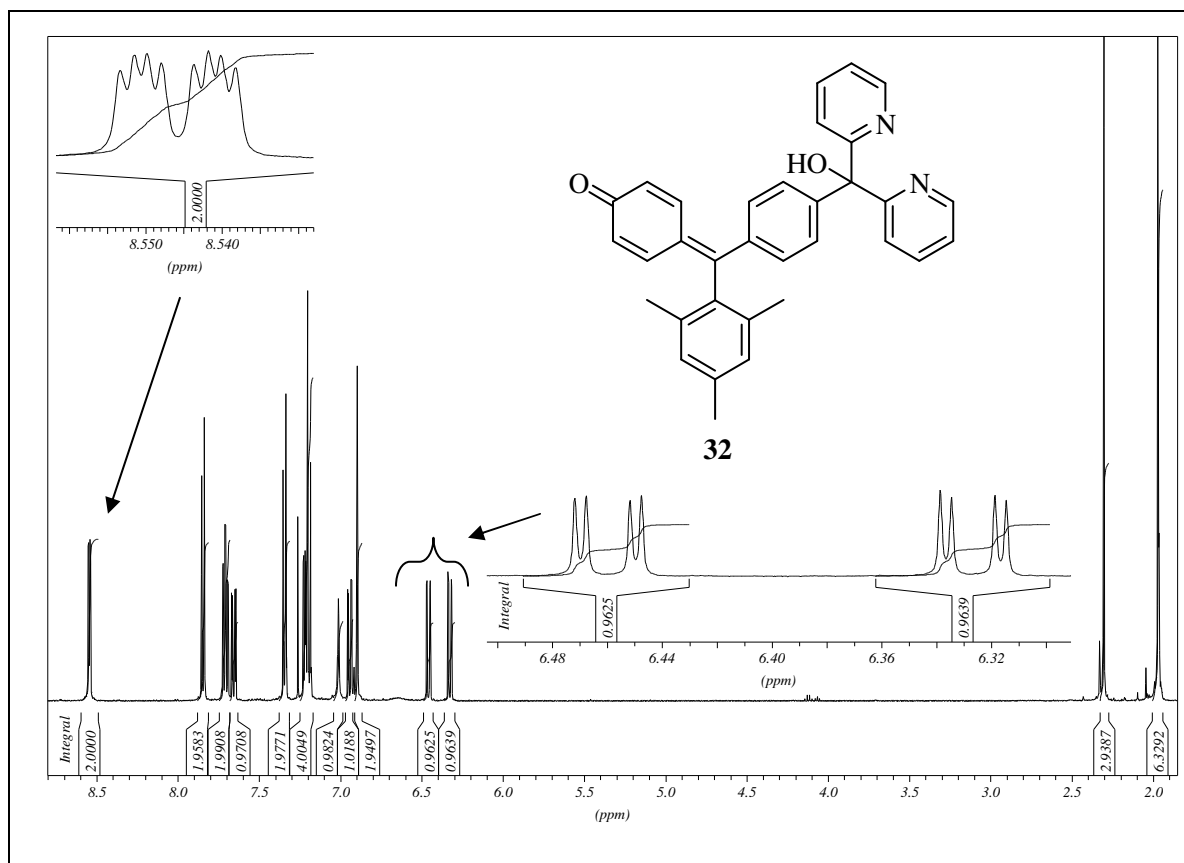


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **32**

Produkt **32** kann sich nur durch Oxidation gebildet haben. Molekularer Sauerstoff ist im Grundzustand ein Diradikal (Triplettzustand) und die oft als Autoxidation^[32] bezeichnete Umsetzung organischer Verbindungen mit molekularem Sauerstoff verläuft daher als Radikalkettenreaktion. Die Leichtigkeit der Autoxidation wird vor allem dadurch bestimmt, wie leicht ein Wasserstoffatom abgespalten, bzw. von einem Carbanion ein Elektron übertragen werden kann. Bei der Umsetzung von Cyclohexadienon **31** mit **8** dürfte zunächst das Monosubstitutionsprodukt **25** (Abb. 5) gebildet werden. Das acide tertiäre Wasserstoffatom von **25** wird im alkalischen Milieu des Ansatzes leicht abstrahiert.

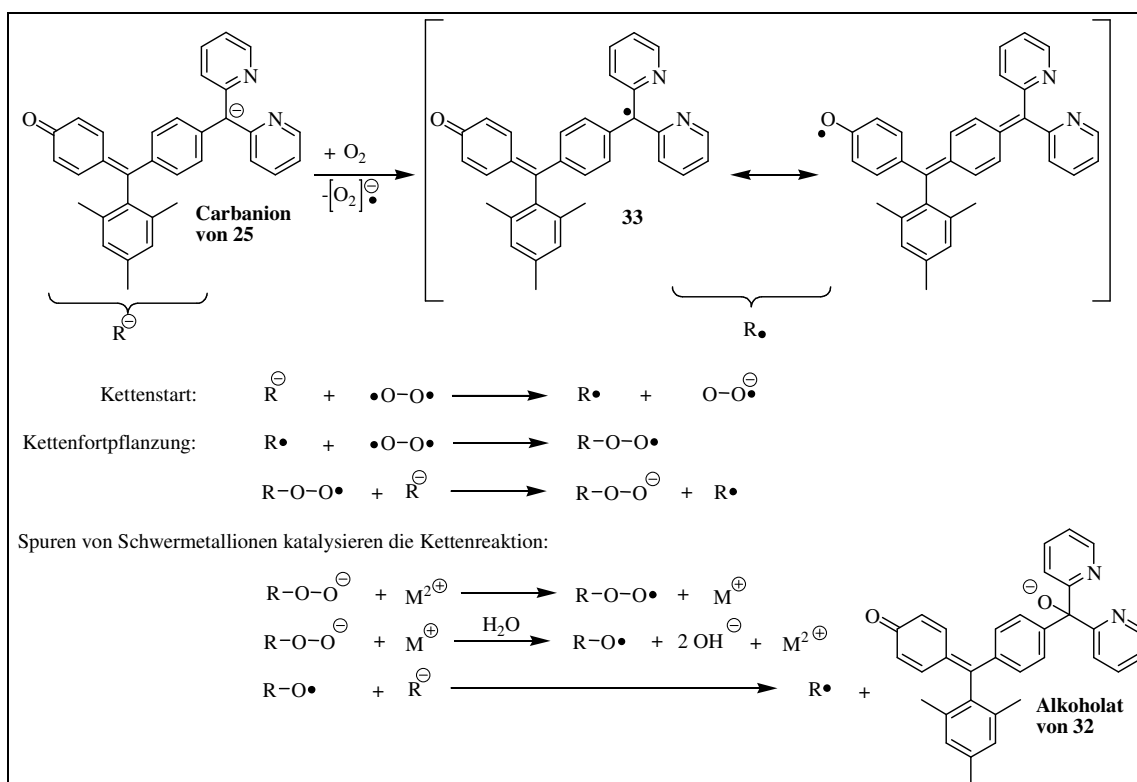


Abb. 10: vermutlicher Radikal-Mechanismus der Autoxidation von Verbindung **25** mit molekularem Sauerstoff im alkalischen Milieu

Der Kettenstart der Autoxidation könnte damit beginnen, dass das Carbanion von Monosubstitutionsprodukt **25** ein Elektron auf ein Sauerstoffmolekül überträgt (Abb. 10). Dabei bilden sich ein Peroxidradikalanion und das ausgezeichnet resonanzstabilisierte Tritylradikal **33**. Die Kettenfortpflanzung dürfte dann mit der Addition von einem Sauerstoffmolekül an das Tritylradikal **33** fortsetzen. Im nächsten Schritt kann ein Elektron von dem Tritylcarbanion **25** auf das Tritylhydroperoxidradikal übertragen werden, wobei erneut ein Tritylradikal **33** sowie das Tritylperoxidanion gebildet werden. Die weitere Oxidation wird durch die bei der Reaktion gebildeten Peroxide sowie durch Belichtung und Spuren von Schwermetallionen katalysiert. Aus dem dabei gebildeten Trityloxyradikal bildet sich schließlich unter Aufnahme eines Elektrons von dem Tritylcarbanion **25** das Tritylalkoholat von **32**, das bei der wässrigen Hydrolyse in den Alkohol **32** übergeht.

2.3.2 Reaktionen von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (1) mit *N*-Nukleophilen

Umsetzungen von Tritylkationen mit *N*-Nukleophilen sind mehrfach in der Literatur beschrieben worden. Dabei machen manche Synthesen von der Möglichkeit Gebrauch, das Tritylkation *in situ* zu generieren. Für die Synthese von 4-(4-Anilino-benzhydryliden)-cyclohexa-2,5-dienon-phenylimin (**35**)^[33] setzten Baeyer und Villiger Bis(4-methoxyphenyl)-phenylmethanol (**34**) mit Anilin und Benzoesäure im siedendem Wasserbad um (Abb. 11). Die Benzoesäure protoniert die Hydroxylgruppe und erzeugt damit die gute Austrittsgruppe Wasser. Das so gebildete Tritylkation addiert zunächst das Nukleophil (Anilin) aufgrund der mangelnden sterischen Abschirmung zentral. Nachträgliche säurekatalysierte Umlagerung der Anilin-Einheit unter nukleophiler aromatischer Substitution der Methoxygruppe und anschließende Deprotonierung führt zur *para*-chinoiden Verbindung. Diese ist unter den Reaktionsbedingungen noch reaktiv genug, so dass auch noch die zweite *para*-Methoxygruppe durch Anilin substituiert werden kann.

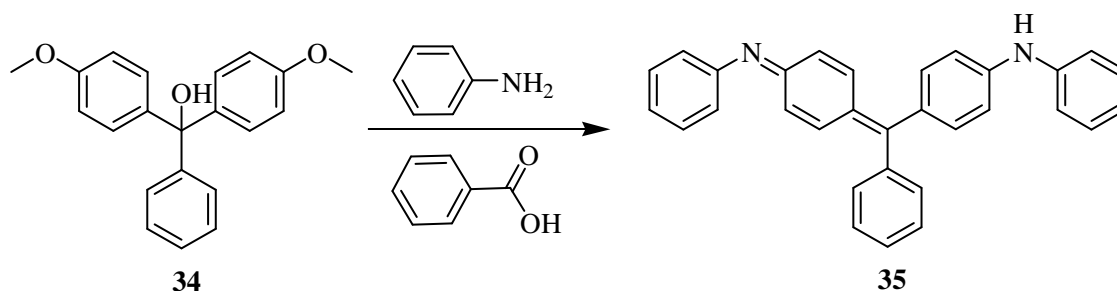
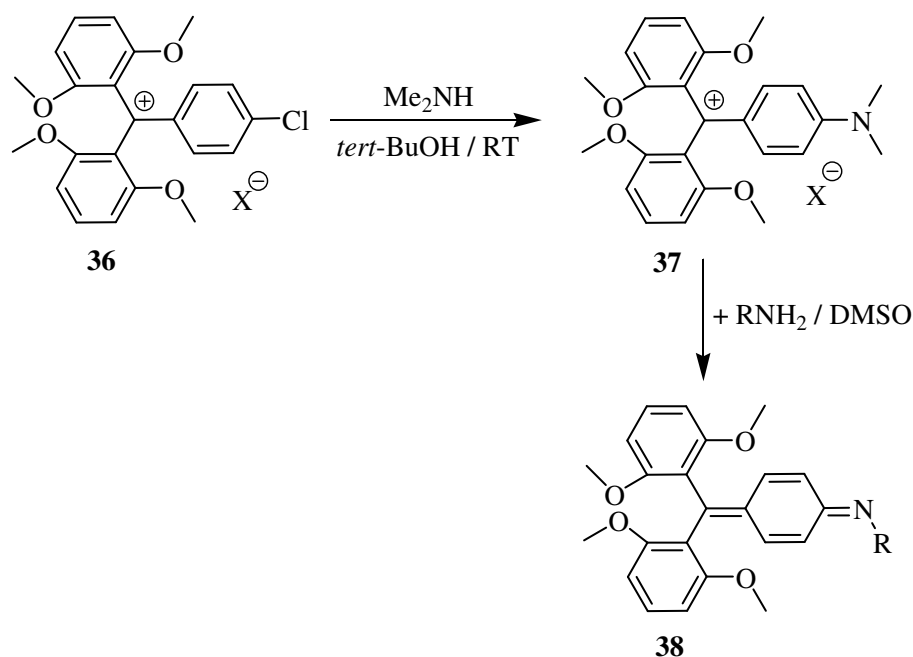
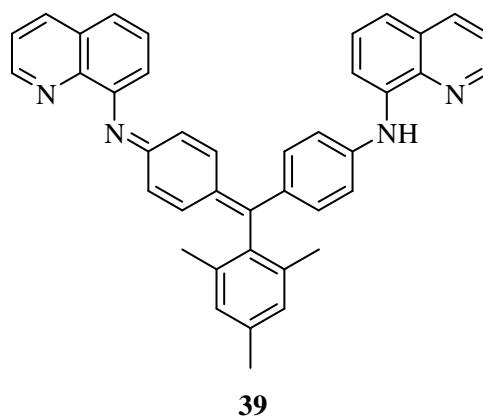


Abb. 11: Nukleophile aromatische Substitution von Methoxygruppen durch Anilin

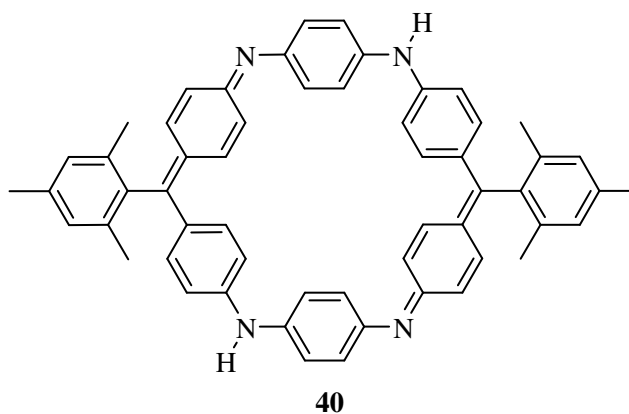
Wada berichtet von der Umsetzung des chloresubstituierten Tritylkations **36** mit sekundären Aminen unter Bildung der *para*-Substitutionsprodukte.^[34a-c] Dabei schirmen die *ortho*-ständigen Methoxygruppen das zentrale planare Carbeniumion von beiden Seiten ab, so dass ein Angriff des Amins hier nicht erfolgt. Wird als sekundäres Amin Dimethylamin verwendet, so kann das daraus gebildete *para*-Substitutionsprodukt **37** mit einem Monoalkylamin (R = -Me, -Et, -Bu) zum *para*-chinoiden Austauschprodukt **38** reagieren.



Hagel beschreibt die Umsetzung des Tritylkations **1** mit 8-Aminochinolin zum Mono- und Disubstitutionsprodukt.^[28] Das *para*-chinoide Disubstitutionsprodukt **39** mit den beiden zweizähligen 8-Aminochinolin-Einheiten zeigt deutliche Farbreaktionen mit verschiedenen Übergangsmetall-Salzen als Indiz für einen Koordinationsvorgang.



Des Weiteren versuchte Hagel, die Umsetzung des Tritylkations **1** mit 1,4-Phenylendiamin (**14**) zum Makrocyclus **40**, der über die vier Stickstoff-Donoratome Metallionen selektiv koordinieren könnte. Dabei sollten charakteristische Farbänderungen auftreten, so dass hier die Bestimmung von Übergangsmetallionen möglich sein dürfte. Die Umsetzung lieferte jedoch kein Cyclisierungsprodukt. Stattdessen konnte Hagel nur die Bildung eines Gemisches offenkettiger chinoider Substitutionsverbindungen beobachten.^[28]



Alternativ bietet es sich an, den Makrocyclus in zwei Schritten aufzubauen. Der erste Schritt stellt die gezielte Herstellung des Disubstitutionsproduktes **44** aus dem Tritylkation **1** und 1,4-Phenylendiamin (**14**) dar (Abb. 13). Im zweiten Schritt wird dann das Disubstitutionsprodukt **44** stöchiometrisch mit dem Tritylkation **1** umgesetzt (Abb. 14). Dabei ist die Umsetzung der Reaktanden in großer Verdünnung vorteilhaft, da dem Zwischenprodukt eine bessere Chance zur intramolekularen Weiterreaktion (Cyclisierung) gegeben wird. Die Umsetzung des Tritylkationes **1** mit deprotoniertem **14** in abs. THF (Polarität $E_T(30) = 37.4$) liefert hauptsächlich oligomeres Material (sowohl Natriumhydrid als auch *n*-Butyllithium wurden als starke Basen ausprobiert). Der Wechsel zu dem deutlich polareren protischen Lösungsmittel Methanol (Polarität $E_T(30) = 55.5$) führt zu sehr guten Ausbeuten an Disubstitutionsprodukt **44** (97 %) (Abb. 13). Der Zusatz einer Base ist nicht erforderlich und man beobachtet schon unmittelbar nach dem Zusammenfügen der Reaktionspartner bei Raumtemperatur, die für die Produktbildung charakteristische Blaufärbung. Diese rasch verlaufende Reaktion ohne Basenzusatz verläuft vermutlich nicht über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus,^[29] wie er für die C-Nukleophile annehmbar ist (vgl. Abb. 3). Stattdessen könnte hier ein Ein-Elektronentransfer-Mechanismus vorliegen. Im Gegensatz zum polaren aprotischen Lösungsmittel THF, kann Methanol als polar protisches Lösungsmittel Wasserstoffbrücken-Bindungen zum Nukleophil **14** ausbilden, so dass das freie Elektronenpaar des Nukleophils weniger gut für die nukleophile Substitutionsreaktion zur Verfügung steht. Die durch Solvation in Methanol abgeschwächte Nukleophilie von **14** öffnet den Weg für einen neuen Reaktionspfad (Ein-Elektronentransfer-Mechanismus). Das eingesetzte **14** ist ein elektronenreicher Aromat, der relativ leicht ein Elektron abgeben kann, da das gebildete Radikal ausgezeichnet resonanzstabilisiert ist, ähnlich Wurster's Salz,^[35] ein durch Ein-Elektronen-Oxidation von 1,4-Bis(dimethylamino)-benzen leicht zugängliches Radikal, das auf Grund seiner besonderen capto-dativen^[36] Stabilisierung unbegrenzt stabil

ist. Gleichfalls sollte das durch Ein-Elektronen-Reduktion gebildete Tritylradikal **41** hervorragend resonanzstabilisiert sein (Abb. 12).

