

**Synthese und Charakterisierung von
Modellen für Photoschalter und
elektronische Ventile**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Achim Koch

geboren in Mainz

Mainz 2003

*"But I am not afraid to consider the final question
as to whether, ultimately -- in the great future --
we can arrange the atoms the way we want..."*

Richard Feynman, 1959

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
Strukturierung der Arbeit	3
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1 Der photostationäre Zustand	6
2.2 Photoschaltbare und photochrome Moleküle.....	6
2.3 Anforderungen	7
2.4 Substanzklassen.....	7
2.4.1 <i>cis,trans</i> -Isomerisierungen	7
2.4.1.1 Stilben, Benzanilin, Azobenzen	7
2.4.1.2 Retinal	8
2.4.2 Reaktionen unter Ringöffnung oder Ringbildung.....	9
2.4.2.1 1,2-Diarylethene	10
2.4.2.2 Fulgide und Fulgimide	11
2.5 Bestrahlungsexperimente	14
2.6 Das Schalter-Ventil-Konzept.....	14
2.6.1 Einführung.....	14
2.6.2 Das Ventil.....	15
3. Mesoionische Substanzen als Photoschaltermodelle	18
3.1 Was sind Mesoionen?.....	18
3.2 Synthese von sechsgliedrigen Pyrimidinium-olaten.....	19

3.2.1	Monocyclische Verbindungen.....	20
3.2.2	Bi- und tricyclische Verbindungen.....	21
3.2.3	Verbrückte Mesoionen	23
3.2.4	NMR-spektroskopische Charakterisierung	23
3.2.5	IR-spektroskopische Charakterisierung	27
3.3	Das Dipolmoment	27
3.4	Das photochemische Verhalten	29
3.4.1	UV-Vis-Spektren der Mesoionen.....	29
3.4.2	Schaltverhalten der mehrcyclischen Mesoionen	31
3.4.2.1	Bestrahlung bei 364 nm.....	32
3.4.2.2	Bestrahlung bei 457 nm.....	32
3.5	Verbrückte Mesoionen als Modelle für Schalter-Ventil-Systeme.....	33
3.5.1	Bestrahlungsexperimente mit Ansa-Mesoion 112	34
3.6	Zusammenfassung (Mesoionen).....	35
3.7	Experimenteller Teil (Mesoionen)	37
3.7.1	Allgemeines.....	37
3.7.2	3-Methyl-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyrido[1,2- <i>a</i>]pyrimidin-5-ium- 4-olat (14).....	40
3.7.3	N-Phenylchinolin-2-amin (29)	41
3.7.4	2-Methyl-3-oxo-4-phenyl-3,4-dihydropyrimido[1,2- <i>a</i>]chinolin-11-ium- 1-olat (30).....	42
3.7.5	2-Ethyl-3-oxo-4-phenyl-3,4-dihydropyrimido[1,2- <i>a</i>]chinolin-11-ium- 1-olat (72).....	44

4.	Diarylethene als Photoschaltermodelle	46
4.1	Historische Entwicklung der Diarylethene	46
4.1.1	Einführung.....	46
4.1.2	Diarylperfluorocyclopentene.....	47
4.2	Wichtige Eigenschaften der Diarylethene.....	48
4.2.1	Thermostabilität.....	48
4.2.2	Reversibles Schaltverhalten	49
4.2.3	Zerstörungsfreies Auslesen der Informationen	50
4.2.4	Empfindlichkeit bei längeren Wellenlängen.....	53
4.3	Syntheseplanung und -durchführung im Hinblick auf Schalter-Ventil- Konjugate.....	54
4.3.1	Die <i>Irie</i> -Route.....	54
4.3.2	Durchgeführte Synthesen nach <i>Irie</i>	55
4.3.3	Die <i>Feringa</i> -Route	56
4.3.4	Unterschiede zwischen 1,2-Bis(2-thienyl)-perfluorocyclopenten und 1,2-Bis(3-thienyl)-perfluorocyclopenten.....	57
4.3.5	Durchgeführte Synthesen nach <i>Feringa</i>	58
4.3.5.1	Derivate des 2,2,3,3,4,4-Hexafluorpentan-1,5-dions	58
4.3.5.2	Cyclisierungsreaktion zum Dithienylethen	60
4.3.5.3	Seitengruppensynthese und Funktionalisierung.....	61
4.4	Charakterisierung des photochemischen Verhaltens	65
4.5	Zusammenfassung (Diarylethene)	69

4.6	Experimenteller Teil (Diarylethene)	71
4.6.1	2-Brom-5-methylthiophen (16).....	71
4.6.2	3,5-Dibrom-2-methylthiophen (17).....	72
4.6.3	4-Brom-5-methylthiophen-2-yl-boronsäure (18).....	73
4.6.4	4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)pyridin (21).....	74
4.6.5	1,2-Bis[2-methyl-5-(4-pyridyl)-3-thienyl]-perfluorocyclopenten (23).....	75
4.6.6	4-(5-Methylthiophen-2-yl)pyridin (22).....	77
4.6.7	4-[4-(2,3,3,4,4,5,5-heptafluorocyclopent-1-en-1-yl)-5-methylthiophen-2-yl]pyridin (28).....	77
4.6.8	Hexafluorglutarsäurediethylester (25).....	78
4.6.9	2,2,3,3,4,4-Hexafluor-5-(2-methyl-5-pyridin-4-yl-thiophen-3-yl)-5-oxo-pentansäureethylester (107).....	79
4.6.10	1,5-Bis(2-methyl-5-pyridin-4-yl-thiophen-3-yl)-2,2,3,3,4,4-hexafluorpentan-1,5-dion (26).....	80
4.6.11	1,5-Bis(4-brom-5-methylthiophen-2-yl)-2,2,3,3,4,4-hexafluorpentan-1,5-dion (41).....	82
4.6.12	1,2-Bis(4-brom-5-methyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten (43).....	83
4.6.13	<i>Suzuki</i> -Kupplung von 4-Brom-5-methylthiophen-2-yl-boronsäure (18) an 1,2-Bis(4-brom-5-methyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten (43).....	84
4.6.14	3-Brom-2-methyl-benzo[<i>b</i>]thiophen (56).....	86
4.6.15	2,2,3,3,4,4-Hexafluor-1,5-bis(2-methyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-yl)pentan-1,5-dion (58).....	87
4.6.16	2,4-Dimethylthiophen (86).....	88
4.6.17	2,4-Dibrom-3,5-dimethylthiophen (87).....	89

4.6.18	1,5-Bis(4-brom-3,5-dimethylthiophen-2-yl)-2,2,3,3,4,4-hexafluorpentan-1,5-dion (105).....	90
4.6.19	1,2-Bis(4-brom-3,5-dimethyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten (108).....	92
4.6.20	Bestrahlungsreaktion von 1,2-Bis(4-brom-3,5-dimethyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten (108).....	93
4.6.21	3-Brom-2,4-dimethylthiophen-5-yl-boronsäure (92).....	94
4.6.22	4-(3-Brom-2,4-dimethylthiophen-5-yl)pyridin (135).....	95
5.	Ventilmodelle.....	97
5.1	Einführung.....	97
5.2	Radikale.....	98
5.3	ESR – Methoden zur Untersuchung von Konjugation.....	99
5.3.1	Einführung.....	99
5.3.2	g-Faktor, g-Tensor und Hamilton-Operator.....	102
5.3.3	Die Hyperfeinwechselwirkung.....	103
5.3.4	Die <i>J</i> -Kopplung.....	104
5.3.5	ESR-Spinsonden.....	105
5.3.6	Abstandsbestimmung in Molekülen.....	106
5.3.6.1	Synthese der Verbindungen 34 und 38	107
5.4	Synthese der Ventil-Modelle.....	107
5.4.1	Computerberechnungen.....	108
5.4.2	Synthese und Charakterisierung der Ventilstrukturen.....	110
5.4.2.1	Synthese der Aldehyde.....	112

5.4.2.2	Vorstufensynthese	121
5.4.2.3	Herstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-oxyl (50) und Derivatbildung	124
5.4.2.4	Synthese der Imino- und Nitronylnitroxidradikale	129
5.5	Charakterisierung der Konjugation durch ESR.....	133
5.6	Zusammenfassung (Ventilmodelle)	137
5.7	Experimenteller Teil (Ventilmodelle).....	139
5.7.1	4,4'-Bis(2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-3-oxycarbonyl-2,5-dihydro-1 <i>H</i> -pyrrol)-biphenyl (34)	139
5.7.2	4,4'-Bis(3-aminocarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-2,5-dihydro-1 <i>H</i> -pyrrol)-biphenyl (38)	140
5.7.3	2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutan (62).....	141
5.7.3.1	Reduktion von 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan mit Zink.....	141
5.7.3.2	Freisetzung der Base aus 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat..	142
5.7.4	4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenylimidazolidin-1,3-diol (49).....	143
5.7.5	4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-oxyl (50)	144
5.7.6	1-(4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-yl)-ethanon (73).....	145
5.7.7	Essigsäure-4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-yl-ester (75).	147
5.7.8	1,4-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-4',5'-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2'-yl)-benzenbis-1',1''-oxyl (72).....	148
5.7.9	1,4-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-4',5'-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2'-yl)-benzen-3'-oxy-bis-1',1''-oxyl (71).....	149
5.7.10	Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd (53).....	150
5.7.11	4,4'-Dibutylbiphenyl (52)	151

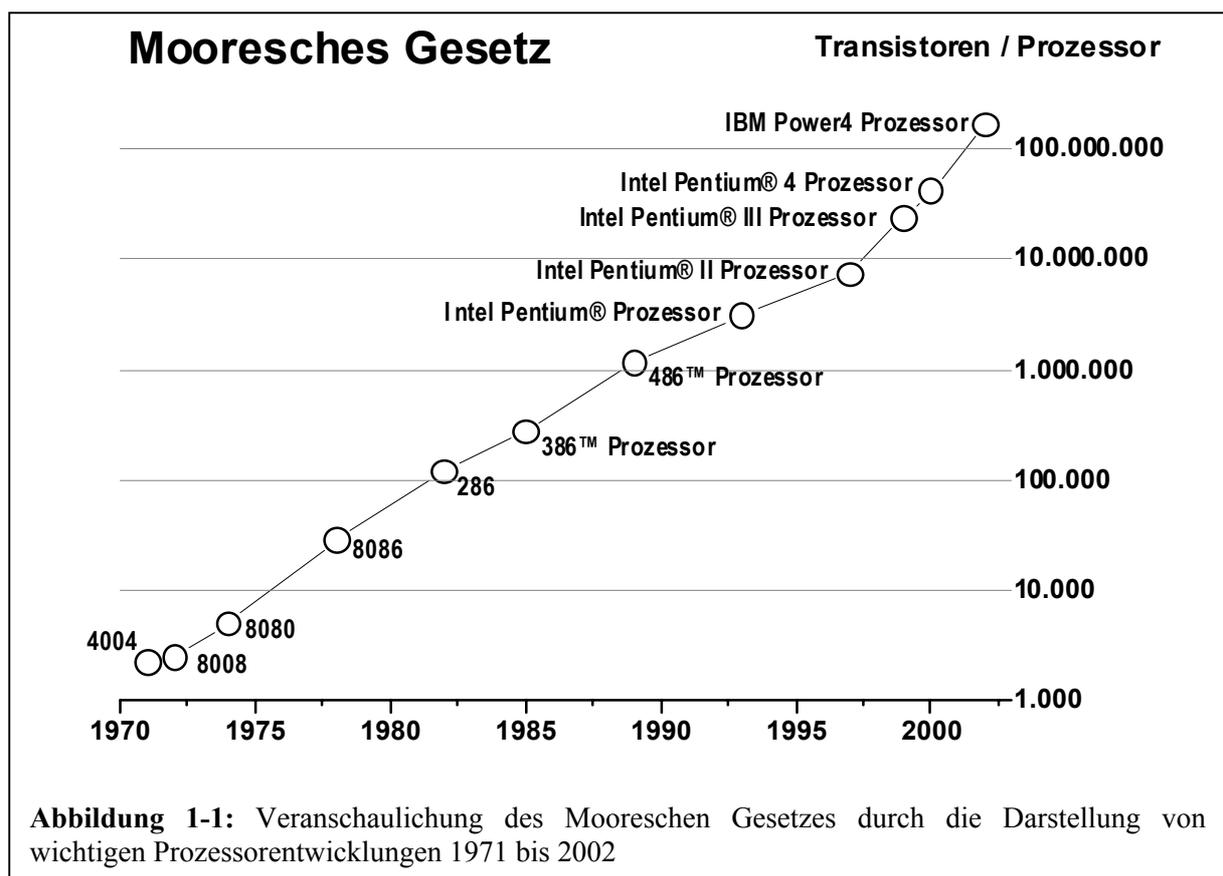
5.7.12	Synthese von Imino- und Nitronylnitroxid-Radikalen aus Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd (53).....	152
5.7.13	4'-(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-biphenyl-4-carbaldehyd (63).....	153
5.7.14	4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-biphenyl-4-carbaldehyd (61).....	155
5.7.15	4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-biphenyl-4-carbaldehyd (64).....	155
5.7.16	4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-biphenyl-4-carbonsäure (65).....	156
5.7.17	4,4'-Bis(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-4'',5''-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2''-yl)-biphenyl-bis-1'',1''-oxyl (60).....	156
5.7.18	2,7-Bis(brommethyl)-9,10-dihydrophenanthren (77).....	158
5.7.19	9,10-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbaldehyd (80).....	159
5.7.20	Synthese von Imino- und Nitronylnitroxid-Radikalen aus 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbaldehyd (80).....	160
5.7.21	7-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-9,10-dihydrophenanthren-2-carbaldehyd (95).....	161
5.7.22	7-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-9,10-dihydrophenanthren-2-carbaldehyd (96).....	162
5.7.23	2,7-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-4',5'-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2'-yl)-9,10-dihydrophenanthren-bis-3',3''-oxid-bis-1',1''-oxyl (91).....	163
5.7.24	1,2-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-hydrazin (79).....	163
5.7.25	2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-4,4'-diamin (81).....	165
5.7.26	4,4'-Dibrom-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl (82).....	166
5.7.27	2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-4,4'-dicarbaldehyd (83).....	167

5.7.28	Synthese von Imino- und Nitronylnitroxid-Radikalen aus 2,2',6,6'-Tetramethyl-biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd (83).....	168
5.7.29	4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl-4-carbaldehyd (98).....	169
5.7.30	4,4'-Bis(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-4'',5''-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2''-yl)-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl-bis-3'',3''-oxid-bis-1'',1''-oxyl (94).....	170
5.7.31	4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl-4-carbonsäure (99).....	170
5.7.32	1,2-Bis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-hydrazin (103).....	171
6.	Schalter-Ventil-Konjugate	173
6.1	Einführung.....	173
6.2	Synthesezugang aus Schaltern und Ventilen	174
6.2.1	Symmetriebetrachtungen.....	174
6.2.2	Energieminimierungen von Schalter-Ventil-Konjugaten.....	175
6.2.3	Synthesestrategien.....	175
6.2.4	Cyclophane.....	178
6.3	Zusammenfassung und Ausblick.....	179
7.	Zusammenfassung der Arbeit.....	180
7.1	Bis(thienylethene).....	181
7.2	Biphenyl-Biradikale	181
7.3	Summary.....	183
7.3.1	Bis(thienylethenes).....	184
7.3.2	Biphenyl biradicals.....	184

8.	Literatur	186
9.	Anhang	195
9.1	Abkürzungen und Symbole	195
9.2	ESR-Spektren und Simulationen.....	200
9.3	IR- und NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen.....	207
9.4	Danksagung.....	218

1. Einleitung und Motivation

Die elektronische Datenverarbeitung wurde in den letzten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts in allen denkbaren Bereichen des menschlichen Lebens etabliert. Der kontinuierliche Anstieg von zu speichernden, zu manipulierenden und zu analysierenden Daten schaffte den Bedarf an schnelleren Rechnern und grösseren Speicherdichten. Durch die Einführung und Verbesserung von photolithographischen Verfahren^[1,2,3] zur Herstellung von Computerchips konnte deren Bauteildichte (Anzahl der Elemente pro Flächeneinheit) ständig erhöht werden, so dass die Anzahl von Transistoren in Computerprozessoren von wenigen Tausend in den Siebziger Jahren auf über 170 Millionen im Jahr 2002 anstieg (Abbildung 1-1)^[4]. *Gordon Moore*, Mitbegründer des US-Hardware-Herstellers Intel, stellte 1965 die These auf^[5], dass sich die Anzahl von Transistoren in integrierten Schaltkreisen etwa alle 18 Monate verdoppeln, also exponentiell steigern würde.



Das Verhalten hat zwar bis heute Gültigkeit, aber die Strukturichte der inzwischen hochintegrierten Microchips^[6,7,8] stößt an die Grenzen des mit herkömmlicher optischer Lithographie Machbaren. Die Verwendung von Argonfluoridlasern mit der Emissionswellenlänge von 193 nm oder Fluor-Excimerlasern mit der Emissionswellenlänge von 157 nm ermöglicht Prozessorarchitekturen mit feinsten Strukturen von etwa

0,1 μm (100 nm). Eine weitere Reduzierung der Fertigungsstrukturen^[9] auf etwa 50 nm und darunter wird mit der EUV-Lithographie (extreme-ultrviolet lithography) oder der EPL (e-beam projection lithography) angestrebt. Durch das Zusammenrücken der elektrischen Verbindungen im Zuge der extremen Verringerung der Strukturgrößen ist eine wirksame Entkopplung der Einzelkomponenten nicht mehr realisierbar. Der Übergang von der Kontinuums- zur Quantenphysik lässt neue Phänomene wie das „single electron tunneling“ (SET)^[10] in den Vordergrund treten.

Auf der Suche nach alternativen Technologien für elektronische Anwendungen zeichnen sich in jüngster Zeit zwei Trends ab: Neben den Bemühungen, das Prinzip der strukturellen Selbstorganisation mit lithographischen Techniken zu verbinden, um komplexe strukturierte Systeme aus einfachen vorgefertigten Bausteinen zu konstruieren (Bottom-Up-Ansatz)^[11], treten Strategien in den Vordergrund, auf der Basis von organischen Molekülen oder biologischen Einheiten „Einelektronen-Devices“^[12] aufzubauen, deren Eigenschaften und Wirkmechanismen mit modernen elektronischen Bauteilen wie z. B. Transistoren vergleichbar sind. Im Gegensatz zu den bekannten anorganischen Halbleiter-Komponenten sind dazu noch grundlegend neue Arbeiten im Bereich der Herstellungstechnologie und Manipulation einzelner Moleküle notwendig^[13].

Organische Moleküle mit funktionellen Gruppen, die zu *cis,trans*-Isomerisierungen, Photocyclisierungen oder verwandten intramolekularen Prozessen in der Lage sind und deren metastabile Zustände isolierbar und analysierbar sind, eignen sich prinzipiell zum Aufbau von Schaltern und Speicherbausteinen auf molekularer Ebene^[14]. Ihre physikalischen Merkmale lassen sich durch kleine Änderungen in der molekularen Struktur synthetisch abstimmen, was es erlaubt, auf diese Weise recht einfache, isolierte Systeme aufzubauen. Als optische Datenspeicher werden bevorzugt Moleküle verwendet, die durch Einstrahlen von Licht einer bestimmten Wellenlänge zum Schalten gebracht werden können. Eine thermische Rückreaktion sollte hierbei soweit wie möglich ausgeschlossen werden, um eine langzeitstabile Informationsspeicherung sicherzustellen. Die theoretischen Vorteile der Verwendung von photochromen^a gegenüber herkömmlichen magnetooptischen (MO)^[15] oder auf Phasenübergängen (PC) beruhenden^[16] optischen Datenspeichersystemen, welche

^a Unter Photochromie (griech.: $\phi\tilde{\omega}\zeta$ = Licht und $\chi\rho\tilde{\omega}\mu\alpha$ = Farbe) wird aus historischen Gründen eine reversible sichtbare Farbänderung einer Substanz verstanden. Die genaue Begriffsdefinition erfolgt in Kapitel 2.

Wärmeenergie zur Manipulation von physikalischen Eigenschaften verwenden, liegen in höherer Auflösung, potentiell höherer Schreibgeschwindigkeit und sehr hoher Speicherdichte durch Variationsmöglichkeit von Phase, Polarisierung und Wellenlänge^[17]. Gegenüber magnetischen Speichermedien können als weitere Vorteile noch die apparativ einfache Verwendung von billigen und in Massen produzierbaren Lasern, kontaktfreies Lesen und Speichern und weitgehende Unempfindlichkeit gegen Staub und Magnetfelder genannt werden. Klassische Anwendungsbeispiele für digitale Speichermedien sind CD und DVD, welche die meisten magnetischen Datenspeicher schon in vielen Bereichen abgelöst haben und entsprechend weitverbreitet sind. Das einfache Verfolgen von Absorptionsänderungen im UV-Vis-Bereich ist jedoch keine praktisch relevante Methode, um Informationen mit photochromen Speichermedien zu verarbeiten, da sich Auslesesignal und Photochromie gegenseitig störend beeinflussen können. Dies macht das Einbeziehen von anderen photophysikalischen Eigenschaften wie Lumineszenz oder optische Drehung notwendig. Beispielhafte Lösungen dieses Problems wurden kürzlich in der Literatur erwähnt^[18]. Im ersten Fall wurden Porphyrine als Seitengruppen eingeführt, im zweiten Fall wurden chirale Hilfsreagenzien genutzt, die eine Stereodifferenzierung bei der Photocyclisierungsreaktion herbeiführen. Allerdings ist die Nutzbarkeit solcher Systeme durch wechselseitige Beziehungen zwischen photochromem Material und angebondenen funktionellen Gruppen stark eingeschränkt.

Strukturierung der Arbeit

Das zweite Kapitel der vorliegenden Arbeit definiert in Anlehnung an die obige Einführung den Begriff des Photoschalters. Anhand ausgewählter Substanzklassen werden die physikalischen und technischen Anforderungen an eine photochrome Verbindung erörtert. Darauf aufbauend wird das Schalter-Ventil-Konzept motiviert und einführend erklärt (vgl. Kapitel 2.6.1, Abbildung 2-7, rechts). Der prinzipielle Wirkmechanismus eines solchen Aufbaus ist dem eines Transistors ähnlich, denn mittels Licht als Steuergröße wird Leitfähigkeit reguliert bzw. geschaltet. Daher kann man das resultierende Schalter-Ventil-Konjugat als molekularen optischen Transistor bezeichnen.

Zwei Klassen von Modellsystemen für photoschaltbare Moleküle werden in Kapitel 3 und Kapitel 4 dieser Arbeit näher betrachtet: Mesoionen^[19] und Bis(thienylethene)^[17]. Erstere sind synthetisch recht einfach zugänglich und dazu geeignet, die Änderung von physikalischen Eigenschaften wie dem Dipolmoment oder dem räumlichen Anspruch

angebundener funktioneller Gruppen vor und nach der Photoreaktion zu nutzen. Diese Systeme konnten aber bisher nicht reversibel geschaltet werden und sind daher *per definitionem* keine photochromen Materialien. Im allgemeinen Teil des 3. Kapitels wird daher die synthetische Erweiterung ihres konjugierten aromatischen Grundgerüsts im Hinblick auf die Reversibilität des Schaltprozesses erörtert.

Die Schalteigenschaften von substituierten Bis(thienylethenen), die Gegenstand des 4. Kapitels sind, wurden in den letzten Jahren bezüglich der Eignung für optische Speichermedien intensiv untersucht. Eines der beiden Valenztautomere besitzt ein konjugiertes π -System, so dass unter Anbindung von Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen^[20] oder konjugierten Polymeren^[21-23] im Idealfall ein vollständiges An- oder Ausschalten der Konjugation erfolgen kann. Um die Stärke der Schalteffekte zu beobachten, benötigt man eine Sonde, die es erlaubt, die Änderung von elektronischen Konjugationseffekten über das Bindungsgerüst hinweg möglichst empfindlich zu detektieren. Daher wurde die ESR-Spektroskopie, welche die Bestimmung von J -Kopplungen zweier stabiler Nitroxidradikale in Abhängigkeit von dem Grad des π -Orbitalüberlapps zwischen den paramagnetischen Zentren zulässt, als Werkzeug zur Detektion verwendet. Die seit 2000 erschienenen Veröffentlichungen zu diesem Thema^[24-29] deuteten stets auf einen durch den Photoschalter hindurchlaufenden Konjugationspfad hin (vgl. Kapitel 2.6.1, Abbildung 2-7, links). Dieser Aufbau impliziert jedoch die wechselseitige elektronische Beeinflussung von Photoschaltermolekül und angebundenen funktionellen Gruppen.

Die vorliegende Arbeit führt den Ansatz der Beteiligung von ESR-Spinsonden zur Messung von Konjugationsänderungen bei Bis(thienylethenen) fort, indem sie erörtert, wie konformative Änderungen des photochromen Moleküls vor und nach dem Schaltprozess auf elektronisch entkoppelte konjugierte Systeme (im folgenden „Ventile“ genannt) wirken^[30]. In Kapitel 5 wird gezeigt, wie Biphenyle als Ventilmodelle synthetisiert und mit ESR-Spinsonden versehen werden können. Das „Einfrieren“ der freien Drehbarkeit um die Phenyl-Phenyl-Bindung führt in Abhängigkeit vom Diederwinkel zwischen den Aromaten zu verschiedenen J -Kopplungen der Nitroxid-Spinsonden, wobei die mit CW-ESR-Techniken gemessene Kopplung bei größtmöglicher Planarität des Biphenyl-Ventils maximal war.

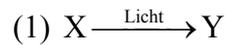
In Kapitel 6 werden schließlich Strategien dargestellt, Ventil- und Schaltermodelle am Computer zu generieren und dann synthetisch nach dem getrennten Aufbau beider Teile zu

Schalter-Ventil-Konjugaten zu kombinieren. Die Änderung der Schaltergeometrie während der photochromen Reaktion sollte über geeignete Alkylbrücken je nach Modellierung des Systems eine Spannung oder Dehnung auf das Ventil übertragen und dessen konformative Antwort, die Änderung des Delokalisationsgrades der π -Bindungselektronen durch das Ventil, sollte genutzt werden. Hierbei wird deutlich, warum das Biphenylmolekül ein praktikables Modell für das elektronische Ventil ist: Im Idealfall würde durch Änderung des Diederwinkels der beiden aromatischen Ringe die elektronische Leitfähigkeit zwischen A und B analog einem molekularen Transistor an- und ausgeschaltet bzw. in gewissen Grenzen verändert werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Der photostationäre Zustand

In einem System, das zwei unter dem Einfluss von Licht reversibel ineinander überführbare Substanzen beinhaltet und in dem keine spontane thermische Umwandlung stattfindet, bildet sich bei der Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge λ ein „photostationärer Zustand“ aus.



Beide Photoreaktionen (1) und (2) laufen mit gleicher Geschwindigkeit ab, so dass sich, vergleichbar mit anderen reversiblen physikalischen Gleichgewichtsreaktionen^[31] (z.B. dem Übergang Flüssigkeit-Dampf) ein photodynamisches Gleichgewicht einstellt. Die Zusammensetzung des Systems im photostationären Zustand hängt vor allem von dem Ausmaß der Absorption bei der Wellenlänge λ ab. Nach dem Prinzip von LeChatelier gilt: „Eine auf ein System einwirkende Störung führt zu einer Reaktion, die es ihm ermöglicht, der Störung auszuweichen“. Daher bildet sich bei der Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge λ bevorzugt dasjenige Isomere, das bei dieser Wellenlänge weniger absorbiert.

2.2 Photoschaltbare und photochrome Moleküle

Nicht alle chemischen Strukturen, die durch Licht in eine andere Form überführbar sind, sind auch photochrom. Photochromie^[32,33] ist die reversible, durch sichtbares oder ultraviolettes Licht hervorgerufene Umwandlung einer chemischen Spezies in eine andere, die sich von der Ausgangsverbindung durch ihre Farbe (Absorptionsspektrum) unterscheidet. Die Rückreaktion kann durch Licht einer anderen Wellenlänge oder Wärme ausgelöst werden oder spontan erfolgen^[34].

Die Photochromie organischer Verbindungen kann auf verschiedenen reversiblen Reaktionen beruhen. Die wichtigsten sind:

- (a) Ionenbildung (heterolytische Spaltung)
- (b) Radikalbildung (homolytische Spaltung)
- (c) *cis,trans*-Isomerisierung an einer Doppelbindung

- (d) Ringöffnung oder Ringbildung (photochrome Valenztautomerie).

Weitergehende Erläuterungen in Kapitel 2.4 beziehen sich auf eine kleine Auswahl aus den beiden Klassen (c) und (d), weil diese den Anforderungen an optische Datenspeicher sehr nahe kommen und zum Grundverständnis dieser Arbeit beitragen. Die Mesoionen nehmen eine Sonderstellung als photoreaktive, aber nicht photochrome Substanzen ein und werden in dem folgenden Kapitel nicht behandelt.

2.3 Anforderungen

An photochrome Systeme, die technisch genutzt werden sollen, werden zwangsläufig viele Anforderungen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit gestellt^[14]. Diese können unter Vernachlässigung ökonomischer oder umwelttechnischer Gesichtspunkte wie folgt tabellarisch nach Priorität geordnet werden (oberste Priorität zuerst):

- (a) photochemisches Umschalten zwischen beiden Formen (Photochromie)
- (b) keine gegenseitige thermische Umwandlung der Isomere (quasi unbegrenzte Informationsspeicherung)
- (c) dauerhafte Stabilität der Isomere, keine Nebenreaktionen gleichwelcher Art (vgl. Abbildung 2-5)
- (d) Beibehaltung der Stoffeigenschaften beim Einbau in ein makromolekulares System
- (e) zerstörungsfreies Lesen der Informationen ohne deren Löschung oder störende Wechselwirkungen
- (f) kurze Bestrahlungszeiten durch hohe Quantenausbeuten
- (g) schnelle Schaltprozesse durch kurze Reaktionszeiten
- (h) einfache Detektion beider Formen.

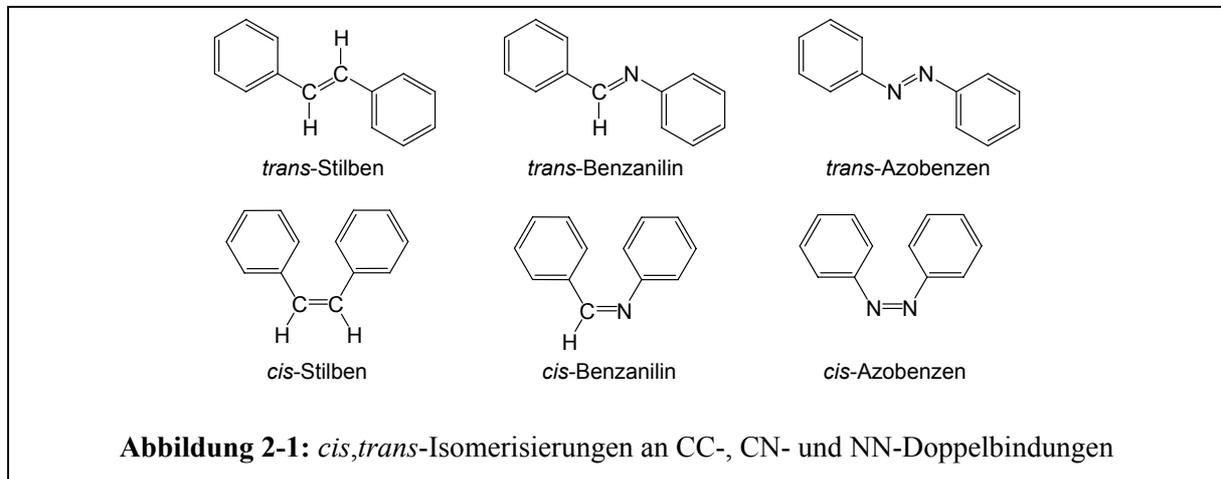
2.4 Substanzklassen

2.4.1 *cis,trans*-Isomerisierungen

2.4.1.1 Stilben, Benzanilin, Azobenzen

Reversible *cis,trans*-Photoisomerisierungen sind bei Verbindungen bekannt, die C=C-, C=N- und N=N-Doppelbindungen tragen. Beispiele hierfür sind Stilben, Benzanilin, Azobenzen und

deren Derivate (Abbildung 2-1). Die Photoisomerisierung führt zum Einstellen eines photostationären Zustandes, wobei das Verhältnis der beiden Isomere abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts ist. Bestrahlung des unsubstituierten Azobenzens bei 313 nm ergibt etwa 80 %, Bestrahlung bei 365 nm nur 40 % Z-Isomer.



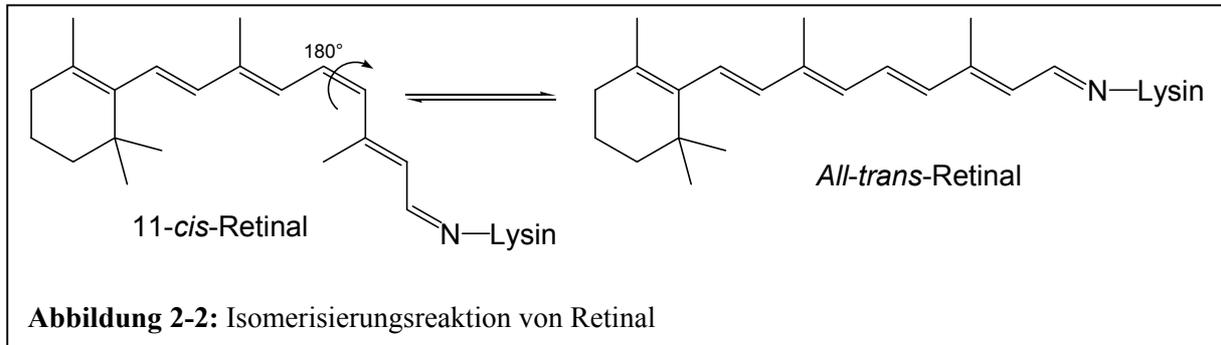
Die Unterschiede in den Absorptionsspektren der Isomere beruhen im wesentlichen auf der Koplanarität der *trans*-Isomere, d.h. Doppelbindung und Phenylringe liegen in einer Ebene, wohingegen bei den *cis*-Isomeren die Phenylringe gegenüber der Doppelbindung um 30-40° aus der Ebene herausgedreht sind. Unterbindet man die Koplanarität auch beim *trans*-Isomer, z.B. durch Einführung von Methylgruppen in die *ortho*-Stellungen der Ringe oder die α und α' -Positionen an der Doppelbindung, so verschwinden die Unterschiede in den Absorptionsspektren und auch die Energiedifferenz nahezu vollständig und das normalerweise stabilere *trans*-Isomer erreicht eine dem *cis*-Isomer vergleichbare Stabilität^[33,35].

2.4.1.2 Retinal

Ein sehr wichtiger Vertreter in der Klasse der *cis,trans*-Isomerisierungen von olefinischen Substanzen ist das als Schiff'sche Base über die Aminosäure Lysin an das Protein Opsin gebundene 11-*cis*-Retinal ($\lambda_{\max} = 498$ nm). Opsin und Retinal bilden zusammen das Proteinsystem Rhodopsin^[14,36].

In Abbildung 2-2 ist dargestellt, wie das 11-*cis*-Retinal durch Absorption eines Photons unter 180°-Drehung um eine C=C-Doppelbindung in das *all-trans*-Retinal übergeht

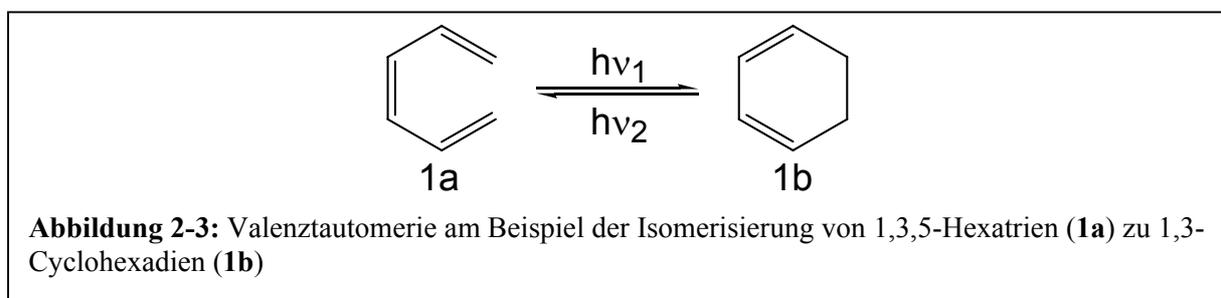
($\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$). Diese mit einer starken Veränderung der räumlichen Lage der Alkenkette verbundene Reaktion wirkt unmittelbar als strukturelle Störung auf den Proteinteil des Rhodopsins und führt zu einer konformellen Änderung des gesamten Proteins.