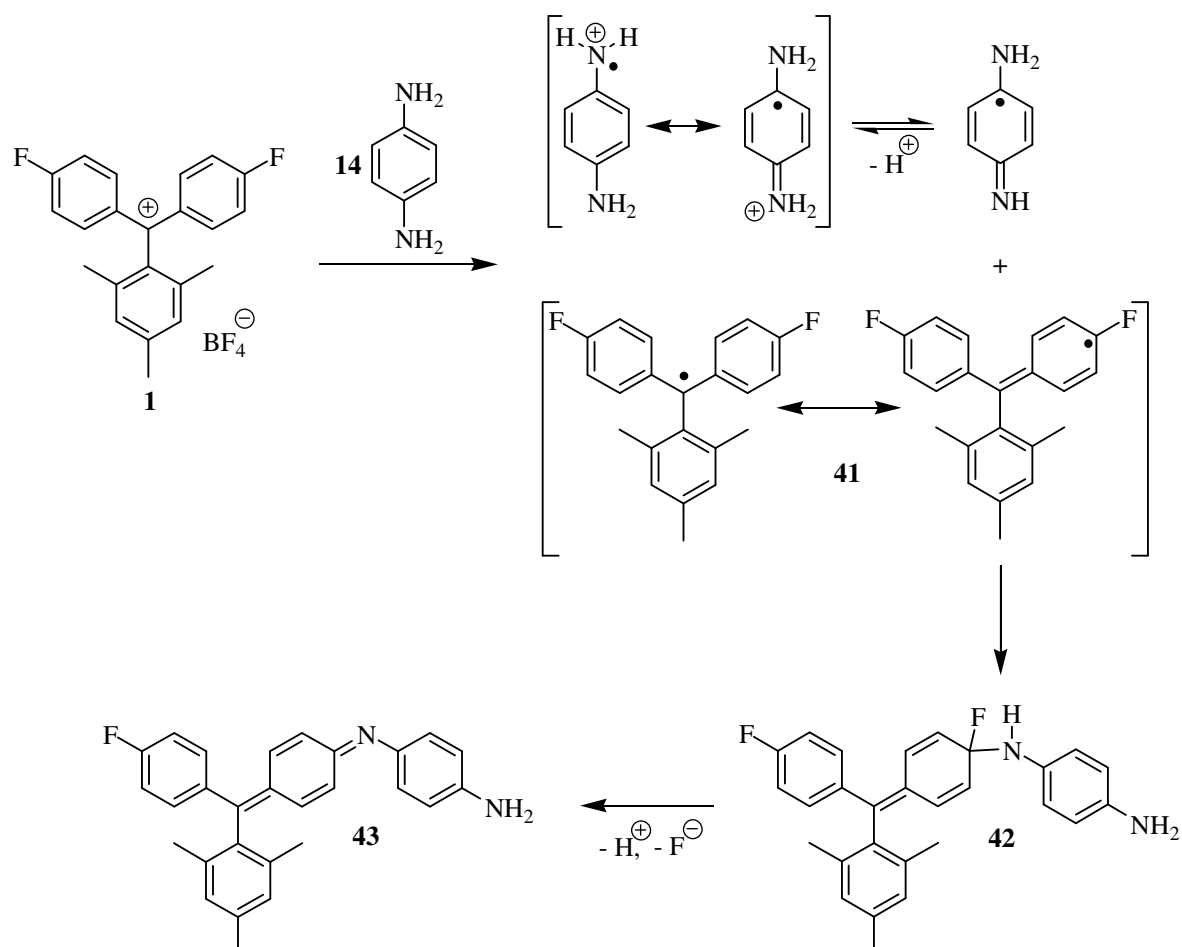


Abb. 12: Möglicher Ein-Elektronentransfer-Mechanismus von Tritylkation **1** mit **14**

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus könnte durch ESR-Spektroskopie erfolgen. Zudem sollte die Zugabe eines Radikalinhbitors die Substitutionsreaktion stark verlangsamen. Nach einem hier infrage kommenden Ein-Elektronentransfer-Mechanismus überträgt 1,4-Phenylendiamin (**14**) zunächst ein Elektron auf das Tritylkation **1**. Die anschließende Kombination der beiden Radikale führt zum Additionszwischenprodukt **42**, das nach der Eliminierung von Fluorwasserstoff zum *para*-chinoiden Monosubstitutionsprodukt **43** weiter reagieren kann. Wechselt man von 1,4-Phenylendiamin (**14**) zum 9-(4-Aminophenyl)carbazol (**13**), indem eine Aminogruppe durch eine Carbazol-Einheit ersetzt ist, so tritt das Lösungsmittel Methanol als Konkurrenz-Nukleophil auf. Das Hauptprodukt stellt jetzt das gemischt disubstituierte Produkt **45** (62 %) dar (Abb. 13), bei dem ein Fluoratom durch eine Methoxygruppe substituiert ist. Das erwartete Disubstitutionsprodukt **46** wird dagegen nur in einer Ausbeute von 7 % erhalten. Setzt man dagegen **13** (deprotoniert mit *n*-Butyllithium) in

abs. THF mit dem Tritylkation **1** unter Rückfluss um, so bekommt man das gewünschte Disubstitutionsprodukt **46** in 34 %iger Ausbeute. Lineare oligomere Produkte, wie sie bei der Umsetzung von 1,4-Phenylendiamin mit dem Bis-Elektrophil (Tritylkation **1**) in abs. THF gebildet worden sind, können hier wegen der tertiären Aminfunktion der Carbazol-Einheit nicht auftreten.

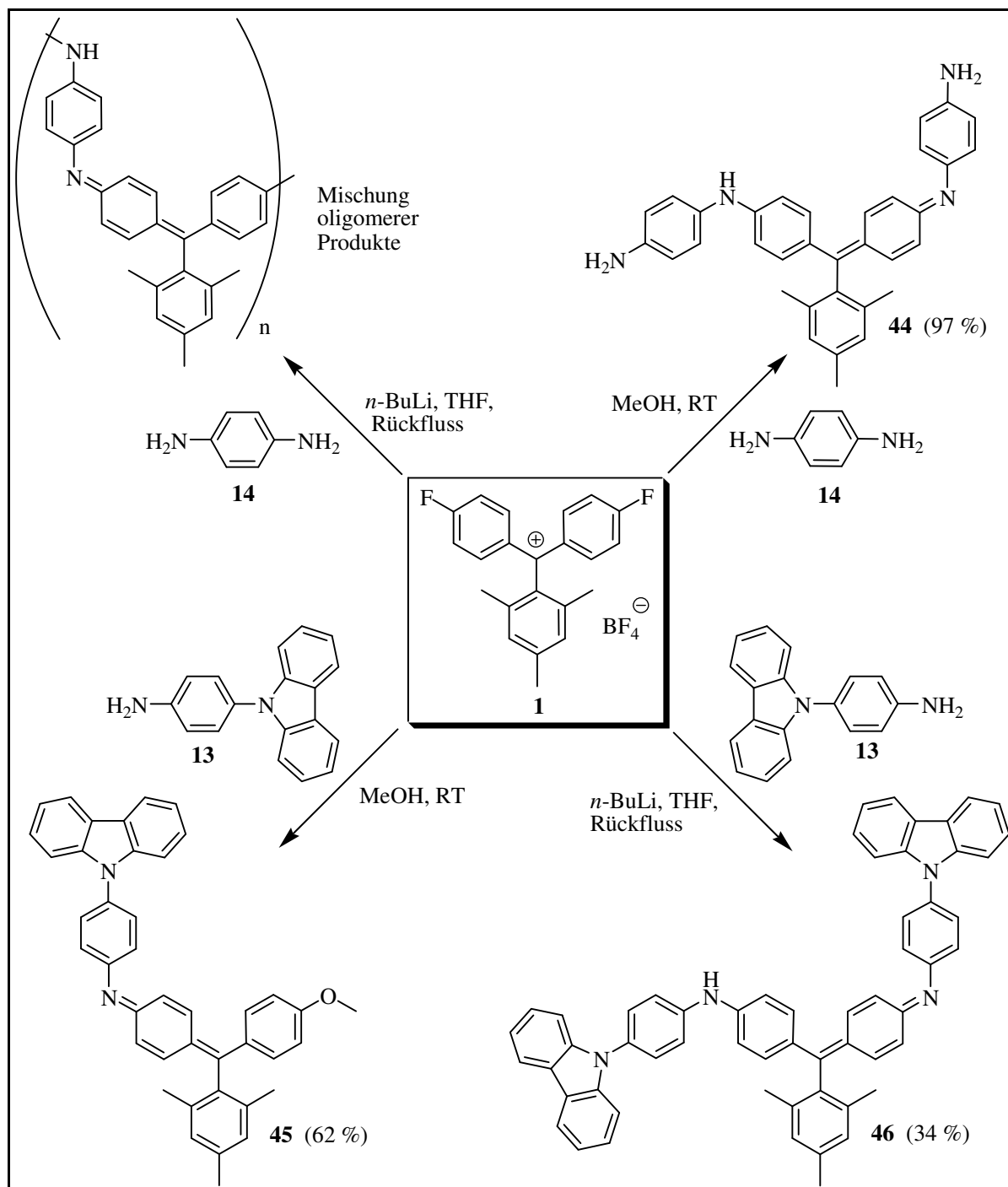


Abb. 13: Produktschema der Umsetzung von Tritylkation **1** mit *N*-Nucleophilen

Bei der Umsetzung des Disubstitutionsproduktes **44** mit dem Tritylkation **1** in Methanol unter sehr hoher Verdünnung bei RT lassen sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der einzelnen Fraktionen den vier Produkten **31**, **47**, **48** und **49** (Abb. 14) zuordnen.

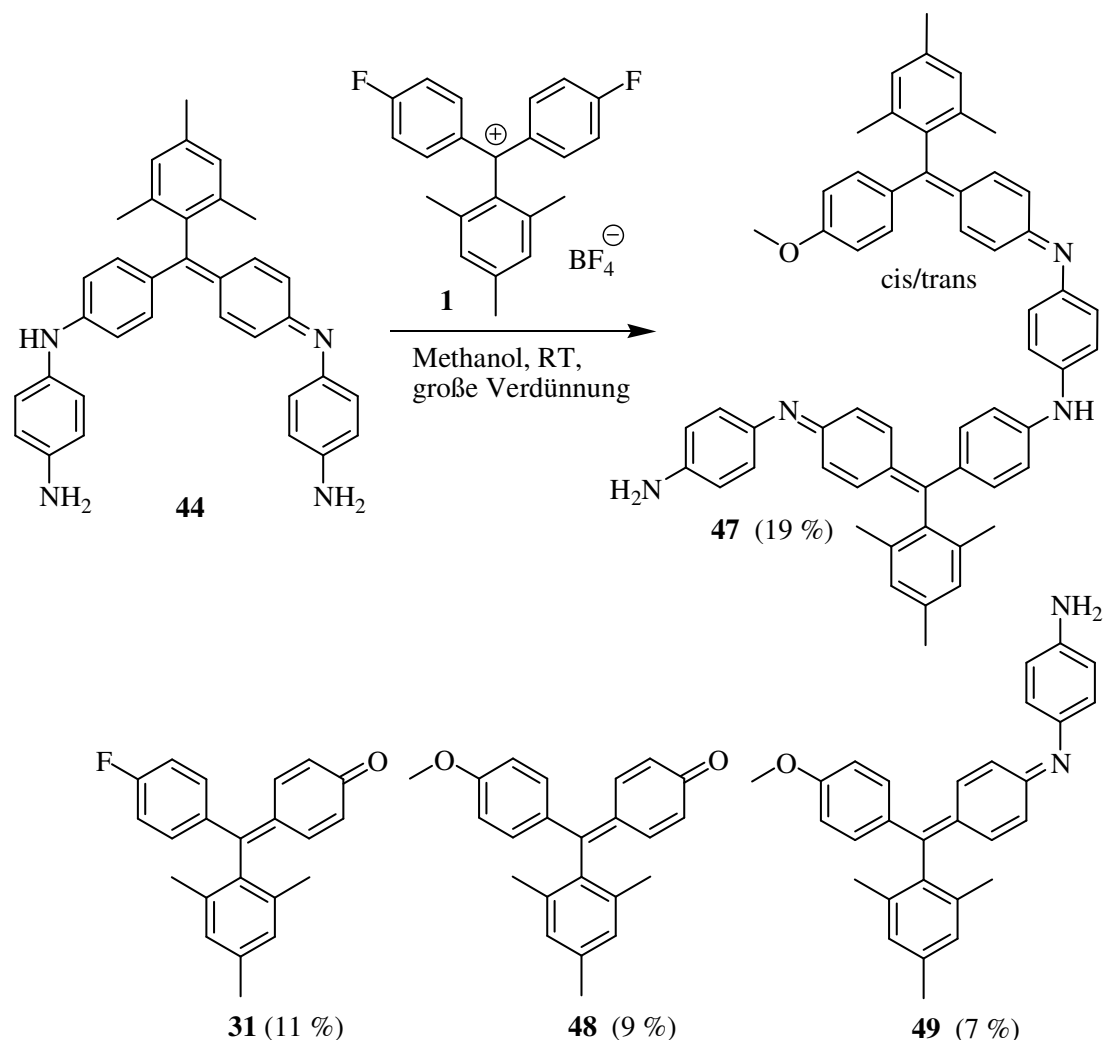
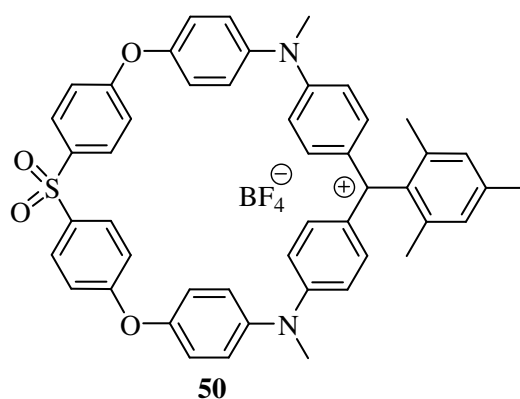


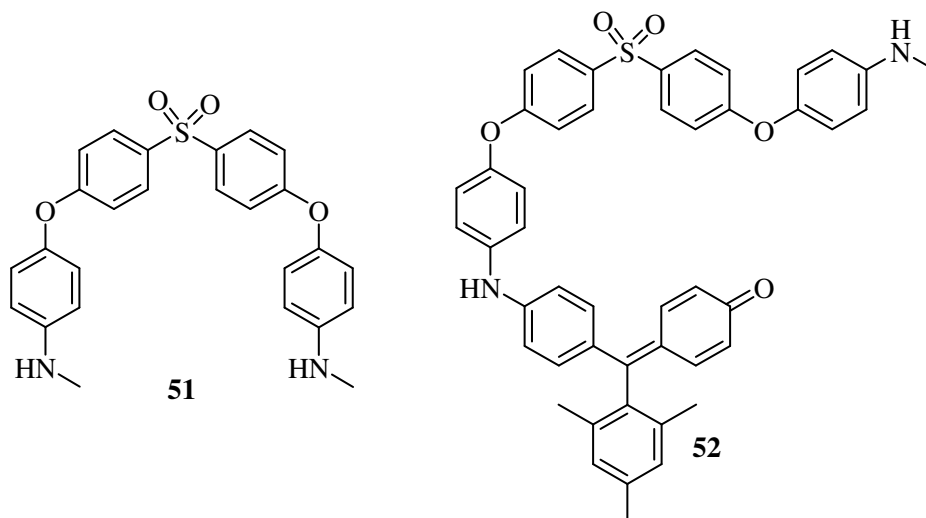
Abb. 14: Versuch zur Makrocyclisierung von Bis-Nukleophil **44** mit dem Tritylkation **1** in Methanol bei sehr hoher Verdünnung und RT

Dabei dürfte zunächst das Tritylkation **1** mit dem Konkurrenz-Nukleophil Methanol unter nukleophiler aromatischer Substitution reagiert haben, wobei ein Fluoratom durch eine Methoxygruppe ausgetauscht wurde. Das gemischt substituierte Tritylkation hat dann mit dem Disubstitutionsprodukt **44** unter Substitution des zweiten Fluoratoms die Verbindung **47** gebildet. Die Bildung des Nebenproduktes **49** (7 %) zeigt zudem, dass auch die Substitution einer 1,4-Phenylendiamin-Einheit der Verbindung **44** durch das Konkurrenz-Nukleophil Methanol stattfindet. Verbindung **47** kann als Vorstufe für den Makrocyclus **40** angesehen werden, jedoch ist die Methoxygruppe (+M-Effekt) eine schlechtere Austrittsgruppe als das

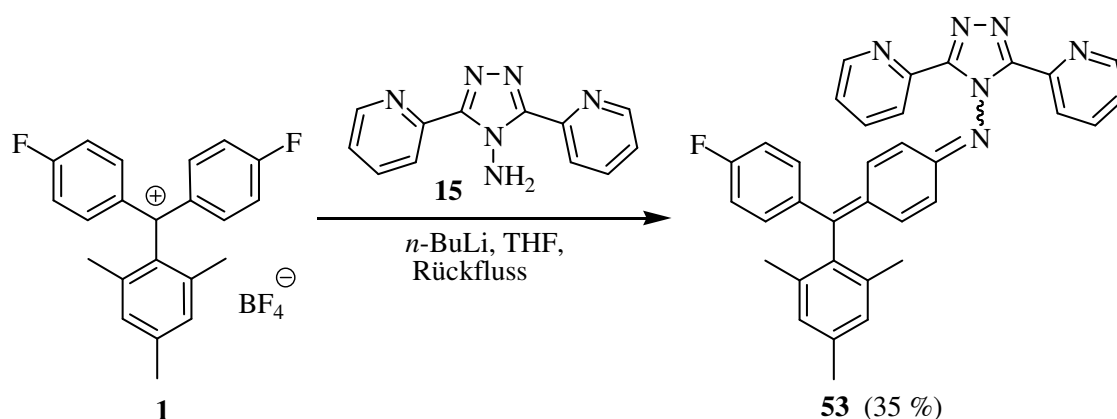
Fluoridion, so dass die Weiterreaktion zum Makrocyclus bei Raumtemperatur nicht begünstigt ist. Außerdem muss noch die Aktivierungsenergie für die cis/trans-Isomerisierung bereitgestellt werden, so dass jedoch bei höherer Temperatur eine Cyclisierung des Produktes **47** möglich sein sollte (vgl. Abb. 11). Der bei der Umsetzung von Tritylkation **1** mit dem Bis-Nukleophil **51** unter hoher Verdünnung angestrebte kationische Makrozyklus **50** wurde nicht erhalten.