Eine weitere Abfolge von Reaktionen bewirkt schließlich einen Nervenimpuls, der für den Sehprozess höherer Lebewesen verantwortlich ist. Dieses Beispiel aus der Natur soll verdeutlichen, wie die Implementierung eines lichtsensitiven Moleküls in ein größeres System durch Einstrahlung eines Photons Änderungen der physikalischen Eigenschaften an anderer Stelle des Gesamtsystems bewirken kann. Hohe Reversibilität, Quantenausbeute, sowie photochemische und thermische Stabilität dieses Schalters und auch seines chemischen Verwandten Bacteriorhodopsin waren und sind Gegenstand intensiver Forschung und Entwicklung^[37].

2.4.2 Reaktionen unter Ringöffnung oder Ringbildung

Reaktionen, in denen sich eine CC-Bindung öffnet oder schließt, sind häufig mit einer Farbänderung verbunden, weil sich die Länge des konjugierten Systems verändert.



Das Prinzip der photochromen Valenztautomerie beruht auf einer reversiblen Änderung der Absorptionseigenschaften aufgrund von σ -Bindungsknüpfung/-spaltung und Umgestaltung

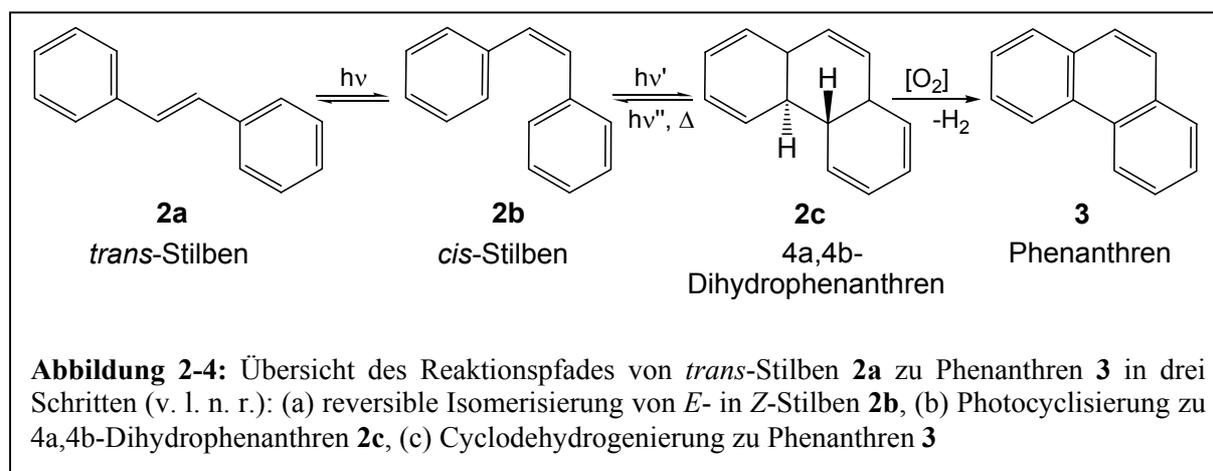
des π -Bindungsgerüsts. Dies wird in Abbildung 2-3 durch den Prozess der Isomerisierung von farblosem 1,3,5-Hexatrien (**1a**) zu gelb gefärbtem 1,3-Cyclohexadien (**1b**) (und umgekehrt) verdeutlicht. Im folgenden werden Strukturen mit 1,3,5-Hexatriengerüst als „offen“ und ihre Isomere mit 1,3-Cyclohexadiengerüst als „geschlossen“ bezeichnet.

Ein sehr interessanter Effekt der dargestellten Valenztautomerie ist die Aufhebung von Bewegungsfreiheitsgraden beim Schließen des Ringes mit einer damit verbundenen konformativen Änderung und daraus resultierenden verschiedenen Ausdehnungen der Isomere im Raum. Auf den Nutzen der Konformationsänderung wurde schon eingegangen. Der „parallele Ansatz“ (vgl. Abbildung 2-7), der in Kapitel 2.6: „Das Schalter-Ventil-Konzept“ am konkreten Beispiel erläutert werden soll, macht davon Gebrauch.

2.4.2.1 1,2-Diarylethene

cis-Stilben, der einfachste Vertreter der 1,2-Diarylethene, unterliegt bei Bestrahlung der Cyclisierung zu 4a,4b-Dihydrophenanthren^[38] (Abbildung 2-4). Dieses kann jedoch nicht isoliert, sondern nur in verdünnter Lösung untersucht werden.

Der Prozess der Cyclisierung findet vom ersten angeregten Singulett-Zustand aus statt und verläuft wie zu erwarten konrotatorisch nach den Regeln von Woodward und Hofmann^[39,40]. Die photochemische oder thermische Reaktion in der Dunkelheit erfolgt zurück zum *cis*-Stilben **2b** oder bei Anwesenheit von Sauerstoff unter Abspaltung von Wasserstoff zum Phenanthren **3**.



Allerdings ist die thermische Rückreaktion symmetrieverboten und benötigt trotz der hohen Energie des Dihydrophenanthrens **3** gegenüber dem Diarylethen **2b** eine gewisse

Aktivierungsenergie. Die symmetrieerlaubte photochemische Rückreaktion hingegen bedarf in der Regel keiner Aktivierungsenergie.

Drei Nachteile schränkten die Anwendung von Stilben-Derivaten zu Zwecken der Datenspeicherung zunächst stark ein. Durch Verbesserungen des ursprünglichen Systems konnten sie aber inzwischen behoben werden, worüber in Kapitel 4 genauer berichtet werden wird.

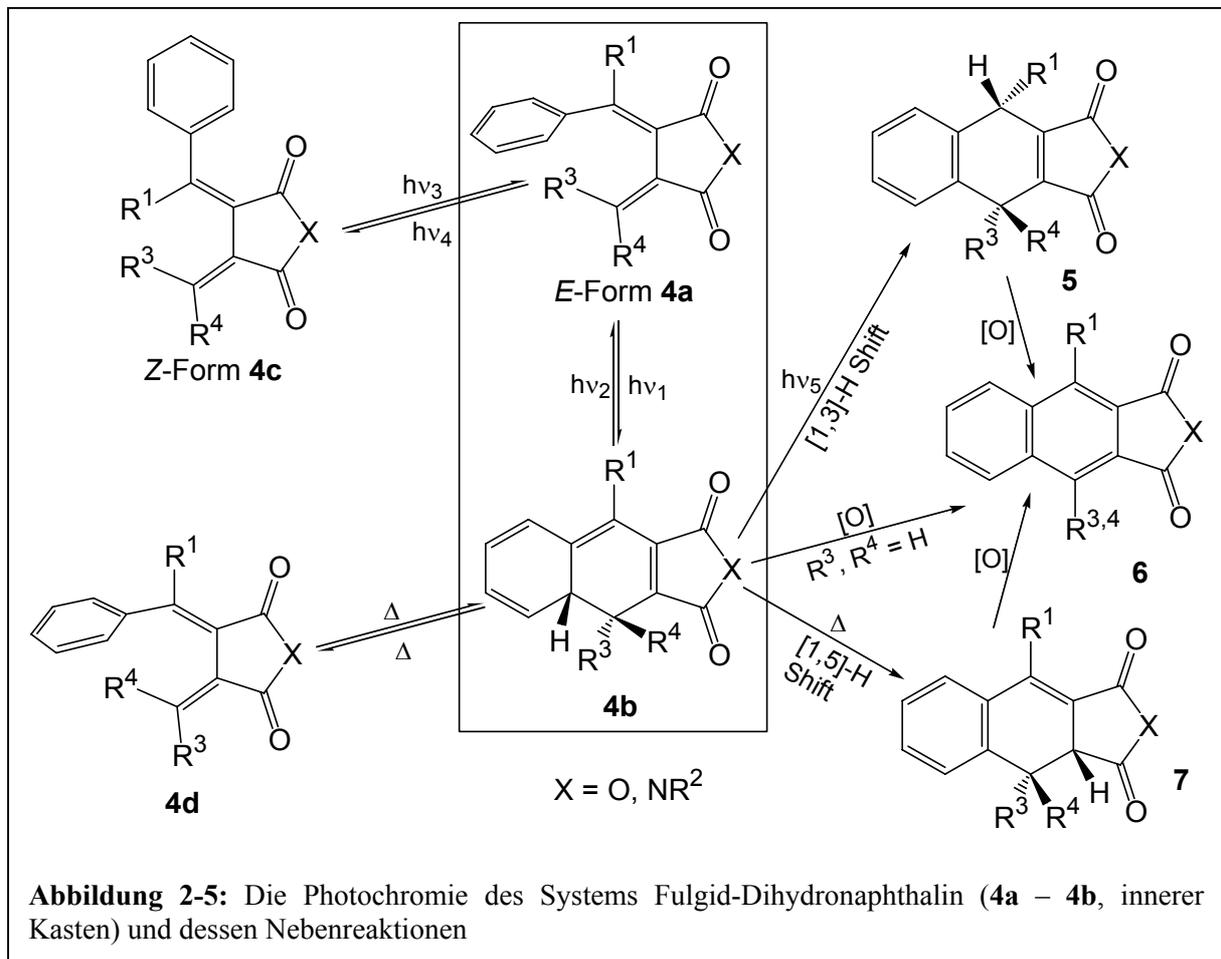
- (a) Die als Cyclodehydrogenierung bezeichnete irreversible Reaktion von Dihydrophenanthren zu Phenanthren unter Anwesenheit von Sauerstoff^b konnte durch Ersatz der beiden oxidationsempfindlichen Wasserstoffe durch Methylgruppen unterdrückt werden.
- (b) Die Labilität des Dihydrophenanthrens gegenüber der thermischen Rückreaktion zu Stilben wurde durch Einsatz von Thiophen- oder Furan- anstelle von Phenylgruppen beseitigt^[41].
- (c) Schließlich wurde die Möglichkeit der oben dargestellten *cis,trans*-Isomerisierung der zentralen C=C-Doppelbindung durch die Verwendung von cyclischen Säureanhydrid-Derivaten und später cyclischen Perfluorcyclopenten^[42] unterbunden.

2.4.2.2 Fulgide und Fulgimide

Die Fulgide und Fulgimide gehören wie die Diarylethene und Spiropyrane zu den „neuen“ thermisch irreversiblen photochromen Verbindungen^[43]. Der Unterschied zwischen beiden besteht lediglich im Ersatz des Bismethylen-Succinanhydrid-Grundkörpers durch Bismethylen-Succinimid. Ihre Bistabilität beruht auf einer 1,3,5-Hexatrien-Isomerisierung mit UV-Licht zu gefärbten Dihydronaphthalenderivaten, welche sehr ähnlich der oben gezeigten konrotatorischen photochemischen Elektrocyclisierung ist. Die Rückreaktion verläuft unter Einstrahlung von sichtbarem Licht. Die ersten von Stobbe synthetisierten und von ihm als

^b Die Zugabe von Iod beschleunigt die Reaktion, genauso wie andere dehydrierende oder oxidierende Reagenzien.

Fulgide^c bezeichneten Verbindungen wiesen allerdings völlig andere Eigenschaften auf, als für photonisch kontrollierte Datenspeicher heute wünschenswert sind^[44].



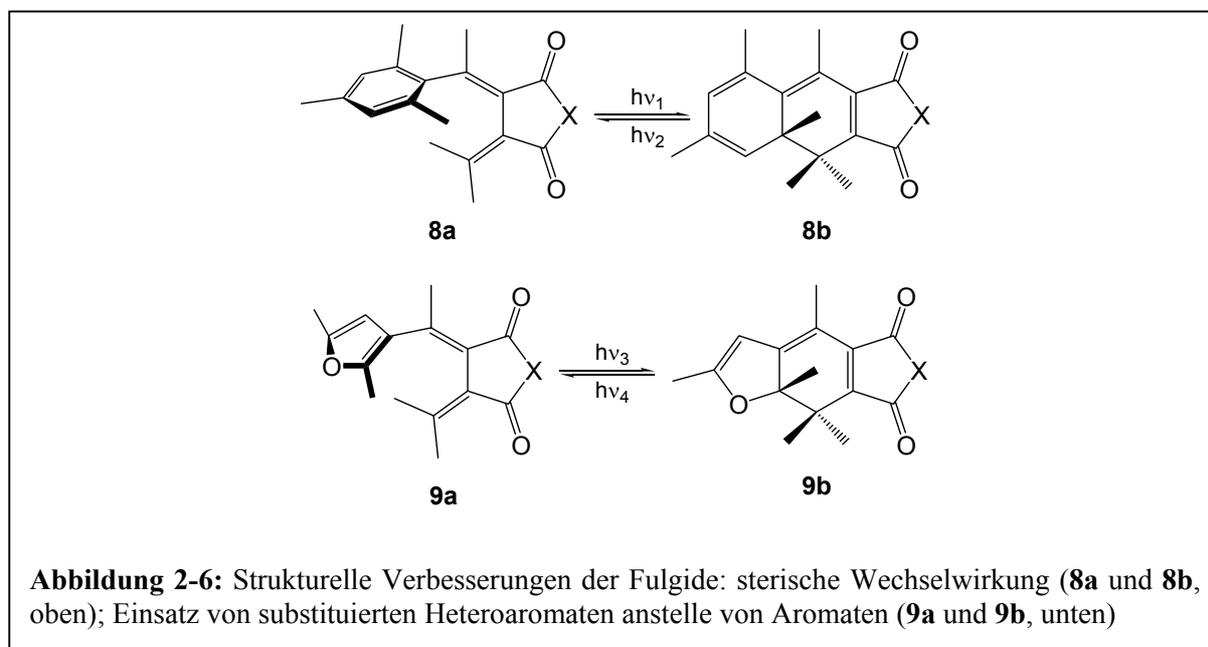
In Abbildung 2-5 sind neben dem photochromen Gleichgewicht von Fulgi(mi)den **4a** und Dihydronaphthalenderivaten **4b** (innerer Kasten; X = O für Fulgide, X = NR² für Fulgimide) die unerwünschten Nebenreaktionen der Substanzklasse dargestellt:

- (a) photochemische Isomerisierungsreaktion der *E*-Isomere **4a** und der *Z*-Isomere **4c**
- (b) konkurrierende disrotatorische Ringöffnung von **4b** zu **4d** als schnelle thermische Rückreaktion (innerhalb einiger Minuten bei Raumtemperatur)
- (c) sigmatrope [1,3]-Protonenverschiebung von **4b** zu **5** (photochemisch aktiviert) und [1,5]-Protonenverschiebung von **4b** zu **7** (thermisch aktiviert)

^c Die Namensgebung erfolgte nach dem lateinischen Wort „fulgere“ für glitzern, scheinen entsprechend dem Aussehen der kristallinen Verbindungen.

(d) Oxidation der Dihydronaphthalenderivate **4b** zu Naphthalenderivaten **6** durch die Einwirkung von Luftsauerstoff.

Strukturelle Verbesserungen wurden durch Ersatz der Wasserstoffe gegen Alkylgruppen (**8a** und **8b**, Abbildung 2-6 oben)^[45], sowie dem Einbau von Heteroaromaten (**9a** und **9b**, Abbildung 2-6 unten)^[46] erzielt. Im ersten Fall wurde eine Isopropylidenfunktionalität, sowie eine Mesitylmethylen- statt der Benzylidengruppe eingeführt, so dass kein Wasserstoff mehr entfernt werden oder wandern konnte. Zusätzlich konnte die thermische disrotatorische Ringöffnungsreaktion wegen der großen sterischen Wechselwirkung der *cis*-ständigen Methylgruppen (in der Abbildung 2-6 „vor“ der Papierebene) stark unterdrückt werden. Die photochemische Ringöffnung (konrotatorisch) zur *E*-Form (vgl. **4a**, Abbildung 2-5) bleibt jedoch durch die Methylsubstituenten unangetastet.



Ein erheblicher Anstieg der thermischen Stabilität der Dihydronaphthalenderivate, also eine wesentliche Verlangsamung der ungewollten thermischen Rückreaktion, konnte auch im zweiten Fall bewirkt werden. Die Ursache liegt im Unterschied der aromatischen Stabilisierungsenergie der heterocyclischen Verbindungen gegenüber den ihnen ansonsten analog aufgebauten Phenylderivaten. Wie auch bei 1,2-Diphenylethenen (Abbildung 2-4) steigt die Grundzustandsenergie der geschlossenen Form an, weil die aromatische Konjugation und damit die aromatische Stabilisierungsenergie beim Ringschluss verloren geht. Daher wird die Energiebarriere der Ringöffnung sehr klein und die thermische Rückreaktion begünstigt. Der Ersatz von Phenyl- gegen Thienyl- oder Furylgruppen lässt die Grundzustandsenergie wegen dem geringeren Verlust an aromatischer Stabilisierungsenergie

beim Ringschluss absinken, was wiederum eine größere Reaktionsbarriere der thermischen Ringöffnung zur Folge hat. Mit dem Verbindungspaar **9a** und **9b** wurde 1981 erstmals die thermisch irreversible Photochromie bei den Fulgiden verwirklicht. Ihre Entwicklung ist noch nicht beendet und die Suche nach Fulgi(mi)den, die den möglichen Anforderungen gerecht werden, dauert bis heute an^[47,48].

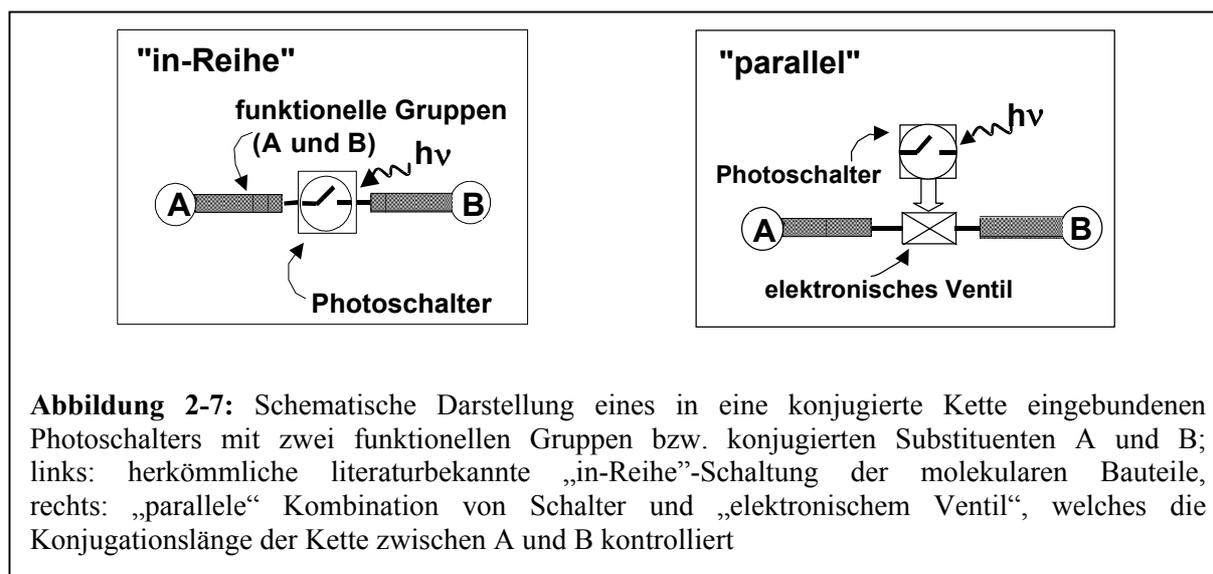
2.5 Bestrahlungsexperimente

Aufgrund der außerordentlich hohen Quantenausbeute der verwendeten Diarylethenmodelle (Kapitel 4) ist zum Überprüfen der Schaltfähigkeit und der Charakterisierung keine zeit- und kostenintensive Bestrahlung mit einem Laser notwendig. Es ist bei Bestrahlungen in Lösung meist unnötig, eine bestimmte Wellenlänge aus dem Kontinuum zu wählen, weil Wechselwirkungen des Solvenz mit dem gelösten Stoff breite Absorptionsbanden hervorrufen. Daher wurde eine herkömmliche UV-Handlampe, die auch zum Detektieren von Dünnschichtchromatogrammen dient ($\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$), und eine 20 Watt-Halogen-Tageslichtlampe verwendet (siehe Kapitel 3.7). Mit handelsüblichem Duranglas wurden die kurzwelligen Anteile ($<300 \text{ nm}$) herausgefiltert. Lediglich wegen der niedrigen Quantenausbeute der Mesoionen (Kapitel 3) ist bei den entsprechenden Experimenten zugunsten einer höheren Strahlungsleistung ein Argon-Laser oder ein UV-Crosslinker eingesetzt worden.

2.6 Das Schalter-Ventil-Konzept

2.6.1 Einführung

Auf literaturbekannte Strategien zum Aufbau von molekularen Schaltern wurde schon in den vorangegangenen Kapiteln eingegangen. Abbildung 2-7, links verdeutlicht einen entsprechenden herkömmlichen Aufbau mit den Substituenten A und B (konjugierte Polymere, Elektronendonoren- und -akzeptorpaare), welche über zwei konjugierte Pfade zu beiden Seiten des Photoschalters angeordnet sind. Diese Strategie macht Gebrauch davon, dass bei einem der beiden photochromen Isomere ein vollständig konjugiertes π -Elektronengerüst im Molekül vorhanden ist, durch welches die Konjugation des Gesamtsystems beeinflusst werden kann^[19,30].



Der charakteristische Nachteil dieses Aufbaus ist der starke elektronische Einfluss des A-B-Systems auf die optischen und elektronischen Eigenschaften des Schalters, welcher diesen vom A-B-System abhängig macht. Dies äußert sich vor allem durch Änderung der Absorptionswellenlänge des Photoschalters bei Veränderung der Substituenten A und B oder bei Veränderung der Konjugationslänge zwischen A und B.

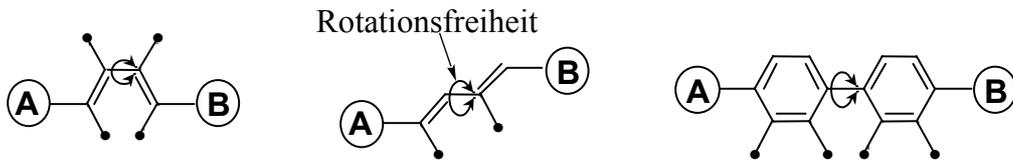
2.6.2 Das Ventil

Zur Erweiterung des Konzepts und um oben genanntem Nachteil aus dem Wege zu gehen, muss eine elektronische Entkopplung des Schalters vom A-B-System erfolgen. Dies soll durch das Anwenden von konformativen Änderungen im Bindungsgerüst des Schalters auf die konjugierte Kette des A-B-Systems umgesetzt werden, so dass dessen Leitfähigkeit durch molekulare Zug- und Dehnungskräfte verändert wird (Abbildung 2-7, rechts). Der konformative Zwang soll durch Alkylbrücken, über welche der Photoschalter mit dem elektronischen Ventil verbunden ist, verwirklicht werden. Die Weiterentwicklung gegenüber der „in Reihe“-Schaltung besteht also darin, die Konformationsänderung, nicht jedoch eine Änderung der elektronischen Struktur des Schalters zu nutzen, um die Konjugationslänge zu beeinflussen. Der prinzipielle Wirkmechanismus eines solchen Aufbaus ist dem eines Transistors ähnlich, denn es wird mittels einer Steuergröße die Leitfähigkeit reguliert bzw. geschaltet. Da diese Steuergröße Licht einer definierten Wellenlänge ist und die räumliche Ausdehnung des Schalter-Ventil-Konjugates in der Größenordnung von Molekülen liegt, kann man das System als molekularen optischen Transistor bezeichnen.

Prinzipiell können viele verschiedene Ventile und Schalter auf diese Art kombiniert werden. Die Verwendung von Computermodellen zur Berechnung von Energieinhalten geeigneter Geometrien und zum Auffinden von geeigneten Synthesewegen erscheint daher zweckmäßig. Um die weitreichenden Möglichkeiten des Schalter-Ventil-Konzeptes aufzuzeigen, sind in Abbildung 2-8 einige mögliche Ventilstrukturen, Schalter und Schalter-Ventil-Konjugate dargestellt. Bei dem gezeigten Diarylethen wurde der Konjugationspfad nicht wie in den Veröffentlichungen an den Thiophenringen angekoppelt, sondern durch den Cyclopentenring gelegt, um durch die Manipulationsmöglichkeit der Thiophensubstituenten die optischen Eigenschaften geeignet einstellen zu können^[30].

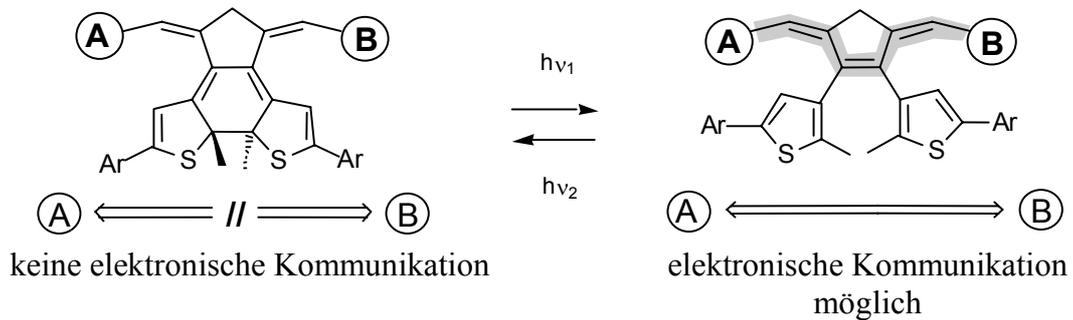
Neben dem synthetisch anspruchsvollen Problem der Einbindung des Ventils in die konjugierte Kette muss aber auch ein generalisiertes Schema zur Kopplung der Schalter- und Ventil-Komponenten mit geeigneten reaktiven Endgruppen entwickelt werden. Diese Arbeit ist entsprechend strukturiert und beschreibt zunächst in Kapitel 3 und 4 das Thema „Schalter“ an zwei verschiedenen Substanzklassen, in Kapitel 5 das Thema „Ventil“ und schließlich in Kapitel 6 die Zusammenführung dieser beiden Komponenten, die Gegenstand weiterer Arbeiten ist. Sie wird hier theoretisch erarbeitet und dazu Synthesestrategien entwickelt.

Butadiene und Biphenyle (Ventile):

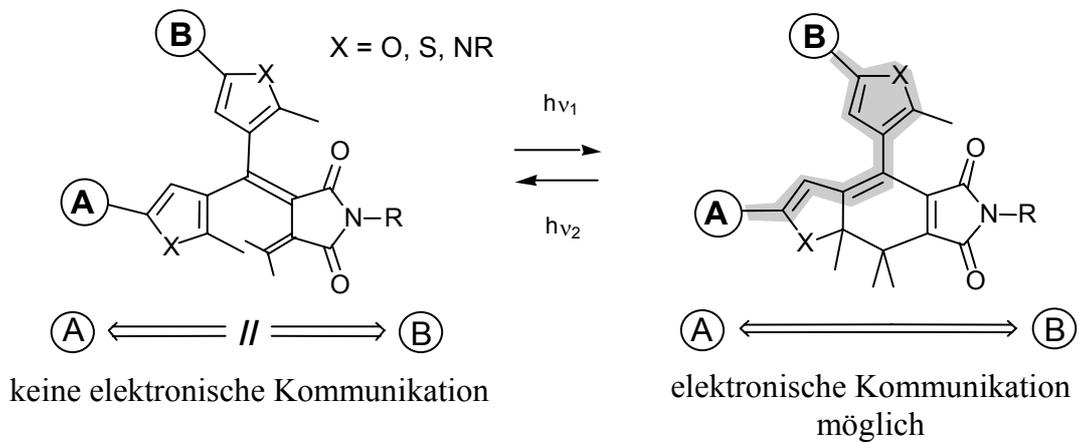


•—: mögliche Anbindung an den Photoschalter über sp^3 -hybridisierte Bindungen

Diarylethene (Schalter):



Fulgimide (Schalter):



Ventil-Schalter-Systeme (geschlossene Form):

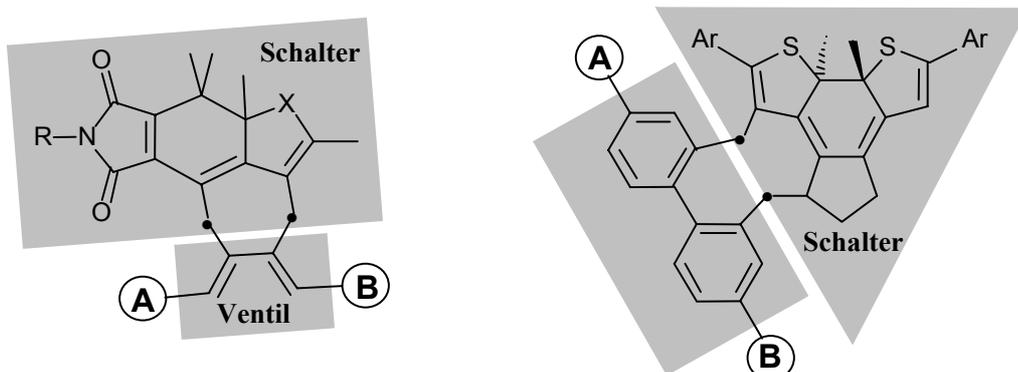
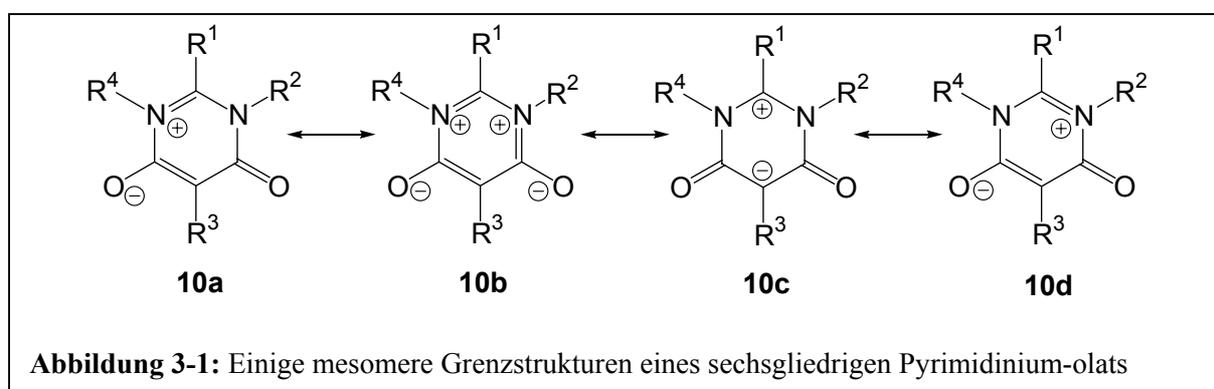


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung ausgesuchter Ventil-, Schalter- und Konjugatstrukturen

3. Mesoionische Substanzen als Photoschaltermodelle

3.1 Was sind Mesoionen?

Der Begriff „mesoionische Verbindungen“ für mesomere, ionische Substanzen, die ausschließlich durch zwitterionische Grenzformeln beschreibbar sind, stammt von *Baker* und *Ollis*^[49,50]. Sie erkannten auch den aromatischen Charakter der Verbindungsklasse. Frühe Vertreter dieser Gruppe sind die 1882 von *E. Fischer* und *E. Besthorn*^[51] und 1935 von *J. C. Earl* und *A. W. Mackney*^[52] hergestellten fünfgliedrigen Heterocyclen^[53], die wegen ihrer zwitterionischen Gestalt auch heterocyclische Betaine genannt werden^d.



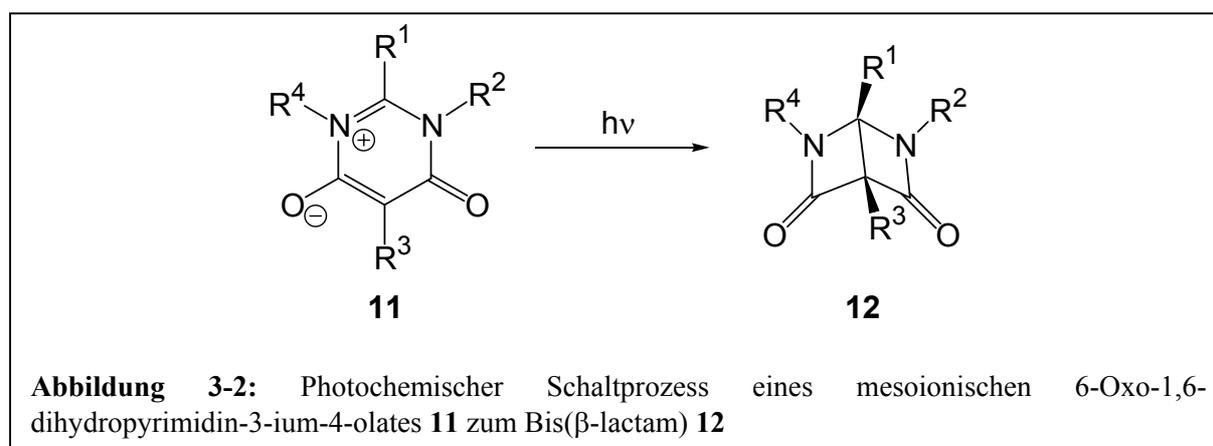
Mesoionische sechsgliedrige Ringsysteme traten erstmals 1971 in der Literatur auf^[54] und erlangten durch die Eignung zu 1,4-dipolaren Cycloadditionsreaktionen weitreichendes Interesse. Beschrieben wurden u.a. Reaktionen mit Alkinen, Ketonen und Singulett-Sauerstoff^[55-58].

In dieser Arbeit werden ausschließlich mesomere Betaine vom Pyrimidinium-olat-Typ behandelt, das sind Sechsring-Heterocyclen mit zwei Stickstoffatomen im Kern. Die wichtigsten, jedoch energetisch nicht gleichwertigen Resonanzstrukturen einer solchen Verbindung sind in Abbildung 3-1 wiedergegeben. Vereinfachend wird jedoch in diesem

^d Das eigentliche Betain, Trimethylammoniumacetat, ist in der Natur weit verbreitet (der Name ist von lat.: beta = Rübe hergeleitet). Es dient als Methyl-Gruppenlieferant für Transmethylierungsprozesse (Kreatin- und Methioninsynthese) und wirkt fettstoffwechsellnormalisierend. Die Bezeichnung Betain wird jedoch abweichend auch für zwitterionische Verbindungen verwendet, bei denen sich je nach chemischer Struktur die positive Ladung an N oder P und die negative Lagung an O, S, B oder C befindet^[34].

Kapitel nur Struktur **10a** für Erörterungen verwendet, zumal deren Anteil zur Gesamtstruktur recht hoch ist.

Mesoionische Pyrimidinium-olate sind unter Luftausschluss zu einer Valenzisomerisierungsreaktion unter disrotatorischem intramolekularem Ringschluss befähigt, die unter starker Änderung der Molekülgestalt, des Dipolmomentes (Kapitel 3.3) und der Farbe (Kapitel 3.4) verläuft. In Abbildung 3-2 wird verdeutlicht, dass der Schaltprozess mit einer starken Winkeländerung der gegenüberliegenden Substituenten R^1 und R^3 zueinander einhergeht, was das System für Modellanschauungen des Schalter-Ventil-Konzeptes interessant macht.