Bei der flash-chromatographischen Auftrennung wurden 91 % des nukleophilen Eduktes **51** sowie 60 % des Cyclohexadienons **31** zurückgewonnen. Das mögliche Additions-Hydrolyseprodukt **52** konnte nicht nachgewiesen werden (MS-Analyse der Fraktion).



Bei der Umsetzung des Tritylkations **1** mit dem Lithiumsalz des Hydrazin-Derivat **15** wird nur das Monosubstitutionsprodukt **53** in 35 %iger Ausbeute erhalten. Die negative Ladung der dipolaren Grenzstruktur kann nicht über die Triazol-Einheit des Substituenten delokalisiert und damit nicht stabilisiert werden. Eine besondere Aktivierung des Monosubstitutionsproduktes für die Zweitsubstitution durch den Substituenten ist daher nicht gegeben.



Nachfolgend sind in Tab. 2 die diagnostischen $^1\text{H-NMR}$ -Signale der synthetisierten *N*-Nukleophil-Substitutionsprodukte aufgelistet.

Produkt Nr.	Ausbeute %				
44	97	6.71, br, 4H 7.03, br, 4H	6.93, s, 2H	1.97, s, 6H	2.31, s, 3H
53	35 cis/trans- Isomere ~1.3:1	6.16, dd, 1H 6.33, dd, 1H 6.44, dd, 1H 6.73, dd, 1H 7.45, dd, 1H 6.87, dd, 1H 2 mal 1H (ü)	6.85, s, 2H 6.94, s, 2H	1.86, s, 6H 1.97, s, 6H	2.27, s, 3H 2.34, s, 3H
45	62 cis/trans- Isomere ~1.3:1	ü	ü	2.02, s, 6H 2.05, s, 6H	2.30, s, 3H 2.35, s, 3H
46	34	6.92, br, 4H 7.23, br, 4H	ü	2.07, s, 6H	2.33, s, 3H

Tab. 2: diagnostische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der *N*-Nukleophil-Substitutionsprodukte

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) liefern die Protonen der Methylgruppen aller *N*-Nukleophil-Substitutionsprodukte ein charakteristisches 6H-Singulett zwischen $\delta = 1.86\text{--}2.07$ ppm und ein 3H-Singulett zwischen $\delta = 2.27\text{--}2.35$ ppm. Die aromatischen Mesitylprotonen der *N*-Nukleophil-Substitutionsprodukte treten bei $\delta = 6.85\text{--}6.94$ ppm als signifikantes Ein-Spin-System in Resonanz.

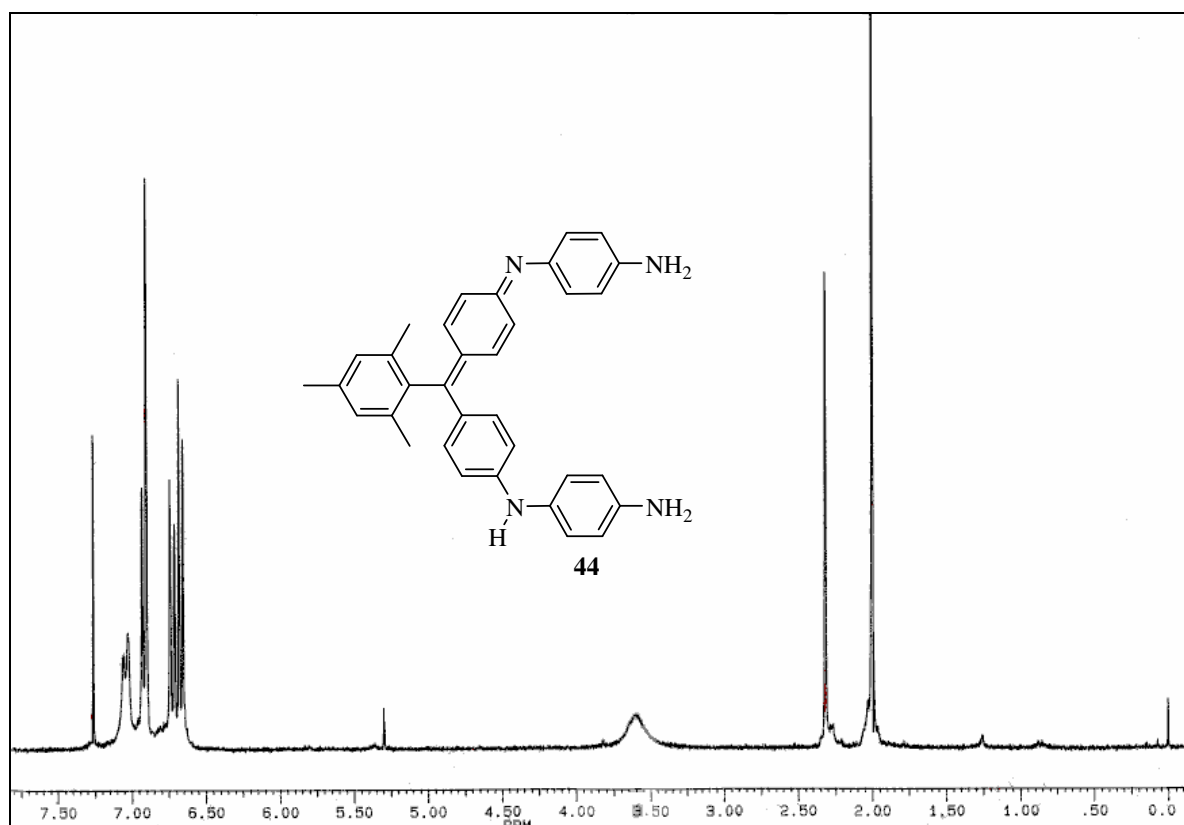


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **44** in CDCl_3 im Bereich $\delta = 0.0\text{-}7.8$ ppm

Sowohl beim 1,4-Phenylendiamin-Disubstitutionsprodukt **44** (Abb. 15) als auch beim Carbazol-Disubstitutionsprodukt **46** (Abb. 16) beobachtet man je zwei stark verbreiterte 4H-Signale (Koaleszenz der Signale) bei $\delta = 6.71$ ppm und $\delta = 7.03$ ppm bzw. bei $\delta = 6.92$ ppm und $\delta = 7.23$ ppm, die den Phenylprotonen 2-H/6-H/3'-H/5'-H und 3-H/5-H/2'-H/6'-H zugeordnet werden können. Die Symmetrie der beiden Protonenspektren spricht dafür, dass die Deprotonierung-Protonierung an den Amin-Imin-Funktionen zusätzlich eine Spiegelebene im Molekül erzeugt. Durch den schnellen Austauschprozess sind sowohl die nicht-äquivalenten chinoiden Wasserstoffatome 2-H/3-H/5-H/6-H als auch das Aminproton im Rahmen der NMR-Zeitskala nicht zu sehen.

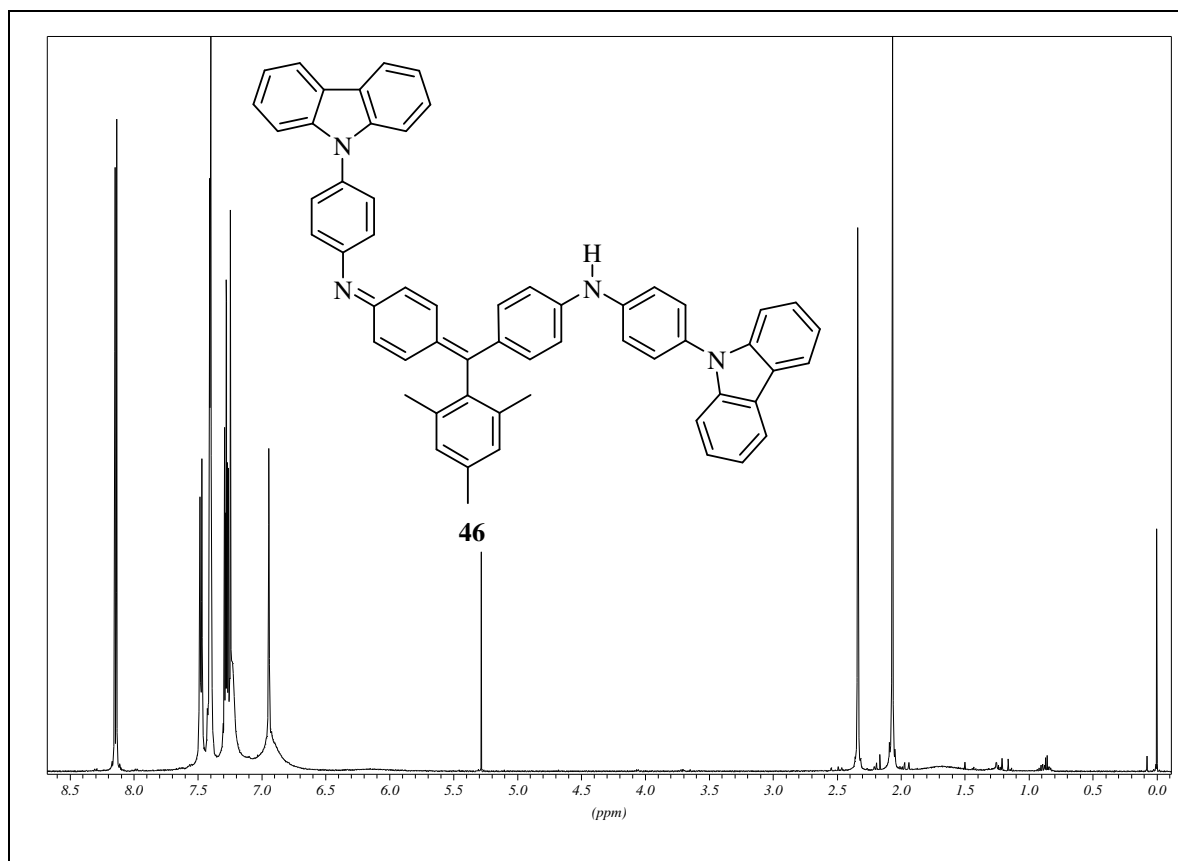


Abb. 16: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **46** in CDCl_3 im Bereich $\delta = 0.0\text{-}8.6$ ppm

Protoniert man im Carbazol-Disubstitutionsprodukt **46** gezielt die Imin-Funktion mit Trifluoressigsäure in DMSO (zur besseren Löslichkeit des entstehenden Trifluoracetats), so erfahren die an der Resonanz beteiligten aromatischen Protonen einen deutlichen Tieffeldshift und der Resonanzbereich verschiebt sich von $\delta = [6.5\text{-}7.6$ ppm] (Abb. 18) nach $\delta = [7.1\text{-}7.8$ ppm] (Abb. 17). Durch die Protonierung an der Imin-Funktion gewinnt die mesomere Grenzstruktur mit einer positiven Ladung am zentralen Kohlenstoffatom an Gewicht, während der Anteil der *para*-chinoiden Grenzstruktur mit einer positiven Ladung am Imin-Stickstoffatom geringer ausfällt. Die beiden an das zentrale Kohlenstoffatom gebundenen Phenylen-Einheiten sind jetzt chemisch äquivalent und man beobachtet zwei 4H-Dubletts (Abb. 17) bei $\delta = 7.38$ ppm ($J = 9.1$ Hz) und $\delta = 7.56$ ppm (br, $J = 8.2$ Hz).

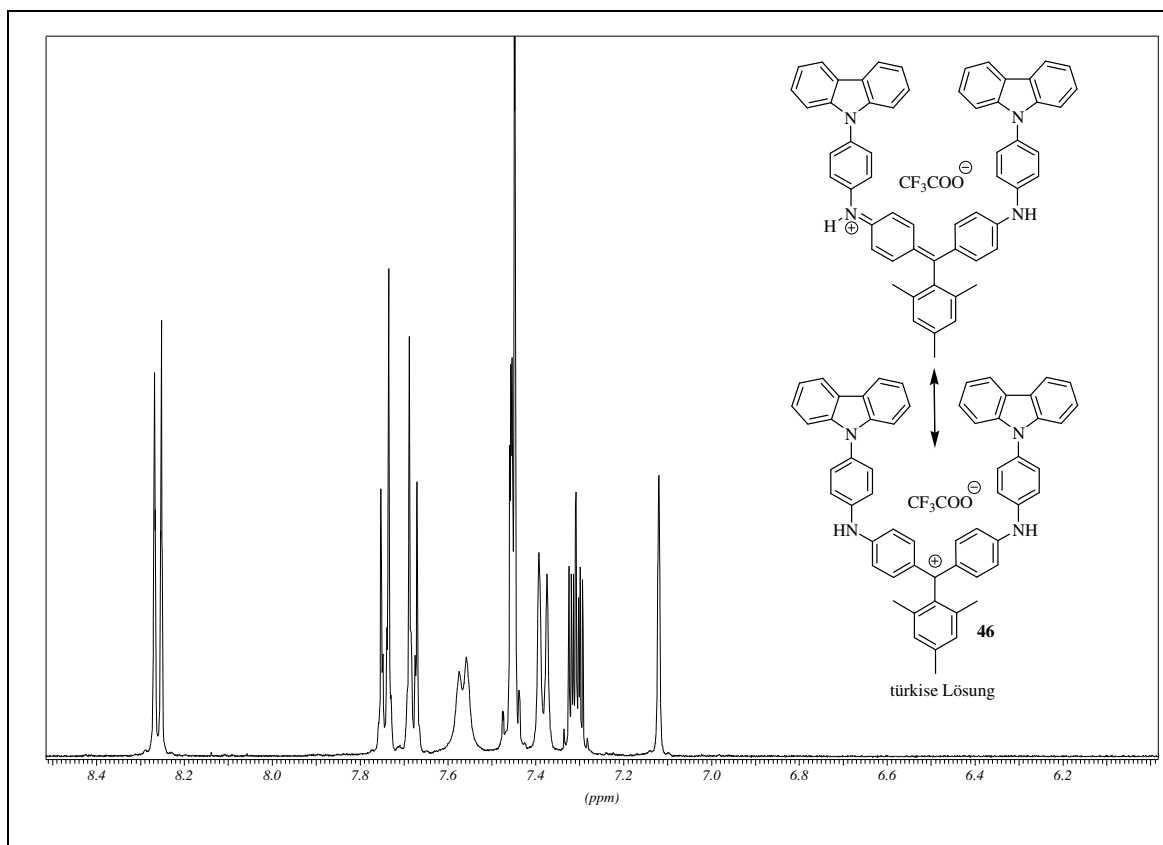


Abb. 17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **46** in DMSO (türkise Lösung) im Bereich $\delta = 5.9\text{-}8.6$ ppm unter Zugabe von Trifluoressigsäure

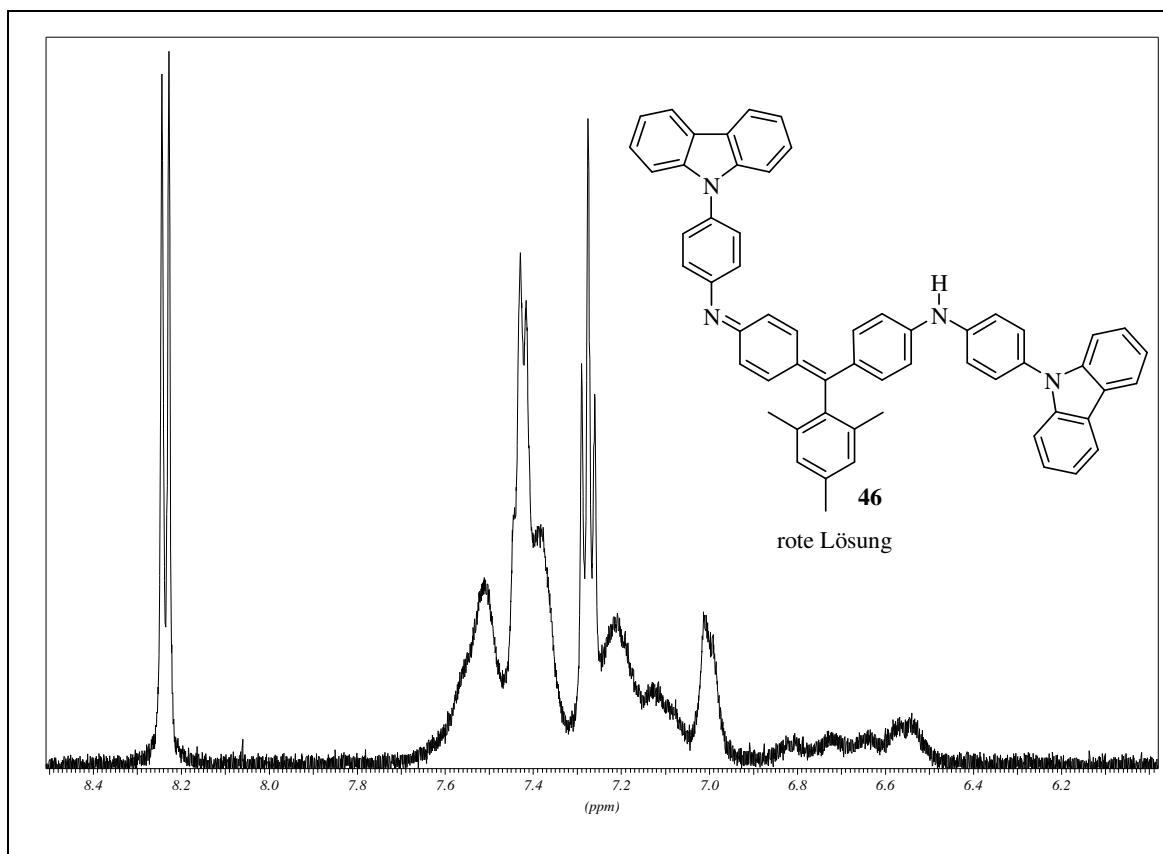


Abb. 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **46** in DMSO (rote Lösung) im Bereich $\delta = 5.9\text{-}8.6$ ppm

Auch die Deprotonierung am Amin-Stickstoff des Carbazol-Disubstitutionsproduktes **46** mit KOtBu in DMSO führt zu einer symmetrischen Ladungsverteilung, so dass die an das zentrale Kohlenstoffatom gebundenen Phenylen-Einheiten chemisch äquivalent sind. Demzufolge findet man hier ein 4H-Dublett (Abb. 19) bei $\delta = 6.48$ ppm ($J = 9.3$ Hz) und ein breites 4H-Signal bei $\delta = 6.89$ ppm (Koaleszenz).