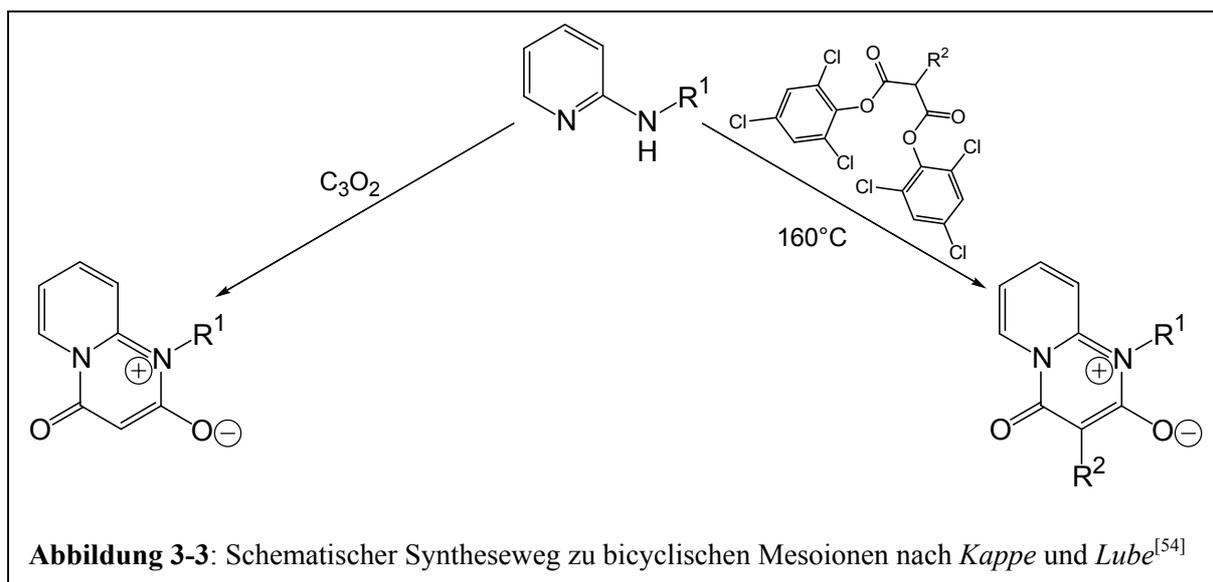
Die Veröffentlichungen von *Ritter et al.* berichten über die Verwendung von Mesoionen als Monomerseiten- und -hauptgruppen, die eine Veränderung der Eigenschaften nach der Polymerisation durch den Schaltprozess zulassen^[59-63]. Untersuchungen zur Eignung dieser Spezies für molekulare Photoschaltersysteme wurden jedoch bisher wegen der Irreversibilität der photochemischen Cyclisierung zum Bis(β -lactam) vernachlässigt.

3.2 Synthese von sechsgliedrigen Pyrimidinium-olaten

Die ersten mesoionischen 6-Ring-Heterocyclen wurden durch Thermolyse von aktivierten Malonestern und N,N' -disubstituierten Amidinen^e bei 160°C oder durch Reaktion mit Kohlensuboxid synthetisiert^[54] (Abbildung 3-3).

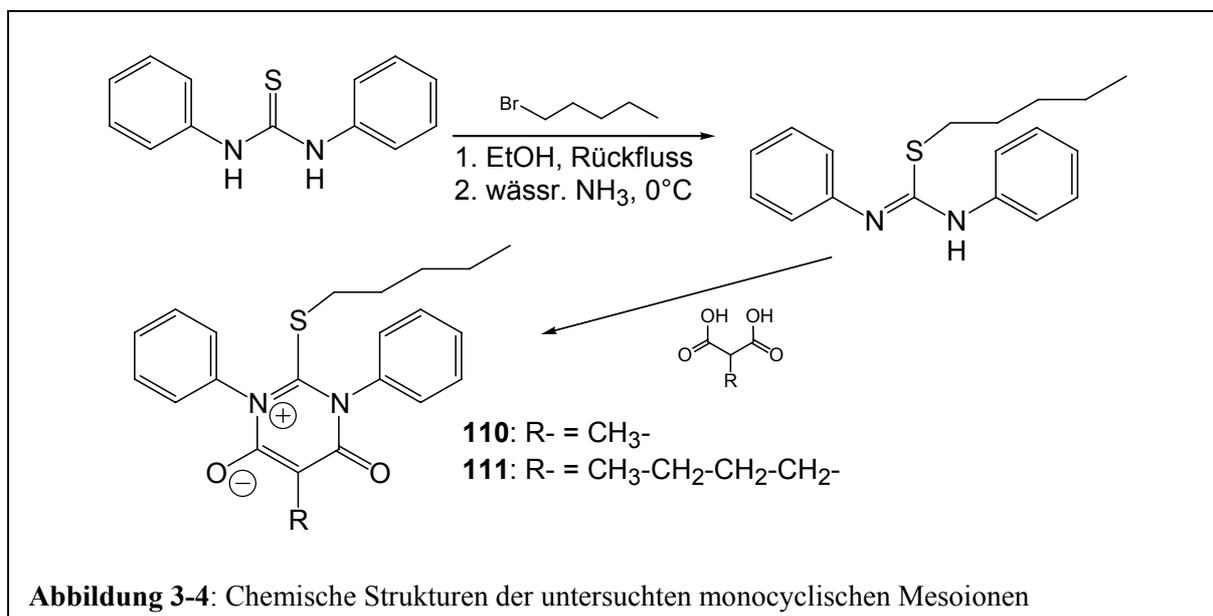
^e Die eingesetzten 2-Aminopyridine können als N,N' -disubstituierte Amidine aufgefasst werden.

In dieser Arbeit wurde eine elegante Alternative gewählt, nämlich die Kondensationsreaktion von substituierten Malonsäuren und N,N' -disubstituierten Amidin-Abkömmlingen mit dem Kondensationsmittel Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) bei Raumtemperatur, wie sie auch aus anderen Arbeiten, in denen substituierte Malonsäuren und N,N' -Diphenylisothioharnstoffe verwendet wurden, bekannt ist^[19,63].



3.2.1 Monocyclische Verbindungen

Die mesoionischen Verbindungen **110** und **111** (Abbildung 3-4) wurden in der Diplomarbeit^[19] hergestellt und das Schaltverhalten von **110** als Vertreter der monocyclischen und literaturbekannten Pyrimidinium-olate wurde näher betrachtet.

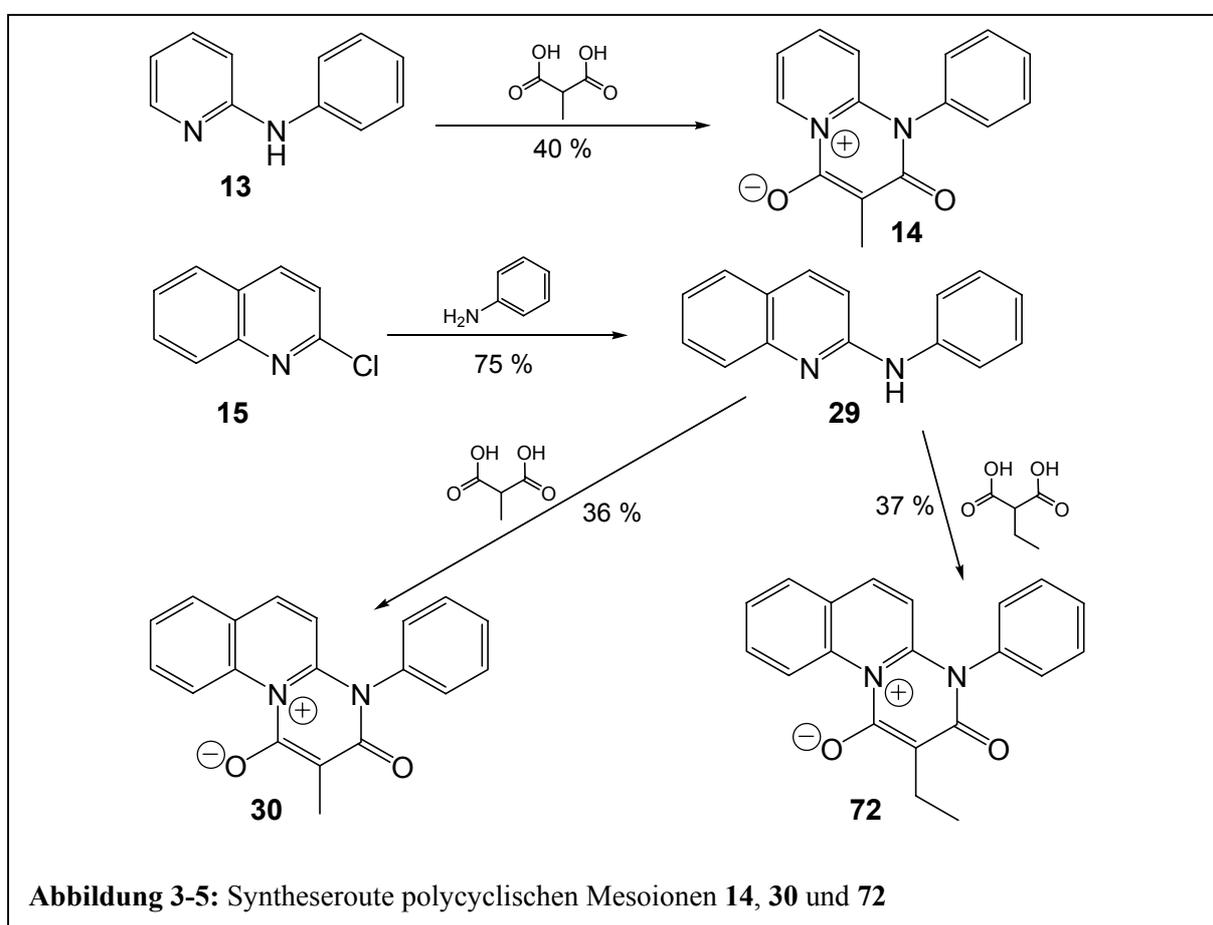


In Kapitel 3.4 werden erstmals polycyclische mesoionische Substanzen bezüglich ihres Schaltverhaltens untersucht.

3.2.2 Bi- und tricyclische Verbindungen^f

Der allgemeine Vorteil des in Abbildung 3-5 dargestellten Syntheseweges liegt in seiner prinzipiellen Einfachheit. Die Edukte sind käuflich oder mit literaturbekannten Mitteln^[64] in verhältnismäßig einfachem Rahmen darstellbar.

Zur Synthese der polycyclischen Mesoionen wurden jeweils genau ein Äquivalent N,N'-disubstituiertes Amidin und ein Äquivalent Alkylmalonsäure eingesetzt.



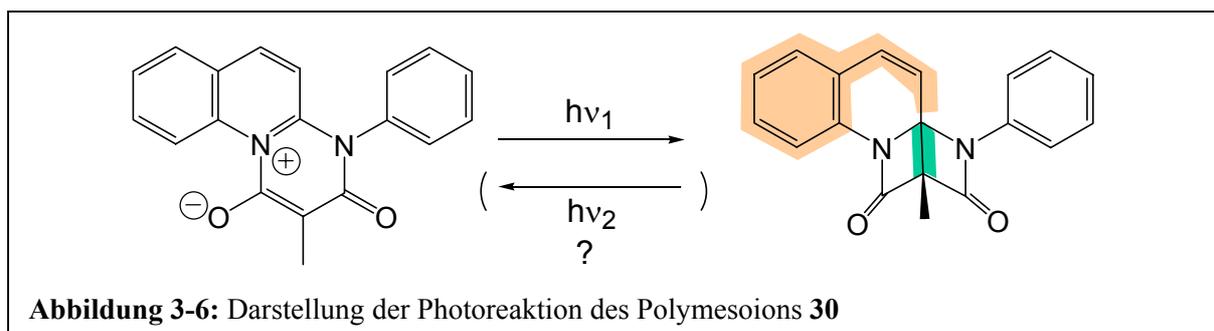
Die Reaktanden wurden unter Luftausschluss in Dichlormethan und bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten DCC umgesetzt. Dieses reagierte erwartungsgemäß unter Abstraktion von zwei Äquivalenten Wasser zu Dicyclohexylharnstoff (DCH), welcher sich als unlöslicher

^f Diese Bezeichnung bezieht sich auf die Anzahl der kondensierten Ringe.

Feststoff absetzte und weitgehend abfiltriert werden konnte. Die Bildung des mesoionischen Zwitterions wurde durch die zunehmende intensive orangefarbene Färbung angezeigt und war nach etwa drei Stunden abgeschlossen.

Es hat sich gezeigt, dass es keinen nennenswerten Unterschied macht, ob die substituierte Malonsäure vor oder nach dem DCC zugegeben wird. Theoretisch können im ersten Fall zwei Moleküle Malonsäure an ein Molekül Amidin ankondensieren. Dass diese Nebenreaktion jedoch vernachlässigbar ist, belegen die FD-Massenspektren: diese zeigen nur in geringem Maße höhermolekulare Produkte an. Das zur Herstellung von **30** und **72** benötigte Amidin **29** (Phenylchinolin-2-yl-amin) wurde durch Erhitzen von Anilin mit 2-Chlorchinolin auf 230 °C und anschließender basischer Aufarbeitung in wässriger NaOH gewonnen. Lediglich die vollständige Abtrennung des vorhandenen DCH bei der Kondensationsreaktion von Amidin und Säure bereitete Probleme, weil es bei säulenchromatografischen Reinigungsversuchen mit der Produktfraktion mitläuft und bisweilen im NMR-Spektrum detektierbar ist, obwohl zuvor die DC-Kontrolle einwandfrei war. Als vorteilhafter hat sich das Übersichten der warmen Lösung in Dichlormethan oder Toluol mit Pentan erwiesen. Dabei wird mittels einer Pipette vorsichtig Pentan in den Kolben mit gelöstem Produkt gegeben (z.B. an den Innenrand des Kolbens), so dass zunächst eine möglichst geringe Durchmischung der Lösungsmittel eintritt. Die Abscheidung der mesoionischen Produkte wird aufgrund des Löslichkeitsunterschiedes zwischen polarem Lösungsmittel und dem sehr unpolaren Pentan beschleunigt und erfolgt bei kühler Lagerung (6 – 8 °C) in wenigen Stunden. Auf diese Weise sind sehr reine Produkte isolierbar.

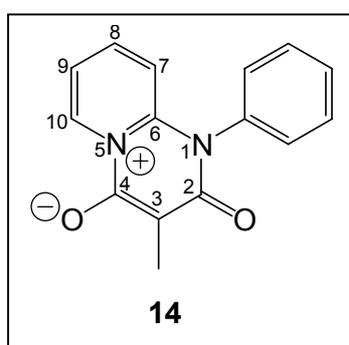
Da das Photoschaltverhalten herkömmlicher Mesoionen irreversibel ist, wurde an diesen neuen polycyclischen Verbindungen untersucht, ob eine photochemische Rückreaktion durch Hyperkonjugationseffekte der Styroleinheit mit der transannularen σ -Bindung im Bis(β -lactam)-Photoprodukt ermöglicht werden kann (Abbildung 3-6).



3.2.3 Verbrückte Mesoionen

Das henkelverbrückte mesoionische System **112** wurde in einer 7-stufigen Synthese, welche in Abbildung 3-7 schematisch wiedergegeben ist, im Rahmen der Diplomarbeit^[19] hergestellt. Sie kann dort nachgelesen werden. Die vollständige Charakterisierung und nähere Untersuchungen zum Schaltverhalten stehen noch aus und werden in Kapitel 3.5 im Hinblick auf die Verwendung von **112** als Modell für Schalter-Ventil-Konjugate aufgeführt.

3.2.4 NMR-spektroskopische Charakterisierung



Alle synthetisierten mesoionischen Pyrimidinium-olate wurden soweit möglich durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert. Bei den polycyclischen asymmetrischen Mesoionen **14**, **30** und **72** sind die beiden Carbonylkohlenstoffe im Gegensatz zu denen in monocyclischen Verbindungen^[65] wie **110** und **111** nicht äquivalent. Am größten (etwa 6 ppm) ist der Unterschied bei Verbindung **14** (Abbildung 3-8). Eine Zuordnung der C=O-Signale wäre prinzipiell über eine bindungsvermittelte H-C-Korrelation (long-range HSQC) möglich, jedoch ist der Polarisationstransfer durch die Stickstoffatome, die zudem Ladungen tragen und Teil einer Ladungsdelokalisation sind, stark behindert.

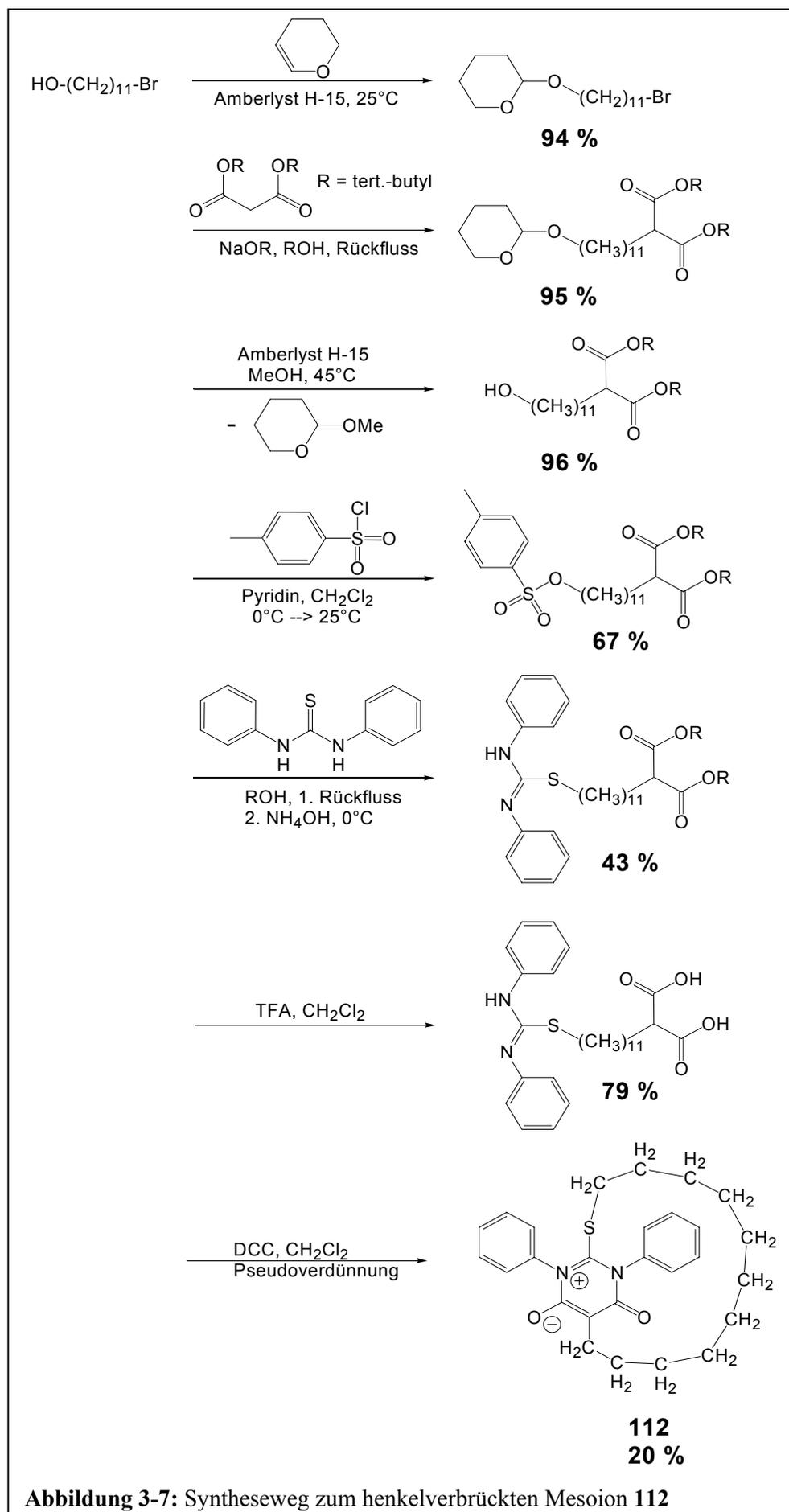
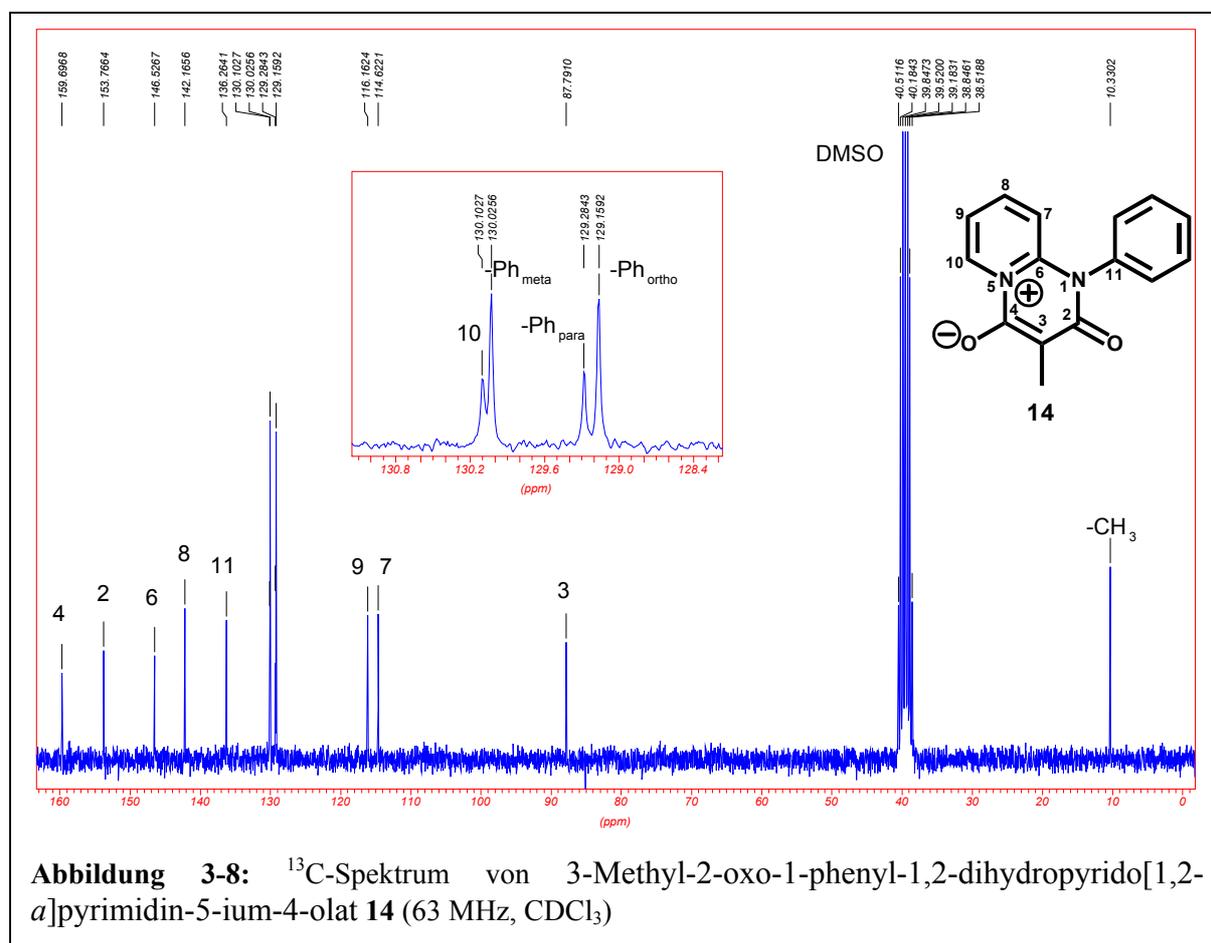


Abbildung 3-7: Syntheseweg zum henkelverbrückten Mesoion 112

Aufgrund von inkrementalen Computerberechnungen[§] liegt es aber nah, das Signal bei 160 ppm C-2 und das Signal bei 154 ppm C-4 zuzuordnen. Bei den beiden polycyclischen Mesoionen **30** und **72** fällt der Unterschied zwischen C-2 und C-4 wegen der den Verbindungen **110** und **111** ähnlichen Strukturen mit 1 ppm deutlich geringer aus. Der bei **14** an den mesoionischen Kern ankondensierte Pyridinring lässt einen Analogieschluss auf das Pyridin zu, bei dem die Elektronendichte in *ortho*- und *para*-Stellung durch den Mesomerieeffekt verringert ist und daher C-6, C-8 und C-10 bei tiefem Feld (147, 142 und 130 ppm) liegen. Entsprechend kann man bei **30** und **72** das Chinolin als Vergleichssubstanz zu Hilfe nehmen. C-7 und C-9 sind deutlich stärker elektronisch abgeschirmt und kommen bei 115 und 116 ppm in Resonanz. Der polare Charakter der Mesoionen wird bei Betrachtung von C-3, C-6 und C-10 in **14** deutlich, da C-3 durch die Delokalisation der negativen Ladung abgeschirmt, C-6 und besonders stark C-10 durch die positive Ladung entschirmt sind.



[§] Zur Berechnung wurde CS ChemNMR Pro Version 6.0 (Upstream Solutions GmbH, Scientific Software Engineering, CH-6052 Hergiswil) verwendet.

Entsprechendes gilt für die beiden Mesoionen **30** und **72**. Die protonentragenden Kohlenstoffe der N-Phenylringe liegen im Bereich 127-130 ppm. Durch (H,C)-COSY-Experimente wurde nachgewiesen, dass die *meta*-ständigen Kohlenstoffe stets bei tiefstem Feld in Resonanz kommen. Bei den Tricyclen **30** und **72** liegen die Signale der *para*-Kohlenstoffe bei höchstem und der *ortho*-Kohlenstoffe bei mittlerem Feld, beim Bicyclus **14** ist es umgekehrt.

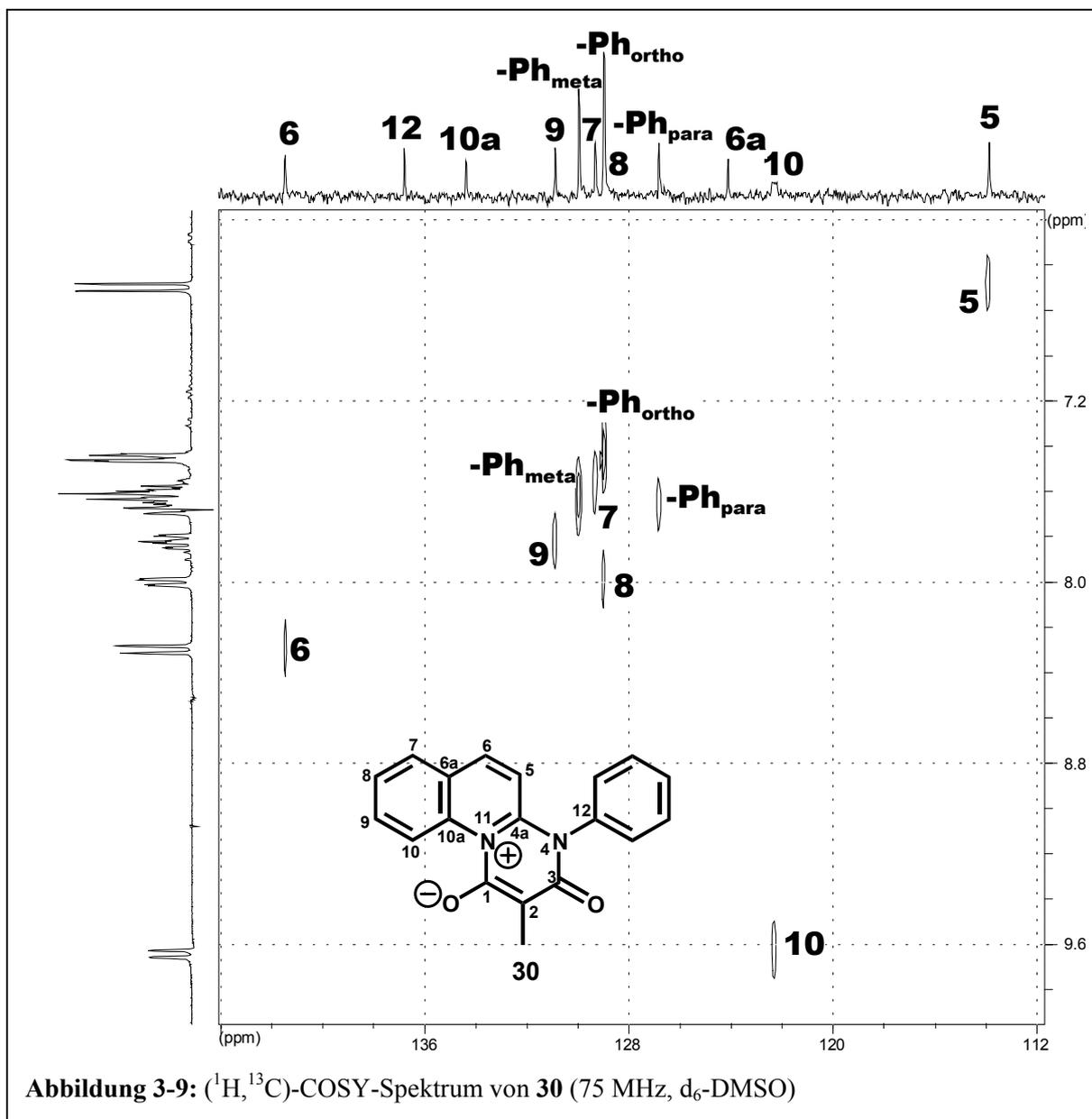


Abbildung 3-9: ($^1\text{H}, ^{13}\text{C}$)-COSY-Spektrum von **30** (75 MHz, d_6 -DMSO)

Die Signale der N-Phenylring-Protonen sind bei tieferem Feld zu finden als bei anderen N-substituierten Anilinen, so dass auf eine Änderung der Ladungsdichte aufgrund der partiell positiven Ladung des Stickstoffs geschlossen werden kann. Das bedeutet, dass die positive Ladung wie bei den monocyclischen mesoionischen Systemen delokalisiert ist. Die Protonen des Pyridin- bzw. Chinolingerüsts lassen sich durch ihre Kopplungsmuster und unter

Zuhilfenahme von (H,H)-COSY- und (H,C)-COSY-Spektren eindeutig zuordnen, wie für **30** in Abbildung 3-9 exemplarisch gezeigt wird (siehe Kapitel 9.4, Spektrenanhang).

3.2.5 IR-spektroskopische Charakterisierung

Die vermessenen KBr-Presslinge der mesoionischen Pyrimidinium-olate zeigen bei etwa 3450 cm^{-1} jeweils eine breite Bande, die darauf hinweist, dass es sich bei den Mesoionen um hygroskopische Substanzen handelt. Neben den Alkyl- und Aryl-(C-H)-Valenzschwingungen bei ca. 3000 cm^{-1} fallen die intensiven (C=O)-Valenzschwingungen der Mesoionen bei ca. 1635 cm^{-1} auf, die den Werten für Amide entsprechen. Bei **14** ist andeutungsweise eine Aufspaltung zu erkennen. Die IR-Spektren zeigen bei 1590-1620 starke Banden, die den (C=C)-Valenzschwingungen der Aromaten zuzuordnen sind (siehe Kapitel 9.4, Spektrenanhang).

3.3 Das Dipolmoment

Als elektrisches Dipolmoment $\vec{\mu}$ wird das erste Moment einer elektrischen Ladungsverteilung mit der Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ bezeichnet (\vec{r} ist der Ortsvektor, $d\tau$ ist das betrachtete Volumenelement):

$$\vec{\mu} = \int \vec{r}\rho(\vec{r})d\tau \quad (3-1)$$

Das elektrische Dipolmoment setzt sich aus den Beiträgen der Atomkerne (positiv geladen) und der Elektronen (negativ geladen) additiv zusammen. Daraus folgt:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_+ + \vec{\mu}_- \quad (3-2)$$

Nach der Born-Oppenheimer-Näherung kann man die Atomkerne als räumlich fixierte Punktladungen betrachten, so dass gilt (Z_α ist die Ladungszahl des Kerns α , e ist die Elementarladung, \vec{R}_α ist der Ortsvektor, der vom Ursprung zum gewählten Kern α hin gerichtet ist):

$$\vec{\mu}_+ = \sum_{\alpha=1}^N Z_\alpha e \vec{R}_\alpha \quad (3-3)$$

Der von den Elektronen stammende Beitrag ist quantenmechanisch über die elektronische Wellenfunktion zu berechnen^[31]. Nach Konvention weist der elektrische Dipol-Vektor vom negativen Ladungsschwerpunkt zum positiven. Ein permanentes elektrisches Dipolmoment liegt vor, wenn die Ladungsschwerpunkte im Molekül nicht zusammenfallen, daher hängt diese Eigenschaft eng mit der Symmetrie des betrachteten Moleküls zusammen^h.

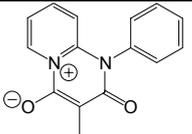
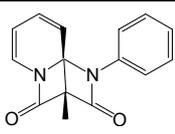
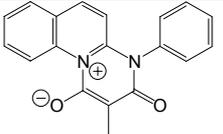
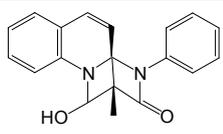
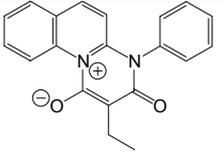
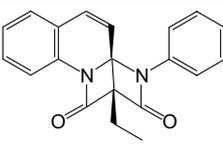
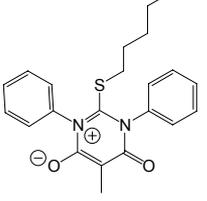
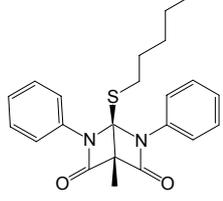
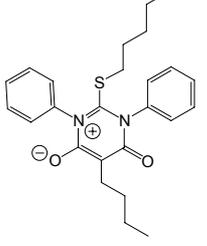
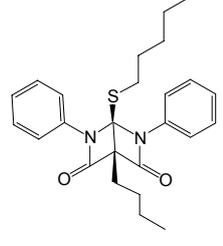
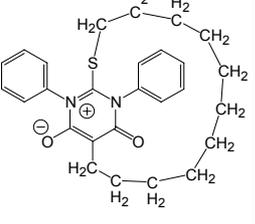
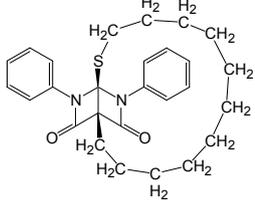
Mesoion	Struktur	$\bar{\mu} / \text{D}$	Bis(β -lactam)	Struktur	$\bar{\mu} / \text{D}$
14		8,75	113		4,12
30		9,08	114		4,63
72		9,18	115		4,50
110		9,84	116		3,77
111		10,10	117		3,63
112		8,43	118		4,06

Tabelle 3-1: Darstellung der Mesoionen und Bis(β -lactame) und der zugehörigen semiempirisch (AM1) ermittelten Werte für das elektrische Dipolmoment $\bar{\mu}$

^h Moleküle mit einem Inversionszentrum besitzen kein permanentes elektrisches Dipolmoment.

Die SI-Einheit des elektrischen Dipolmomentes ist $C \cdot m$, bei der Betrachtung von Molekülen hat sich nach dem Forscher *P. Debye* allerdings die Einheit Debye (D) durchgesetzt.

$$1 D = 3,33564 \cdot 10^{-30} C \cdot m \quad (3-4)$$

Üblicherweise liegen die Beträge der Dipolmomente organischer Moleküle zwischen 1 und 4 D. Bei den mesoionischen Systemen liegen sie aufgrund ihrer Ladungstrennung im Bereich von Salzen wie Natriumfluorid (8,16 D) und Kaliumchlorid (10,27 D).

Bei der Photoreaktion nach Abbildung 3-2 gehen Mesoionen vom zwitterionischen Zustand in weit weniger polare Bis(β -lactame) über. Tabelle 3-1 gibt Auskunft über die theoretischen, mit Hilfe von Computerberechnungen ermittelten $\bar{\mu}$ -Werte der hier behandelten mesoionischen Verbindungen. Zum Vergleich ist auch jeweils der Wert für das Produkt der Photoreaktion angegeben (zur Art der verwendeten *molecular modeling*-Rechnung siehe Kapitel 3.7).

3.4 Das photochemische Verhalten

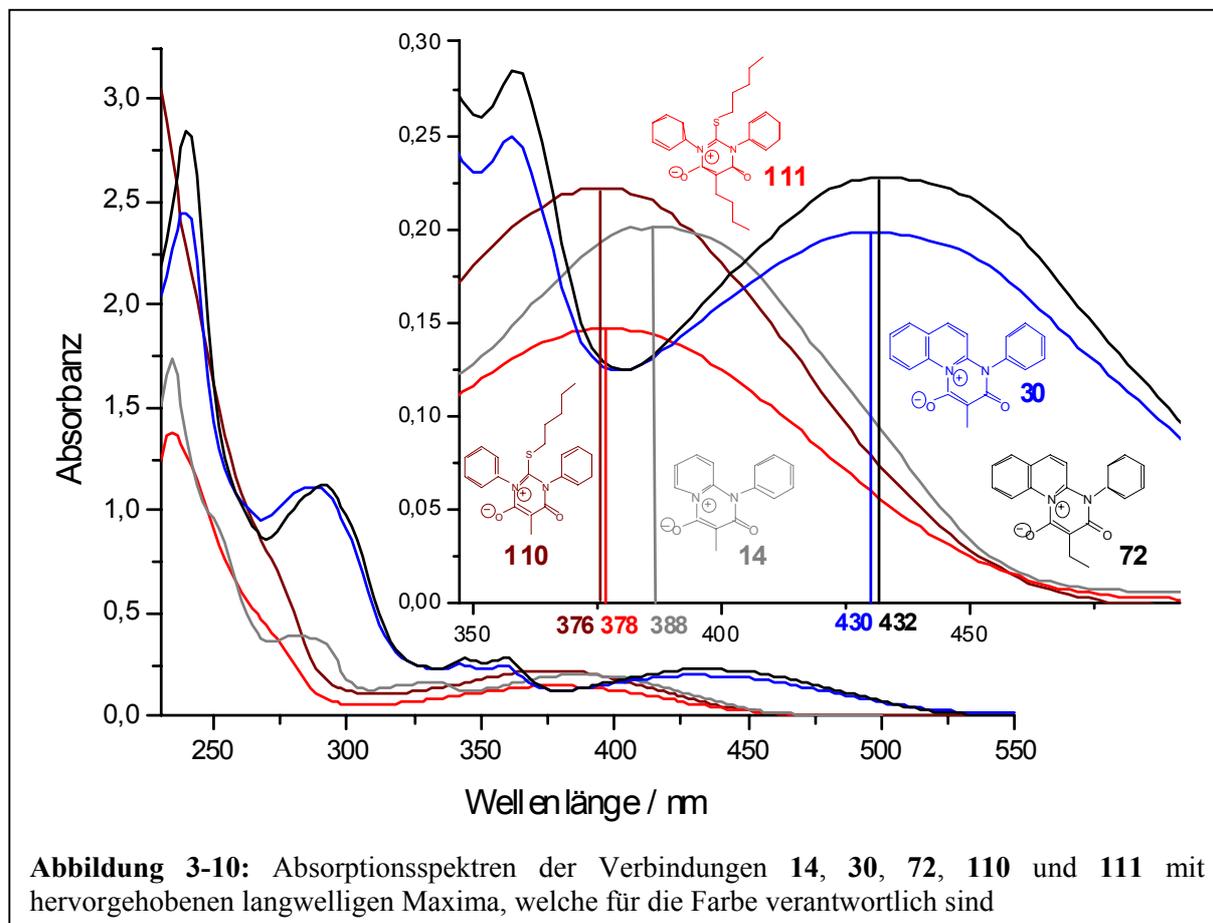
Die disrotatorische Photocyclisierungsreaktion vom Mesoion zum Bis(β -lactam) nach Abbildung 3-2 ist mit einer Änderung des Absorptionsverhaltens verknüpft.

Die intensive Färbung verschwindet, weil die Aromatizität des mesoionischen Kerns aufgehoben und damit die Konjugation der Chromophore im Molekül zerstört wird. Chromophore Gruppen (von griech.: chroma = Farbe, phoros = tragend) sind i.a. einzelne π -Elektronensysteme wie C=C, C=O, C=N, N=N u.s.w., die dem menschlichen Auge farblos erscheinen. Sie absorbieren im kurzwelligen Bereich, der mittels UV-Spektroskopie untersucht werden kann. Durch Konjugation mit anderen ungesättigten Gruppen ergibt sich aus den Einzelchromophoren ein Gesamchromophor, wodurch die Absorptionsbande in den sichtbaren Bereich verschoben wird.

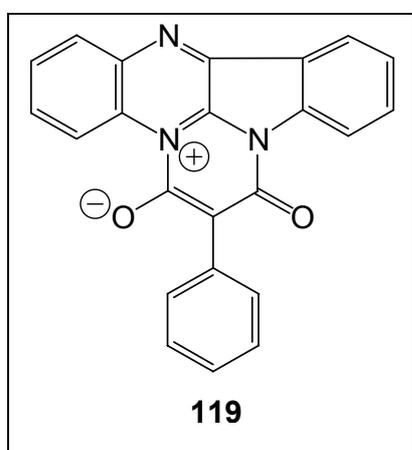
3.4.1 UV-Vis-Spektren der Mesoionen

Alle Spektren wurden in CH_2Cl_2 in 10^{-3} molarer Lösung aufgenommen. Die tricyclischen Mesoionen **30** und **72** zeigen gegenüber den Monocyclen **110** und **111** eine bathochrome Verschiebung der breiten Absorptionsbande, die für die Färbung der Verbindungen

verantwortlich ist, von ca. 377 nm nach ca. 431 nm. Die bicyclische Verbindung **14** liegt mit 388 nm dazwischen. Eine Aufstellung der Spektren erfolgt in Abbildung 3-10.



Dieser Trend ist mit der Erweiterung der Konjugation des Gesamtchromophors einleuchtend zu erklären und man kann folgern, dass für zusätzliche aromatische Ringe im betrachteten konjugierten System die langwellige Absorptionsbande weiter bathochrom verschoben sein wird.



Der literaturbekannte mesoionische Polycyclus 3-Oxo-2-phenyl-3a.8-diaza-12b-azonia-benz[e]acephen-anthrylen-1-olat **119**^[54], der aus dem Farbstoff Indophenazin^[66] (= 6*H*-indolo[2,3-*b*]chinoxalin) und dem reaktiven Phenylmalonsäure-bis-2.4.6-trichlorphenylester hergestellt wird, ist in Xylol blaugrün, in DMF violett gefärbt. Die maximale Absorption von **119** kann aber nur geschätzt werden, da ein Literaturwert nicht vorliegt. Die Absorptionswellenlänge und die Farbempfindung lassen sich aber direkt korrelieren, z.B. mit Hilfe einer tabellierten Zuordnung (Tabelle 3-2)^[67].

Absorbiertes Licht		Farbe der Verbindung
Wellenlänge [nm]	Farbe	
400-440	violett	gelbgrün
440-480	blau	gelb
480-490	grünblau	orange
490-500	blaugrün	rot
500-560	grün	purpur
560-580	gelbgrün	violett
580-595	gelb	blau
595-605	orange	grünblau
605-750	rot	blaugrün
750-800	purpur	grün

Tabelle 3-2: Lichtabsorption und Farbe^[67]

Im Vergleich dazu sind die Mesoionen mit ihren langwelligen Absorptionsmaxima und den zugehörigen Farbeindrücken in Tabelle 3-3 zusammengestellt. Die geringe Farbabweichung dieser von den in Tabelle 3-2 dargestellten Werten resultiert aus der Breite der Absorptionsbanden und der Tatsache, dass meist zwei langwellige Absorptionsmaxima überlagert sind.

Mesoion	110	111	14	112	30	72	119
Absorptionsmax. / nm	376	378	388	392	430	432	≈ 600
Farbeindruck	gelb	gelb	gelb	gelb	gelborange	orange	blau

Tabelle 3-3: Langwellige Absorptionsmaxima und Farbeindrücke der mesoionischen Substanzen

3.4.2 Schaltverhalten der mehrcyclischen Mesoionen

Bei den Synthesen der mehrcyclischen Pyrimidinium-olate **30** und **72** lag die Absicht im Vordergrund, durch Ausdehnung der Aromatizität und Konjugation zur transannularen σ -Bindung im Bis(β -lactam) eine Reversibilität des Schaltverhaltens zu ermöglichen. Das bicyclische Mesoion **14**, sowie die beiden synthetisierten polycyclischen Mesoionen **30** und

72 wurden verschiedenen Bestrahlungsexperimenten unterworfen, um ihre Schaltbarkeit und gegebenenfalls Zersetzungserscheinungen zu beurteilen. Ersteres ist zwar literaturbekannt und wurde bereits in Polymere inkorporiert, aber seine Photochemie wurde bisher nicht dokumentiert. Da die Quantenausbeute dieser Substanzklasse erfahrungsgemäß gering ist, musste in vorangegangenen Versuchen^[19] bei den monocyclischen Mesoionen auf intensitätsstarke Strahlungsquellen und lange Bestrahlzeiten zurückgegriffen werden. Bezüglich der experimentellen Details dieser Arbeit wird auf Kapitel 3.7.1 verwiesen.

3.4.2.1 Bestrahlung bei 364 nm

Eine etwa 10^{-3} -molare Lösung von **30** in Dichlormethan wurde 8 Stunden lang mit einem Argon-Laser (Laserleistung etwa 0,25 Watt) im Röhrenreaktor bestrahlt und in regelmäßigen Abständen dünnschichtchromatographische Reaktionskontrollen durchgeführt. Wegen der eigenständigen temperaturinduzierten Durchmischung der Lösung konnte auf eine Umwälzpumpe verzichtet werden. Bereits nach zwei Stunden wurde außer dem Edukt ein Spot mit höherem R_f -Wert detektiert, der während der Bestrahlung an Intensität zunahm. Dieser wurde spektroskopisch als N-Phenylchinolin-2-amin (**29**) identifiziert. Bei dem zweiten detektierten Produktpot, der in CH_2Cl_2 / Ethylacetat 1:1 nicht läuft, handelt es sich um die entsprechende Malonsäurevorstufe, welche aber nicht weiter untersucht wurde. Bei dem Bestrahlungsversuch von **72** verliefen die DC-Kontrollen bis auf minimale Unterschiede im Laufverhalten analog: auch hier zersetzte sich das Mesoion in Lösung. Veränderungen der Molarität der gelösten Substanzen, sowie Verwendung eines UV-Crosslinkers oder einer UV-Handlampe führten zu demselben Ergebnis. Das bicyclische Mesoion **14** reagierte träger auf die Bestrahlung, so dass erst nach 3,5 Stunden Zersetzungsprodukte detektierbar waren, jedoch in keinem Fall das gewünschte Bis(β -lactam). Der R_f -Wert des oberen Produktpots war mit dem von 2-Anilinopyridin identisch. Eine Fragmentierung könnte mit der großen Ringspannung erklärt werden, welche in den hypothetischen Bis(β -lactamen) entstehen würde.

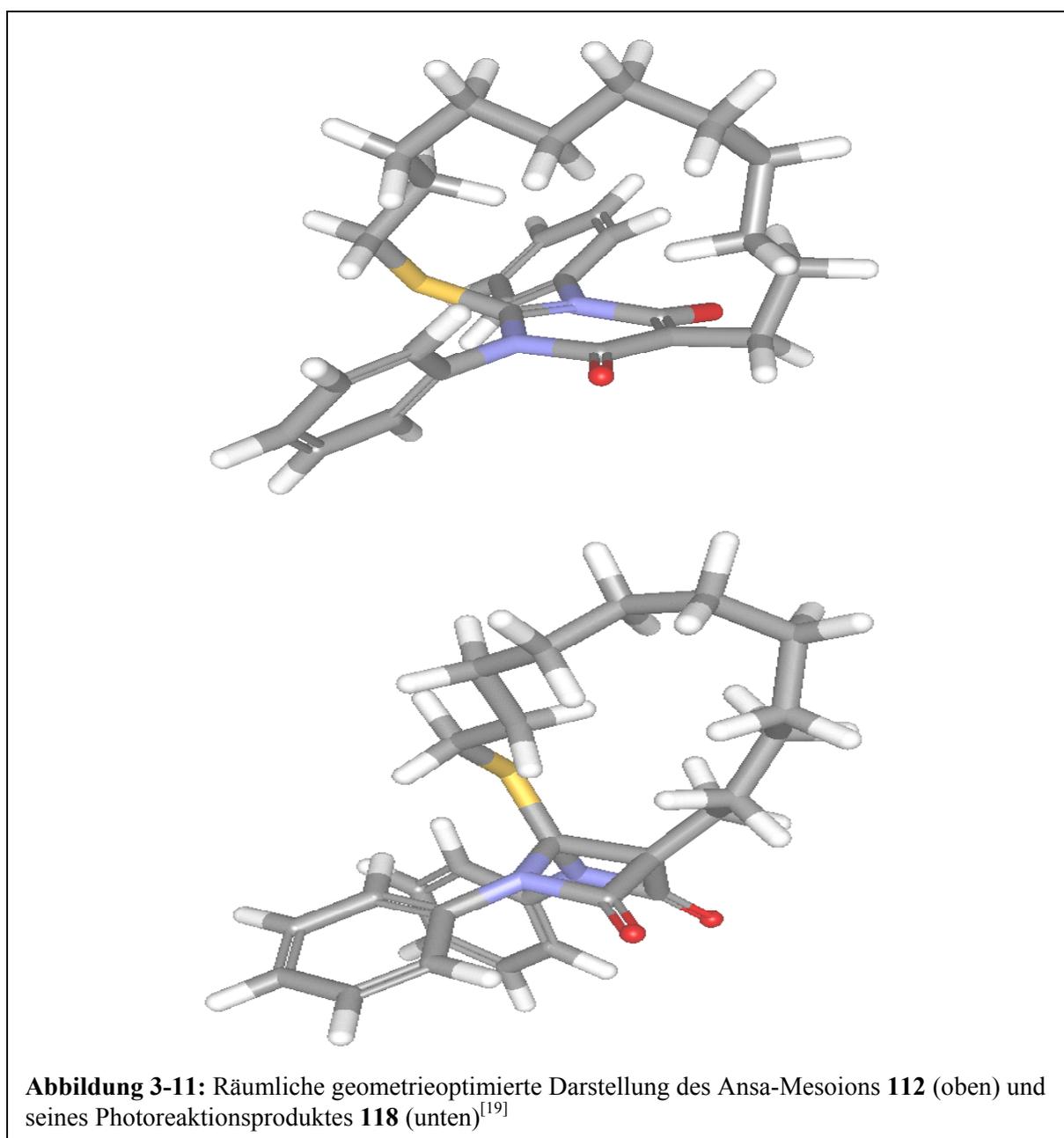
3.4.2.2 Bestrahlung bei 457 nm

Die beiden Mesoionen **30** und **72** wurden bei 457 nm (Laserleistung etwa 1,00 Watt) im Röhrenreaktor bestrahlt. Um die durch die Leistung des Argon-Lasers entstehende Wärme

abzuführen, wurde die Bestrahlungsdauer jeweils auf eine Stunde beschränkt und während einer Pause der Reaktionsfortschritt per Dünnschichtchromatogramm verfolgt. Die Bestrahlungsdauer betrug in beiden Fällen vier Stunden. Nach dieser Zeit konnte keinerlei Produkt außer den Mesoionen selbst detektiert werden.

3.5 Verbrückte Mesoionen als Modelle für Schalter-Ventil-Systeme

Das im Rahmen meiner Diplomarbeit^[19] synthetisierte ansaverbrückte Mesoion **112** ist die erste Verbindung, welche einen Bezug zum Konzept der Schalter-Ventil-Konjugate herstellt.



Durch den Schaltprozess wird die kovalent gebundene Alkylbrücke in ihrer räumlichen Beweglichkeit verändert. Der konformelle Zwang, welcher von dem Photoschalter auf die Brücke übertragen wird, soll bei Schalter-Ventil-Konjugaten auf das elektronische Ventil übertragen werden. Dies wird in Abbildung 3-11 veranschaulicht. In Verbindung **118** besteht eine gewisse Ringspannung in der Undecylbrücke, welche in gegenüberliegenden Positionen äquatorial an den planaren aromatischen Ring angebunden ist. Durch Schalten in die Bis(β -lactam)-Form treten die Anknüpfungsbindungen aus der Ebene zur gleichen Seite und relaxieren die Undecylbrücke.

3.5.1 Bestrahlungsexperimente mit Ansa-Mesoion **112**

In einer handelsüblichen UV-Quarzküvette wurde eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von **112** in Dichlormethan mittels Crosslinker bei 365 nm bestrahlt. Vorhandener gelöster Sauerstoff wurde vorher durch das Einleiten von Argon entfernt.

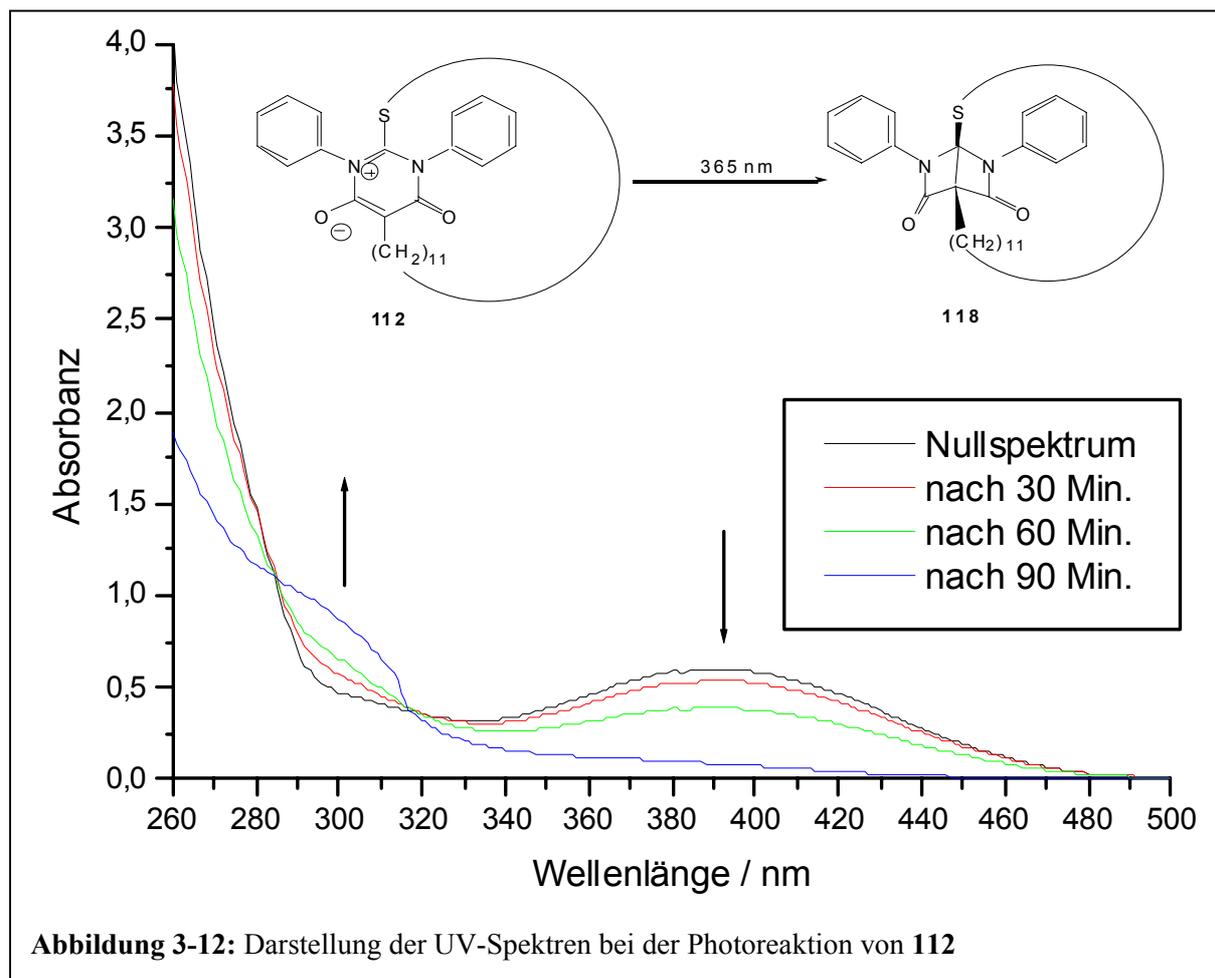
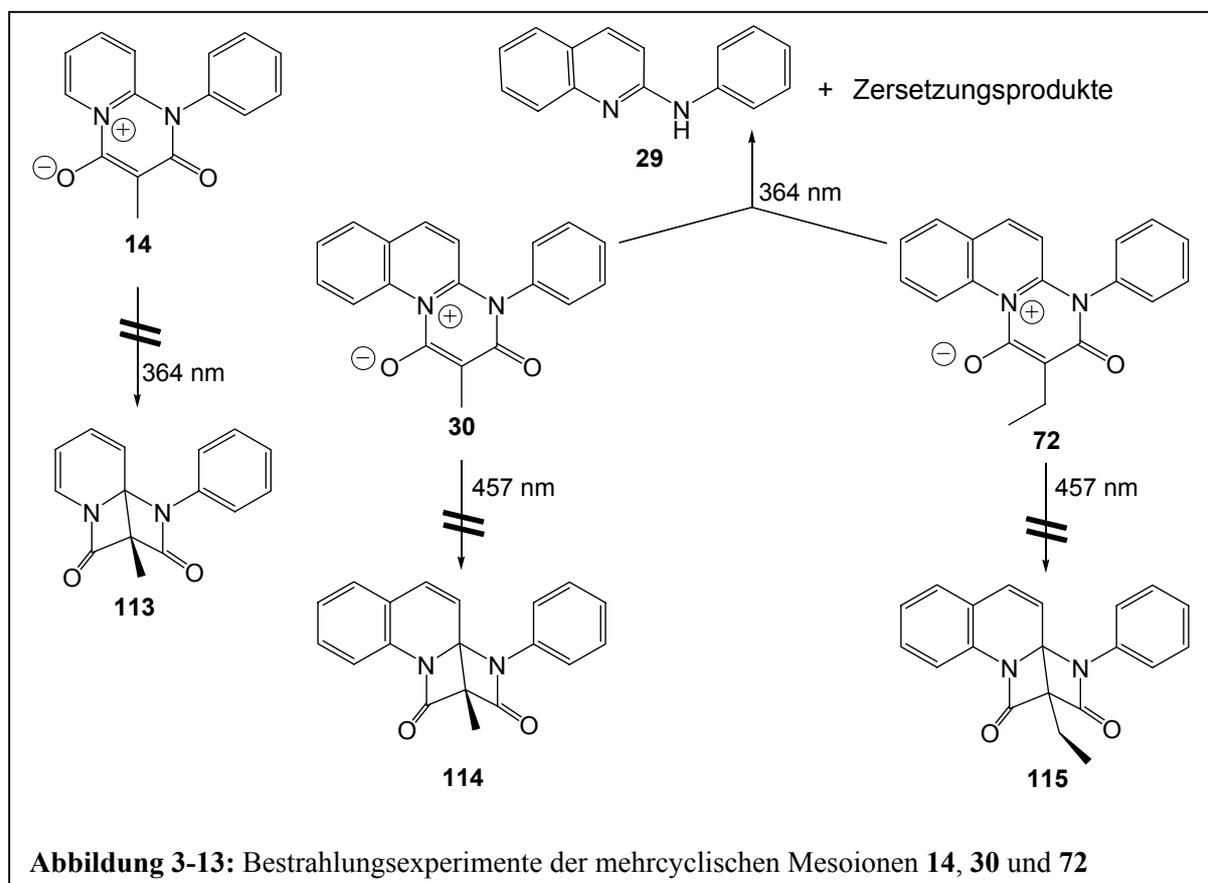


Abbildung 3-12: Darstellung der UV-Spektren bei der Photoreaktion von **112**

Der Verlauf der Bestrahlung wurde UV-spektroskopisch verfolgt und ist in Abbildung 3-12 wiedergegeben. Das langwellige Absorptionsmaximum liegt mit 392 nm etwas höher als bei den analogen unverbrückten Mesoionen **110** und **111**. Während der Reaktion nimmt das Absorptionsmaximum und damit der Anteil an Edukt ab. Gleichmaßen ist ein neuer Spot mit höherem R_f -Wert dünnschichtchromatographisch detektierbar. Zwei isosbestische Punkte bei 285 und 319 nm in Abbildung 3-12 sprechen für eine einheitliche Photoreaktion.

3.6 Zusammenfassung (Mesoionen)

In dieser Arbeit wurden die mehrcyclischen Mesoionen **14**, **30** und **72** durch Kondensation von N,N'-disubstituierten Amidinen und Malonsäurederivaten mit dem Kondensationsmittel DCC hergestellt und zusammen mit dem ansaverbrückten Mesoion **112** hinsichtlich ihres Schaltverhaltens untersucht. Die langwelligeren Absorptionsmaxima hängen neben der Größe des aromatischen Grundkörpers in geringerem Ausmaß auch von der Länge der Alkylsubstituenten ab.



Bestrahlungsexperimente erfolgten mittels Argon-Laser bei den Emissionswellenlängen 364 und 457 nm, sowie mittels UV-Crosslinker und UV-Handlampe (beide bei 365 nm). Im Gegensatz zu den monocyclischen Mesoionen **110**, **111** und **112** verlief die Umsetzung zu den korrespondierenden Bis(β -lactamen) bei **14**, **30** und **72** wiederholt ohne Erfolg, da die Verbindungen zu ihren Ausgangsverbindungen zerfallen. Abschließend können die Bestrahlungsexperimente in der Darstellung 3-13 zusammengefasst werden.

3.7 Experimenteller Teil (Mesoionen)

3.7.1 Allgemeines

Chemikalien: Alle Chemikalien und Lösungsmittel wurden von ABCR (D-76189 Karlsruhe), Acros Organics (B-2440 Geel), Deutero GmbH (D-56288 Kastellaun), Fisher Scientific UK Limited (GB-Loughborough, Leics. LE11 5RG), Fluka Chemie AG (CH-9471 Buchs), Merck KGaA (D-64271 Darmstadt), Riedel-deHaën (D-30926 Seelze), Sigma-Aldrich Chemie GmbH (D-89555 Steinheim) und WTL Laborbedarf GmbH (D-56288 Kastellaun) bezogen, besaßen den Reinheitsgrad p.a. (pro analysi) und wurden wie erhalten verwendet, falls nicht anders angegeben. Die Lösungsmittel wurden über Molsieb (4 Å) oder mit literaturbekannten Standardverfahren getrocknet. Der verwendete Petrolether (PE) hatte den Siedebereich 30-40°C, falls nicht anders angegeben.

Als stationäre Phase für die **präparative Säulenchromatographie** wurde Kieselgel der Korngröße 0,040-0,063 mm bzw. 0,063-0,200 mm (Merck) verwendet.

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit kieselgelbeschichteten Alugram SIL G/UV₂₅₄ Platten (0,25 mm Schichtdicke) von Macherey-Nagel (D-52313 Düren) und den jeweils angegebenen Laufmitteln bzw. Laufmittelgemischen durchgeführt. Die Detektion der R_F-Werte erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder Anfärben mit KMnO₄-Lösung ($\approx 4\%$ in H₂O).

Chromatographische Reinigung unter Druck (MPLC): Für die säulenchromatographische Reinigung unter Druck bis 40 bar wurde eine MPLC-Anlage der Firma Büchi, bestehend aus den Komponenten B-684 (Fraktionssammler), B-686 (Peak-Detektor), B-687 (Gradienten-Former) und B-688 (Chromatographie-Pumpe), verwendet. Als stationäre Phase wurde Kieselgel der Korngröße 0,040-0,063 mm (Merck) eingesetzt.

Präparative Dünnschichtchromatographie wurde mit DC-Fertigplatten der Firma Macherey-Nagel (20·20 cm, Schichtdicke 2 mm, SIL G-200 UV₂₅₄) oder mit selbst hergestellten DC-Platten auf einem Glasträger (20·20 oder 40·20 cm, Kieselgel P / UV₂₅₄, Macherey-Nagel) durchgeführt.

Produktcharakterisierung:

-*CW-ESR-Spektren* wurden mit einem Bruker Elexsys 580 (X-Band 9.5 GHz, W-Band 95 GHz) in Dichlormethan oder Toluol als Lösungsmittel gemessen. Die Spektrensimulation erfolgte unter Annahme isotroper g - und a - (Hyperfein-) Parameter. Die J -Kopplung im Hamilton-Operator wurde bei den Diradikalen für zwei Elektronenspins mit jeweils zwei ^{14}N -Hyperfeinkopplungen ($I=1$ -Kern) und der Austauschkopplung zwischen beiden Spins angenommen. Die Simulationsanpassung an die reellen Spektren erfolgte durch Fehlerquadrat-Minimierung und einem Levenberg-Marquardt-Minimierungsalgorithmus (vgl. Gleichung 5-10, Kapitel 5.5).

-*IR-Spektren* wurden als KBr-Presslinge (ca. 1 Gew.-%) oder als Film (zwischen NaCl-Platten) mit einem Perkin Elmer Paragon 1000 FT-IR-Spektrometer gemessen. Die Kalibrierung der Wellenzahl erfolgte mit einem HeNe-Laser. Die Wellenzahlen der IR-Spektren sind in cm^{-1} angegeben.

-*Massenspektren* wurden mit Hilfe der EI- und FD-Technik mit einem TRIO-2000 und ZAB 2-SE-FPD von VG-Instruments aufgenommen.

-*NMR-Spektren* wurden mit einem Bruker Spectrospin 250, AMX 300 oder AMX 500 (Lösungsmittelspektren, 250, 300 und 500 MHz, bezogen auf ^1H) bei Raumtemperatur angefertigt. Die chemischen Verschiebungen der NMR-Daten sind relativ zu Tetramethylsilan in der δ -Skala in ppm angegeben und wurden durch das Deuterium-Locksignal (^1H) bzw. durch das ^{13}C -Signal des deuterierten Lösungsmittels (^{13}C) als interner Standard kalibriert.

-*Schmelzpunkte* wurden mit einem halbautomatisch arbeitenden Schmelzpunktbestimmungsapparat B-545 (Büchi) gemessen und sind unkorrigiert.

-*UV / Vis-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 2 aufgenommen. Die Achsen wurden mit Wellenlänge (in nm) und relativer Absorbanz A bezeichnet.

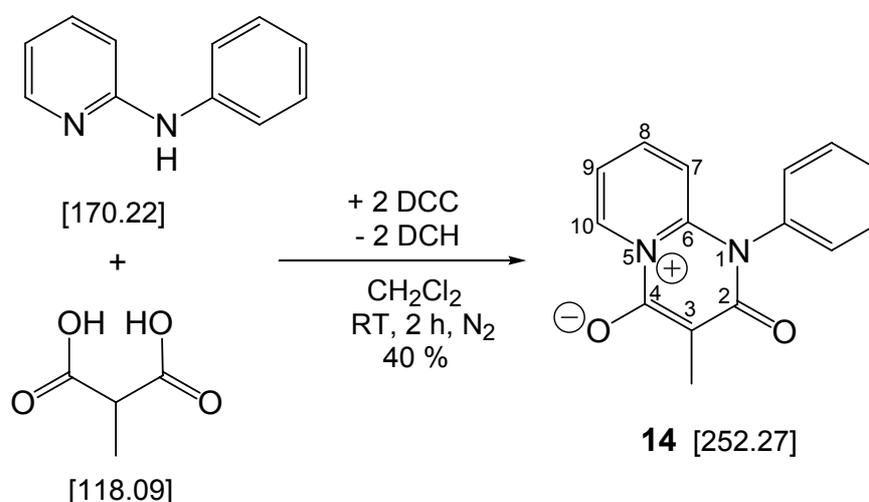
Tropfenweise Zugabe von flüssigen oder gelösten Substanzen: Zum Zwecke der definierten Zugabe von Flüssigkeiten bei Reaktionen unter Schutzgas wurde mit Septen und Kanülen bzw. Spritzen gearbeitet. Es wurde ein kommerziell erhältlicher Autoinjektor (Bioblock Scientific A-99) mit einstellbarer Dosiermenge pro Zeit verwendet, was die gleichmäßige und automatische Zugabe sicherstellte.

Bestrahlungsexperimente der Mesoionen: Um die photoschaltbaren Moleküle in ihre Bestrahlungsprodukte umzusetzen, wurde ein von einem Ar-Laser bei 364 nm (0,25 Watt) bzw. 457 nm (1,00 Watt) durchstrahlter, speziell für diese Aufgabe aus Quarzglas

hergestellter Durchflussreaktor der Firma Hellma (Durchmesser: etwa 2 cm, Länge: 50 cm) mit einem Lösungsmittelvolumen von etwa 140 ml verwendet. Vor der Bestrahlung wurde zur Entfernung von Luftsauerstoff ein schwacher Argonstrom durch die Lösung geleitet. Eine äußere Kühlung oder Umwälzung der Lösung war nicht notwendig. Zur Bestrahlung von UV-Küvetten (1 cm Dicke) wurde ein UV-Crosslinker (Firma UVP) mit 5 Leuchtröhren (Sylvania F8W/BL350 mit je 8 Watt Leistung) eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet.

Bestrahlungsexperimente der Diarylethene: Die Diarylethen-Photoschalter wurden in handelsüblichen NMR-Röhrchen oder zum Anfertigen von UV-Spektren in Quarzglas-UV-Küvetten bei 365 nm und bei sichtbarem Licht bestrahlt. Für die Bestrahlung bei 365 nm wurde eine Heraeus Fluotest UV-Handlampe (2 Leuchtröhren Sylvania F6W/BL350 mit je 6 Watt Leistung) verwendet. Diese besitzt eine breite Emissionsbande bei 350 nm und einen scharfen Emissionspeak bei 365 nm. Langwelligere Anteile wurden durch einen Farbfilter ausgeblendet. Als Lichtquelle des sichtbaren Lichtes diente eine 20 Watt-Niedervolt-Halogenlampe (Sylvania Wolfram-Halogen, 12 Volt, 320 Lumen, 3000 K).

Die *molecular modeling*-Berechnungen wurden mit der Software Chem 3D Ultra (Version 6) der Firma CambridgeSoft und mit Titan (Version 1.0.5) der Firmen Wavefunction Inc. und Schrödinger Inc. durchgeführt. Geometrische Optimierungen sowie Berechnungen von Dipolmomenten erfolgten mittels Kraftfeldnäherung (MMFF94), semiempirisch (AM1 oder PM3) oder mit DFT-Modellen (BLYP oder B3LYP).

3.7.2 3-Methyl-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyrido[1,2-*a*]pyrimidin-5-ium-4-olat (**14**)

Ansatz:

- 3,40 g (20 mmol) 2-Anilinopyridin
- 8,25 g (40 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
- 2,36 g (20 mmol) Methylmalonsäure
- 40 ml Dichlormethan

Durchführung:

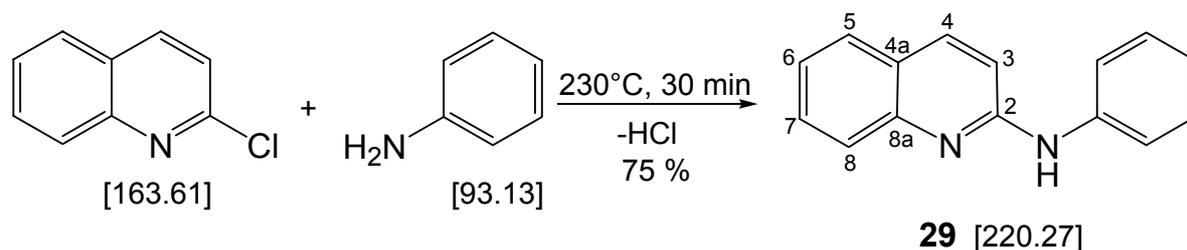
2,36 g (20 mmol) Methylmalonsäure und 3,40 g (20 mmol) 2-Anilinopyridin wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst (N₂-Atm.) und 8,25 g (40 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 20 ml Dichlormethan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 2 h gerührt, wobei sich ein Niederschlag aus N,N'-Dicyclohexylharnstoff bildete (dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle). Dieser wurde abfiltriert und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Nach Abrotieren des Lösungsmittels aus dem Filtrat wurde das Rohprodukt **14** erhalten, welches chromatographisch aufgearbeitet wurde (Petrolether / Aceton 5:1). Ausbeute: 2,00 g (7,9 mmol, 40 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₅H₁₂N₂O₂

Gelber Feststoff; R_f (Dichlormethan / Ethylacetat 1:1) = 0,07; Schmp.: ca. 290°C (dec.); ¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 1.92 (s, 3 H, **CH**₃-), 6.73 (d, *J* = 8.85 Hz, 1 H, H-C(7): -CH=CH-CH=CH-), 7.39-7.49 (m, 3 H, H-C(9): -CH=CH-CH=CH-, -**Ph**_{ortho}), 7.53-

7.66 (m, 3 H, **-Ph_{meta}**, **-Ph_{para}**), 8.04 (ddd, $J = 1.58, 1.90$ und 8.85 Hz, 1 H, H-C(8): **-CH=CH-CH=CH-**), 9.22 (dd, $J = 1.26$ und 6.95 Hz, 1 H, H-C(10): **-CH=CH-CH=CH-**); ^{13}C -NMR (63 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 10.3 (**CH₃-**), 87.8 (C(3): **CH₃-C**), 114.6 (C(7): **-CH=CH-CH=CH-**), 116.2 (C(9): **-CH=CH-CH=CH-**), 129.2 (**-Ph_{ortho}**), 129.3 (**-Ph_{para}**), 130.0 (**-Ph_{meta}**), 130.1 (C(10): **-CH=CH-CH=CH-**), 136.3 (**-C-Ph_{ortho}**), 142.2 (C(8): **-CH=CH-CH=CH-**), 146.5 (C(6): **-CH=CH-CH=CH-C**), 153.8 (C(4): **-CO=C(-CH₃)-**), 159.7 (C(2): **-CO-N-Ph**); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3110 (w), 3070 (w), 2926 (m), 2854 (w-m), 1700 (m), 1638 (s), 1627 (s), 1586 (m), 1551 (m), 1489 (m), 1452 (m), 1337 (m), 1301 (m), 1275 (m), 1210 (w), 1136 (w), 1082 (m), 1000 (w), 953 (w), 896 (w), 775 (w), 752 (m), 702 (m), 538 (w), 502 (w); UV (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\log \epsilon$) = 234 (1.74), 282 (0.40), 332 (0.17), 388 (0.20). Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von (H, H)-COSY- und (H, C)-COSY-Spektren dieser Verbindung (siehe Kapitel 9.4, Spektrenanhang).