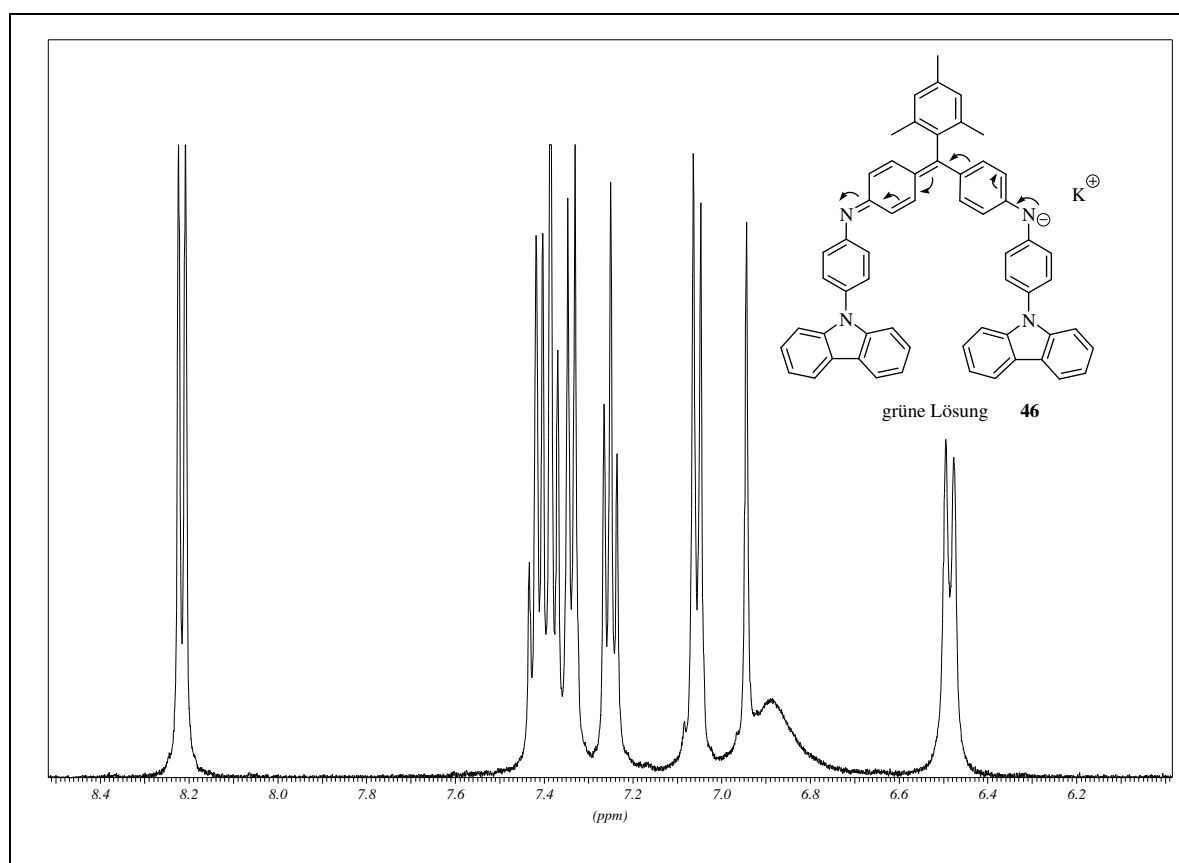
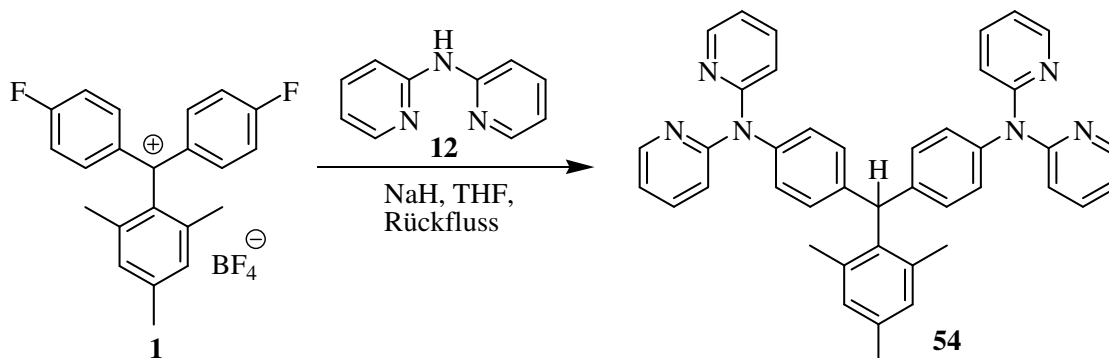


Abb. 19: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **46** in DMSO (grüne Lösung) im Bereich $\delta = 5.9$ -8.6 ppm unter Zugabe von KOtBu

Beim Triazol-Monosubstitutionsprodukt **53** beobachtet man wegen der Mesomerie zwischen einer dipolaren und chinoiden Grenzstruktur und der damit verbundenen "leichten Drehbarkeit" um die C-N-Bindung zwei Datensätze mit insgesamt 54 Protonen. Die *cis-trans*-Isomeren liegen im ungefähren Verhältnis von 1:1.3 vor (bestimmt über Integration). Der doppelte Datensatz der charakteristischen Drei-Spin-Systeme entsprechend nicht-äquivalenter Protonen mit jeweils einem 1H-Dublett von Dubletts bei $\delta = 6.16$ ppm, 6.44 ppm, 7.45 ppm und 6.33 ppm, 6.73 ppm, 6.87 ppm kann der *para*-chinoiden Teilstruktur zugeordnet werden.

Bei der Umsetzung von Tritylkation **1** mit dem Natriumsalz von 2,2'-Dipyridylamin (**12**) hat sich wahrscheinlich das farblose Disubstitutionsprodukt **54** mit einer zentralen Methin-Einheit gebildet.



Das ^1H -NMR-Spektrum einer Fraktion der flash-chromatographischen Auftrennung stimmt mit den für die Verbindung **54** erwarteten Signalen überein (Abb. 20).

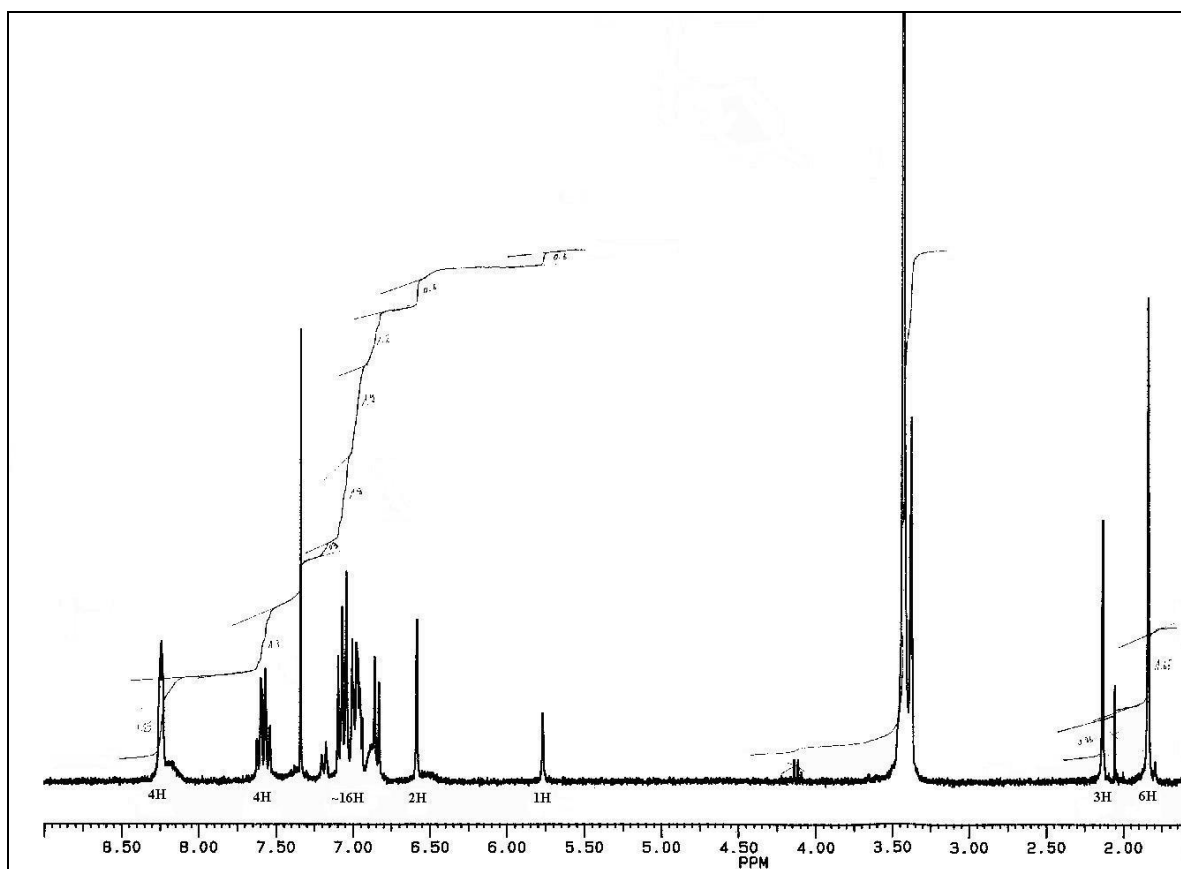


Abb. 20: Das ^1H -NMR-Spektrum einer Fraktion der Umsetzung von Tritylkation **1** mit dem Natriumsalz von 2,2'-Dipyridylamin (**12**) stimmt mit den für die Verbindung **54** erwarteten Signalen überein

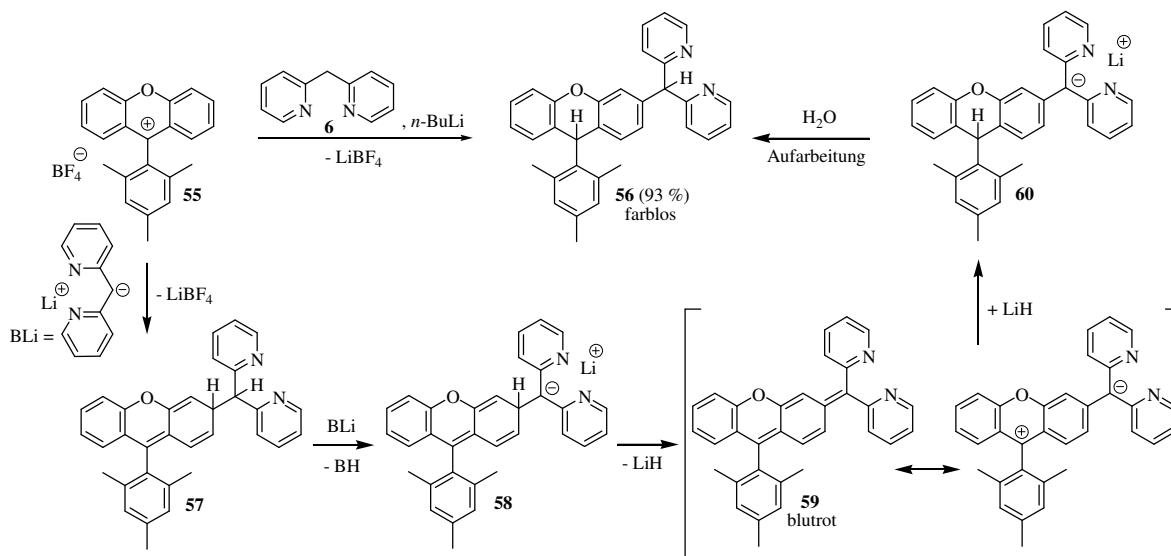
Die Protonen der Methylgruppen treten als charakteristische Singulets bei $\delta = 1.84$ ppm (6H) und $\delta = 2.13$ ppm (3H) in Resonanz (Abb. 20). Die aromatischen Mesitylprotonen zeigen ein signifikantes Singulett bei $\delta = 6.58$ ppm (2H). Das Singulett bei $\delta = 5.77$ ppm (1H) kann der zentralen Methin-Einheit zugeordnet werden. Das charakteristische 4H-Multiplett bei $\delta = 8.24$ ppm (4H) lässt sich den vier äquivalenten Pyridin-Protonen (in direkter Nachbarschaft zum Pyridin-Stickstoffatom) der vier äquivalenten Pyridinringe zuordnen. Die Verbindung **54** konnte jedoch nicht analysenrein erhalten werden. Die Oxidation der farblosen Verbindung **54** mit einem Blei(IV)-Salz in saurer Lösung sollte das farbige *para*-chinoide Produkt liefern.

Die Umsetzung des Cyclohexadienones **31** mit dem Lithiumsalz von 2,2'-Dipyridylamin (**12**) in abs. THF bei RT führte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zu einer Produktbildung. Auch die Umsetzung von Cyclohexadienon **31** mit 8-Aminochinolin in abs. THF unter Rückfluss lässt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Produktbildung erkennen. Setzt man Cyclohexadienon **31** mit 1,4-Phenylendiamin (**14**) in abs. THF unter Rückfluss um, so findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Edukten auch schwache Signale, die dem Monosubstitutionsprodukt zugeordnet werden können, das jedoch wegen der geringen Menge nicht isoliert werden konnte.

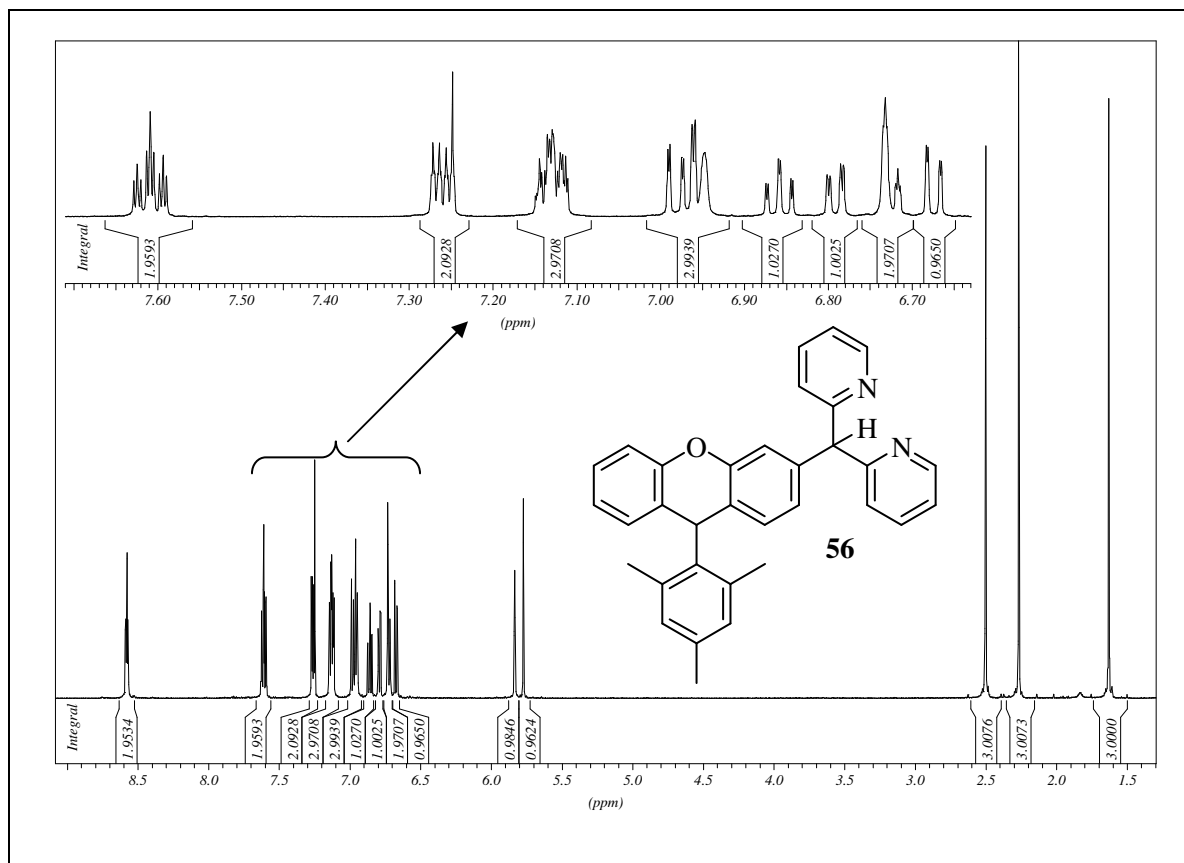
2.3.3 Reaktion von 9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-xanthylium-tetrafluoroborat (**55**) mit 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**)

Im Unterschied zum Tritylkation **1**, bei dem ein Fluoridion in *para*-Position zum zentralen Carbeniumion eine gute Austrittsgruppe darstellt, weist das Xanthyliumkation **55** in *para*-Position zum zentralen Carbeniumion lediglich ein Hydridion als Austrittsgruppe auf (vgl. Kapitel 2.3).

Die Umsetzung von 9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-xanthylium-tetrafluoroborat (**55**) mit dem Lithiumsalz von **8** liefert das unerwartete farblose Substitutionsprodukt **56** in 93 %iger Ausbeute. Anzunehmen ist, dass das Nukleophil zunächst in 3-Position der Xanthylium-Substruktur addiert, wobei das Intermediat **57** gebildet wird (Abb. 21).

Abb. 21: Umsetzung des Tetrafluorborates **55** mit Lithiumsalz von **8**

Im Überschuss eingesetztes Lithiumsalz von **8** abstrahiert vermutlich das Proton der 2,2'-Dipyridylmethyl-Funktion von Intermediat **57** unter Bildung des Lithiumsalzes **58**. Die Eliminierung von Lithiumhydrid führt zum chinoiden Produkt **59**, das wieder Lithiumhydrid addieren kann und damit in das Lithiumsalz **60** übergeht. Die wässrige Aufarbeitung führt unter Hydrolyse zum Produkt **56**.

Abb. 22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **56**

Das ^1H -NMR-Spektrum des Xanthen **56** (Abb. 22) zeigt für die Protonen der Methylgruppen drei charakteristische Singulets bei $\delta = 1.63$ ppm (3H), $\delta = 2.27$ ppm (3H), und 2.50 ppm (3H). Im Einklang mit der Xanthenyl-Struktur des Monosubstitutionsproduktes **56** (mit dem Methin-H am chiralen Zentrum) finden die beiden *ortho*-Methylgruppen eine unterschiedliche chemische Umgebung vor, so dass hier zwei deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen gefunden werden. Beim "2,2'-Dipyridylmethan-Disubstitutionsprodukt" **24** sind hingegen aufgrund der *para*-chinoiden Struktur (planare Anordnung) die beiden *ortho*-Methylgruppen chemisch äquivalent. Die beiden charakteristischen ^1H -Singulets bei $\delta = 5.77$ ppm (1H) und $\delta = 5.83$ ppm (1H) können dem Methin-H der zentralen Xanthenyl-Struktur und dem Methin-H des Dipyridylmethyl-Substituenten zugeordnet werden. Neben dem Hauptprodukt 3-Di(2-pyridyl)methyl-9-(2,4,6-trimethylphenyl)-xanthen (**56**) zeigt das Roh- ^1H -NMR-Spektrum auch schwache Signale, die einer *para*-chinoiden Struktur zugeordnet werden können. Dies steht im Einklang mit dem vermuteten Reaktionsmechanismus, bei dem die Bildung des chinoiden Zwischenproduktes **59** (Abb. 21) erwartet wird. Das Produkt **56** wurde mit KO^tBu und Iod in *t*-Butanol bei 110 °C behandelt, um gezielt zum *para*-chinoiden Produkt **59** zu gelangen. Der Ansatz färbte sich intensiv blutrot. Das Auftreten dieser intensiven Farbigkeit des Ansatzes weist auf die Bildung eines ausgedehnten konjugierten Doppelbindungssystems hin, wie es bei der Ausbildung eines derartigen *para*-chinoiden π -Systems auftreten würde. Das Roh- ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 23) liefert weitere Hinweise dafür, dass eine Dehydrierung zum *para*-chinoiden Produkt stattgefunden hat: Im ^1H -NMR-Spektrum findet man neben den drei charakteristischen 3H-Singulets bei $\delta = 1.63$ ppm (3H), $\delta = 2.27$ ppm (3H), und 2.50 ppm (3H) der Methylgruppen des Edukts zwei weitere Singulets bei 2.02 ppm (6H) und 2.34 ppm (3H) im Protonenverhältnis 6:3. Dieses Integralverhältnis steht im Einklang mit der Bildung einer planaren *para*-chinoiden Struktur, bei der die beiden *ortho*-Methylgruppen äquivalent sind. Ein weiteres wichtiges Indiz dafür, dass sich die *para*-chinoide Verbindung gebildet hat, zeigt sich in dem ^1H -Dublett bei 6.13 ppm (d, $J = 9.8$ Hz, 1H) mit einer Kopplungskonstante von 9.8 Hz, die deutlich über einer benzoiden *cis*-Kopplungskonstante von typischerweise 8 Hz liegt und gut mit einer olefinischen *cis*-Kopplungskonstante (Cyclohexene, 8.8-10.5 Hz) übereinstimmt. Zudem lassen sich noch die beiden ^1H -Multipletts bei 8.65 ppm (1H) und 8.75 ppm (1H) den beiden Pyridin-Protonen $6''/6'''$ -H zuordnen. Die Isolierung des chinoiden Produktes **59** gelang jedoch nicht. Bei der flash-chromatographischen Auftrennung verschwindet die rote Farbe des chinoiden Produktes und im nachfolgenden ^1H -NMR-Spektrum sind keine dem chinoiden Produkt zuzuordnenden Signale mehr zu sehen.

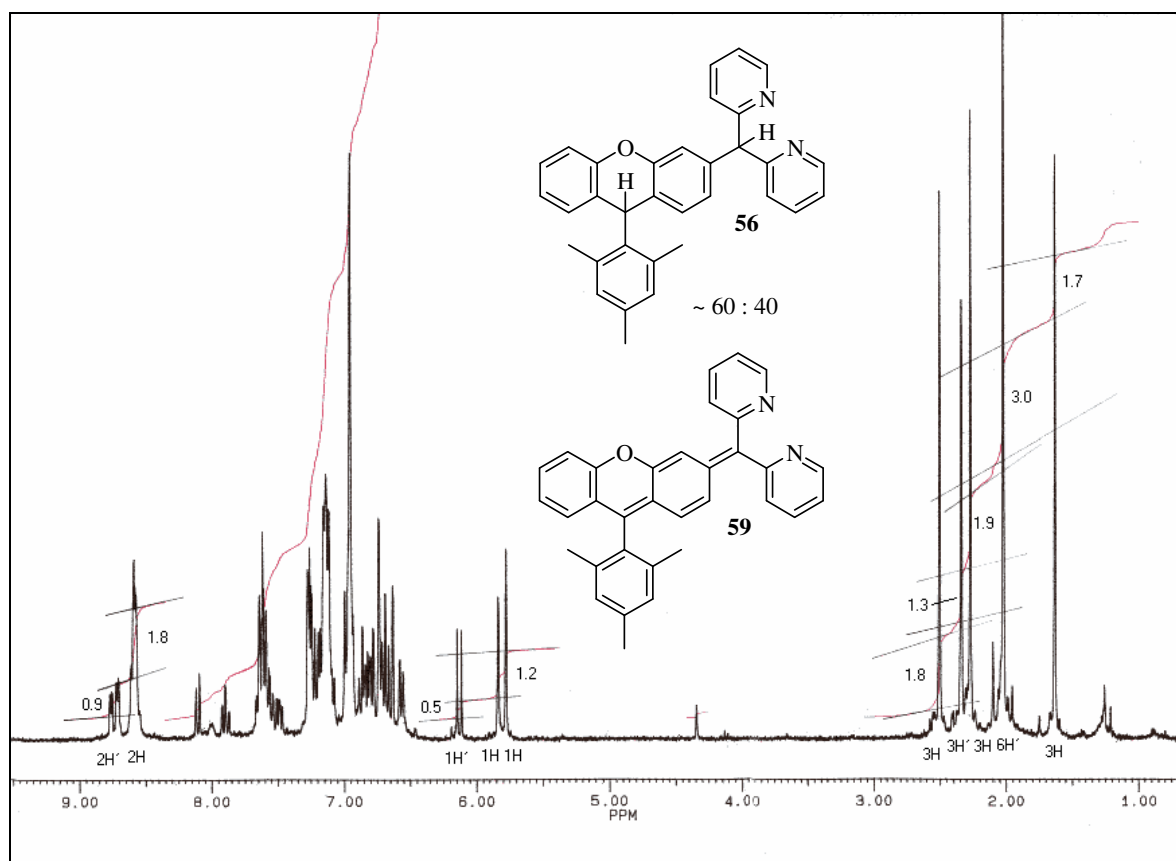


Abb. 23: Roh- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches aus Verbindung **56** und der *para*-chinoide Verbindung **59**

Die Umsetzungen von Tritylkation **1** mit funktionalisierten *C*- und *N*-Nucleophilen (Abb. 2) haben gezeigt, dass ausgedehnte *para*-chinoide π -Systeme mit komplexierungsfähigen Substituenten in moderaten Ausbeuten zugänglich sind. Dabei stellt gerade das in sehr guter Ausbeute erhaltene Disubstitutionsprodukt **44** (aus Tritylkation **1** mit 1,4-Phenylendiamin) ein wertvolles Bis-Nucleophil dar. Bei der Umsetzung von **44** mit dem Bis-Elektrophil **1** kann das Substitutionsprodukt **47** bereits als Vorstufe zum Makrocyclus **40** angesehen werden, so dass bei geeigneter Reaktionsführung (höhere Temperatur) die Cyclisierung von **47** gelingen sollte.

2.4 Nukleophile aromatische Substitution an Fluorpyridinen zur Synthese mehrzähliger Komplexligenanden

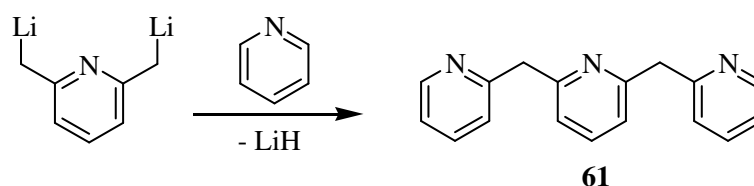
Der einfachste Vertreter flexibler Oligopyridine ist das 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**), das von Osuch et al.^[10] durch nukleophile aromatische Substitution mit 2-Methylolithiumpyridin als Nukleophil und entweder Pyridin (Ausbeute 37 %) oder 2-Brompyridin (Ausbeute 30 %) als Elektrophil synthetisiert wurde.

Oae et al. verwendeten bei der Synthese von **8** auch 2-Methylolithiumpyridin als Nukleophil, als Elektrophil jedoch 2-Pyridyl-2-thienylsulfoxid mit 2-Thienylsulfoxid als nukleofuge Gruppe (Ausbeute 51 %).^[37]

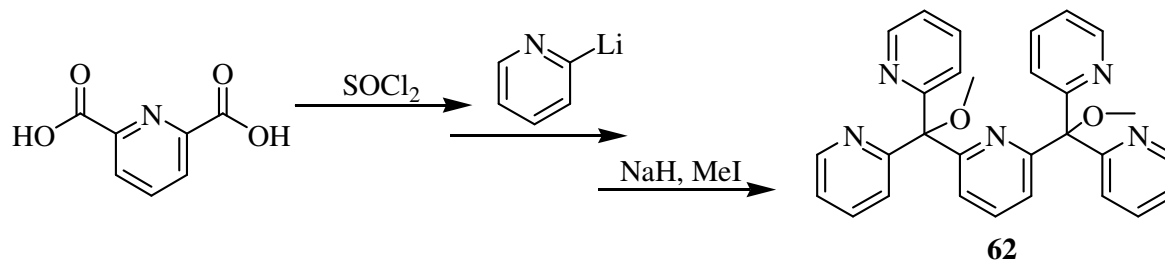
Canty et al. setzen Di(2-pyridyl)keton ein, das aus 2-Pyridinsäurechlorid und einem Äquivalent 2-Pyridyllithium zugänglich ist und durch Wolff-Kizhner-Reduktion mit Hydrazin und Kaliumhydroxid in **8** überführt werden kann (Ausbeute 50 %).^[38]

Beyerman et al. gehen von Di(2-pyridyl)chlormethan aus, das mit Zink und Essigsäure dehalogeniert wird (Ausbeute 49 %).^[39]

Vedernikov und Caulton entwickelten eine Synthese für 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridine (**61**) mit 2,6-Dimethylpyridin-dilithium als Bis-Nukleophil und Pyridin als Elektrophil (Ausbeute 50 %).^[11]



Stack et al. synthetisierten den fünfzähligen Liganden **62** in drei Stufen ausgehend von 2,6-Pyridindicarbonsäure, die mit Thionylchlorid zunächst in das entsprechende Bissäurechlorid überführt wird. Die nachfolgende Umsetzung des Bissäurechlorids mit 6 Äquivalenten 2-Pyridyllithium führt zum 2,6-Bis[hydroxybis(2-pyridyl)methyl]pyridin, das im letzten Schritt mit Natriumhydrid und Methyljodid methyliert wird.^[40a-c]



Die bisher eingeschlagenen Synthesewege zur Herstellung Methylen- und Methin-verbrückter Oligopyridine liefern nur schlechte bis moderate Ausbeuten mit einer aufwendigen Reinigung bzw. Isolierung des Endproduktes oder erfordern mehrere Syntheseschritte. Die Umsetzung von 2- und 2,6-Pyridincarbonsäurechloriden als Elektrophil mit Pyridyllithium führt zunächst nur zum Keton bzw. Alkohol und erfordert damit nachträglich noch eine Reduktion des Produktes zum Methylen- oder Methin-verbrückten Oligopyridin. Bei der Suche nach einem besseren Syntheseweg für Methylen- und Methin-verbrückte Oligopyridine wurden in dieser Arbeit 2-Fluorpyridin (**5**) und 2,6-Difluorpyridin (**6**) als Elektrophile eingesetzt. 2- und 4-Halogenpyridine stellen gute elektrophile Substrate in nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen dar.^[41a-d] Dabei ist das Fluoridion oft die viel brauchbarere Abgangsgruppe im Vergleich zu den anderen Halogeniden (vgl. Kapitel 2.3). Die nukleophile aromatische Substitution verläuft beim 2-Fluorpyridin (**5**) über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus^[42a-c] (Abb. 24), bei dem der erste Schritt der Angriff des Nucleophils auf ein leeres π^* -Orbital ist. Das Nucleophil kann so eine Bindung zum aromatischen Ring ausbilden, ohne einen bereits vorhandenen Substituenten zu verdrängen.

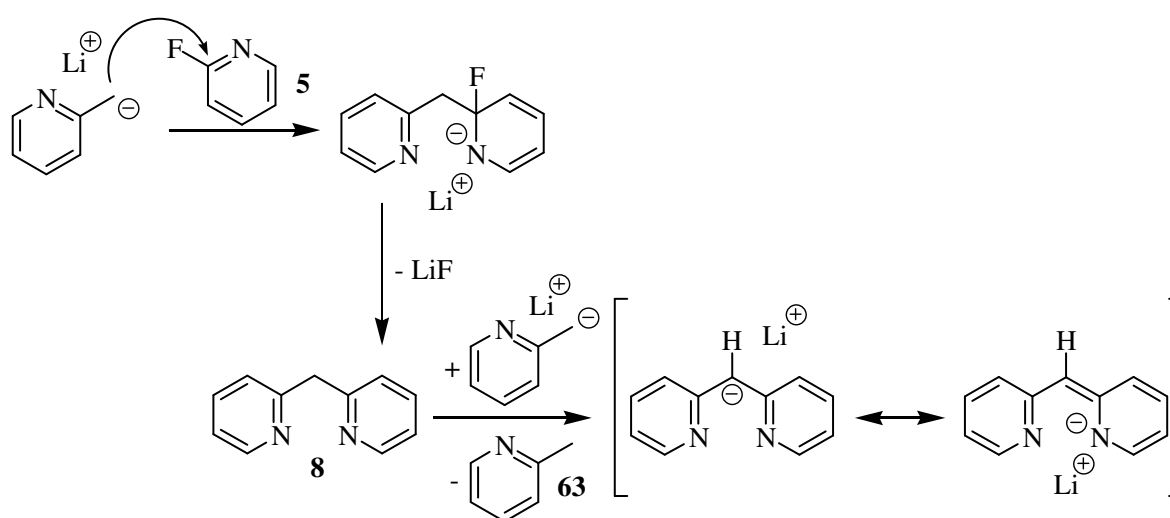


Abb. 24: Reaktionsschema der nukleophilen aromatischen Substitution an 2-Fluorpyridin (**5**)

Das Zwischenprodukt der Addition ist isoelektronisch mit einem Pentadienyl-Anion, bei dem die Elektronendichte vor allem an den Kohlenstoffatomen lokalisiert ist, die sich in *ortho*- und *para*-Position zum Substitutionsort befinden. Deshalb aktiviert gerade das stark elektronegative Stickstoffatom von **5**, in direkter Nachbarschaft zum Substitutionsort, den Ring für den nukleophilen Angriff, indem es das Additions-Zwischenprodukt stabilisiert. Bei der nukleophilen aromatischen Substitution von **5** ist die Bildung des Additions-Zwischenproduktes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Daher hat die Spaltung der Kohlenstoff-Fluor-Bindung in **5** keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.^[43a-c] Gerade hier zeigt sich der Vorteil des Fluor-Substituenten gegenüber den anderen Halogenen, der aufgrund seiner größeren Elektronegativität seine Bindung zum Kohlenstoffatom stärker polarisiert. Das führt zu einem größeren Dipolmoment der Bindung, wodurch der Additionsschritt begünstigt und somit die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird.

Ausgehend von den einfachen Grundbausteinen 2-Methylpyridin (**63**), 2-Fluorpyridin (**5**) und 2,6-Difluorpyridin (**6**) lassen sich komplexe Methylen- und Methin-verbrückte Oligopyridine aufbauen (Abb. 25).