3.7.3 N-Phenylchinolin-2-amin (**29**)



Ansatz:

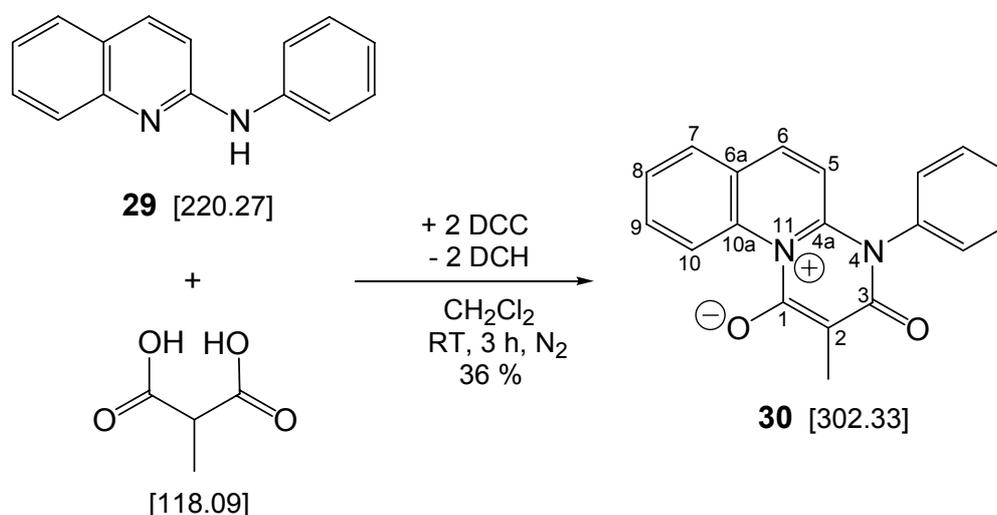
- 2,85 g (30,56 mmol) Anilin
- 5,00 g (30,56 mmol) 2-Chlorchinolin
- 1,22 g (30,56 mmol) NaOH
- 50 ml dest. Wasser

Durchführung:

2,85 g (30,56 mmol) Anilin und 5,00 g (30,56 mmol) 2-Chlorchinolin wurden unter Rühren 30 min auf 230°C erhitzt und danach abgekühlt, wobei sich ein kristallines Produkt bildete. Anschließend wurden 1,22 g NaOH in 50 ml dest. Wasser zugegeben und die Mischung 30 min auf 130°C erhitzt. Die dadurch freiwerdende Base erstarrte beim Abkühlen und wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 5,04 g (22,9 mmol, 75 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₅H₁₂N₂

Farblose Kristalle; Schmp.: 101°C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.98 (d, *J* = 9.1 Hz, 1 H, H-C(3): -CH=CH-), 7.08-7.14 (m, 1 H, -Ph_{para}), 7.28-7.40 (m, 3 H, H-C(6): -CH=CH-CH=CH-, -Ph_{meta}), 7.57-7.65 (m, 4 H, H-C(5) und H-C(7): -CH=CH-CH=CH-, -Ph_{ortho}), 7.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, H-C(8): -CH=CH-CH=CH-), 7.87 (d, *J* = 9.1 Hz, 1 H, H-C(4): -CH=CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 111.8 (C(3): -CH=CH-), 120.7 (-Ph_{ortho}), 123.1 (C(6): -CH=CH-CH=CH-, -Ph_{para}), 124.1 (C(4a)), 126.4 (C(8): -CH=CH-CH=CH-), 127.5 (C(5): -CH=CH-CH=CH-), 129.2 (-Ph_{meta}), 129.9 (C(7): -CH=CH-CH=CH-), 137.8 (C(4): -CH=CH-), 140.2 (-C-Ph_{ortho}), 147.4 (C(8a)), 154.6 (C(2): -CH=CH-C-NH-); EI-MS [m/z]: 221 (10 %, [M+H]⁺, ¹²C₁₅¹H₁₃¹⁴N₂), 220 (55 %, M⁺, ¹²C₁₅¹H₁₂¹⁴N₂), 219 (100 %, [M-H]⁺, ¹²C₁₅¹H₁₁¹⁴N₂), 218 (21 %, [M-2H]⁺, ¹²C₁₅¹H₁₀¹⁴N₂), 128 (15 %, [M-(NH-Ph)]⁺, ¹²C₉¹H₆¹⁴N), 110 (34 %), 109 (18 %), 51 (19 %).

3.7.4 2-Methyl-3-oxo-4-phenyl-3,4-dihydropyrimido[1,2-*a*]chinolin-11-ium-1-olat (**30**)

Ansatz:

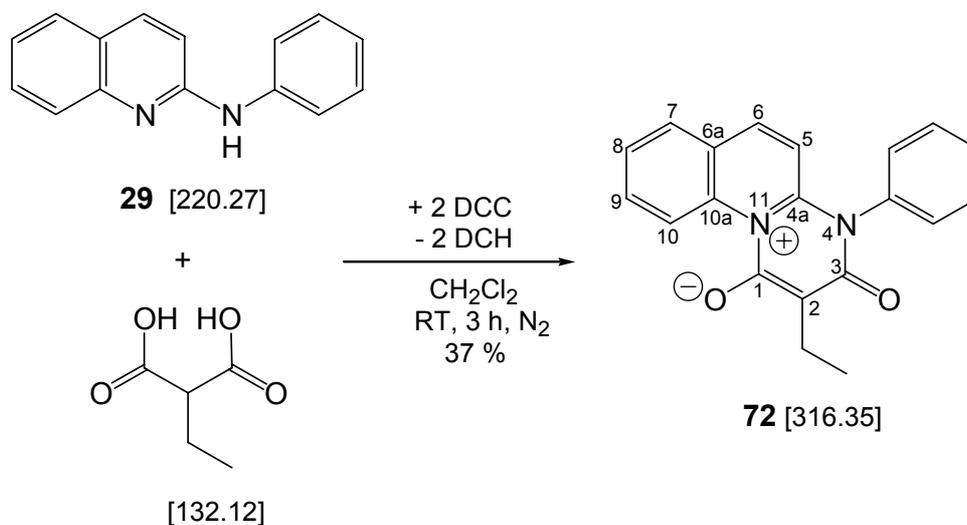
- 468 mg (2,26 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
- 134 mg (1,13 mmol) Methylmalonsäure
- 250 mg (1,13 mmol) N-Phenylchinolin-2-amin **29**
- 2 ml Dichlormethan

Durchführung:

134 mg (1,13 mmol) Methylmalonsäure und 250 mg (1,13 mmol) N-Phenylchinolin-2-amin **29** wurden in 1 ml Dichlormethan gelöst (N₂-Atm.) und 468 mg (2,26 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 1 ml Dichlormethan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 3 h gerührt, wobei sich ein Niederschlag aus N,N'-Dicyclohexylharnstoff bildete (dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle). Dieser wurde abfiltriert und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden bis auf 1 ml einrotiert und das Produkt **30** durch Überschichten mit Pentan ausgefällt. Ausbeute: 123 mg (0,4 mmol, 36 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₉H₁₄N₂O₂

Gelborange gefärbter Feststoff; R_f (Dichlormethan / Ethylacetat 1:1) = 0,17; Schmp.: 232°C (dec.); ¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 1.94 (s, 3 H, **CH**₃-), 6.70 (d, *J* = 9.5 Hz, 1 H, H-C(5): -CH=CH-), 7.44-7.48 (m, 2 H, -**Ph**_{ortho}), 7.58-7.70 (m, 4 H, H-C(7): -CH=CH-CH=CH-, -**Ph**_{meta}, -**Ph**_{para}), 7.82 (ddd, *J* = 1.58, 1.90 und 8.85 Hz, 1 H, H-C(9): -CH=CH-CH=CH-), 8.00 (dd, *J* = 1.58 und 7.9 Hz, 1 H, H-C(8): -CH=CH-**CH**=CH-); 8.30 (d, *J* = 9.48 Hz, 1 H, H-C(6): -**CH**=CH-), 9.64 (d, *J* = 8.85 Hz, 1 H, H-C(10): -**CH**=CH-CH=CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 10.6 (**CH**₃-), 90.1 (C(2): CH₃-C), 114.0 (C(5): -CH=CH-), 122.3 (C(10): -**CH**=CH-CH=CH-), 124.1 (C(6a)), 126.8 (-**Ph**_{para}), 129.0 (C(8): -CH=CH-**CH**=CH-, -**Ph**_{ortho}), 129.4 (C(7): -CH=CH-CH=CH-), 130.0 (-**Ph**_{meta}), 130.9 (C(9): -CH=CH-CH=CH-), 134.4 (C(10a)), 136.8 (C-**Ph**_{ortho}), 141.5 (C(6): -**CH**=CH-), 148.2 (C(4a)), 158.5 (C(1): -**CO**=C(-CH₃-)); 159.4 (C(3): -**CO**-N-Ph); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3323 (w), 3150 (w), 3047 (w), 2921 (w), 2854 (w), 1685 (m), 1636 (s), 1610 (s), 1561 (m), 1518 (m), 1480 (m), 1438 (m), 1334 (m), 1285 (m), 1232 (w-m), 1077 (m), 810 (m), 767 (m), 737 (m), 698 (m), 584 (m); EI-MS [m/z]: 302 (15 %, M⁺, ¹²C₁₉¹H₁₄¹⁴N₂¹⁶O₂), 274 (48 %), 273 (31 %), 245 (19 %), 219 (39 %), 218 (17 %), 128 (34 %), 83 (100 %), 77 (42 %); UV (CH₂Cl₂): λ [nm] (log e) = 240 (2.45), 288 (1.12), 342 (0.25), 358 (0.25), 430 (0.20). Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte mit (H, H)-COSY- und (H, C)-COSY-Spektren dieser Verbindung (siehe Kapitel 9.4, Spektrenanhang).

3.7.5 2-Ethyl-3-oxo-4-phenyl-3,4-dihydropyrimido[1,2-*a*]chinolin-11-ium-1-olat (**72**)

Ansatz:

468 mg (2,26 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid

149 mg (1,13 mmol) Ethylmalonsäure

250 mg (1,13 mmol) N-Phenylchinolin-2-amin **29**

2 ml Dichlormethan

Durchführung:

149 mg (1,13 mmol) Ethylmalonsäure und 250 mg (1,13 mmol) N-Phenylchinolin-2-amin **29** wurden in 1 ml Dichlormethan gelöst (N₂-Atm.) und 468 mg (2,26 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 1 ml Dichlormethan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 3 h gerührt, wobei sich ein Niederschlag aus N,N'-Dicyclohexylharnstoff bildete (dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle). Dieser wurde abfiltriert und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden bis auf 1 ml einrotiert und das Produkt **72** durch Überschichten mit Pentan ausgefällt. Ausbeute: 131 mg (0,41 mmol, 37 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₀H₁₆N₂O₂

Orange gefärbter Feststoff; R_f (Ethylacetat) = 0,49; Schmp.: 217-218°C (dec.); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.21 (t, *J* = 7.27 und 7.58 Hz, 3 H, CH₃-CH₂-), 2.68 (q, *J* = 7.27 und 7.58 Hz, 2 H, CH₃-CH₂-), 6.75 (d, *J* = 9.5 Hz, 1 H, H-C(5): -CH=CH-), 7.29-7.33 (m, 2 H, -

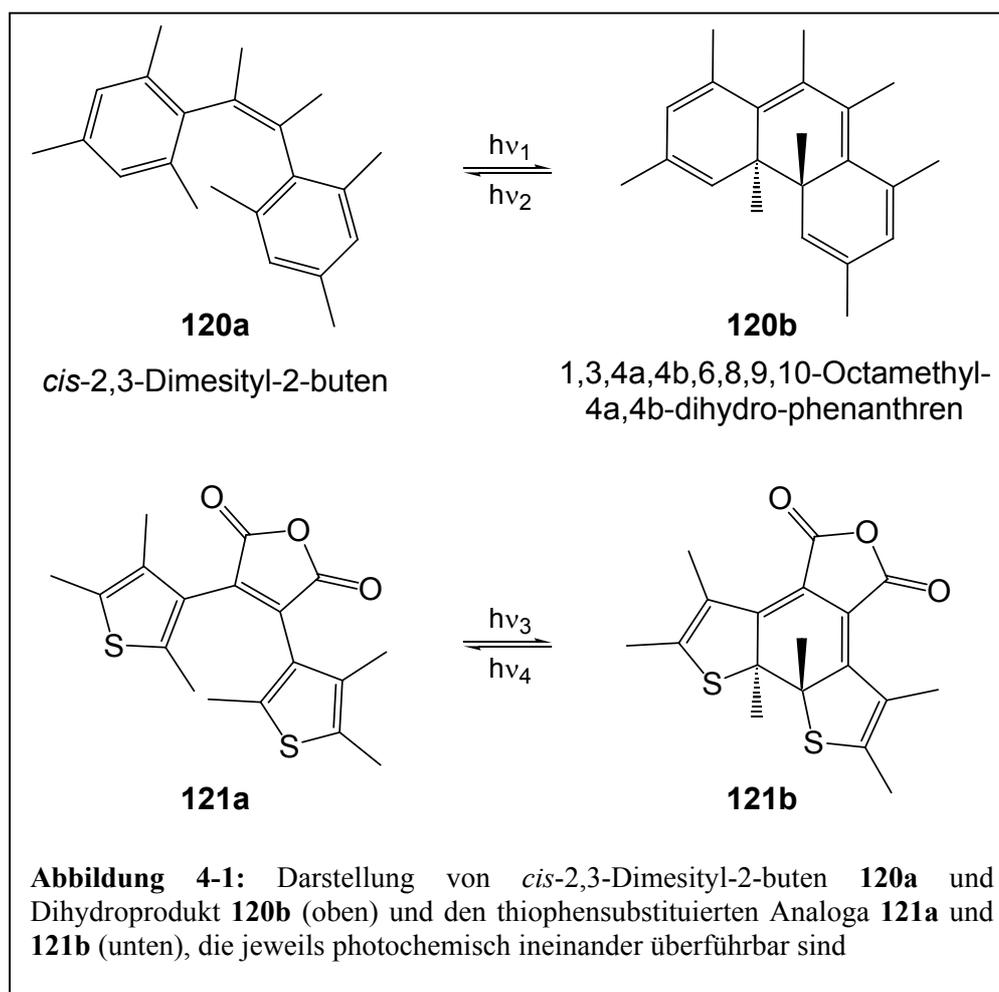
Ph_{ortho}), 7.55-7.65 (m, 4 H, H-C(7): -CH=CH-CH=CH-, **-Ph_{meta}**, **-Ph_{para}**), 7.74-7.82 (m, 2 H, H-C(8) und H-C(9): -CH=CH-CH=CH-), 7.93 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, H-C(6): -CH=CH-), 9.77 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, H-C(10): -CH=CH-CH=CH-); ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 12.8 (**CH₃-**), 18.8 (**CH₃-CH₂-**), 99.5 (C(2): **CH₃-CH₂-C**), 113.1 (C(5): -CH=CH-), 123.5 (C(10): -CH=CH-CH=CH-), 124.3 (C(6a)), 127.3 (**-Ph_{para}**), 128.67 (C(8): -CH=CH-CH=CH-), 128.73 (**-Ph_{ortho}**), 129.9 (C(7): -CH=CH-CH=CH-), 130.6 (**-Ph_{meta}**), 131.7 (C(9): -CH=CH-CH=CH-), 135.2 (C(10a)), 136.5 (**C-Ph_{ortho}**), 141.2 (C(6): -CH=CH-), 147.9 (C(4a)), 158.9 (C(1): -CO=C(-CH₂-CH₃-)); 159.9 (C(3): -CO-N-Ph); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3321 (w), 3144 (w), 3020 (m), 2950 (m), 2923 (m), 2859 (m), 1682 (s), 1633 (s), 1617 (s), 1560 (m), 1518 (m), 1485 (m), 1440 (m), 1374 (m), 1358 (s), 1342 (m-s), 1289 (m), 1260 (m), 1086 (m), 1044 (m), 1029 (m), 870 (w-m), 822 (m), 798 (m), 772 (m), 758 (m), 700 (m); UV (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\log \epsilon$) = 240 (2.85), 290 (1.12), 344 (0.28), 358 (0.28), 432 (0.23). Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte mit dem (H,C)-COSY-Spektrum dieser Verbindung und durch Vergleich mit 2-Methyl-3-oxo-4-phenyl-3,4-dihydropyrimido[1,2-*a*]chinolin-11-ium-1-olat **30** (siehe Kapitel 9.4, Spektrenanhang).

4. Diarylethene als Photoschaltermodelle

4.1 Historische Entwicklung der Diarylethene

4.1.1 Einführung

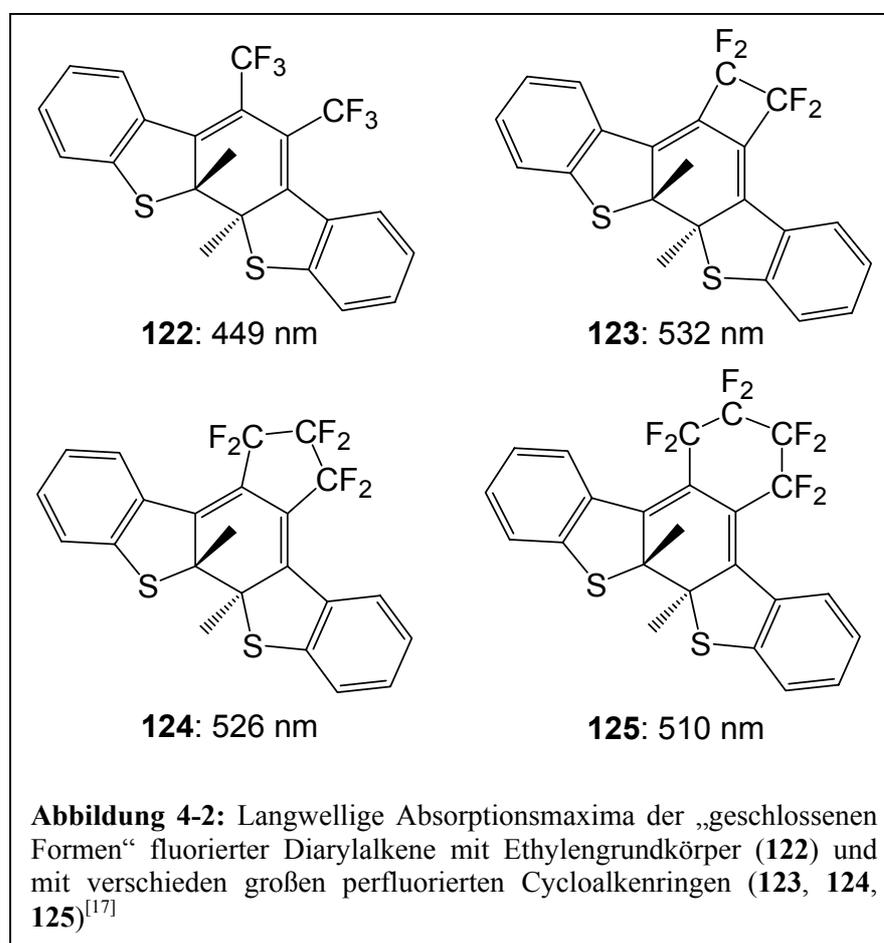
Schon seit den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts ist bekannt, dass Stilben zur Photocyclisierungsreaktion zu Dihydrophenanthren befähigt ist^[17]. In Kapitel 2.4.2.1 wurde erläutert, dass es unter Luftausschluss in der Dunkelheit wieder zu Stilben, jedoch unter Anwesenheit von Sauerstoff irreversibel zu Phenanthren reagiert. Das Unterdrücken dieser Reaktion gelang durch Substitution der 2- und 6-Positionen der Phenylreste im Stilben mit Methylgruppen, wodurch die reversible Photoreaktion auch bei Vorhandensein von Sauerstoff möglich wurde (Abbildung 4-1, **120a** und **120b**). Die Halbwertszeit des farbigen Dihydroisomeren des 2,3-Dimesityl-2-butens betrug jedoch nur 90 Sekunden bei 20°C^[41].



Kellogg^[68] entdeckte bei der Synthese von kondensierten aromatischen Ringsystemen, dass der Einsatz von Thiophen- anstelle von Phenylringen die Halbwertszeit des entstehenden Dihydroproduktes in Dunkelheit und bei Abwesenheit von Luftsauerstoff auf 12-15 Stunden erhöht. Die Verwendung von Maleinsäureanhydrid und anderen geeigneten funktionellen Gruppen anstelle von einfachen Ethylen-Grundkörpern^[69,70] resultiert in einer Verschiebung der Absorptionsmaxima der Dihydroprodukte zu langen Wellenlängen, sowie Vermeidung der *cis,trans*-Photoisomerisierung. Entscheidend wird jedoch die thermische Stabilität der Dihydroprodukte verbessert: **121b** (Abbildung 4-1, unten) ist bei Dunkelheit mehrere Monate auch bei erhöhter Temperatur stabil, wandelt sich jedoch bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (> 450 nm) leicht in das offene Isomer **121a** um^[17]. Es stellt daher einen durchaus geeigneten Grundkörper für die Verwendung in optischen Datenspeichern dar.

4.1.2 Diarylperfluorocyclopentene

Die Suche nach geeigneten photochromen Diarylethenen führte hauptsächlich zu Systemen, die ein perfluoriertes Cycloalkan tragen. Die Gründe hierfür sollen kurz erläutert werden.



Bei der Verbindung **122** in Abbildung 4-2, die keinen Perfluorocycloalkanring besitzt, liegt das Absorptionsmaximum bei 449 nm, bei den geschlossenen Isomeren der cyclischen fluorierten Diarylethene **123** bis **125** ist es umso weiter in den langwelligen Bereich verschoben, je kleiner der entsprechende Ring ist. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Ringgröße auf die Planarität der geschlossenen Systeme und damit auf die π -Elektronenkonjugation im Molekül auswirkt. Berücksichtigt man den gegenläufigen Effekt, dass die gemessene Quantenausbeute der Cyclisierungsreaktion bei **125** höher ist als bei **123**, findet man in Diarylethenstrukturen mit einem Perfluorocyclopentenring das geeignetste System. Außerdem ist die Synthese von Diarylperfluorocyclopenten im Vergleich zu substituierten Malonsäureanhydriden und dergleichen verhältnismäßig einfach. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf unsymmetrisch substituierte Systeme. Auf die Art der Synthese wird in Kapitel 4.3 genauer eingegangen.

4.2 Wichtige Eigenschaften der Diarylethene

4.2.1 Thermostabilität

Nach den Woodward-Hofmann-Regeln^[39] für die π -Orbital-Symmetrie von 1,3,5-Hexatrien (**1a**), vgl. Abbildung 2-3), welches das Grundgerüst der Diarylethene darstellt, ist eine konrotatorische photochemische oder eine disrotatorische thermische Cyclisierung zu Cyclohexadien (**1b**) erlaubt. Ausgehend von einfachen Symmetriebetrachtungen sollte auch die Rückreaktion photochemisch (konrotatorisch) und thermisch (disrotatorisch) möglich sein. In der Praxis sind Dithienylethene jedoch ausgesprochen stabil gegen thermische Einflüsse (bis ca. 300°C). Dies wurde durch theoretische Studien auf der Basis semiempirischer Berechnungen^[71] belegt: Es wurde vorausgesetzt, dass die beiden heterocyclischen Ringe bei der disrotatorischen Reaktion parallel, bei der konrotatorischen Reaktion antiparallel orientiert sind. Da die relativen Grundzustandsenergien der cyclisierten Produkte durchweg viel höher sind als die der offenen Reaktanden, ist davon auszugehen, dass eine thermische Cyclisierung im disrotatorischen Fall unter σ_v -Symmetrie praktisch nicht stattfinden kann. Eine konrotatorische Cyclisierung vom Grundzustand aus unter C_2 -Symmetrie ist wegen der Regel zur Einhaltung der Orbitalsymmetrie ebenfalls unmöglich, zumal eine hohe Energiebarriere diese Reaktion verhindert. Eine solche Barriere besteht jedoch nicht bei der photochemischen Cyclisierung. Bei geringem Unterschied in der Zustandsenergie der beiden Isomere wird die Energiebarriere groß und die

Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion ist somit gering. Bei dem Vergleich der geschlossenen Form von 1,2-Di(3-thienyl)ethen gegenüber 1,2-Diphenylethen wird dies besonders augenfällig: Durch die ähnliche Zustandsenergie von Reaktand und Produkt kann im ersten Fall eine Halbwertszeit von über 12 Stunden bei 20°C erreicht werden, beim 1,2-Diphenylethen beträgt sie nur 90 Sekunden.

Die Veränderung der Aromatizität von der offenen zur geschlossenen Form ist zum Beurteilen der relativen Stabilität der Strukturen verwendbar, weil die Energiedifferenz der beiden Formen mit der Änderung der Aromatizität im Zuge der Elektronenwanderung korreliert werden kann. Allgemein gilt, dass die Zerstörung der aromatischen Ringstrukturen eine Erhöhung der Grundzustandsenergie der geschlossenen Form bewirkt. Aus der Wechselbeziehung zwischen aromatischer Stabilisierungsenergiedifferenz und der Grundzustandsenergiedifferenz zwischen offener und geschlossener Form ergibt sich folgende Reihenfolge der Energiedifferenz: Phenyl > Pyrrolyl > Furyl > Thienyl. Man kann daraus schließen, dass die Einführung von Heteroaromaten mit niedriger aromatischer Stabilisierungsenergie zur thermischen Stabilität beider Isomere der betrachteten Diarylethensysteme beiträgt.

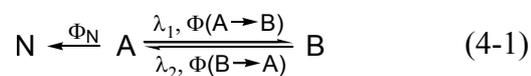
Ein anderer Ansatz zur Verbesserung der Thermostabilität ist die Einführung von Trifluormethylgruppen anstatt der terminalen Methylgruppen in den Thiophenringen des Dithienylethens. Es ist bekannt, dass eine Trifluormethylgruppe das bei der pericyclischen Reaktion entstehende angebundene sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffzentrum oft besser stabilisiert als den sp^2 -Kohlenstoff des Eduktes^[72] (vgl. Photoreaktion in Abbildung 4-1, unten). Die Diarylethene mit CF_3 -Gruppen zeigen eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen, sowie eine höhere Stabilität gegenüber den Analoga mit CH_3 -Gruppen, was durch Erhitzen der Lösungen in Toluol im Dunkeln bewiesen werden konnte^[73]. Hinzu kommt eine Erniedrigung der aromatischen Stabilisierungsenergie des heteroaromatischen Kerns durch die CF_3 -Gruppe (s.o.). Inwieweit der höhere Raumbedarf der Trifluormethylgruppe die Quantenausbeute oder Absorbanz der Moleküle beeinflusst, ist jedoch nicht bekannt.

4.2.2 Reversibles Schaltverhalten

Nach dem Stark-Einstein-Prinzip erzeugt die Absorption eines Photons durch das Molekül A genau einen angeregten Zustand, der im Fall des photochemischen Gleichgewichts zwischen

den Isomeren A und B zur Bildung von B führt, so dass die Konzentration von A bis zum photostationären Zustand abnimmt. Ganz allgemein kann man als Quantenausbeute Φ das Verhältnis zwischen der Anzahl der beobachteten Vorgänge, und der Anzahl der bei diesem Prozess absorbierten Photonen verstehen.

Zur Behandlung eines photochemischen Gleichgewichts zwischen zwei Isomeren A und B ist jedoch auch die Betrachtung von Nebenreaktionen während dem Schaltprozess notwendig, obwohl diese in Modellen in der Regel vernachlässigt werden^[74]. Mit A und B als photochromes System mit den beiden Quantenausbeuten der Hin- und Rückreaktion $\Phi(A \rightarrow B)$ bzw. $\Phi(B \rightarrow A)$, N als allgemeine Bezeichnung der Nebenprodukte und Φ_N als zugehörige Quantenausbeute kann man schreiben:



Selbst wenn $\Phi(B \rightarrow A) = 1$, also wenn die Umwandlung von B in A als vollständig angenommen werden kann, gilt:

$$\Phi_N = 0,001 \Rightarrow [A] \approx 0,37 \cdot [A_0] \text{ (nach 1000 Cyclen)} \quad (4-2)$$

$$\Phi_N = 0,0001 \Rightarrow [A] \approx 0,37 \cdot [A_0] \text{ (nach 10000 Cyclen)} \quad (4-3)$$

Daraus folgt allgemein, dass die Quantenausbeute von Nebenreaktionen so niedrig wie möglich, aber mindestens kleiner als 10^{-4} sein muss, um eine Anzahl von 10000 Schaltcyclen durchführen zu können. Dieser Wert ist eine der Grundvoraussetzungen für die großtechnische Verwendung eines photochromen Moleküls.

4.2.3 Zerstörungsfreies Auslesen der Informationen

Das optische Auslesen von auf photochromen Medien gespeicherten Informationen ist problematisch. Allgemein verläuft die Umsetzung bei photochromen Reaktionen proportional zu der Menge der absorbierten Photonen.

Selbst schwaches Licht regt daher die Moleküle zu photochemischen Reaktionen an, infolge dessen sie und damit auch die Informationen mit der Zeit zerstört werden. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems ist die sogenannte gekoppelte Reaktivität. Sie erlaubt eine

photochemische Reaktion nur dann, wenn vorher eine Stimulation von außen erfolgte, z.B. durch Chemikalien oder elektrische Felder. Drei Beispiele sollen hier kurz vorgestellt werden.

In Kapitel 4.2.1 wurde bereits erwähnt, dass ein Diarylethenmolekül mit identischen Heteroarylseitengruppen in zwei Konformationen mit antiparalleler (C_2) und paralleler (σ_v) Symmetrie vorliegen kann. Die Cyclisierungsreaktion kann aber nur von der antiparallelen Konformation aus stattfinden.

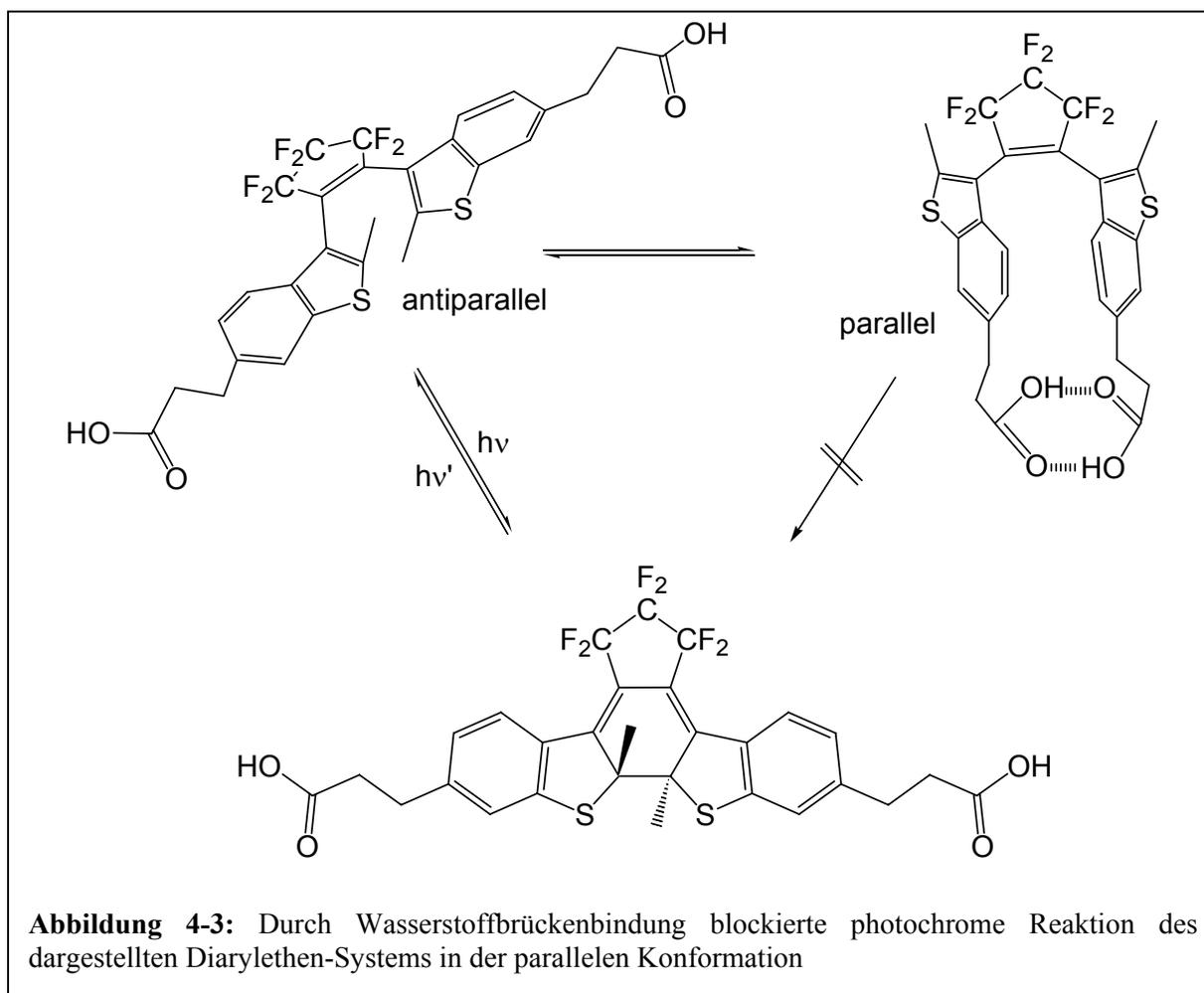
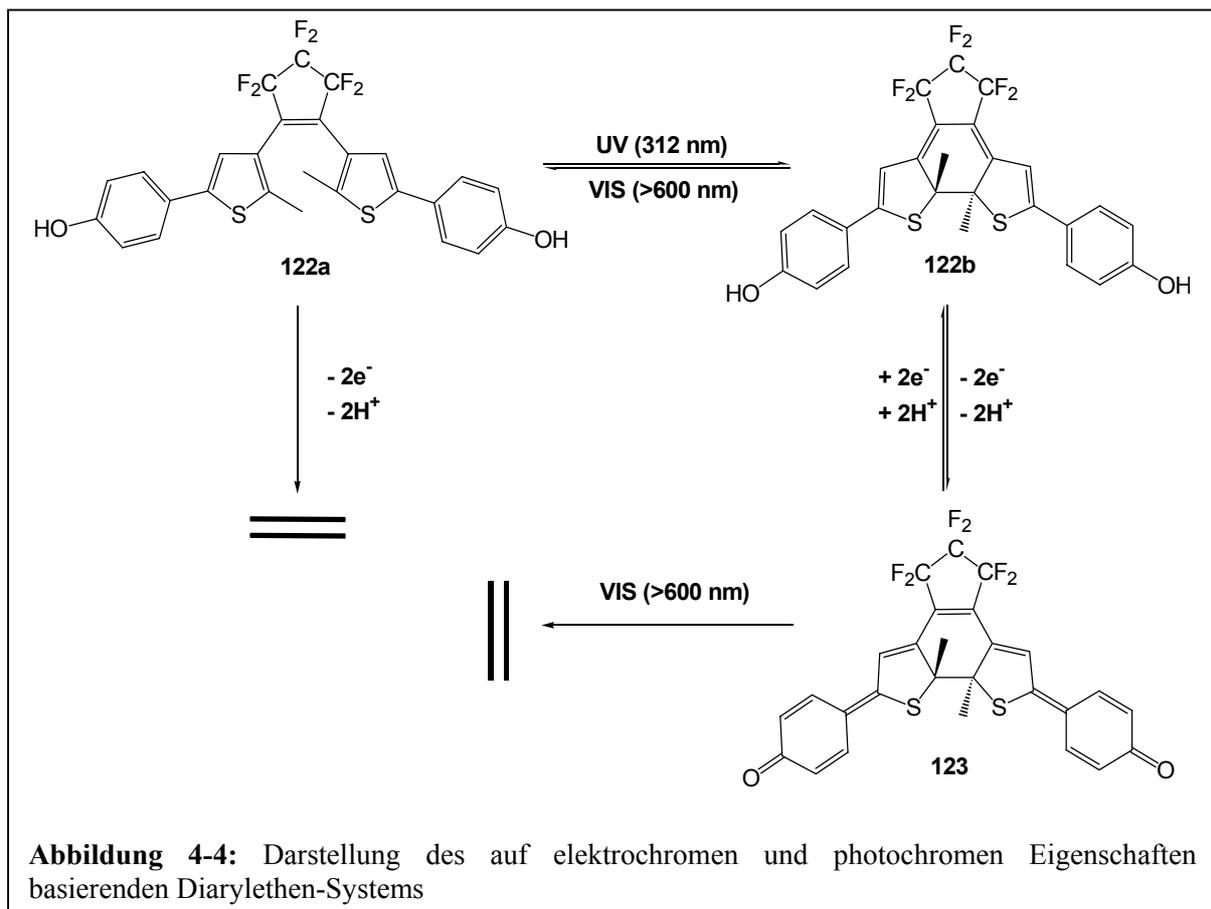


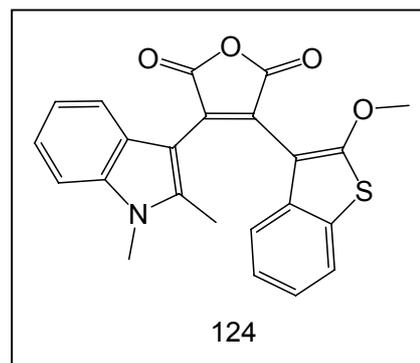
Abbildung 4-3 verdeutlicht diesen Zusammenhang: Das dargestellte symmetrische Diarylethen kann unter Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels durch intramolekulare Wasserstoffbrücken reversibel in der parallelen Konformation fixiert werden^[75], wohingegen ein polares Lösungsmittel die Wasserstoffbrückenbindung schwächt und die photochrome Reaktion ermöglicht. Dies wurde durch Bestrahlung in deuteriertem Cyclohexan, Ethanol und deren Mischungen und anschließender Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachgewiesen.