Das Methylen-verbrückte Bispyridin **8** lässt sich in 96 %iger Ausbeute durch Umsetzung von 2-Methylolithiumpyridin mit 0.5 Äquivalenten **5** als elektrophile Komponente synthetisieren. Dabei ist ein Überschuss von einem Äquivalent 2-Methylolithiumpyridin erforderlich, da das gebildete Bispyridin **8** eine acide Methylen-Einheit besitzt. Nach der Deprotonierung des Produktes durch überschüssiges 2-Methylolithiumpyridin wird die negative Ladung durch die beiden Pyridyl-Einheiten delokalisiert.^[44] Dadurch wird die Reaktivität des Produktes soweit verringert, dass keine Weiterreaktion mit noch vorhandenem **5** stattfindet.

Das ebenfalls aus zwei Pyridin-Einheiten aufgebaute 2-Fluor-6-(2-pyridylmethyl)pyridin (**64**) stellt aufgrund seiner Fluor-Funktionalisierung einen reizvollen elektrophilen Baustein für weiterführende Synthesen dar. Es ist durch die Umsetzung von 2-Methylolithiumpyridin und 0.5 Äquivalenten 2,6-Difluorpyridin (**6**) in 90 %iger Ausbeute als hellgelbes Öl herstellbar. Auch hier ist ein zusätzliches Äquivalent des eingesetzten Nukleophils unerlässlich, weil das gebildete Produkt eine weitere Edukt-Einheit verbraucht.

Der auf gleichem Weg zugängliche nächst höhere Vertreter dieser Reihe stellt das über zwei Methylen-Einheiten verbrückte Tripyridin **61** dar. Die Substitution beider Fluoratome von **6**

durch 2-Methylithiumpyridin erfordert mindestens vier Äquivalente 2-Methylithiumpyridin, da das Produkt zwei acide Methylen-Einheiten besitzt. Dennoch wird die beste Ausbeute an Tripyridin **61** (97 %) als hellgelber kristalliner Feststoff erst bei einem Überschuss von sechs Äquivalenten 2-Methylithiumpyridin erhalten.

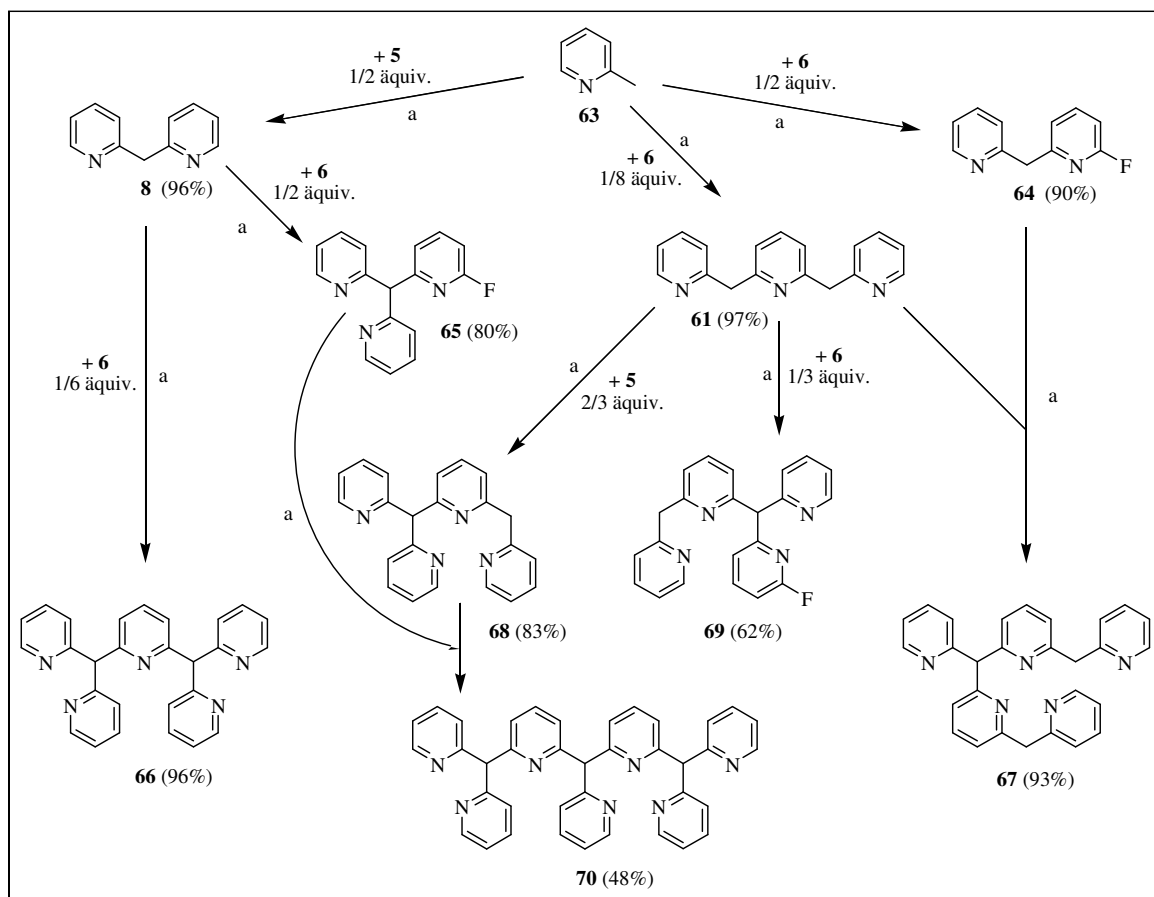


Abb. 25: Reaktionsschema zum Aufbau Methylen- und Methin- verbrückter Oligopyridine
a: 1. *n*-BuLi, abs. THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, Addition von **5** oder **6** bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, dann Rückfluss

Von besonderem Interesse ist natürlich der Aufbau noch komplexerer Methin- und Methylen-verbrückter Pyridine, da mit jeder weiter hinzukommenden Pyridin-Einheit auch gleichzeitig die Zähnnigkeit des *N*-Liganden erhöht wird. Den Aufbau der nächst höheren Methin- und Methylen-verbrückten Pyridine erreicht man, indem man die zuvor hergestellten Bis- und Tripyridine an der Methylen-Einheit lithiiert und wieder mit **5** bzw. **6** umsetzt.

Die Reaktion von einem Äquivalent **6** mit zwei Äquivalenten lithiiertem **8** führt zum Methin-verbrückten Tripyridin **65**, das wegen der verbliebenen Fluor-Einheit wiederum als elektrophiler Baustein eingesetzt werden kann.

Dementsprechend erhält man bei der Umsetzung von sechs Äquivalenten lithiiertem **8** mit einem Äquivalent **6** den fünfzähligen Liganden 2,6-Bis[di(2-pyridyl)methyl]pyridin (**66**) in einer bemerkenswerten Ausbeute von 96 %. Gerade die gegenüber den Methylenprotonen noch acideren Methinprotonen des Produktes verbrauchen zwei zusätzliche Äquivalente lithiiertes **8**.

Vereinigt man äquimolare Mengen 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin (**66**) und Kupfer(II)-perchlorat-Dihydrat in Methanol, so fällt sofort der (1:1)-Komplex als hellblauer flockiger Niederschlag aus (83 %). Der für die Röntgenkristallstrukturanalyse benötigte Einkristall wurde durch langsame Umkristallisation des Komplexes **71** aus Acetonitril gewonnen. Die Kristallstruktur (Abb. 26) zeigt, dass das Kupfer(II)-ion oktaedrisch koordiniert ist. Vier Pyridin-Stickstoffatome besetzen dabei äquatoriale Positionen. Die beiden axialen Positionen werden durch einen Pyridin-Stickstoff und ein Acetonitrilmolekül besetzt. Die ermittelten Werte für Bindungswinkel und –längen sind im Kapitel 1.1 des Anhangs aufgeführt.

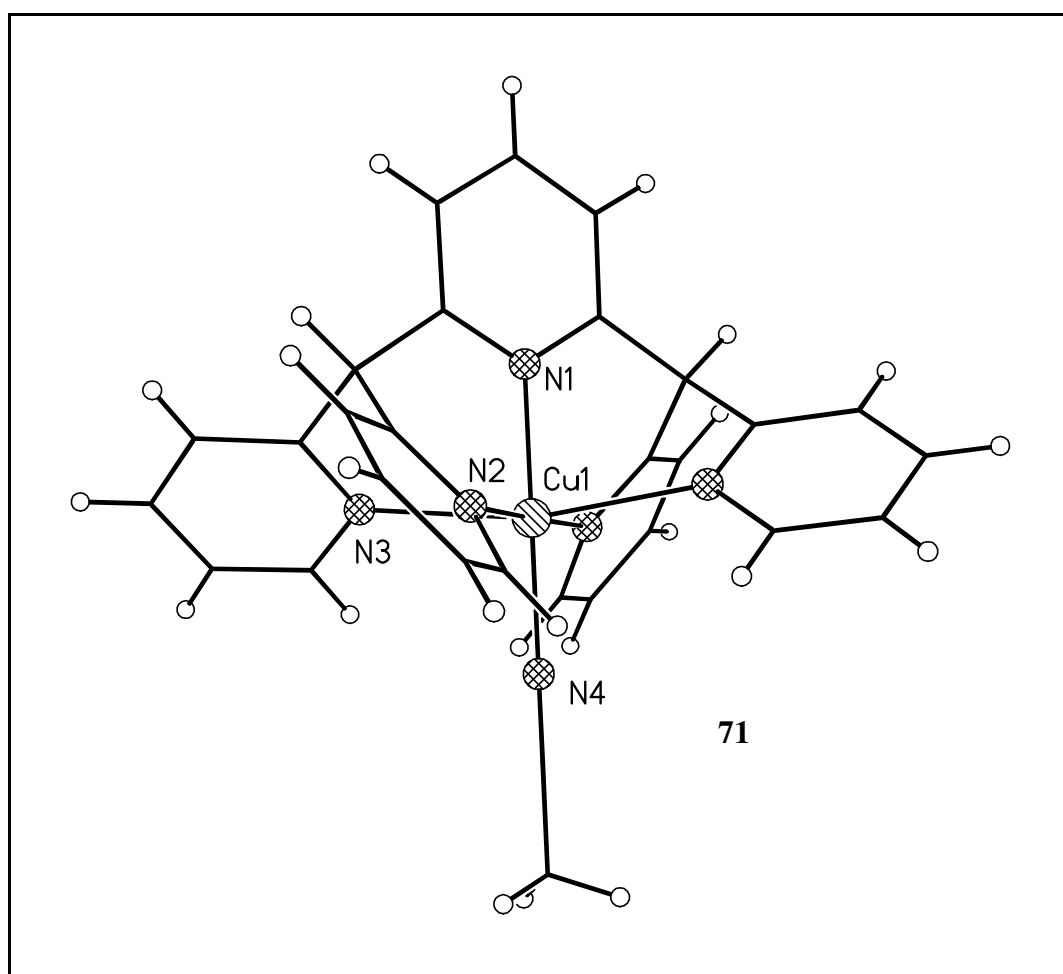


Abb. 26: Struktur des 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin-Kupfer(II)-perchlorat-Acetonitril-Komplexes (**71**)

Zyklisches Voltammogramm von 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin-Kupfer(II)-perchlorat-Acetonitril-Komplex (**71**):

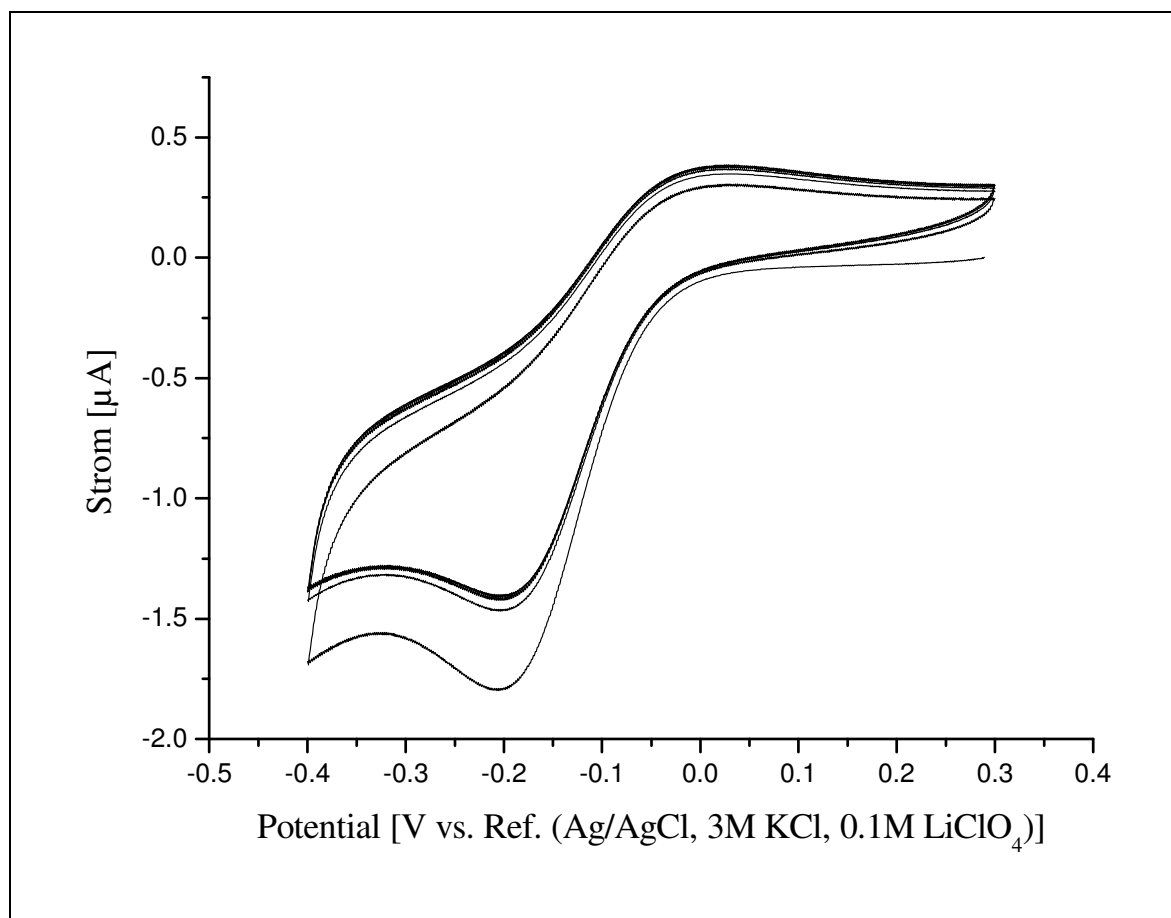


Abb. 27: zyklisches Voltammogramm von Komplex **71** in Acetonitril mit 0.1 M LiClO₄, Argon, Scanrate 100 mV·s⁻¹, 5 Zyklen, [V vs. Ref. (Ag/AgCl, 3 M KCl, 0.1 M LiClO₄)]

Die zyklische Voltammetrie^[45] von Kupfer(II)-Komplex **71** in Acetonitril liefert im Bereich von (-400)-300 mV ein reversibles zyklisches Voltammogramm, das mit der Bildung eines stabilen Kupfer(I)-Komplexes verbunden ist. Die Reduktionswelle (1. Halbzyklus) zeigt das Maximum bei $E_{p(\text{Red})} = -200 \text{ mV vs. Ref. (Ag/AgCl)}$ und entspricht der Reduktion des Kupfer(II)-Komplexes zum Kupfer(I)-Komplex ($\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightarrow \text{Cu}^{+}$). Das Maximum der Oxidationswelle (2. Halbzyklus) liegt bei $E_{p(\text{Ox})} = 18 \text{ mV vs. Ref. (Ag/AgCl)}$ und ist mit der Oxidation des Kupfer(I)-Komplexes zum Kupfer(II)-Komplex (Rückreaktion) verbunden. Das zyklische Voltammogramm (Abb. 27) zeigt eine relativ große Differenz der Peakpotentiale ($\Delta E_p = |E_{p(\text{Ox})} - E_{p(\text{Red})}| = 218 \text{ mV}$), dass auf einen langsamen Elektronentransfer hindeutet.

Vereinigt man zwei Äquivalente des 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin-Kupfer(II)-perchlorat-Acetonitril-Komplexes (**71**) mit einem Äquivalent 4,4'-Bipyridyl in Acetonitril, so erhält man nach langsamem Eindunsten hellblaue Kristalle des zweikernigen Kupfer(II)-Komplexes **72** (Abb. 28) in 65 %iger Ausbeute.

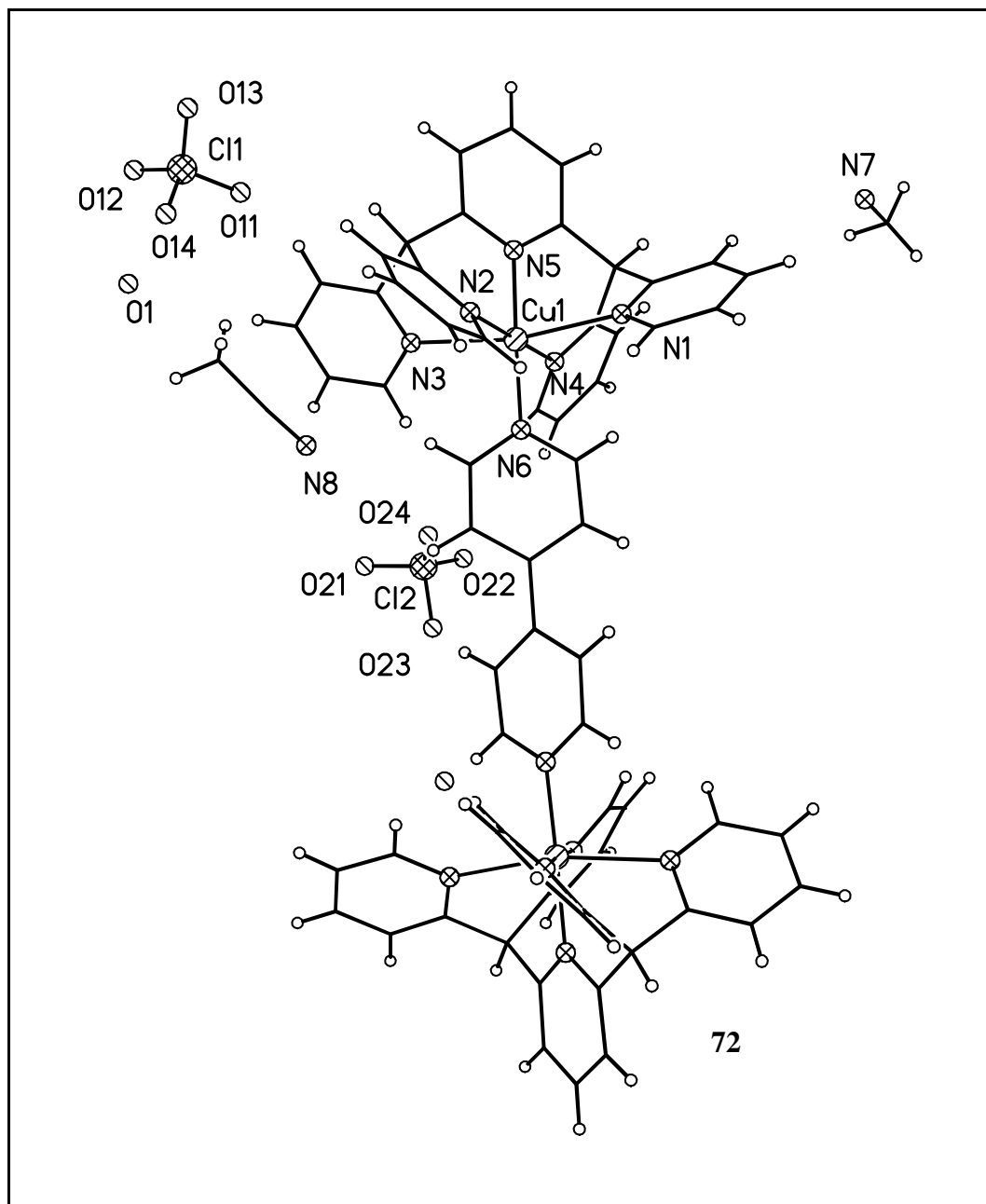


Abb. 28: Struktur des zweikernigen Kupfer(II)-perchlorat-Komplexes **72** aus zwei Äquivalenten 2,6-Bis [bis (2-pyridyl) methyl] - pyridin - Kupfer (II) - perchlorat -Acetonitril-Komplex (**71**) und einem Äquivalent 4,4'-Bipyridyl

Die beiden Kupfer(II)-Zentren sind jeweils oktaedrisch koordiniert. Dabei sind die beiden Kupfer(II)-Ionen axial über die beiden koordinierenden Stickstoffatome des 4,4'-Bipyridyl-

moleküls miteinander verbunden. Vier Pyridin-Stickstoffatome des fünfzähligen Pyridin-Liganden besetzen jeweils äquatoriale Positionen und ein Pyridin-Stickstoffatom besetzt jeweils noch eine axiale Position. Die ermittelten Werte für Bindungswinkel und -längen sind im Kapitel 1.2 des Anhangs aufgeführt.

Zyklisches Voltammogramm des zweikernigen Kupfer(II)-perchlorat-Komplexes **72** aus zwei Äquivalenten 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin und einem Äquivalent 4,4'-Bipyridyl:

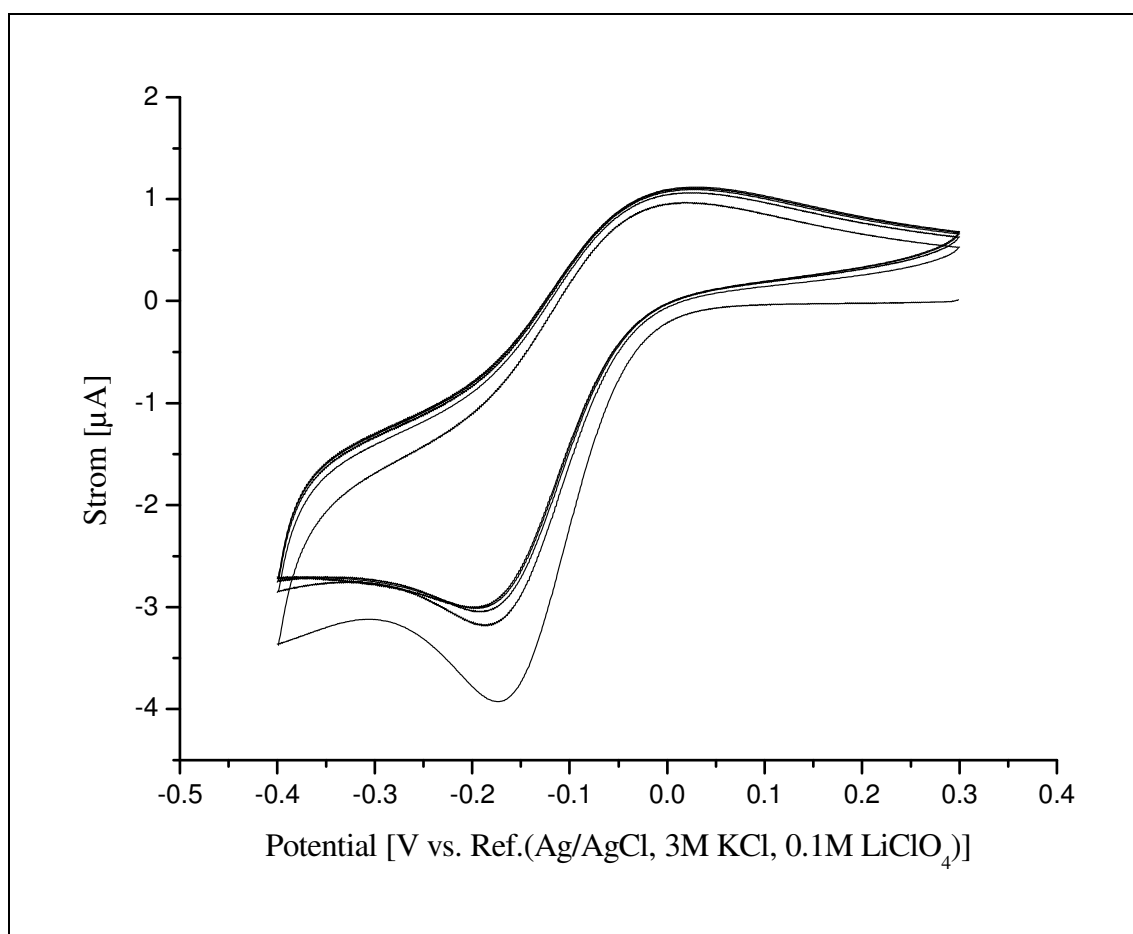


Abb. 29: zyklisches Voltammogramm von Komplex **72** in Acetonitril mit 0.1 M LiClO₄, Argon, Scanrate 100 mV·s⁻¹, 5 Zyklen, [V vs. Ref. (Ag/AgCl, 3 M KCl, 0.1 M LiClO₄)]

Das zyklische Voltammogramm von Kupfer(II)-Komplex **72** in Acetonitril zeigt analog zu Komplex **71** im Bereich von (-400)-300 mV einen reversiblen Verlauf, der mit der Bildung eines stabilen Kupfer(I)-Komplexes verbunden ist. Die Reduktionswelle (1. Halbzyklus) zeigt das Maximum bei $E_{p(\text{Red})} = -220$ mV vs. Ref. (Ag/AgCl) und entspricht der Reduktion des Kupfer(II)-Komplexes zum Kupfer(I)-Komplex ($\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightarrow \text{Cu}^{+}$). Das Maximum der Oxidationswelle (2. Halbzyklus) liegt bei $E_{p(\text{Ox})} = 20$ mV vs. Ref. (Ag/AgCl) und ist mit der Oxidation des Kupfer(I)-Komplexes zum Kupfer(II)-Komplex (Rückreaktion) verbunden.

Das zyklische Voltammogramm (Abb. 29) zeigt eine relativ große Differenz der Peakpotentiale ($\Delta E_p = |E_{p(Ox)} - E_{p(Red)}| = 240 \text{ mV}$), dass auf einen langsamen Elektronentransfer hindeutet.

Die Synthese des fünfzähligen Liganden **67** mit einer Methin- und zwei Methylen-Einheiten gelingt durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten doppelt lithiertem **61** mit einem Äquivalent **64** in einer Ausbeute von 93 %. Vereinigt man äquimolare Mengen 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-(2-(6-(2-pyridylmethyl)methyl)pyridin) (**67**) und Kupfer(II)-perchlorat-Dihydrat in Methanol, so fällt sofort der (1:1)-Komplex als blau-violetter feinpulveriger Niederschlag aus (80 %). Der für die Röntgenkristallstrukturanalyse benötigte Einkristall wurde durch langsame Umkristallisation des Komplexes **73** aus Nitroethan gewonnen. Die Kristallstruktur (Abb. 30) zeigt, dass das Kupfer(II)-ion fünffach koordiniert ist. Das Lösungsmittel Nitroethan ist als deutlich schwächerer Donor nicht an das Kupfer(II)-Zentrum koordiniert. Die ermittelten Werte für Bindungswinkel und -längen sind im Kapitel 1.3 des Anhangs aufgeführt.

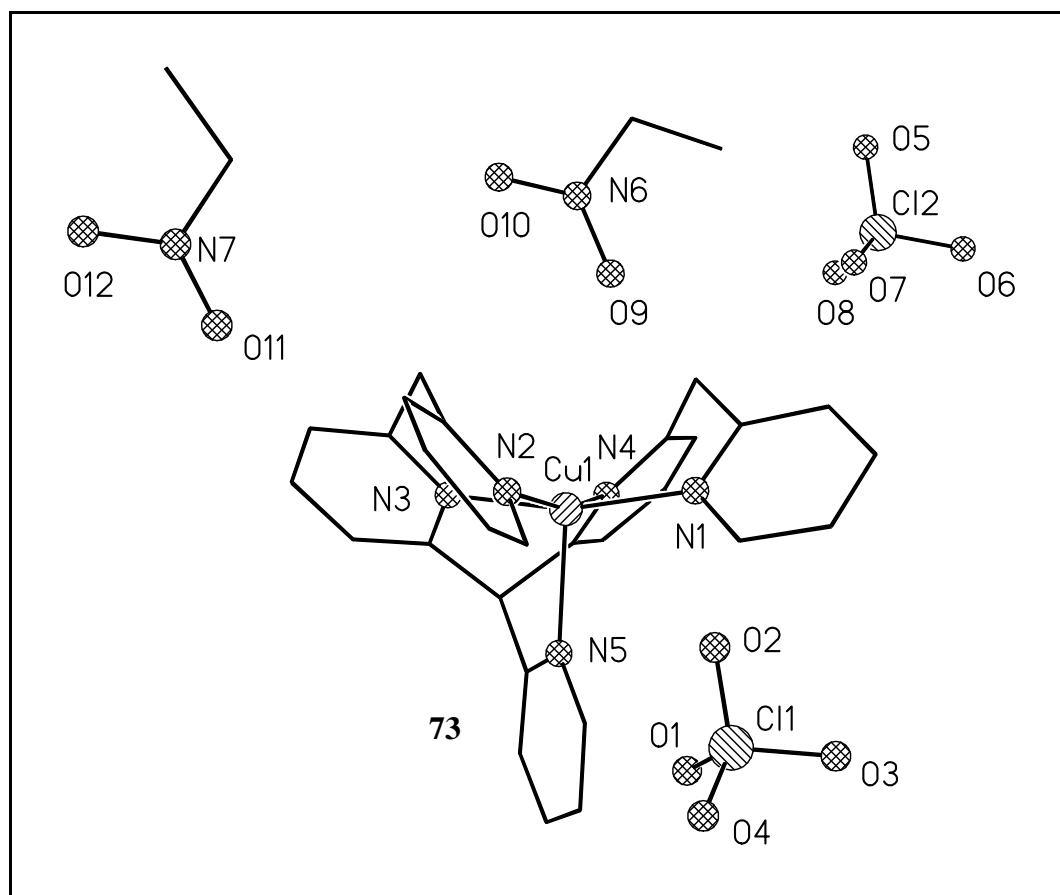


Abb. 30: Struktur des 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-(2-(6-(2-pyridylmethyl)methyl)pyridin)-Kupfer(II)-perchlorat-Komplexes (**73**)

Zyklisches Voltammogramm des 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-(2-(6-(2-pyridylmethyl)-methyl)]-pyridin-Kupfer(II)-perchlorat-Komplexes (**73**):

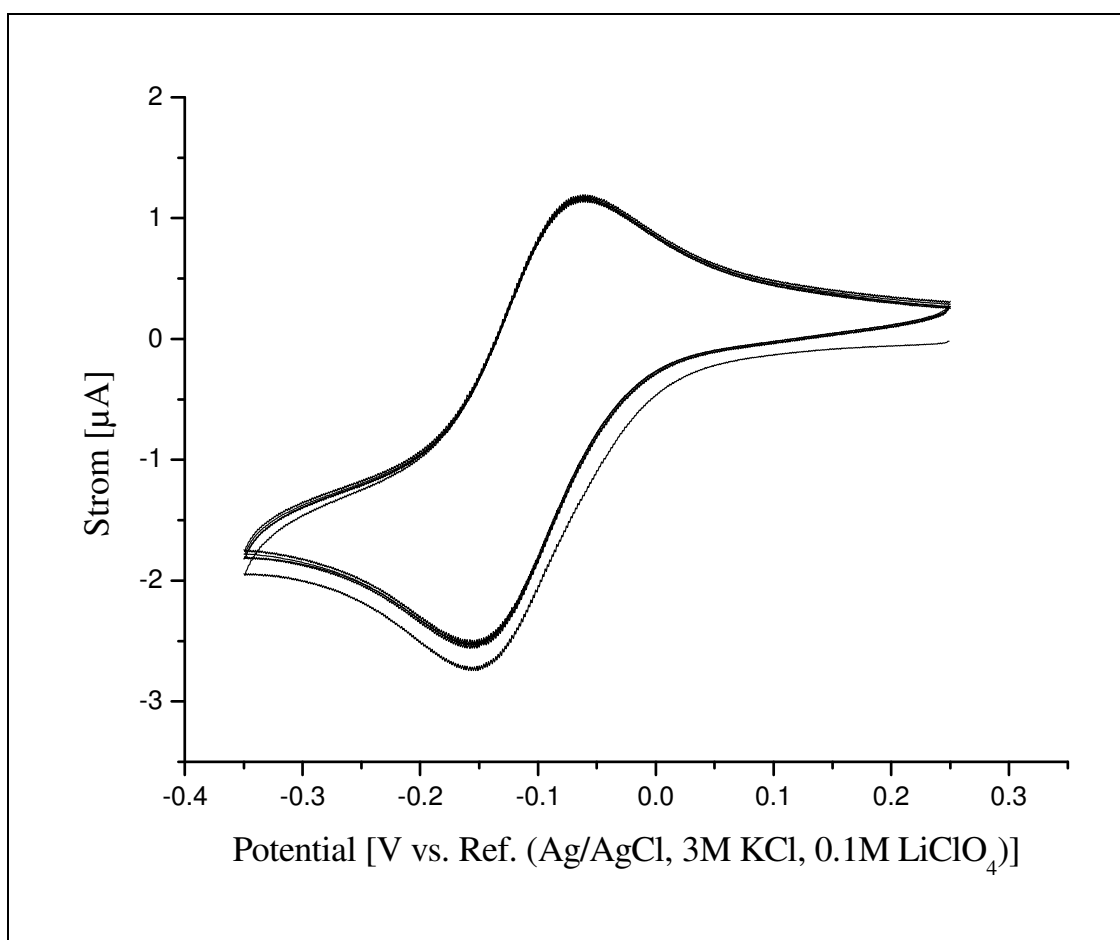


Abb. 31: zyklisches Voltammogramm von Komplex **73** in Acetonitril mit 0.1 M LiClO₄, Argon, Scanrate 100 mV·s⁻¹, 5 Zyklen, [V vs. Ref. (Ag/AgCl, 3 M KCl, 0.1 M LiClO₄)]

Die zyklische Voltammetrie von Kupfer(II)-Komplex **73** in Acetonitril liefert im Bereich von (-350)-250 mV ein reversibles zyklisches Voltammogramm (Abb. 31), das die Bildung eines stabilen Kupfer(I)-Komplexes anzeigt. Die Reduktionswelle (1. Halbzyklus) zeigt das Maximum bei $E_{p(\text{Red})} = -150$ mV vs. Ref. (Ag/AgCl) und entspricht der Reduktion des Kupfer(II)-Komplexes zum Kupfer(I)-Komplex ($\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$). Demzufolge lässt sich der Komplex **73** im Vergleich zu den Komplexen **71** und **72** mit ($E_{p(\text{Red})} = -200$ mV und $E_{p(\text{Red})} = -220$ mV) deutlich leichter reduzieren. Das Maximum der Oxidationswelle (2. Halbzyklus) liegt bei $E_{p(\text{Ox})} = 20$ mV vs. Ref. (Ag/AgCl) und ist mit der Oxidation des Kupfer(I)-Komplexes zum Kupfer(II)-Komplex (Rückreaktion) verbunden. Das zyklische Voltammogramm (Abb. 31) zeigt analog zu den beiden Komplexen **71** und **72** eine relativ große Differenz der Peakpotentiale ($\Delta E_p = |E_{p(\text{Ox})} - E_{p(\text{Red})}| = 170$ mV), dass auf einen langsamen Elektronentransfer hindeutet.

Für den Aufbau des vierzähligen Liganden **68** mit einer Methin- und Methylen-Einheit sind drei Synthesewege aus den schon zuvor hergestellten Bausteinen erkennbar (Abb. 32).