Die Kombination von elektro- und photochromen Eigenschaften in einem zwischen zwei Zuständen schaltbaren System wird von *Lehn et al.* beschrieben^[76,77]. Das in Abbildung 4-4 gezeigte phenolsubstituierte Diarylethen **122a** lässt sich durch Bestrahlen mit UV-Licht der Wellenlänge 312 nm in Acetonitril zum intensiv blau gefärbten, geschlossenen Isomer **122b** mit langwelligen Absorptionsmaxima bei 340 und 590 nm cyclisieren. Dieses kann durch Anlegen einer niedrigen Spannung zu **123** oxidiert werden, welches photochemisch stabil ist und Absorptionsmaxima bei 386 und 534 nm besitzt.



Auf diese Art kann man Daten durch Bestrahlung mit UV-Licht speichern (**122a** → **122b**), elektrochemisch fixieren (**123**), viele Male zerstörungsfrei auslesen, bei Bedarf wieder freigeben (**123** → **122b**) und schließlich mit sichtbarem Licht (600 nm) löschen (**122b** → **122a**).

2-(2-Methoxybenzothiophen-3-yl)-3-(1,2-dimethyl-3-indolyl)maleinsäureanhydrid (**124**) als Dispersion in Polystyrol ist bei Raumtemperatur photochemisch inert^[69], lässt sich jedoch nach Erwärmen auf 60°C zur Photocyclisierungsreaktion anregen. Die

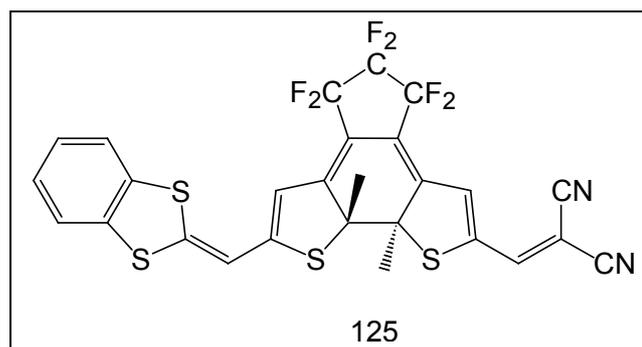


Zunahme der Mobilität und Abnahme der Dielektrizitätskonstante des Polymermediums bei höherer Temperatur sind hierfür verantwortlich.

4.2.4 Empfindlichkeit bei längeren Wellenlängen

Die offenen Isomere der Diarylethene besitzen kurzwellige Absorptionsmaxima. Durch Bestrahlung mit UV-Licht erscheinen neue Maxima der geschlossenen Isomere bei längeren Wellenlängen. Die meisten Diarylethene zeigen große langwellige Verschiebungen der Absorptionen bei der Photocyclisierung, was darauf zurückzuführen ist, dass die π -Elektronen in der geschlossenen Form über die kondensierten Thiophenringe und die angebondenen Substituenten delokalisiert sind (es gibt jedoch auch Ausnahmen, die in Kapitel 4.3.3 erläutert werden sollen).

Das Modellieren von Photoschaltern wurde von Beginn an von dem Aspekt begleitet, eine technische Anwendung in Verbindung mit preiswerten Lasersystemen zu finden. In den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden daher Absorptionswellenlängen der farbigen geschlossenen Diarylethenisomere im Bereich von Galliumarsenid- und Galliumphosphid-Diodenlasern angestrebt. Deren Vorteile liegen in hohem Wirkungsgrad, kompakten Abmessungen, langer Lebensdauer und günstigen Fertigungskosten. Sie wurden entsprechend der Entwicklung der digitalen Speichermedien zunächst bei Emissionswellenlängen von 780 nm (CD), später 640 nm (DVD) verwendet^[78] und in den Publikationen dieser Zeit wurden Diarylethene mit entsprechender Absorption vorgestellt. Das mit der elektronenziehenden Dicyanoethylen- und der elektronenschiebenden Benzodithiolidengruppe funktionalisierte geschlossene Dithienylethenisomer **125** besitzt mit 828 nm das langwelligste bekannte Absorptionsmaximum^[17], ist jedoch leider thermisch nicht langzeitstabil.



Die jüngste Entwicklung der violetten Laserdiode^[78] mit einer Emissionswellenlänge von etwa 420 nm stellt aufgrund der erheblich höheren realisierbaren Speicherdichte nicht nur bei der Entwicklung von immer größeren, schnelleren, preiswerteren digitalen Speichern eine Schlüsselkomponente dar. Sie vereinfacht auch das Modellieren von auf Diarylethenen

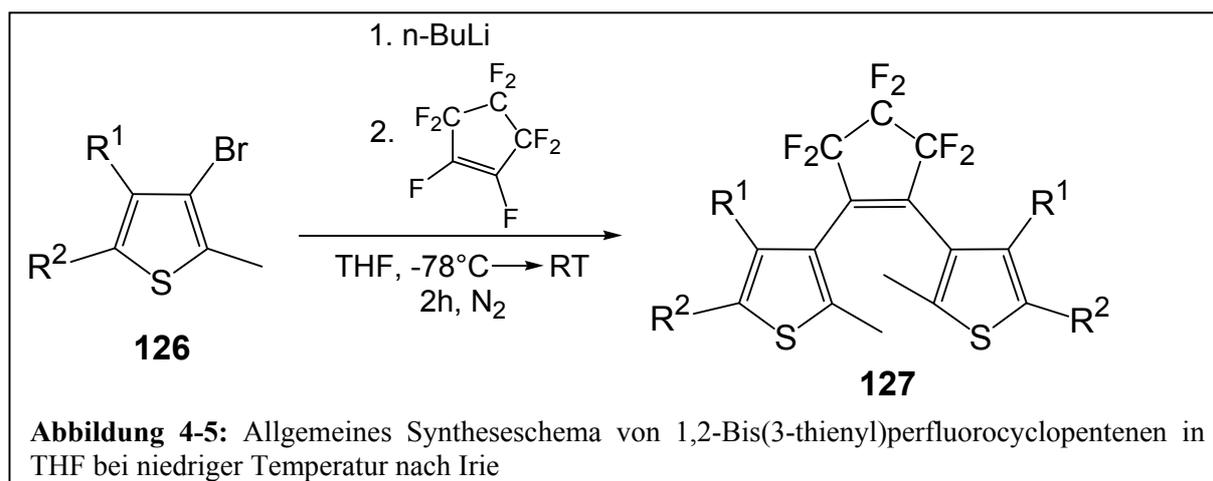
basierenden photochromen Verbindungen, weil die Absorptionsmaxima vieler einfach gebauter Substanzen dieser Klasse in diesem Bereich liegen.

4.3 Syntheseplanung und -durchführung im Hinblick auf Schalter-Ventil-Konjugate

Bei der Synthese von Dithienylperfluorocyclopenten haben sich zwei Strategien durchgesetzt, die aus Gründen der Einfachheit nach den Autoren der ersten Veröffentlichungen benannt wurden. Besonderes Augenmerk im Rahmen dieser Arbeit gilt der Entwicklung von einfach durchführbaren Verfahren zur selektiven synthetischen Verknüpfung von Photoschalter und Ventilsystem.

4.3.1 Die *Irie*-Route

Diese Route bedient sich der einfachen Funktionalisierbarkeit von Perfluorocyclopenten mit geeignet substituierten Bromthiophenen. Diese werden durch Lithiumalkylverbindungen bei tiefer Temperatur (meist -78°C) in einem geeigneten Lösungsmittel (THF, Diethylether) lithiiert und anschließend durch Zugabe von Perfluorocyclopenten ankondensiert. Der Reaktionsverlauf ist in Abbildung 4-5 dargestellt. R^1 ist weitgehend auf Wasserstoff oder Methylgruppen beschränkt, wohingegen als R^2 bisher Alkyle, Aryle, Dendrimere^[79], Kronenether^[80], Metallkomplexe^[81], Oligothiophene^[82] u.v.m. eingesetzt worden sind.

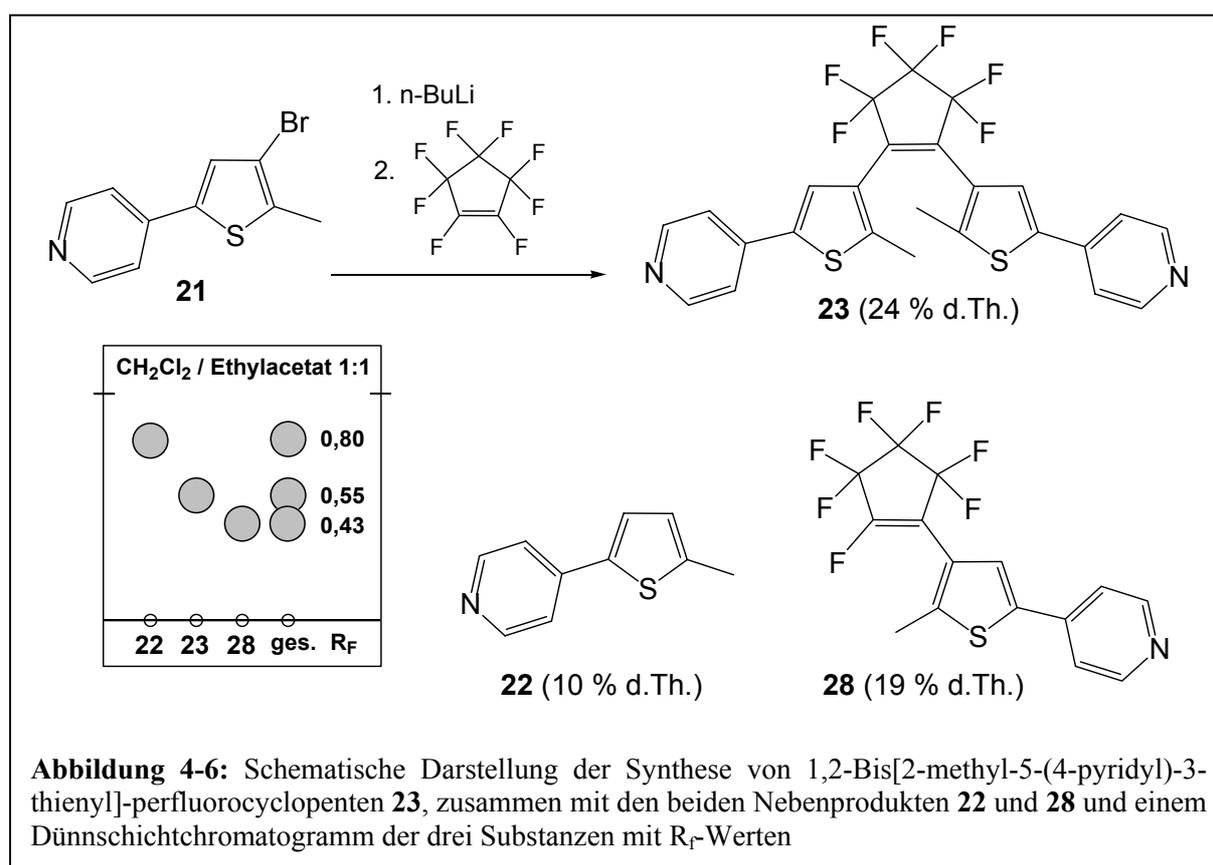


Die Ausbeuten dieser Reaktion sind mit 40 % bis 65 % d.Th. durchweg mäßig bis gut, allerdings finden sich in der Literatur bei einigen symmetrischen Systemen auch hohe Ausbeuten von bis zu 90% d. Th. Durch gezieltes Einstellen des molaren Verhältnisses zwischen Thiophen- und Perfluorocyclopentenkomponente können neben symmetrischen auch

unsymmetrische Dithienylperfluorocyclopentene aufgebaut werden. Um letztere herzustellen, muss zunächst monosubstituiert, dann chromatographisch gereinigt und ein zweites Mal mit einem anderen Substituenten und Alkylolithium umgesetzt werden. Der große Vorteil dieser Route ist die Ersparnis einer synthetischen Stufe im Vergleich mit der Synthese nach *Feringa* (Kapitel 4.3.3, siehe unten) und die unkomplizierte Eliminierung des leichtflüchtigen Octafluorocyclopentens aus dem Rohprodukt. Dies dürfte besonders bei der Synthese von unsymmetrischen Diarylethenen von Vorteil sein, weil dann die Fluorkomponente im Überschuss eingesetzt werden kann. Der entscheidende Nachteil ist hingegen zum einen der hohe Preis von Perfluorocyclopenten und zum anderen dessen schwierige Handhabbarkeit bei kleinen Ansätzen, da es sich um eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 26°C bei Normaldruck handelt. Es entsteht in der Regel ein nicht unerheblicher Anteil an monosubstituiertem Produkt.

4.3.2 Durchgeführte Synthesen nach *Irie*

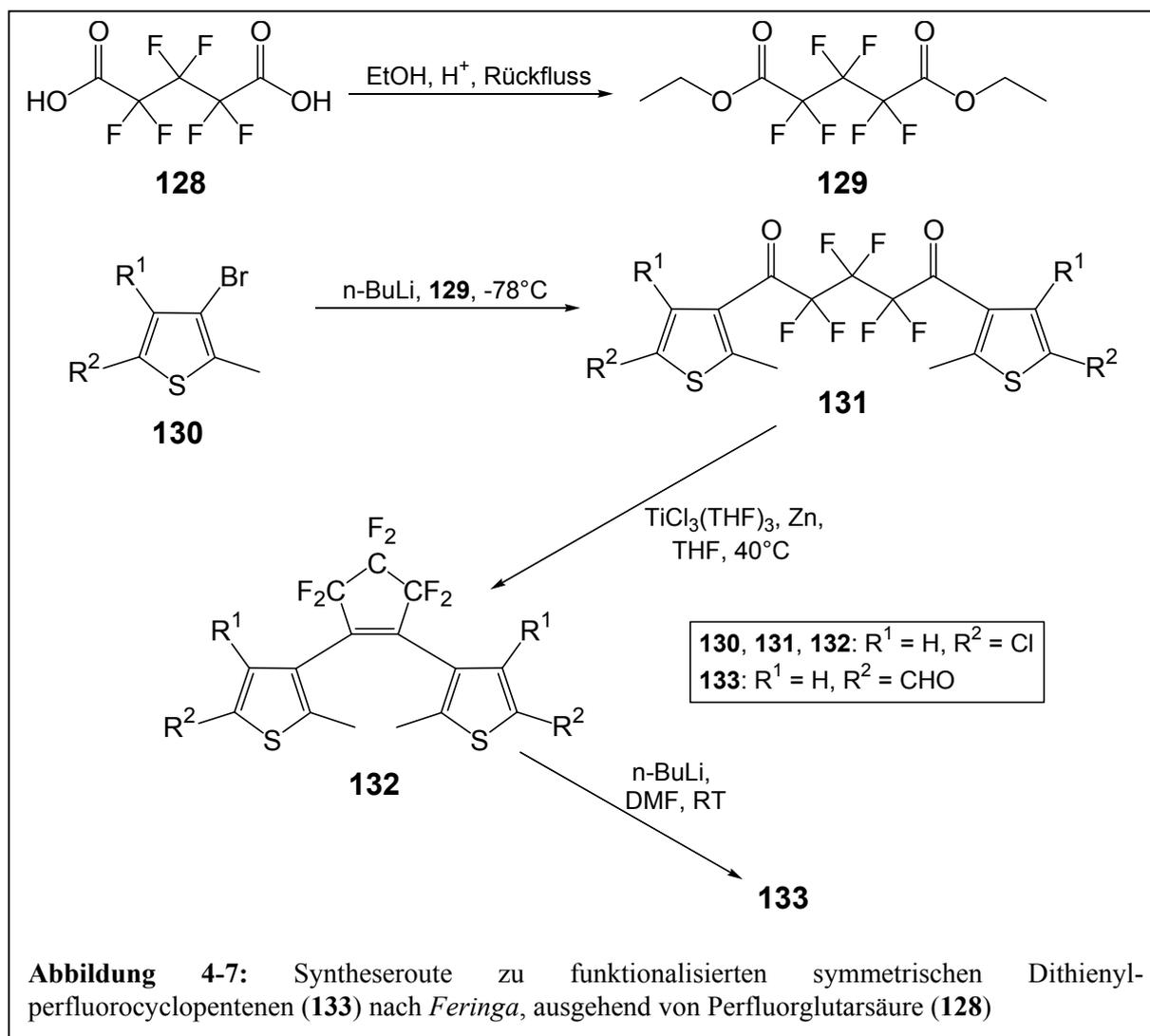
Zur Untersuchung der Durchführbarkeit kleiner Reaktionsansätze wurde das bereits literaturbekannte^[20,83] 1,2-Bis[2-methyl-5-(4-pyridyl)-3-thienyl]-perfluorocyclopenten **23** synthetisiert (Abbildung 4-6). Diese Verbindung ist auch im Hinblick auf die Komplexierung des Pyridinsubstituenten mit Metallzentren interessant^[84].



Da sich die exakte Dosierung von 0,3 ml Perfluorcyclopenten während der Synthese schwierig gestaltete, war die Ausbeute an gewünschtem disubstituiertem Produkt **23**, verglichen mit dem Literaturwert^[20] (67 % d. Th.), niedrig. Außerdem bereitete die chromatographische Trennung von **23** und **28** mit dem Laufmittel CH₂Cl₂ / Ethylacetat 1:1 aufgrund der ähnlichen Laufeigenschaften Probleme, was die Ausbeute zusätzlich schmälerte. Andere Laufmittelgemische erwiesen sich als ungeeignet. Schließlich wurden nach zwei chromatographischen Reinigungsstufen neben 24 % d. Th. der Verbindung **23** geringe Mengen der Verbindungen **22** und **28** aus dem Rohprodukt isoliert.

4.3.3 Die *Feringa*-Route

1998 wurde von *Feringa* in einer Kurzveröffentlichung^[85] die Cyclisierung von Glutarsäurederivaten zu Dithienylcyclopenten mit Hilfe einer *McMurry*-Reaktion^[86] beschrieben.

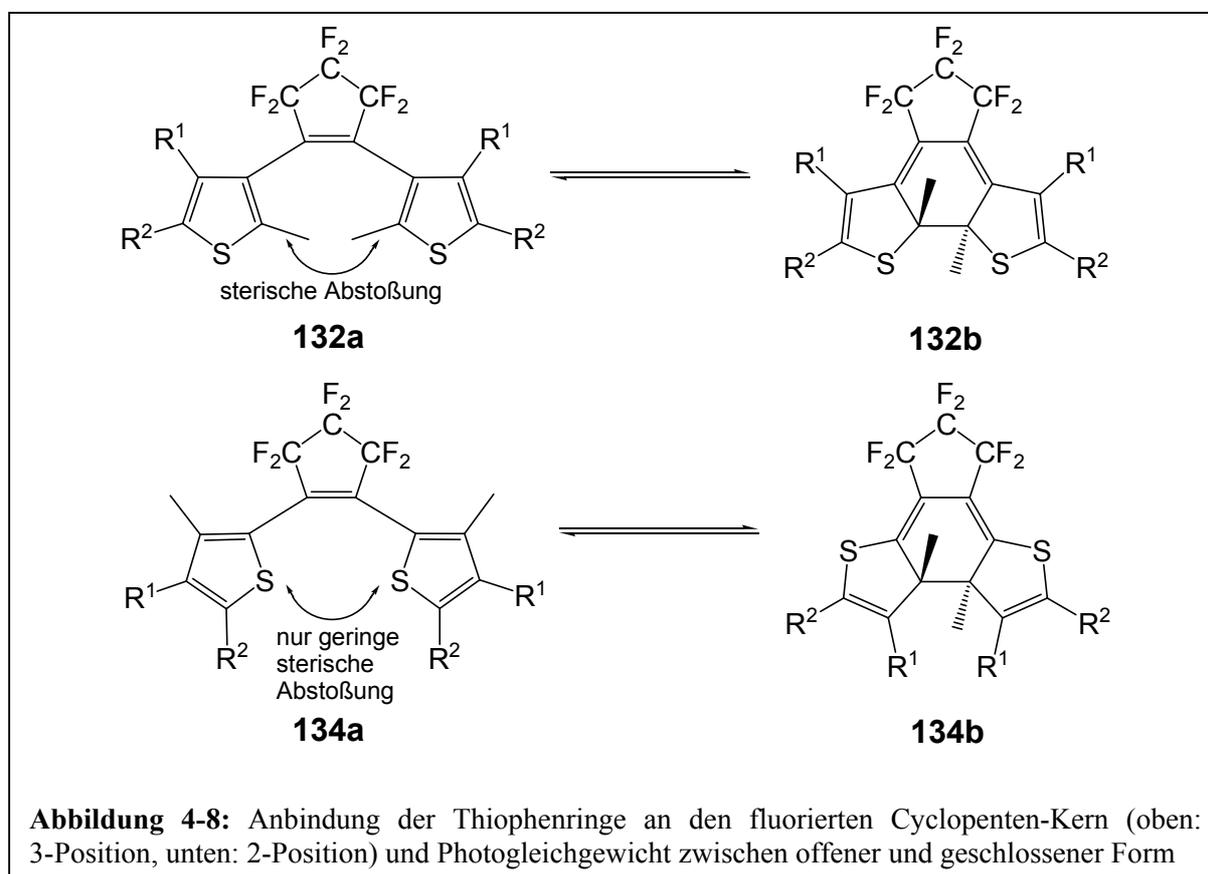


Diese Strategie ist der Synthese nach *Irie* vorzuziehen, wenn man kleine Ansätze mit vergleichsweise einfachem Aufbau durchführen möchte und weil die eingesetzte Perfluorglutarsäure zu einem günstigen Preis kommerziell erhältlich ist.

Die Route zur Synthese symmetrischer Dithienylperfluorocyclopentene nach Abbildung 4-7 wurde ebenso von *Feringa* 1999 veröffentlicht^[87]. Sie tritt aber nicht weiter in der Literatur auf und soll daher in dieser Arbeit im Hinblick auf die Eignung zur Synthese verschiedener (auch unsymmetrischer) Dithienylperfluorocyclopentensysteme vertiefend untersucht werden.

4.3.4 Unterschiede zwischen 1,2-Bis(2-thienyl)-perfluorocyclopenten und 1,2-Bis(3-thienyl)-perfluorocyclopenten

Ein Diarylethenmolekül, welches in ein Gesamtsystem inkorporiert wird (vgl. Kapitel 2.6), soll zwischen der offenen 1,3,5-Hexatrienstruktur und der geschlossenen Cyclohexadienstruktur schaltbar sein. Die Delokalisation der π -Elektronen in Diarylethenen in den beiden Zuständen ist aber wesentlich davon abhängig, an welcher Position der Thiophenring mit der Ethylengruppe verknüpft ist^[88].



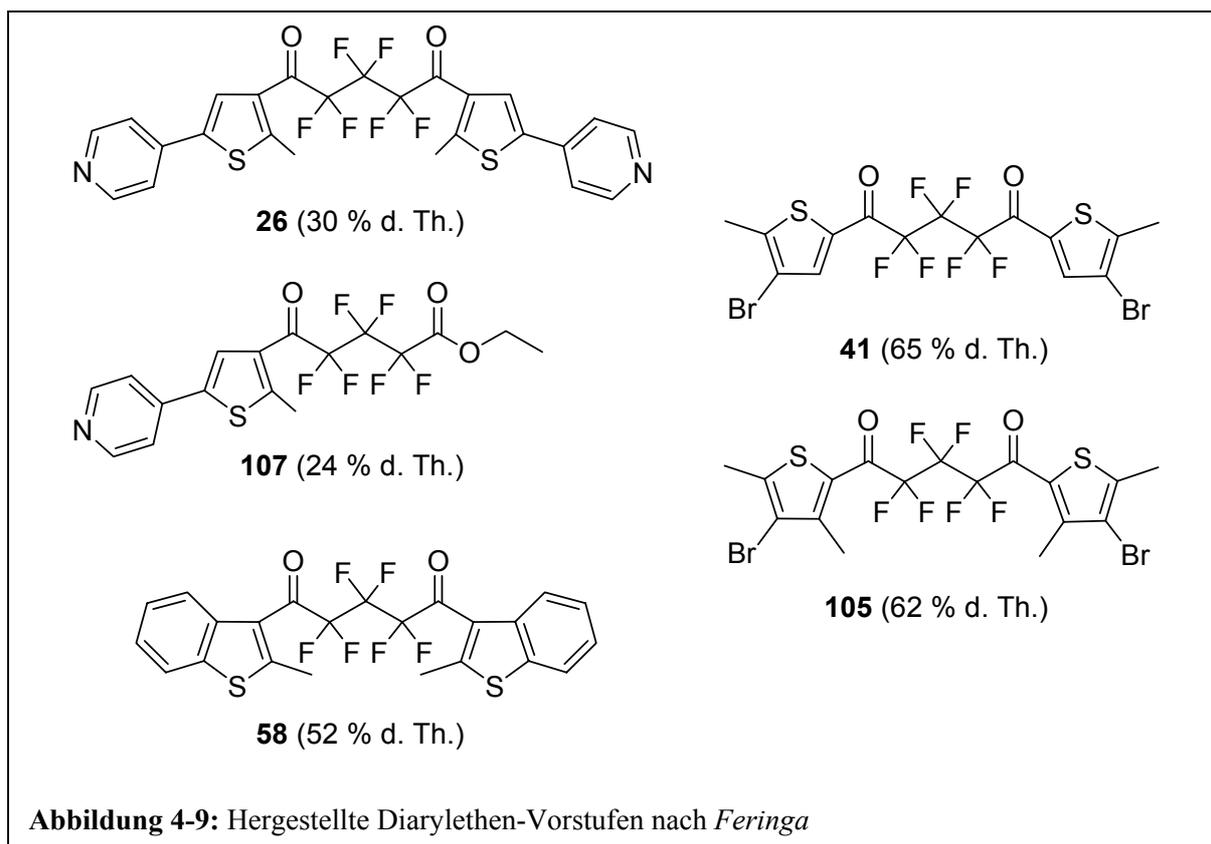
Bei der Anbindung über die 3-Position des Thiophens (**132a**, Abbildung 4-8) ist die Struktur im Falle des geschlossenen Isomers **132b** zwischen den beiden Substituenten R^2 vollständig konjugiert, so dass diese über die konjugierten Doppelbindungen hinweg miteinander wechselwirken können. Bei **132a** ist aufgrund des Fehlens der vollständigen Konjugation (Herausdrehen der Thiophenringe aus der Cyclopentenebene) keine Wechselwirkung möglich. Das Gegenteil ist im unteren Teil der Abbildung 4-8 bei **134a** und **134b** erkennbar: Das offene Dithienylethen **134a** ermöglicht durch die Anordnung der Doppelbindungen (coplanare Anordnung der Thiophenringe mit einander zugewandten Schwefelatomen) die Kommunikation zwischen den beiden Resten R^2 , wohingegen das geschlossene Isomer **134b** dazu nicht in der Lage ist. Demzufolge wird hier nur eine sehr schwache Wechselwirkung ermöglicht. Da der obere Fall das weitläufig als „normal“ bezeichnete und der untere das „inverse“ Schaltverhalten beschreibt, kann man **134a** als invers schaltendes Dithienylethen bezeichnen. Synthesen zur Darstellung solcher invers schaltender Dithienylethene nach *Feringa* sind bisher nicht literaturbekannt. Obwohl für die Funktion der weiter oben eingeführten Schalter-Ventil-Konjugate unerheblich ist, ob eine elektronische Delokalisation im offenen oder geschlossenen Zustand des Photoschaltermoleküls besteht, ist die Verwendung von 1,2-Bis(2-thienyl)-perfluorocyclopentenene besonders vorteilhaft: Die beiden Substituenten R^1 und R^2 in den Strukturen **134a** und **b** besitzen im Vergleich mit **132a** und **b** einen geringeren räumlichen Abstand. Daher wird die Anbindung an kleine Ventilstrukturen wie das Biphenylmolekül ermöglicht, ohne durch zu lange bewegliche Alkylspacer eine wirksame Übertragung der konformalen Änderung des Schalters auf das Ventil zu gefährden.

4.3.5 Durchgeführte Synthesen nach *Feringa*

4.3.5.1 Derivate des 2,2,3,3,4,4-Hexafluorpentan-1,5-dions

Von Hexafluorglutarsäure ausgehend wurde der Diethylester **129** analog zur Abbildung 4-8 durch mehrstündiges Erhitzen am Wasserabscheider mit Chloroform als Schlepper und einem Überschuss an wasserfreiem Ethanol hergestellt. Als Katalysator für die saure Veresterung wurde das Ionenaustauscherharz Amberlyst H-15 verwendet. Die Ausbeute an reinem Hexafluorglutarsäurediethylester betrug nach destillativer Aufarbeitung über 90 %. Diese Basiskomponente wurde mit verschiedenen bromsubstituierten Thiophenen in wasserfreiem Diethylether umgesetzt (Abbildung 4-10), wobei die Thiophenlithiierung mit *n*-Butyllithium als Base bei -78°C erfolgte. Das monosubstituierte Produkt **107** konnte in 24% d. Th. erhalten

werden, die übrigen Ausbeuten sind aus Abbildung 4-9 und dem experimentellen Teil zu entnehmen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, unterschiedlich substituierte Dithienylethene durch Anknüpfung des Thiophens an Perfluorocyclopenten und anschließender Substitutionsreaktion des zweiten Thiophenderivates an das zuvor monosubstituierte Produkt herzustellen. Die Substanzen **26**, **58** und **107** stellen die Vorstufen von normal schaltenden, die beiden Produkte **41** und **105** von invers schaltenden Dithienylethenen dar.

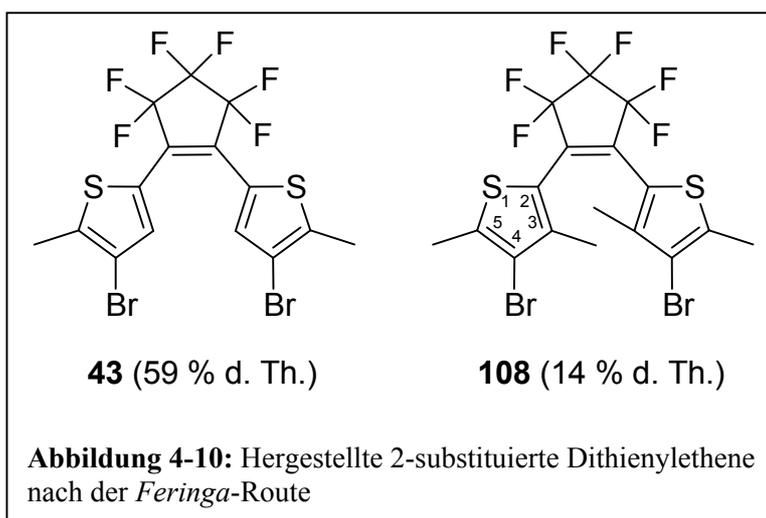


Der einfachste Weg zur Charakterisierung der Produkte ist das Auswerten der IR-Spektren. Diese wurden als Presslinge in KBr angefertigt. Die disubstituierten, invers schaltenden Verbindungen **41** und **105** zeigen (C=O)-Valenzschwingungen bei 1674 bzw. 1679 cm⁻¹, die aufgrund ihrer chemischen Struktur denen von α,β -ungesättigten Ketonen (1675-1645 cm⁻¹) entsprechen^[89]. Durch Substitution des Thiophenringes in 3-Position bei den Verbindungen **26**, **58** und **107** absorbieren deren konjugierte C=O-Gruppen bei etwas höherer Wellenzahl (≈ 1700 cm⁻¹), was darauf zurückzuführen ist, dass sie sich wie Arylketone verhalten. Zusätzlich besitzt **107** eine intensitätsstarke (C=O)-Valenzschwingung des Ethylesters bei 1777 cm⁻¹. In allen Fällen bewirkt die elektronenziehende Wirkung der CF₂-Gruppen jeweils eine Erhöhung der Wellenzahl um etwa 15 cm⁻¹. Das IR-Spektrum der mit Benzothiophen substituierten Verbindung **58** zeigt neben der C=O-Streckschwingung (≈ 1700 cm⁻¹)

interessanterweise eine starke Absorption bei 1649 cm^{-1} , die keiner (C=O)-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Im Einklang damit zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindung keine Signale, die einer Ethylgruppe zuzuordnen wären (entsprechend einer Monosubstitution des Perfluorglutarsäurediethylesters) und nur ein Resonanzsignal für den Carbonylkohlenstoff bei 185.3 ppm . Im übrigen liegen die Resonanzen der Carbonylkohlenstoffe bei allen Verbindungen in dem erwarteten Bereich von 175.1 bis 185.3 ppm . In den ^{13}C -NMR-Spektren sind bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis die intensitätsschwachen Signale der CF_2 -Gruppen, die durch Kopplungen zwischen ^{19}F und ^{13}C mit $|^1J(\text{C},\text{F})| = 266$ bis 271 Hz und $|^2J(\text{C},\text{F})| = 27$ bis 33 Hz verursacht werden, sichtbar. Auch das Signal der Carbonylkohlenstoffe spaltet zum Triplet auf. Es ist noch anzumerken, dass die chemischen Verschiebungen der Arylsubstituenten aufgrund der unterschiedlichen Funktionalisierungen keinem einheitlichen Muster folgen.

4.3.5.2 Cyclisierungsreaktion zum Dithienylethen

Die Substanzen **41** und **105** wurden in einer *McMurry*-Reaktion^[86] mit TiCl_3 und Zink als Reduktionsmittel in THF zu den cyclischen Dithienylethenen **43** und **108** kondensiert (Abbildung 4-10).



Zugunsten der Löslichkeit und der Reaktionsdauer wurde statt reinem TiCl_3 der Komplex $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ zur Reaktion gebracht. Wie in der Originalliteratur^[87] beschrieben, betrug die eingesetzte Menge genau 2 Äquivalente. Die Verwendung von Zink wechselnder Qualität (technisch gegenüber reinst), das in etwa 4-fachem Überschuss zugesetzt wurde, war

unproblematisch und führte nicht zu merklichen Unterschieden in der Ausbeute. Sehr empfindlich reagierte der Ansatz jedoch auf Feuchtigkeit und Luftsauerstoff, weshalb die Arbeiten in einer Glovebox durchgeführt wurden.