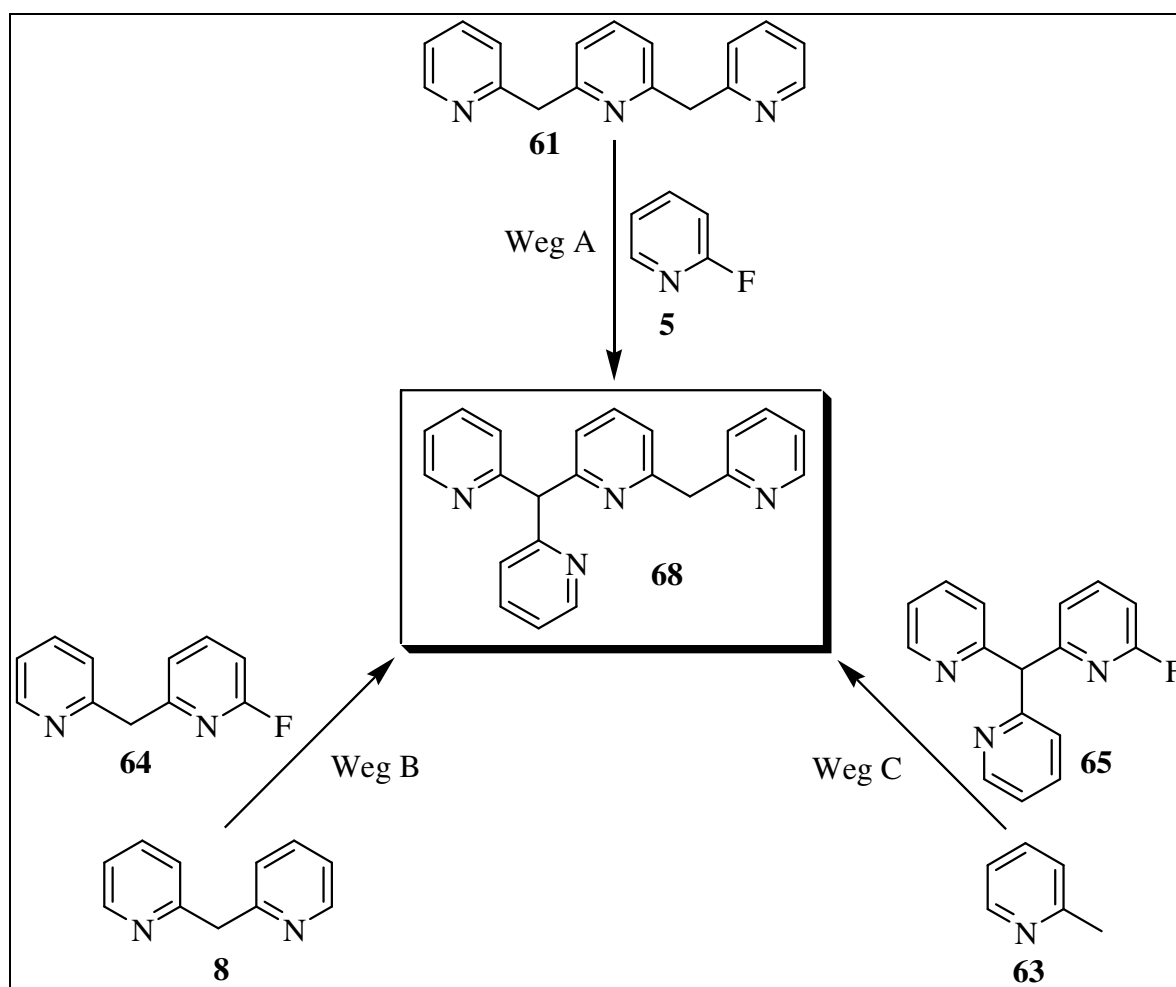


Abb. 32: drei mögliche Synthesewege von 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[di(2-pyridyl)methyl]pyridin (**68**)

Die Synthese des vierzähligen Liganden **68** mit einer Methin- und Methylen-Einheit gelingt nach Syntheseweg A in 83 %iger Ausbeute als hellgelbes zähflüssiges Öl durch Umsetzung von doppelt lithiiertem **61** mit **5**. Wieder sind zwei zusätzliche Äquivalente Base erforderlich, die durch die acide Methin- und Methylen-Einheit verbraucht werden. Das Tripyridin **61** lässt sich mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium doppelt lithieren, so dass nur 1.5 Äquivalente dilithiiertes Tripyridin **61** pro Äquivalent **5** notwendig sind. Von den drei in (Abb. 32) gezeigten Synthesewegen zeichnet sich der Weg A dadurch aus, dass hier das Edukt **5** nur als Elektrophil und das andere Edukt Tripyridin **61** nur als Nukleophil fungieren kann. Anders sieht das beim Syntheseweg B aus, denn hier weist das Elektrophil 2-Fluor-6-(2-pyridylmethyl)pyridin (**64**) auch eine Methylen-Einheit auf, so dass diese nach der Deprotonierung durch das lithiierte **8** selbst als Nukleophil auftreten kann. Der Syntheseweg

C setzt als Elektrophil 2-Fluor-6-[di(2-pyridyl)methyl]pyridin (**65**) ein, das zwar eine acide Methin-Einheit aufweist, jedoch wegen der sterischen Hinderung und guten Delokalisierung der negativen Ladung nicht mehr als Nukleophil in Frage kommt. Für die Umsetzung sind wieder zwei Äquivalente 2-Methylithiumpyridin nötig, da die acide Methin-Einheit von **65** ein Äquivalent verbraucht. Verwendet man bei Syntheseweg A anstelle von 2-Fluorpyridin das 2,6-Difluorpyridin, so sollten mit dem Tripyridin **61** je nach Stöchiometrie der beiden Edukte sowohl das Mono- als auch das Disubstitutionsprodukt erhalten werden. Bei der Umsetzung von drei Äquivalenten doppelt lithiiertem **61** mit einem Äquivalent **6** erhält man jedoch das Monosubstitutionsprodukt **69** in 62 %iger Ausbeute und nur sehr wenig Disubstitutionsprodukt, das sich nicht isolieren lässt.

Für die Synthese des siebenzähligen Liganden **70** sind drei Synthesewege in Abb. 33 dargestellt. Nach dem Syntheseweg A erhält man bei der Umsetzung von 3.5 Äquivalenten des zweifach lithiierten vierzähligen Liganden **68** und einem Äquivalent des fluor-substituierten dreizähligen Methin-verbrückten Liganden **65** den siebenzähligen Liganden **70** in einer Ausbeute von 48 % als farblosen bis leicht hellbraunen glasartigen Feststoff (Abb. 25, Abb. 33 Weg A).

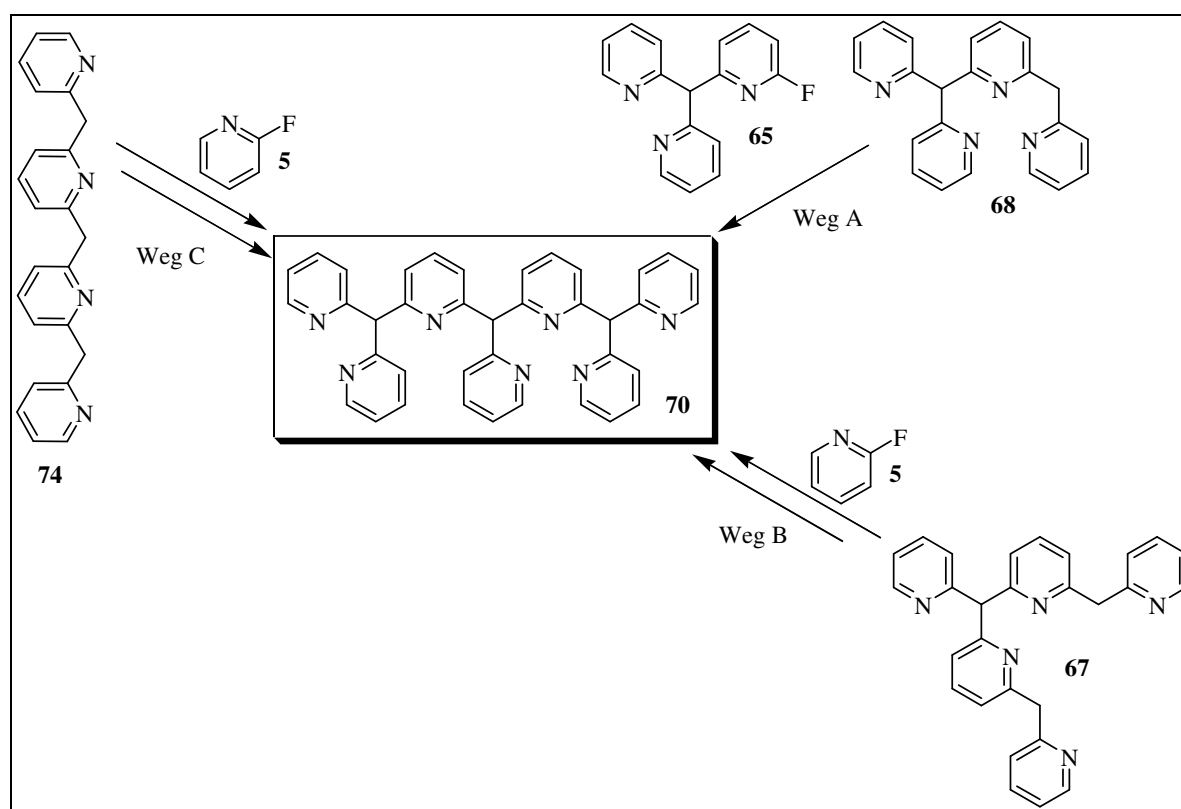
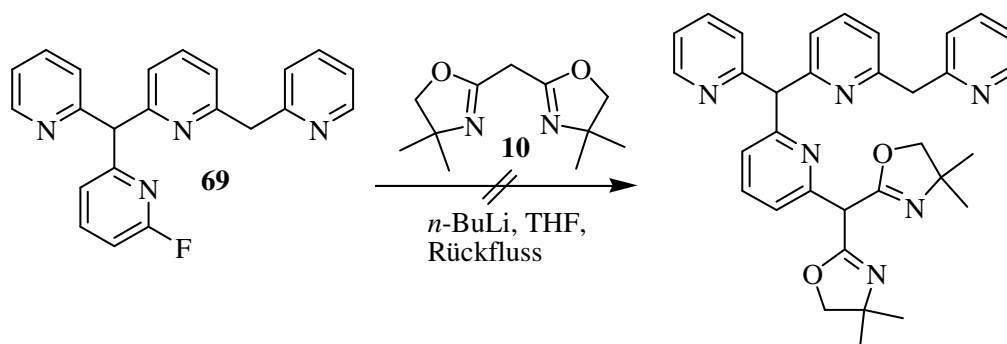


Abb. 33: drei mögliche Reaktionswege zum siebenzähligen Liganden **70**

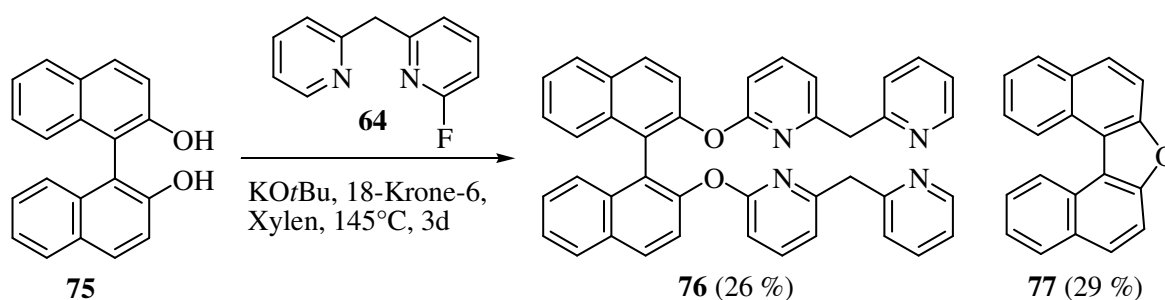
Alternativ wird der Syntheseweg B nicht in einem Syntheseschritt durchführbar sein, da nach dem ersten "Pyridylierungsschritt" des dreifach lithiierten fünfzähligen Liganden **67** bereits eine acide Methin-Einheit vorhanden ist, die sofort ein Methylene-Carbanion protoniert, das dann nicht mehr pyridyliert werden kann.

Wählt man als zusätzlichen einfachen Baustein 2,6-Dimethylpyridin (**82**) aus, so ist es noch fraglich, ob der vierzählige Ligand **74** mit drei Methylen-Einheiten in drei Syntheseschritten leicht zugänglich ist (vgl. Ausblicke, Abb. 61). Dieser könnte gemäß Syntheseweg C (Abb. 33) nach dreifacher Lithiierung mit **5** umgesetzt werden. Auch hier verhindern die bei der Pyridylierung gebildeten aciden Methinprotonen die dreifache Pyridylierung in einem Schritt.

Bei der Umsetzung von einem Äquivalent 2-Fluor-6-[(2-pyridyl)-(2-(6-(2-pyridylmethyl))pyridyl)methyl]pyridin (**69**) mit drei Äquivalenten 4,4',5,5'-Tetrahydro-4,4'-bis(methyl)-2,2'-methylene-dioxazol (**10**) wurde laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Produkt gebildet.

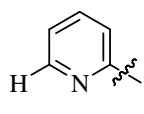
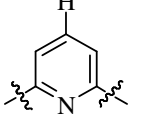
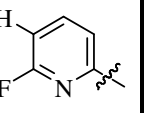


Bei der Umsetzung des *O*-Nukleophiles 1,1'-Bi(2-naphthol) (**75**) mit zwei Äquivalenten 2-Fluor-6-(2-pyridylmethyl)pyridin (**64**) als Elektrophil erhält man 26 % des Disubstitutionsproduktes **76**. Das 1,1'-Bi(2-naphthol) wird zuvor mit $\text{KO}t\text{Bu}$ /18-Krone-6 deprotoniert. Als Nebenprodukt erhält man 29 % 7-Oxa-dibenzo[*c,g*]fluoren (**77**).



Zusammenfassende Charakterisierung der Produkte

In Tab. 3 sind die charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Signale der synthetisierten Methylen- und Methin-verbrückten Pyridinliganden aufgelistet.

Verbindung	Ausbeute %	CH	CH ₂			
8	96	---	4.34	8.55, ddd, 2H	7.60, td, 1H	---
64	90	---	4.27	8.54, ddd, 1H	7.62, td, 1H 7.69, m, 1H	6.76
61	97	---	4.34	8.53, ddd, 2H	7.49, t, 1H 7.56, td, 2H	---
65	80	5.91	---	8.57, ddd, 2H	7.63, td, 2H 7.72, dt, 1H	6.79
68	83	5.98	4.30	8.51, ddd, 1H 8.56, ddd, 2H	7.50, td, 1H 7.53, t, 1H 7.58, td, 2H	---
69	62	5.88	4.29	8.51, ddd, 1H 8.56, ddd, 1H	7.52, dt, 1H 7.54, t, 1H 7.60, dt, 1H 7.68, td, 1H	6.77
66	96	5.93	---	8.53, ddd, 4H	7.58, t, 1H 7.50, td, 4H	---
67	93	5.96	4.29	8.50, ddd, 2H 8.54, ddd, 1H	7.48, td, 2H 7.49, t, 2H 7.55, td, 1H	---
70	48	5.88 5.90	---	8.48-8.51, 5H	7.40-7.50, m, 7H	---
76	26	---	3.95 4.00	8.47, ddd, 2H	7.37, tm, 2H 7.44, td, 2H	---

Tab. 3: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der synthetisierten Pyridine δ [ppm]

Als signifikant für die Methin-verbrückten Pyridinliganden kann das Methin-H-Singulett bei $\delta = 5.88\text{-}5.98$ ppm angesehen werden (Tab. 3). Charakteristisch für die Methylen-verbrückten Pyridinliganden sind die Methylen-H-Singulett bei $\delta = 4.27\text{-}4.34$ ppm. Bemerkenswert ist die geminale Kopplung der nicht mehr äquivalenten Methylen-Protonen der Verbindung **76** bei $\delta = 3.95$ ppm (d, $^2J = 14.5$ Hz) und $\delta = 4.00$ ppm (d, $^2J = 14.5$ Hz). Auch die *ortho*-Pyridin-Wasserstoffatome der Methin- und Methylen-verbrückten Pyridinliganden können zur Identifizierung herangezogen werden: Sie zeigen ein charakteristisches Vier-Spin-System entsprechend einem Dublett von Dubletts von Dubletts bei $\delta = 8.47\text{-}8.57$ ppm. Die *para*-Protonen der 2,6-disubstituierten Pyridinringe der Verbindungen **68**, **61**, **66**, **67** und **69** zeigen signifikante Triplett bei $\delta = 7.53$ ppm ($^3J = 7.7$ Hz), $\delta = 7.49$ ppm ($^3J = 7.6$ Hz),

$\delta = 7.58$ ppm (${}^3J = 7.7$ Hz), $\delta = 7.49$ ppm (${}^3J = 7.7$ Hz) und $\delta = 7.54$ ppm (${}^3J = 7.7$ Hz). Die Fluorpyridine **64**, **65** und **69** weisen für das in *ortho*-Position zum Fluorsubstituenten stehende aromatische Proton ein signifikantes Vier-Spin-System entsprechend einem Dublett von Dubletts von Dubletts bei $\delta = 6.76$ - 6.79 ppm auf.

Die Umsetzung der elektrophilen Bausteine 2-Fluorpyridin (**5**) und 2,6-Difluorpyridin (**6**) mit 2-Methylpyridin (**63**) eröffnet den effizienten Zugang zur Familie der Methylen- und Methin-verbrückten mehrzähligen Oligopyridin-Liganden in sehr guten Ausbeuten von meistens 90 % und mehr. Die hieraus resultierenden Methylen-verbrückten Pyridin-Liganden können ihrerseits wieder als nukleophile Bausteine erfolgreich mit **5** bzw. **6** umgesetzt werden. Substituiert man im 2,6-Difluorpyridin (**6**) zunächst nur ein Fluoratom durch eine Pyridylmethyl-Einheit, so erhält man elektrophile Bausteine, die ihrerseits wieder mit nukleophilen Methylen-verbrückten Pyridin-Liganden umgesetzt werden können. Auf diese Weise ist der Aufbau komplexer Methylen- und Methin-verbrückter Oligopyridine in wenigen Syntheseschritten erreichbar.