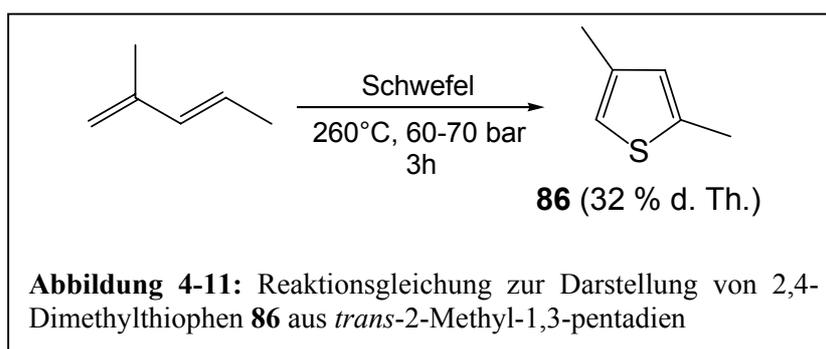
Entsprechend der strukturellen Verwandtschaft von **43** und **108** weisen die IR- und NMR-Spektren Analogien auf, wovon hier nur letztere diskutiert werden sollen. Für eine vollständige Darstellung sei auf den experimentellen Teil der Arbeit verwiesen. Die NMR-Spektren sind sehr übersichtlich, weil Resonanzen des perfluorierten Cyclopentenringes vollständig fehlen. Da die Methylprotonen in Verbindung **43** bei 2.44 ppm in Resonanz kommen, sind die äußeren (2.43 ppm) und inneren (1.77 ppm) Methylgruppen von **108** eindeutig zuzuordnen, entsprechend verhält es sich bei den ^{13}C -Spektren (äußere CH_3 -Gruppen von **43**: 15.3 ppm; CH_3 -Gruppen von **108**: 15.5 und 16.1 ppm). Der Ersatz des Protons gegen die CH_3 -Gruppe hat eine Entschirmung von C(3) zur Folge, daher ist dessen Signal von 134.5 nach 139.4 ppm tieffeldverschoben. Gleichwohl wird die Elektronendichte an C(2) und C(5) verstärkt, wodurch bei den entsprechenden chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Hochfeldshift von etwa 5 ppm für C(2) und 1 ppm für C(5) zu beobachten ist. Die Kohlenstoffe, die Bromatome tragen, kommen wie auch bei den Vorstufen bei etwa 113 ppm in Resonanz. Durch Anfertigung eines $135^\circ\text{-DEPT-}^{13}\text{C}$ -Spektrums erfolgte die Identifizierung der protonen tragenden Kohlenstoffe (siehe Kapitel 9.4, Spektrenanhang).

4.3.5.3 Seitengruppensynthese und Funktionalisierung

Die Substitutionsreaktion am Perfluorocyclopenten mit Organolithium-Verbindungen^[90] spielt bei der *Irie*-Route eine entscheidende Rolle (vgl. Kapitel 4.3.1). *n*-Butyllithium wird als starke Base in etwa äquimolarer Menge mit Bromthiophenen umgesetzt und ein oder zwei Moleküle des resultierenden lithiierten Thiophenderivates *in situ* an die olefinische Doppelbindung des Perfluorocyclopentens ankondensiert. Analog bringt man bei Anwendung der *Feringa*-Route lithiierte Thiophene mit Carbonsäurediestern zur Reaktion, da die erhaltenen Arylmetallverbindungen aufgrund der polaren Kohlenstoff-Metallbindung stark nucleophil und zu Reaktionen mit elektrophilen Partnern befähigt sind. Die schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Funktionalisierungen des Glutarsäurediethylesters **129** mit substituierten Thiophenen **130** kann aus Abbildung 4-7 bzw. 4-9 entnommen werden. Die Bromsubstituenten wurden in die Methyl- und

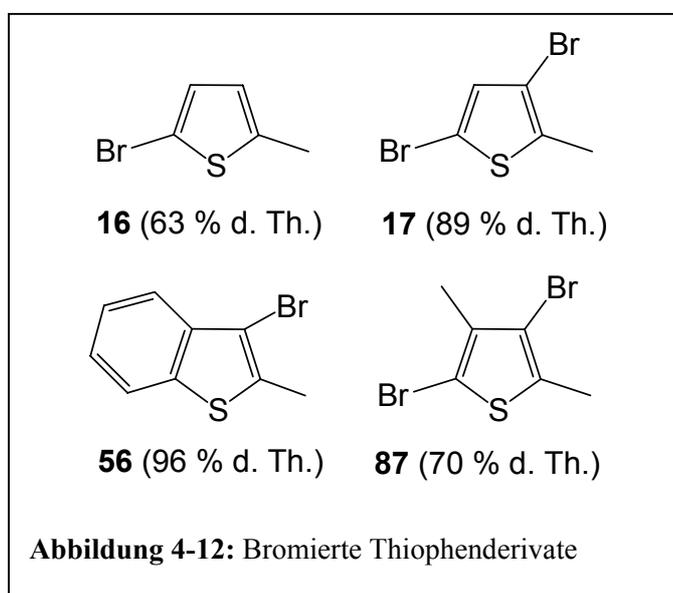
Dimethylthiophene durch Reaktion mit molekularem Brom in einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion mit Dioxan oder Chloroform als Lösungsmittel eingeführt.

Da der Ausgangsstoff 2,4-Dimethylthiophen **86** nicht kommerziell erhältlich ist, wurde er aus *trans*-2-Methyl-1,3-pentadien technischer Qualität, das jedoch mittlerweile nicht mehr bezogen werden kann, im Autoklaven (unter Druck und bei erhöhter Temperatur) hergestellt (Abbildung 4-11)^[91].



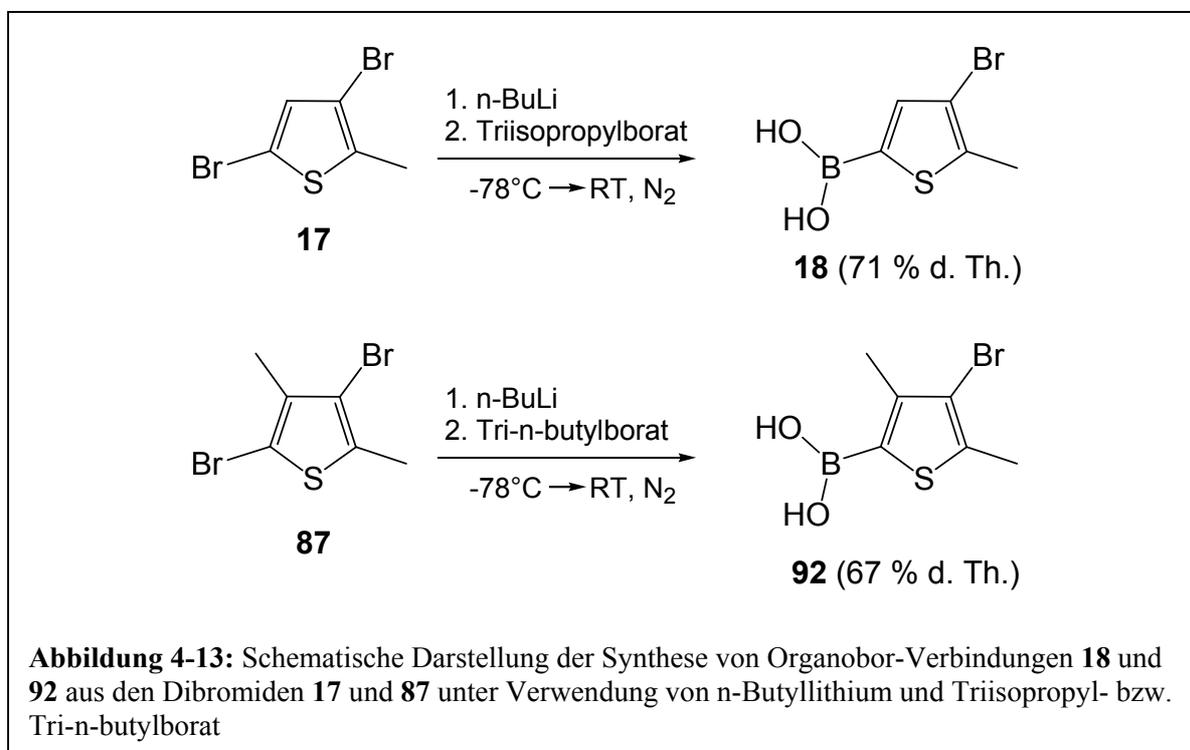
Die Verwendung von reinem 2-Methyl-1,3-pentadien als Ausgangsstoff wurde wegen dem immens hohen Preis von vornherein ausgeschlossen. Die Literaturvorschrift wurde etwas abgewandelt (vgl. experimenteller Teil), so dass eine Ausbeute erreicht werden konnte, die mit 32 % immerhin 6 % über dem angegebenen Literaturwert lag.

Bei der Bromierung der Thiophene konnte aufgrund ihrer Reaktionsfähigkeit auf den Einsatz von Katalysatoren verzichtet werden. Im Falle des Benzothiophenderivates **56** betrug die Reaktionsdauer bei 0°C in Chloroform eine Stunde.



Bei den anderen in Abbildung 4-12 dargestellten Verbindungen wurde nach der tropfenweisen Zugabe von Brom bei Raumtemperatur bis zur Entfärbung der Reaktionslösung mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt.

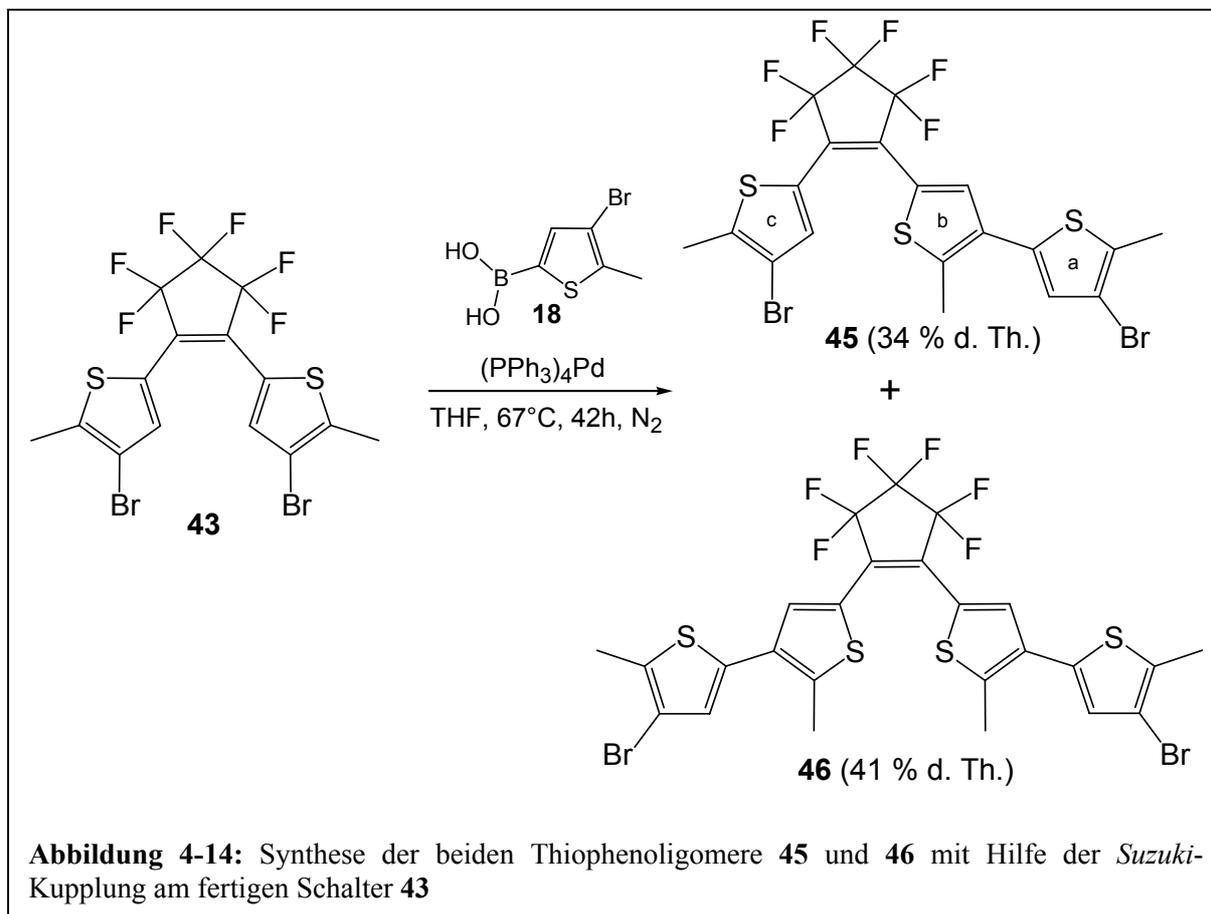
NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **16**, **17**, **56** und **87** wurde durch Inkrement-Rechnungen und Vergleich untereinander durchgeführt. Erkennbar ist die Unterscheidbarkeit der Methylprotonen und -kohlenstoffe in **87**, die bereits in Kapitel 4.3.5.2 zur Diskussion des Schalters **108** herangezogen wurde. Der formale Ersatz des Protons in **17** gegen eine Methylgruppe wie bei Verbindung **87** bewirkt eine Abschirmung des benachbarten Kohlenstoffkerns C(3) und somit einen Tieffeldshift des entsprechenden Signals von etwa 2 ppm zu 134 ppm. Demgegenüber ist C(2) um 4 ppm hochfeldverschoben, weil die Elektronendichte durch die Methylgruppe erhöht wird, und kommt daher bei 104.8 ppm in Resonanz. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe, die ein Bromatom tragen, liegen im erwarteten Bereich von 105 bis 112 ppm und die Signale der protonen tragenden aromatischen Kohlenstoffkerne bei ca. 130 ppm. Diese können durch die verhältnismäßig hohe Signalintensität gegenüber anderen ^{13}C -Kernen mit ähnlicher chemischer Verschiebung klar unterschieden werden.



Da n-Butyllithium die beiden Dibromverbindungen **17** und **87** bevorzugt in 2-Position lithiiert, wird die Bor-Funktionalität bei Verwendung von Triisopropylborat oder Tri-n-

butylborat nur an dieser Stelle eingebaut. Dies ist in Abbildung 4-13 schematisch gezeigt. Die am Bor lokalisierten Hydroxylgruppen in **18** und **92** sind am einfachsten mittels IR-Spektroskopie zu detektieren, da sie bei 3216 (**18**) und 3212 cm^{-1} (**92**) absorbieren.

Die weitere Funktionalisierung der Thiophenderivate wurde mit Hilfe der *Suzuki*-Reaktion^[92] verwirklicht, die als Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion von Organobor-Verbindungen mit Arylhalogeniden bekannt ist. Als Katalysator wurde *Tetrakis*-(triphenylphosphin)-palladium $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (3 mol-%) verwendet und die Reaktion im zweiphasigen System (THF / gesättigte Natriumcarbonat-Lösung) durchgeführt. Verbindung **92** wurde auf diese Weise literaturanalog mit 4-Brompyridin-hydrochlorid zu 4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)pyridin **21** umgesetzt^[20]. Nach derselben Vorschrift wurde 4-(3-Brom-2,4-dimethylthiophen-5-yl)pyridin **135** aus der Borverbindung **92** in 93 % Ausbeute hergestellt. Aber auch die Kondensationsreaktion am fertigen Dithienylethen-Photoschalter wurde erfolgreich angewendet und die Borverbindung **18** mit **43** zur Reaktion gebracht. Auf diese Weise konnten symmetrische und unsymmetrische Thiophenoligomere aufgebaut und massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch analysiert werden (Abbildung 4-14). Die aufgezeigte Synthese der Thiophenoligomere kann als günstiger Ausgangspunkt für die Herstellung von Polythiophenen mit eingebauten photochromen Gruppen dienen.



Bei **46** zeigen die Thiophen-CH₃-Gruppen entsprechend der Symmetrie sowohl beim ¹H- als auch beim ¹³C-NMR-Spektrum jeweils identische chemische Verschiebungen (zuerst sind jeweils die chemischen Verschiebungen der Protonen, dahinter die entsprechenden ¹³C-chemischen Verschiebungen in Klammern angegeben): Die beiden äußeren CH₃-Gruppen kommen bei 2.57 (14.9) ppm, die inneren bei 2.41 (14.5) ppm in Resonanz. Analog verhält es sich mit den aromatischen Protonen, welche im ¹H-NMR-Spektrum bei 6.95 und 7.27 ppm Signale zeigen.

Die Analyse der Verbindung **45** liefert aufgrund der unsymmetrischen Substitution NMR-Signale, die sowohl mit denen des Eduktes **43**, als auch des Produktes **46** vergleichbar sind. Der Methylgruppe und dem aromatischen Proton des Thiophenringes (a) kann jeweils die chemische Verschiebung von 2.58 (14.8) ppm und 6.92 ppm zugeordnet werden, die beiden übrigen Methylgruppen weisen chemische Verschiebungen auf, die denen von **43** sehr ähnlich sind ((b): 2.42 (15.2) ppm und 7.41 ppm, (c): 2.44 (15.3) ppm und 7.29 ppm).

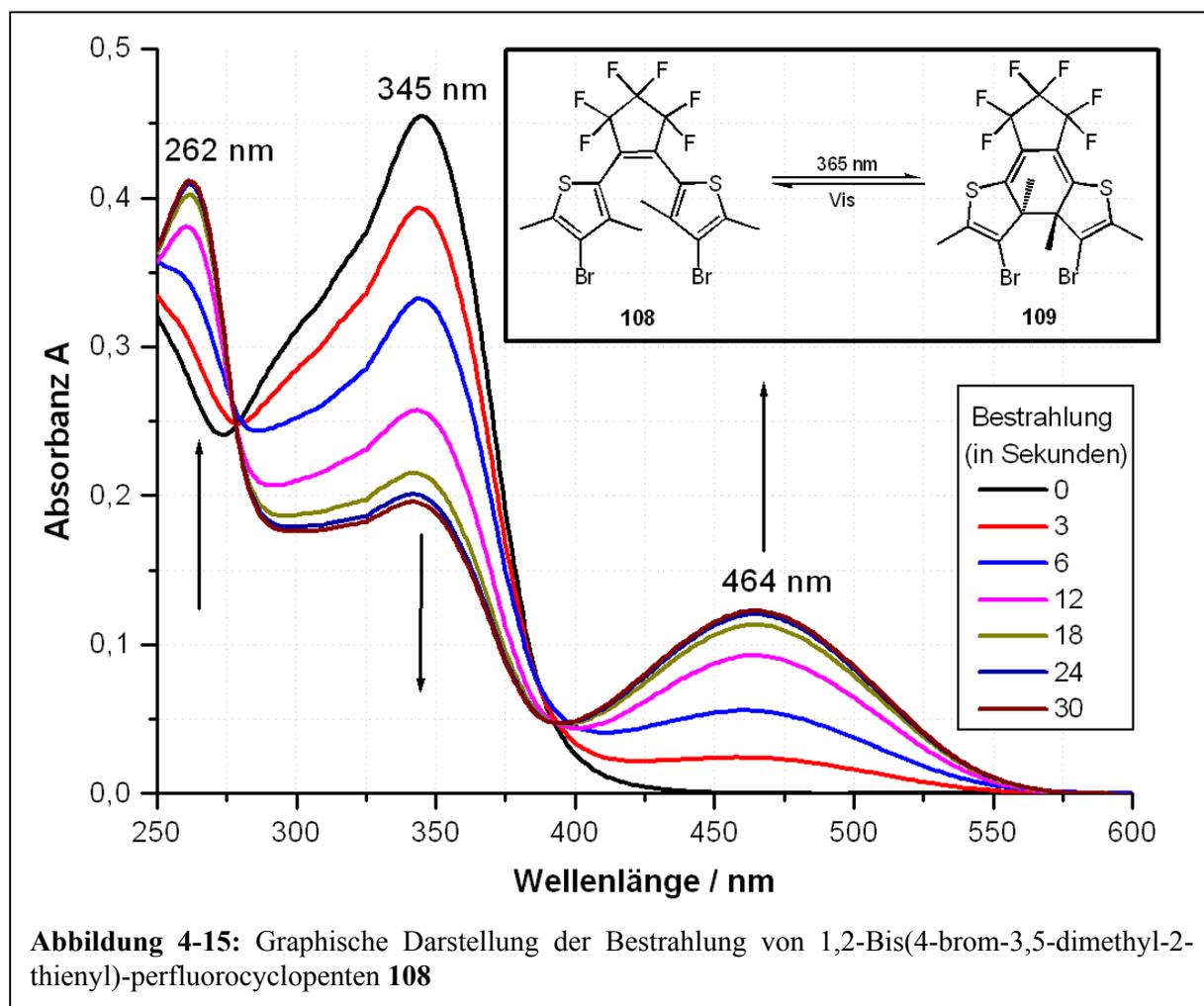
4.4 Charakterisierung des photochemischen Verhaltens

Die Verbindung 1,2-Bis(4-brom-3,5-dimethyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten **108** wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm photocyclisiert und danach durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht der Rückreaktion unterworfenⁱ. Es wurden mehrere UV-Spektren der verdünnten Lösung in Dichlormethan in regelmäßigen Abständen angefertigt, die in Abbildung 4-15 zusammengestellt sind und Auskunft über den Reaktionsfortschritt der Photocyclisierung geben.

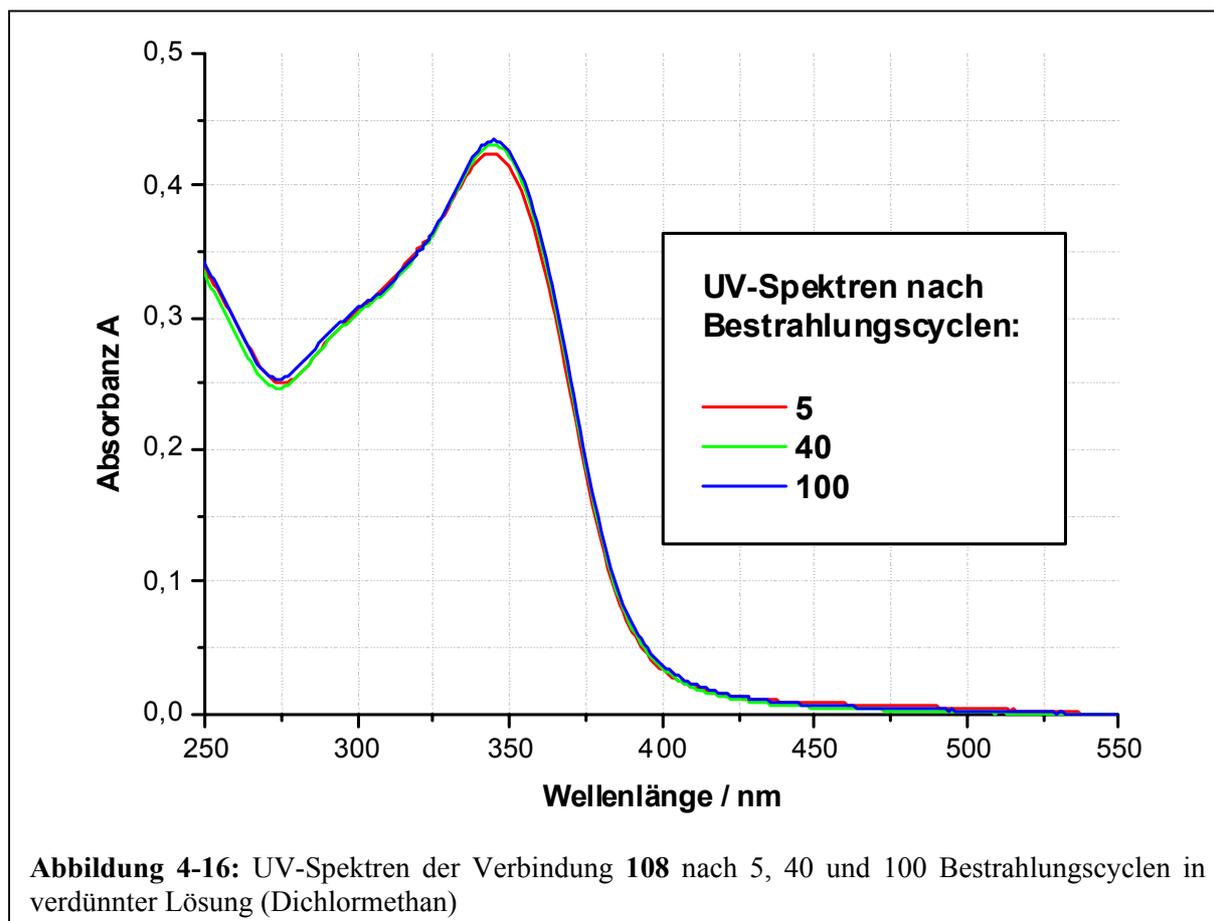
Nach 30 Sekunden bei 365 nm war das photostationäre Gleichgewicht erreicht. Auch bei der Bestrahlungsdauer von mehreren Minuten stieg die Intensität der langwelligen Absorptionsbande bei 464 nm nicht mehr an und die Probe wurde längere Zeit (etwa eine Woche) in der Dunkelheit bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das UV-Spektrum war mit dem vor der Aufbewahrung angefertigten Spektrum identisch, wodurch eine hinreichende thermische Irreversibilität belegt werden kann. Isosbestische Punkte bei 277 und 392 nm sprechen ebenfalls für einen eindeutigen Reaktionsverlauf ohne merkliche Nebenreaktionen zum gewünschten Cyclisierungsprodukt **109**.

ⁱ Zur Erläuterung apparativer Details sei auf Kapitel 3.7.1 verwiesen.

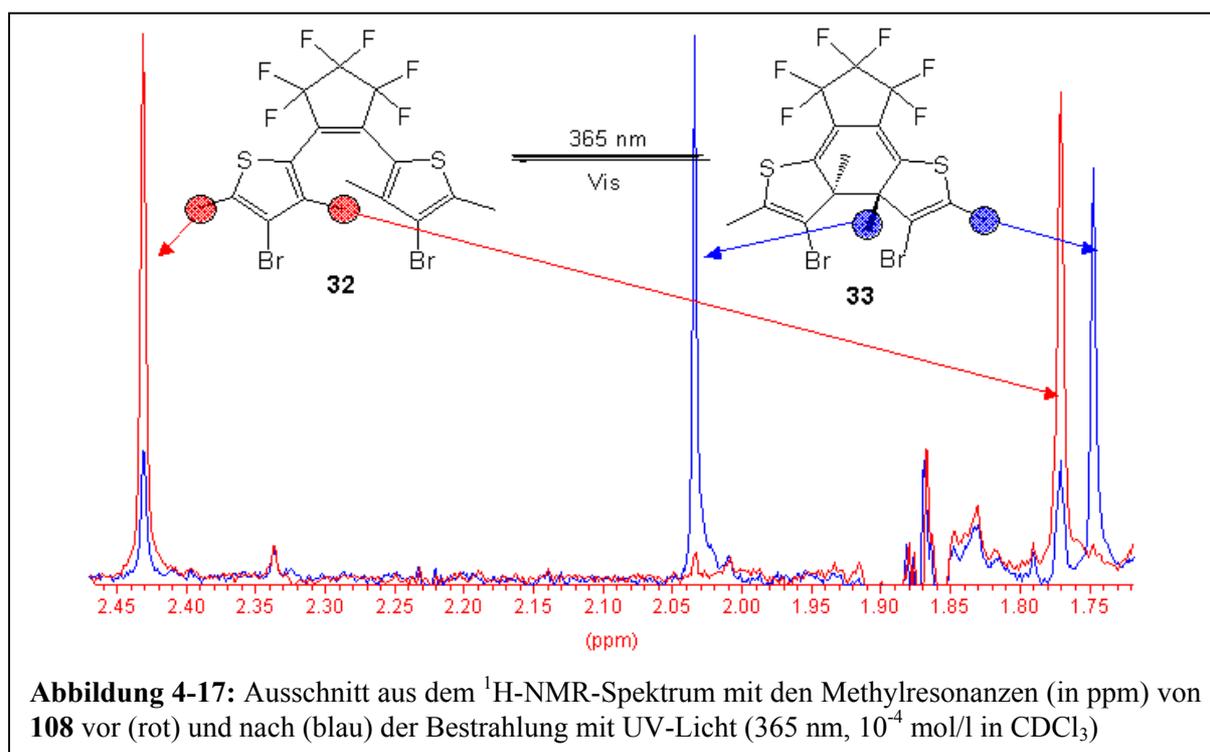
Um die Stabilität des Systems zu untersuchen, wurden die Stadien der Ringbildung und Ringöffnung an einer entgasteten Probe viele Male durchlaufen. Die Probe wurde jeweils 20 Sekunden lang mit einer UV-Handlampe bei 365 nm (12 Watt) und anschließend 10 Sekunden mit der Tageslichtlampe (20 Watt) bestrahlt. Selbst nach 100 durchlaufenen Cyclen war das erhaltene Spektrum mit dem von **108** identisch, wie aus Abbildung 4-16 zu entnehmen ist.



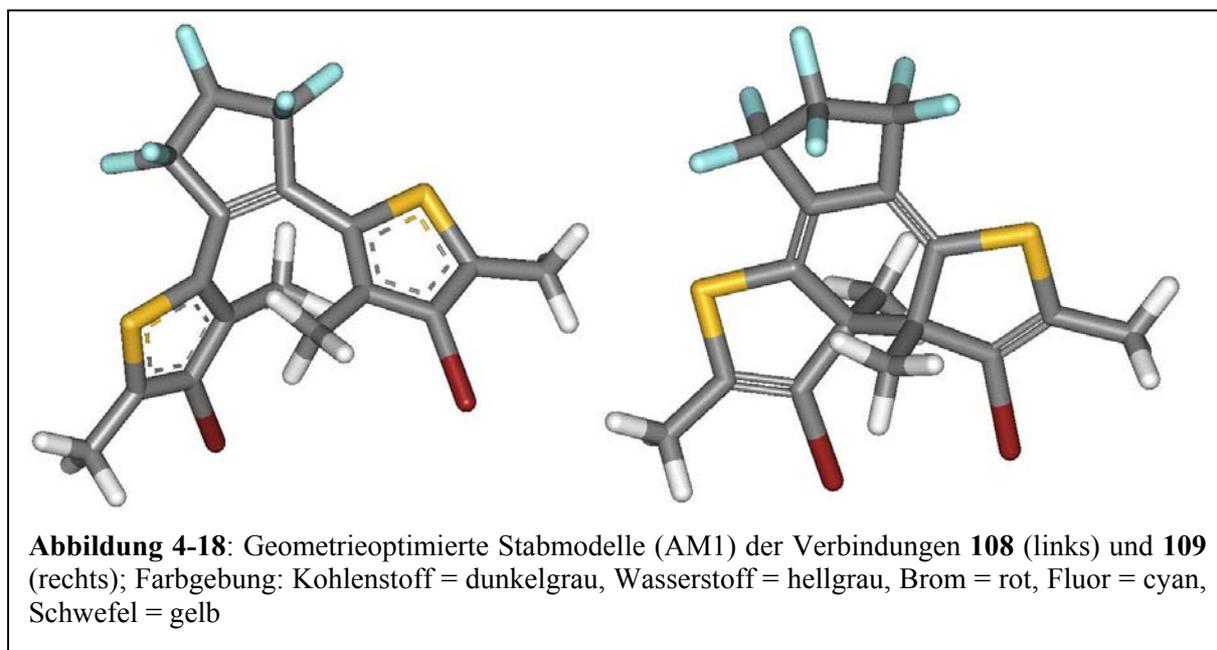
Die Änderung der chemischen Verschiebungen der Methylprotonen bei der Photocyclisierungsreaktion wurde durch Anfertigen eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums vor und nach der Bestrahlung bestimmt. Die charakteristischen Signale der Methylgruppen von **108** liegen bei 1.77 und 2.43 ppm. Für das erste Signal ist die Resonanz der Protonen der inneren Methylgruppe verantwortlich, das zweite Signal gehört zu den beiden äußeren Methylgruppen. Sie sind im Spektrum, das nach der Bestrahlung aufgenommen wurde, noch sehr schwach zu erkennen (Abbildung 4-17). Der Grad der Umsetzung bei 365 nm im photostationären Gleichgewicht wurde durch direkten Vergleich der Peak-Integrationen der beiden Formen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu etwa 64 % ermittelt.



Es sind jedoch zwei neue Peaks bei 1.75 und 2.03 ppm entstanden, die den äußeren bzw. inneren Methylgruppen des Photocyclisierungsproduktes **109** zugeordnet werden können.



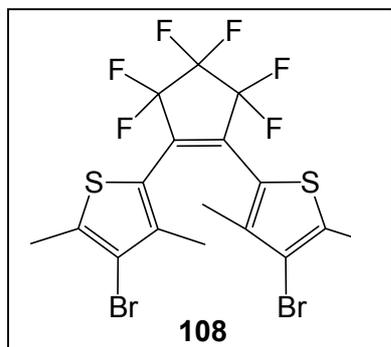
Die äußere Methylgruppe erfährt einen Hochfeldshift in Höhe von 0.68 ppm, der vor allem auf den Aromatizitätsverlust des Thiophenringes zurückzuführen ist. Demgegenüber verschiebt sich die Resonanz der inneren Methylgruppe um 0.26 ppm zu tieferem Feld ^[20], weil der benachbarte Kohlenstoff wegen der Cyclisierungsreaktion seine Hybridisierung von sp^2 nach sp^3 ändert. Der Einfluss von Ringstromeffekten ist eher unbedeutend, da der Verlust der Aromatizität des Thiophens und die damit verbundene Abschwächung der Abschirmung naher Protonen eine deutliche Tieffeldverschiebung bewirken würde. Das ist aber nicht der Fall. Sowohl die Auswertungen der analytischen Daten als auch Computerberechnungen zur Geometrieoptimierung von **108** mit einem *molecular modeling*-Programm (vgl. Kapitel 3.7.1) ergaben keine wirksame räumliche Nähe der inneren Methylgruppen zu dem Einflussbereich möglicher Thiophen-Ringströme.



Die geometrieoptimierten (AM1) Stabmodell-Strukturen von **108** und **109** sind in Abbildung 5-1 dargestellt. Der räumliche Abstand der beiden Bromzentren beträgt in **108** 6,2 Å, in **109** jedoch nur 3,4 Å. Diese große Abstandsänderung erscheint sehr günstig für den Einsatz des Schalters **108** in einer Schalter-Ventil-Konjugatstruktur, wie sie bereits diskutiert wurde (Kapitel 2.6) und auf welche noch genauer in Kapitel 5 eingegangen wird.

4.5 Zusammenfassung (Diarylethene)

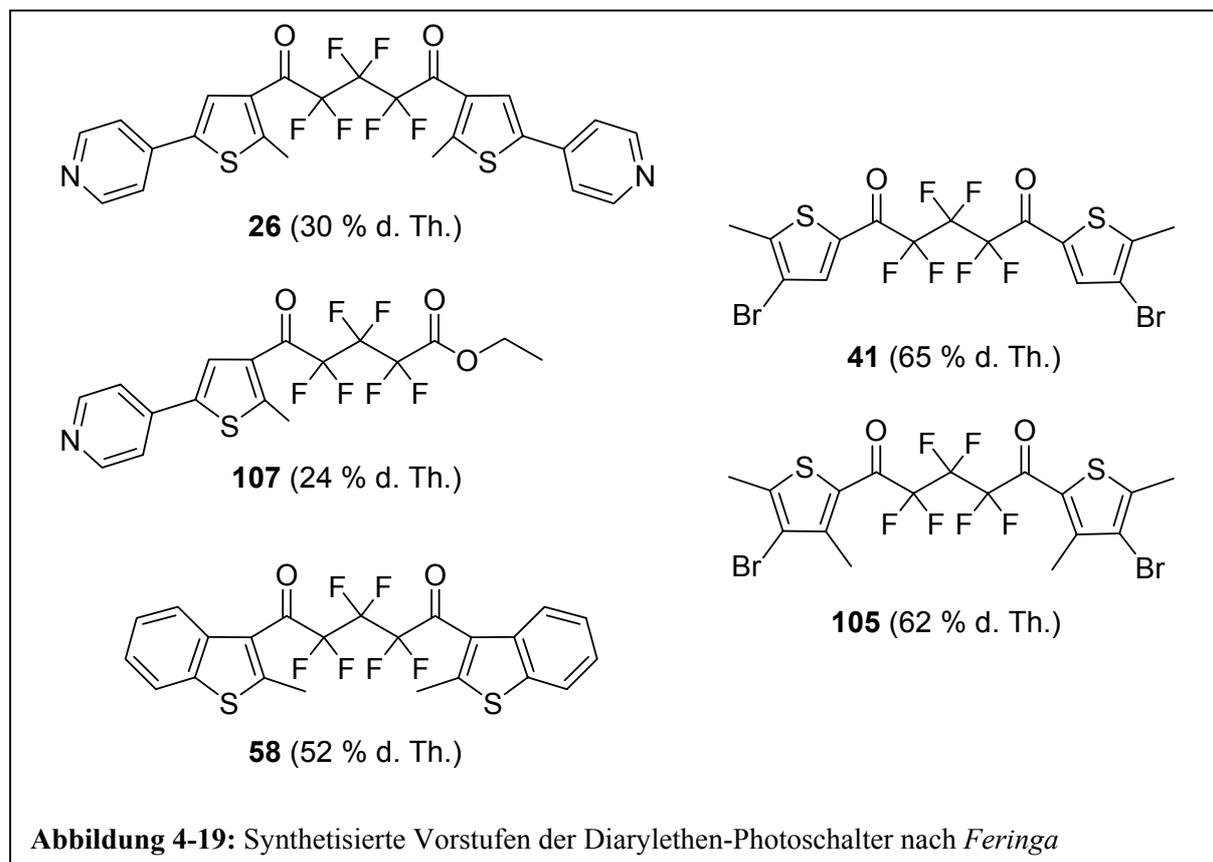
1,2-Bis(2-thienyl)- und 1,2-Bis(3-thienyl)perfluorocyclopentene sind photochrome



Substanzen, die sich durch hohe thermische Stabilität und die Möglichkeit, viele Schaltcyclen ohne merkliche Zersetzung und Nebenproduktbildung zu durchlaufen, auszeichnen. Ein Vertreter dieser Substanzklasse ist die nicht literaturbekannte Verbindung **108**, welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde. Durch geeignete Funktionalisierung der Thienylseitengruppen lassen sich die Absorptionsmaxima in

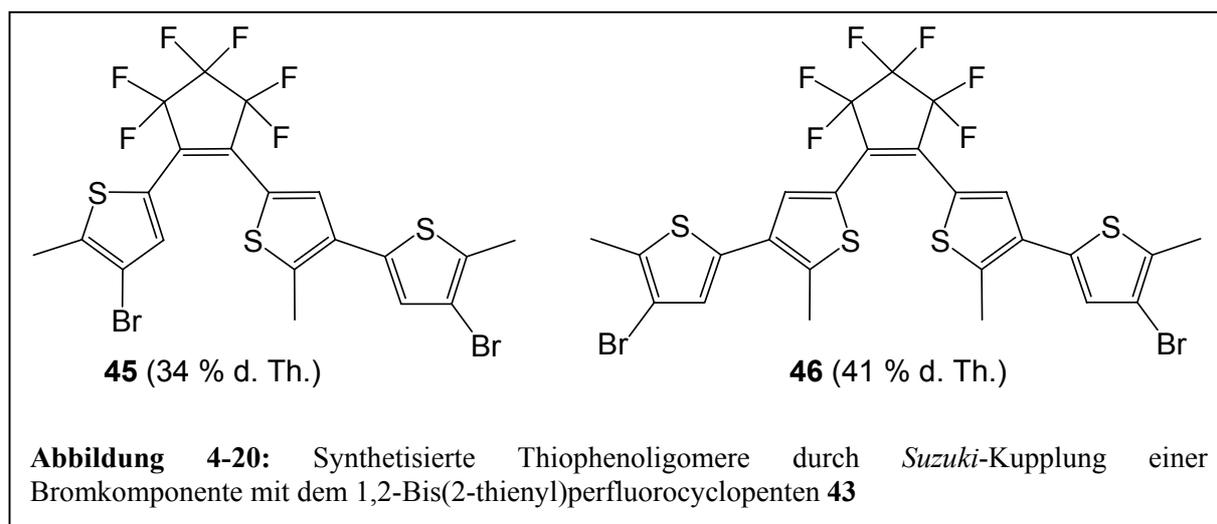
weiten Grenzen verschieben und maßgeschneiderte Systeme für die verschiedensten Anwendungen konstruieren.

Diese Motivation gab den Anlass zu Untersuchung und Vergleich der beiden literaturbekannten Synthesewege: Funktionalisierung von Perfluorocyclopenten (*Irie*-Route, Kapitel 4.3.1) oder ausgehend von Hexafluorglutarsäure bzw. ihrem Diethylester und der später erfolgenden Cyclisierung zum substituierten Perfluorocyclopenten mittels einer *McMurry*-Reaktion (*Feringa*-Route, Kapitel 4.3.3).



Unter Anwendung der beiden Syntheserouten wurden neben 1,2-Bis(3-thienyl)-perfluorocyclopenten 1,2-Bis(2-thienyl)-perfluorocyclopentene hergestellt und deren photochemische Eigenschaften untersucht. Die *Feringa*-Route zeichnet sich aufgrund des Einsatzes preiswerter Ausgangsstoffe aus und ermöglicht die Herstellung verschiedenster Photoschaltervorstufen, wie die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen **26**, **58** und **107**. Letztere Verbindung ist für die Herstellung asymmetrischer Photoschaltersysteme verwendbar, was die universelle Anwendbarkeit dieser Synthesestrategie zum Ausdruck bringt. Die noch nicht literaturbekannte hergestellte Verbindung **108** erscheint als sehr gut geeignet für den Einsatz in Photoschalter-Ventil-Konjugaten, was ihre außerordentlich hohe Stabilität belegt. Der Schaltprozess wurde unter Verwendung eines einfachen Versuchsaufbaus (vgl. exp. Teil, Kapitel 3) und unter Vorhandensein von Luft über 100 mal ohne merkliche Zersetzung durchgeführt. Die eingeführten Brom-Endgruppen dieser Verbindung sind in weiteren Syntheseschritten funktionalisierbar. Dies und die Kopplung mit dem elektronischen Ventil über Alkylspacer ist Gegenstand weiterer Arbeiten und soll dort wieder aufgegriffen werden.

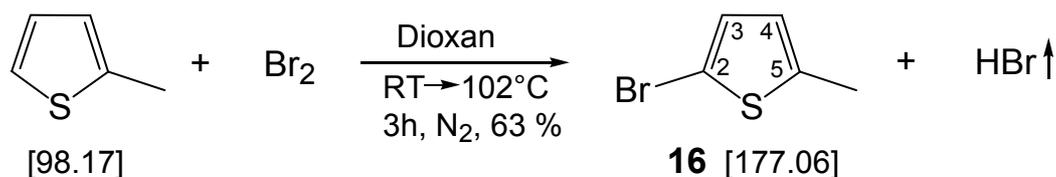
Als interessanter Exkurs wurde die Kondensationsreaktion der Borverbindung **18** an 1,2-Bis(2-thienyl)perfluorocyclopenten **43** erprobt. Auf diese Weise konnten die beiden Thiophenoligomere **45** und **46** aufgebaut werden (Abbildung 4-20), die prinzipiell als Vorstufe bei der Herstellung von Polythiophenen mit photoschaltbaren Einheiten in der Hauptkette verwendet werden können.



4.6 Experimenteller Teil (Diarylethene)

Chemikalien und Charakterisierung: siehe Kapitel 3.7.1, Experimenteller Teil (Mesoionen)

4.6.1 2-Brom-5-methylthiophen (**16**)



Ansatz:

40,00 g (0,25 mol) Brom
 24,54 g (0,25 mol) 2-Methylthiophen
 625 ml Dioxan

Durchführung:

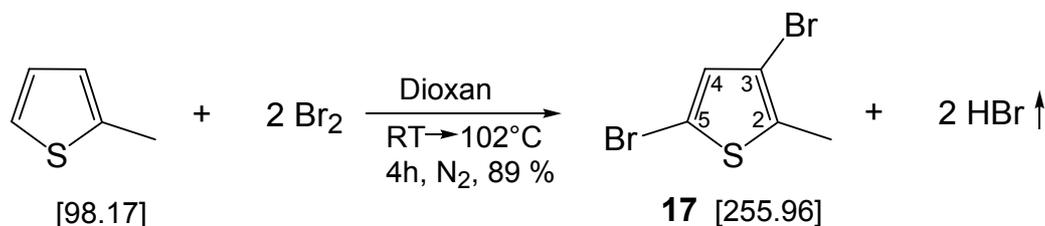
24,54 g (0,25 mol) 2-Methylthiophen wurden in 125 ml Dioxan gelöst (N₂-Atm.) und unter Rühren langsam 40,00 g (0,25 mol) Brom in 500 ml Dioxan zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei RT gerührt und danach 1 h zum Rückfluss erhitzt, während ein schwacher N₂-Strom durch die Apparatur geleitet und entstehendes HBr-Gas ausgetrieben wurde. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Herstellung von 3,5-Dibrom-2-methylthiophen **17** (s.d.). Ausbeute: 24,69 g (0,16 mol, 63 % d. Th.)

Charakterisierung C₅H₅BrS

Farbloses Öl; Sdp.: 48-55°C (9 mbar); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.41 (d, *J* = 0.95 Hz, 3 H, -CH₃-), 6.50 (m, *J* = 0.95 und 3.47 Hz, 1 H, H-C(4): -CH=C(CH₃-), 6.82 (d, *J* = 3.47 Hz, 1 H, H-C(3): -CBr=CH-CH=); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 15.4 (CH₃-), 108.5 (C(2): -CBr=), 125.5 (C(4): -CH=C(CH₃-), 129.6 (C(3): -CBr=CH-CH=), 141.4 (C(5): -S-C(CH₃)=); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3080 (w), 3053 (w), 2951 (m), 2917 (s), 2856 (m), 2735 (w), 1724 (w), 1576 (w), 1544 (m), 1443 (s), 1379 (w), 1215 (s), 1154 (s), 1052 (s), 992

(s), 946 (s), 874 (m), 852 (w), 787 (s), 703 (m), 666 (m); FD-MS [m/z]: 531 (100 %, $3 \cdot M^+$, $3 \cdot (^{12}\text{C}_5^1\text{H}_5^{0.5^{79}\text{Br}}0.5^{81}\text{Br}^{32}\text{S})$).

4.6.2 3,5-Dibrom-2-methylthiophen (**17**)



Ansatz:

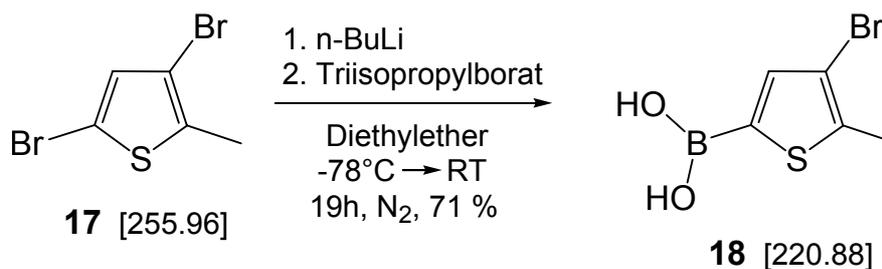
79,91 g (0,5 mol) Brom
 24,54 g (0,25 mol) 2-Methylthiophen
 700 ml Dioxan

Durchführung:

24,54 g (0,25 mol) 2-Methylthiophen wurden in 100 ml Dioxan gelöst (N_2 -Atm.) und unter Rühren langsam 79,91 g (0,5 mol) Brom in 600 ml Dioxan zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei RT gerührt und danach 2 h zum Rückfluss erhitzt, während ein schwacher N_2 -Strom durch die Apparatur geleitet und entstehendes HBr-Gas ausgetrieben wurde. Zur Neutralisation wurde der Gasstrom durch eine mit wässriger NaOH gefüllte Waschflasche geleitet. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch pH-Messung der Waschlösung detektiert. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in 1 l Wasser gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 250 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit wässriger NaOH und Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Das Reinprodukt **17** wurde durch Destillation mit einer 100 mm-Kolonnen erhalten. Ausbeute: 56,76 g (0,22 mol, 89 % d. Th.)

Charakterisierung C₅H₄Br₂S

Farbloses Öl; R_f (Petrolether / Aceton 5:1) = 0,91; Sdp.: 75-80°C (4 mbar); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.33 (s, 3 H, CH₃-), 6.85 (s, 1 H, H-C(4), =CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.8 (CH₃-), 108.46 und 108.64 (C(3): -C(CH₃)=CBr- und C(5): -S-CBr=), 131.9 (C(4): =CH-), 136.0 (C(2): -S-C(CH₃)=); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3097 (m), 2951 (w-m), 2918 (m), 2853 (w-m), 1674 (w), 1631 (w), 1534 (s), 1449 (s), 1378 (w-m), 1304 (s), 1209 (w-m), 1143 (s), 1023 (s), 952 (s), 817 (s), 784 (s), 692 (w-m), 626 (m); EI-MS [m/z]: 258 (21 %, M⁺, ¹²C₅¹H₄⁸¹Br₂³²S), 256 (56 %, M⁺, ¹²C₅¹H₄⁷⁹Br⁸¹Br³²S), 254 (22 %, M⁺, ¹²C₅¹H₄⁷⁹Br₂³²S), 177 (68 %, [M-Br]⁺, ¹²C₅¹H₄⁸¹Br³²S), 175 (70 %, [M-Br]⁺, ¹²C₅¹H₄⁸¹Br³²S), 141 (47 %), viele zusätzliche Signale zwischen 100 und 55.

4.6.3 4-Brom-5-methylthiophen-2-yl-boronsäure (**18**)

Ansatz:

- 46,5 ml (74,4 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan)
- 17,92 g (70,0 mmol) 3,5-Dibrom-2-methylthiophen **17**
- 19,75 g (105,0 mmol) Triisopropylborat
- 500 ml Diethylether, wasserfrei

Durchführung:

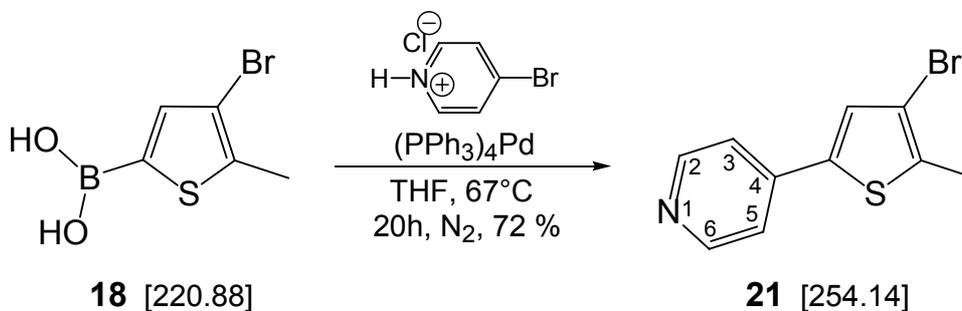
46,5 ml (74,4 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) wurden zu einer rührenden Lösung von 17,92 g (70,0 mmol) 3,5-Dibrom-2-methylthiophen **17** in 500 ml wasserfreiem Diethylether bei -78°C (N₂-Atm.) langsam zugetropft. Nach 30 min. bei -40°C wurden 19,75 g (105,0 mmol) Triisopropylborat zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei -78°C und 15 h bei RT gerührt und dann durch Schütteln mit 200 ml 1,2 N HCl gequenchet. Nach Abtrennen der Etherphase und deren Extraktion mit 4*50 ml 1 N NaOH wurden die vereinten wässrigen

Phasen filtriert und mit konz. HCl im Eisbad (0°C) bis pH 1 angesäuert, so dass sich ein heller Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit 10⁻² N HCl gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 10,98 g (49,7 mmol, 71 % d. Th.)

Charakterisierung C₅H₆BBrO₂S

Weisses Pulver; Schmp.: 225°C (dec.); ¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 2.36 (s, 3 H, **CH**₃-), 7.49 (s, 1 H, =**CH**-), 8.34 (s, 2 H, -**B(OH)**₂); ¹³C-NMR (63 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 14.7 (**CH**₃-), 109.7 (-**CBr**=), 137.9 (=CH-), 139.9 (-**C(CH**₃)= und -**C(B(OH)**₂)=); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3216 (s), 2917 (w), 2510 (w), 2367 (w), 2261 (w), 1524 (m-s), 1457 (s), 1385 (s), 1270 (m), 1195 (s), 1154 (m), 1031 (w), 979 (w), 884 (w), 800 (m), 699 (m-s), 643 (m); EI-MS [m/z]: 178 (93 %, [M-B(OH)₂+H]⁺, ¹²C₅¹H₄⁸¹Br³²S), 177 (69 %, [M-B(OH)₂]⁺, ¹²C₅¹H₄⁸¹Br³²S), 176 (100 %, [M-B(OH)₂+H]⁺, ¹²C₅¹H₄⁷⁹Br³²S), 175 (70 %, [M-B(OH)₂]⁺, ¹²C₅¹H₄⁷⁹Br³²S), aufgrund der starken Fragmentierung viele Signale.

4.6.4 4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)pyridin (**21**)



Ansatz:

1,50 g (6,8 mmol) 4-Brom-5-methylthiophen-2-yl-boronsäure **18**

2,20 g (11,3 mmol) 4-Brompyridin-hydrochlorid

0,26 g (0,2 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium

11 ml THF

11 ml wässrige Na₂CO₃-Lsg. (20%ig w/v)

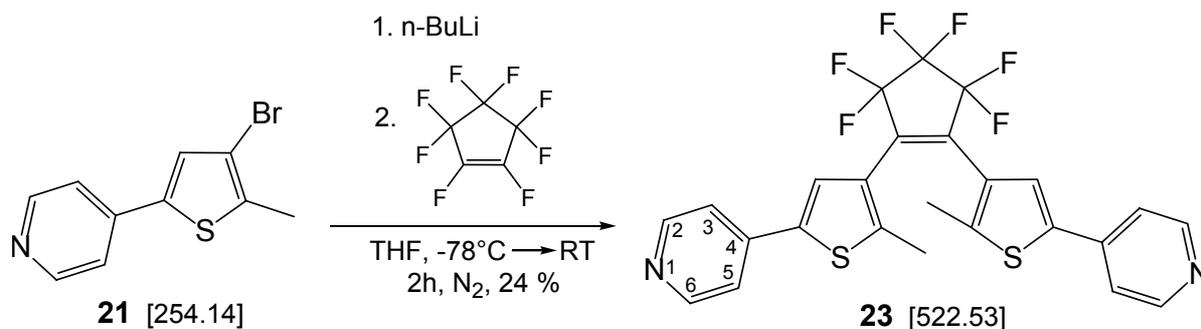
Durchführung:

1,50 g (6,8 mmol) 4-Brom-5-methylthiophen-2-yl-boronsäure **18**, 2,20 g (11,3 mmol) 4-Brompyridin-hydrochlorid und 0,26 g (0,2 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium wurden zu einer zweiphasigen Mischung aus 11 ml THF und 11 ml wässriger Na₂CO₃-Lsg. (20%ig w/v) gegeben (N₂-Atm.) und unter Rühren 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 2*33 ml CHCl₃ extrahiert, mit ges. wässr. NaCl-Lsg. und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das teilkristalline Rohprodukt **21** wurde säulenchromatographisch vorgereinigt (PE / Aceton 5:1) und danach aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 1,24 g (4,9 mmol, 72 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₀H₈BrNS

Farblose Kristalle; R_f (Petrolether / Aceton 5:1) = 0,21; Schmp.: 99°C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 2.43 (s, 3 H, CH₃-), 7.33 (s, 1 H, -S-C(pyr)=CH-), 7.37 (dd, *J* = 1.6 und 4.7 Hz, 2 H, H-C(3) und H-C(5)), 8.55 (dd, *J* = 1.6 und 4.7 Hz, 2 H, H-C(2) und H-C(6)); ¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 14.9 (CH₃-), 110.5 (-CBr=), 119.1 (C(3) und C(5)), 127.9 (-S-C(pyr)=CH-), 136.7 (-C(pyr)=), 138.0 (-C(CH₃)=), 140.2 (C(4)), 150.5 (C(2) und C(6)); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3051 (m), 3020 (m), 2967 (w), 2906 (w), 2843 (w), 1595 (s), 1494 (m), 1459 (m), 1413 (m), 1323 (m), 1222 (m), 1163 (m), 1010 (m), 991 (m), 864 (w), 809 (s), 792 (m), 718 (m), 586 (m); EI-MS [m/z]: 255 (30 %, M⁺, ¹²C₁₀¹H₈⁸¹Br¹⁴N³²S), 253 (33 %, M⁺, ¹²C₁₀¹H₈⁷⁹Br¹⁴N³²S), 174 (85 %, [M-Br]⁺, ¹²C₁₀¹H₈¹⁴N³²S), viele zusätzliche Signale zwischen 145 und 50.

4.6.5 1,2-Bis[2-methyl-5-(4-pyridyl)-3-thienyl]-perfluorocyclopenten (**23**)



Ansatz:

1,00 g (3,9 mmol) 4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)pyridin **21**
2,6 ml (4,1 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan)
0,27 ml (2,0 mmol) Perfluorocyclopenten
60 ml THF

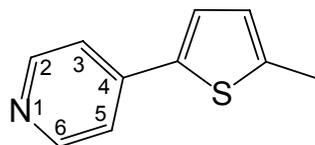
Durchführung:

1,00 g (3,9 mmol) 4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)pyridin **21** wurden in 60 ml THF gelöst und bei -78°C (N_2 -Atm.) 2,6 ml (4,1 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) zugetropft. Es bildete sich eine tiefrote Lösung. Durch ein Septum wurden 0,27 ml (2,0 mmol) Perfluorocyclopenten zugegeben, woraufhin sich die Farbe nach grün veränderte. Nach langsamem Erwärmen auf RT (Dauer: 2 h) wurden 9,8 ml 1,2 N HCl zugegeben, die Lösung über Nacht gerührt und anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit 80 ml CH_2Cl_2 extrahiert, mit 40 ml ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Produkt **23** wurde nach zweimaliger chromatographischer Reinigung (CH_2Cl_2 / Ethylacetat 1:1) erhalten. Ausbeute: 0,25 g (0,48 mmol, 24 % d. Th.)

Charakterisierung $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$

Braunes Öl; R_f (CH_2Cl_2 / Ethylacetat 1:1) = 0,55; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.47 und 2.48 (s, 6 H, CH_3 -), 7.38 (dd, $J = 1.6$ und 4.7 Hz, 4 H, H-C(3) und H-C(5)), 7.41 (s, 2 H, $-\text{S-C(pyr)=CH-}$), 8.57 (dd, $J = 1.6$ und 4.7 Hz, 4 H, H-C(2) und H-C(6)); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.8 und 14.9 (CH_3 -), 119.7 (C(3) und C(5)), 121.0 ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$), 124.7 ($-\text{S-C(pyr)=CH-}$), 139.3 ($-\text{S-C(CH}_3)=$), 140.2 ($-\text{S-C(pyr)=CH-}$), 145.5 (C(4)), 150.5 (C(2) und C(6)).

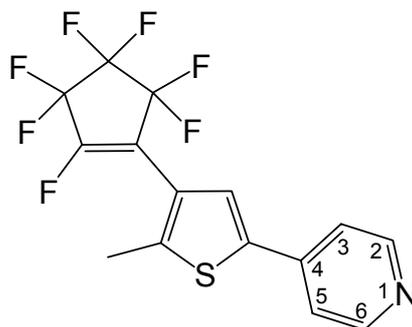
Bei der chromatographischen Reinigung von 1,2-Bis[2-methyl-5-(4-pyridyl)-3-thienyl]-perfluorocyclopenten **23** (CH_2Cl_2 / Ethylacetat 1:1) wurden zwei Nebenprodukte isoliert, die wie folgt charakterisiert wurden:

4.6.6 4-(5-Methylthiophen-2-yl)pyridin (**22**)**22** [175.25]

Ausbeute: 70 mg (0,4 mmol, 10 % d. Th., bezogen auf eingesetztes 4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)pyridin **21**)

Charakterisierung C₁₀H₉NS

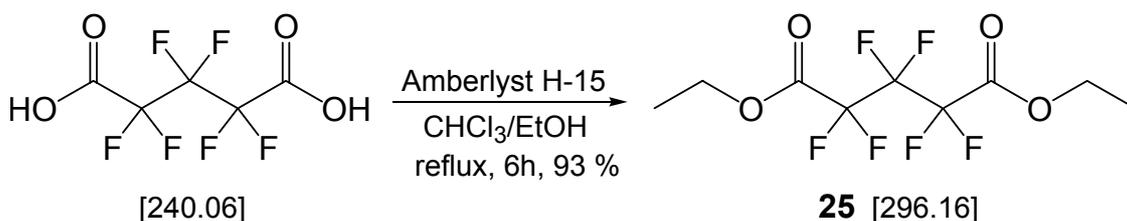
Brauner honigartiger Feststoff; R_f (CH₂Cl₂ / Ethylacetat 1:1) = 0,80; ¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 2.59 (s, 3 H, **CH**₃-), 7.13 (dd, *J* = 1.0 und 3.8 Hz, 1 H, -C(CH₃)=CH-CH=), 8.10 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H, -C(CH₃)=CH-CH=), 8.26 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H, **H-C(3)** und **H-C(5)**), 9.09 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, **H-C(2)** und **H-C(6)**); ¹³C-NMR (63 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 15.7 (**CH**₃-), 120.9 (**C(3)** und **C(5)**), 129.3, 133.1, 134.9, 141.9 (**C**_{Thienyl}), 147.2 (**C(4)**), 149.8 (**C(2)** und **C(6)**).

4.6.7 4-[4-(2,3,3,4,4,5,5-heptafluorocyclopent-1-en-1-yl)-5-methylthiophen-2-yl]pyridin (**28**)**28** [367.29]

Ausbeute: 140 mg (0,38 mmol, 19 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₅H₈F₇NS

Gelber Feststoff; R_f (CH₂Cl₂ / Ethylacetat 1:1) = 0,43; ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 2.51 (s, 3 H, CH₃-), 7.33 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H, -S-C(pyr)=CH-), 7.40 (dd, *J* = 1.6 und 4.7 Hz, 2 H, H-C(3) und H-C(5)), 8.49 (dd, *J* = 1.6 und 4.7 Hz, 2 H, H-C(2) und H-C(6)); FD-MS [m/z]: 367 (100 %, M⁺, ¹²C₁₅¹H₈¹⁹F₇¹⁴N³²S).

4.6.8 Hexafluorglutarsäurediethylester (**25**)

Ansatz:

0,83 g Amberlyst H-15 (stark saurer Ionenaustauscher)

13,43 g (291,6 mmol) Ethanol, wasserfrei

20,00 g (83,3 mmol) Hexafluorglutarsäure

17 ml CHCl₃

Durchführung:

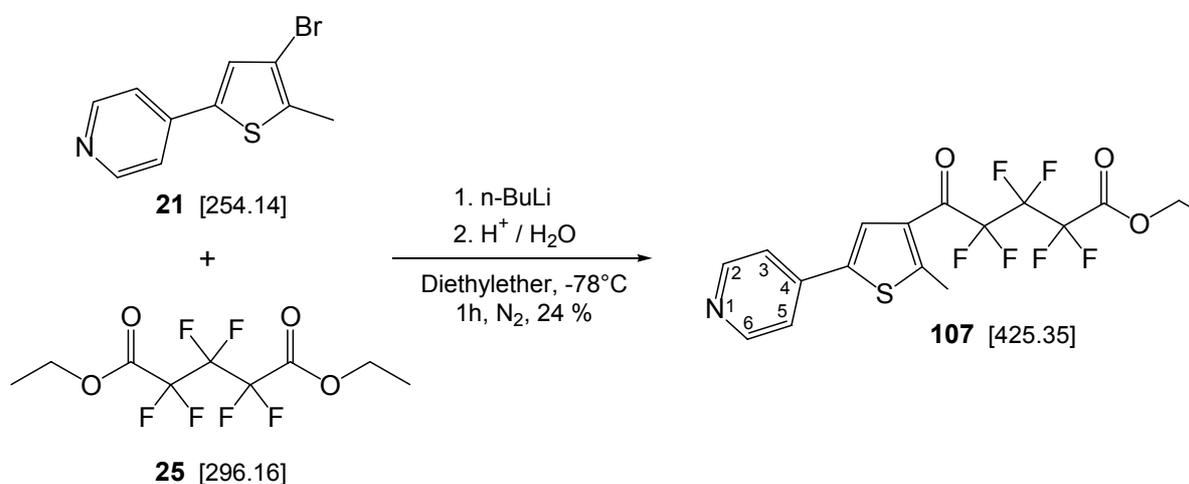
20,00 g (83,3 mmol) Hexafluorglutarsäure und 0,83 g Amberlyst H-15 (stark saurer Ionenaustauscher) wurden in einer Mischung aus 17 ml CHCl₃ und 13,43 g (291,6 mmol) wasserfreiem Ethanol suspendiert und am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt (N₂-Atm.), bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde (Dauer: 6 h). Nach dem Abkühlen wurde der Ionenaustauscher abfiltriert und das Rohprodukt **25** im Ölpumpenvakuum destilliert. Ausbeute: 23,0 g (77,7 mmol, 93 % d. Th.)

Charakterisierung C₉H₁₀F₆O₄

Farblose Flüssigkeit; Sdp.: 65-70°C (10⁻² mbar); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.37 (t, *J* = 7.2 Hz, 6 H, CH₃-CH₂-), 4.42 (q, *J* = 7.2 Hz, 4 H, CH₃-CH₂-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.6 (s, CH₃-CH₂-), 64.5 (s, CH₃-CH₂-), 108.1 (tt, *J* = 32 und 266.4 Hz, -CO-CF₂-CF₂-CF₂-CO-), 110.0 (tt, *J* = 32 und 268 Hz, -CO-CF₂-CF₂-CF₂-CO-), 158.7 (t, *J* =

32 Hz, $-\text{CO}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CO}-$); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3539 (w), 2992 (s), 2947 (m), 2915 (m), 1778 (s), 1473 (s), 1450 (s), 1396 (s), 1376 (s), 1318 (s), 1244 (s), 1186 (s), 1166 (s), 1051 (s), 1010 (s), 948 (s), 923 (s), 856 (s), 824 (s), 787 (m), 749 (s), 712 (m), 658 (m), 567 (s); EI-MS [m/z]: 297 (79 %, $[\text{M}+\text{H}]^+$, $^{12}\text{C}_9^1\text{H}_{10}^{19}\text{F}_6^{16}\text{O}_4$), 269 (12 %, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}]^+$, $^{12}\text{C}_7^1\text{H}_7^{19}\text{F}_6^{16}\text{O}_4$), 241 (11 %, $[\text{M}-2\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}]^+$, $^{12}\text{C}_5^1\text{H}_3^{19}\text{F}_6^{16}\text{O}_4$), 176 (19 %), 119 (10 %), 110 (10 %), 45 (18 %), 29 (100 %).

4.6.9 2,2,3,3,4,4-Hexafluor-5-(2-methyl-5-pyridin-4-yl-thiophen-3-yl)-5-oxo-pentansäureethylester (**107**)



Ansatz:

0,51 g (2,01 mmol) 4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)pyridin **21**

1,32 ml (2,11 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan)

0,80 ml (2,01 mmol) Hexafluoroglutar säurediethylester **25**

22 ml Diethylether, wasserfrei

Durchführung:

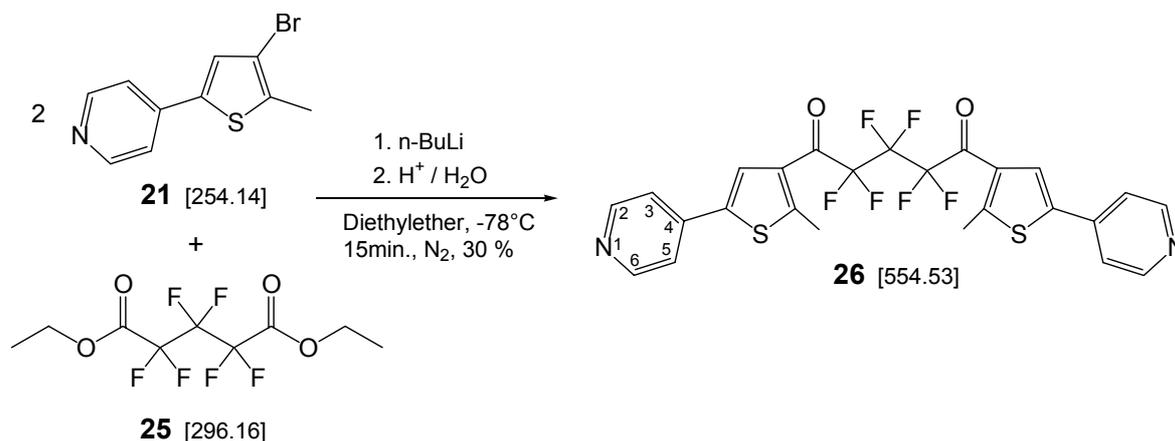
Zu einer unter Stickstoff bei -78°C rührenden Lösung von 0,51 g (2,01 mmol) 4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)pyridin **21** in 20 ml Diethylether wurden 1,32 ml (2,11 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) langsam eingetropft. Nach 15 min. bei gleicher Temperatur wurden 0,80 ml (2,01 mmol) Hexafluoroglutar säurediethylester **25** in 2 ml Diethylether langsam zugegeben. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2,4 ml 2 N HCl beendet, die etherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 4*25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. Und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert, wodurch ein braunes Öl erhalten wurde. Dieses wurde mittels präparativer DC gereinigt (Petrolether / Aceton 5:1). Ausbeute: 0,20 g (0,48 mmol, 24 % d. Th.)

Charakterisierung $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{NO}_3\text{S}$

Honigartige Substanz; R_f (PE / Aceton 5:1) = 0,26; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 1.31 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.76 (s, 3 H, CH_3 - (thienyl)), 4.40 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 7.38 (dd, $J_{app} = 6$ Hz, 2 H, H-C(3) und H-C(5)), 7.78 (s, 1 H, $-\text{S-C}(\text{pyr})=\text{CH-}$), 8.57 (d, $J_{app} = 6$ Hz, 2 H, H-C(2) und H-C(6)); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 13.7 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 17.1 ($-\text{CH}_3$ (thienyl)), 64.5 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 108.3 (tt, $J = 32$ und 266 Hz, $-\text{CF}_2-\text{CO-O-}$), 110.5 (tt, $J = 32$ und 269 Hz, $-\text{CF}_2-$), 110.7 (tt, $J = 32$ und 267 Hz, $-\text{CF}_2-$), 119.8 (C(3) und C(5)), 125.6 (t, $J = 7$ Hz, $-\text{S-C}(\text{pyr})=\text{CH-}$), 130.7 ($-\text{S-C}(\text{CH}_3)=$), 137.3 ($-\text{S-C}(\text{pyr})=\text{CH-}$), 139.9 (C(4)), 150.6 (C(2) und C(6)), 158.3(C-CO-CF_2-), 158.9 (t, $J_{app} = 30$ Hz, $-\text{CF}_2-\text{CO-CH}_2-\text{CH}_3$), 178.5 (t, $J = 27$ Hz, Thienyl- CO-CF_2-); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3372 (wb), 3038 (w), 2963 (m), 2920 (m), 2856 (w), 1777 (s), 1697 (s), 1632 (w), 1597 (s), 1552 (m), 1536 (m), 1494 (w), 1455 (m), 1414 (m), 1375 (m), 1321 (m), 1256 (m), 1233 (m), 1177 (s), 1143 (s), 1121 (m-s), 1049 (m), 1006 (w), 971 (w), 885 (w), 858 (w), 815 (m), 782 (w), 739 (w); FD-MS [m/z]: 425 (100 %, M^+ , $^{12}\text{C}_{17}^{1}\text{H}_{13}^{19}\text{F}_6^{14}\text{N}^{16}\text{O}_3^{32}\text{S}$). Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale im $^{13}\text{C-NMR}$ erfolgte unter Zuhilfenahme eines HMBC-Spektrums dieser Verbindung (siehe Kapitel 9.4, Spektrenanhang).

4.6.10 1,5-Bis(2-methyl-5-pyridin-4-yl-thiophen-3-yl)-2,2,3,3,4,4-hexafluorpentan-1,5-dion (**26**)



Ansatz:

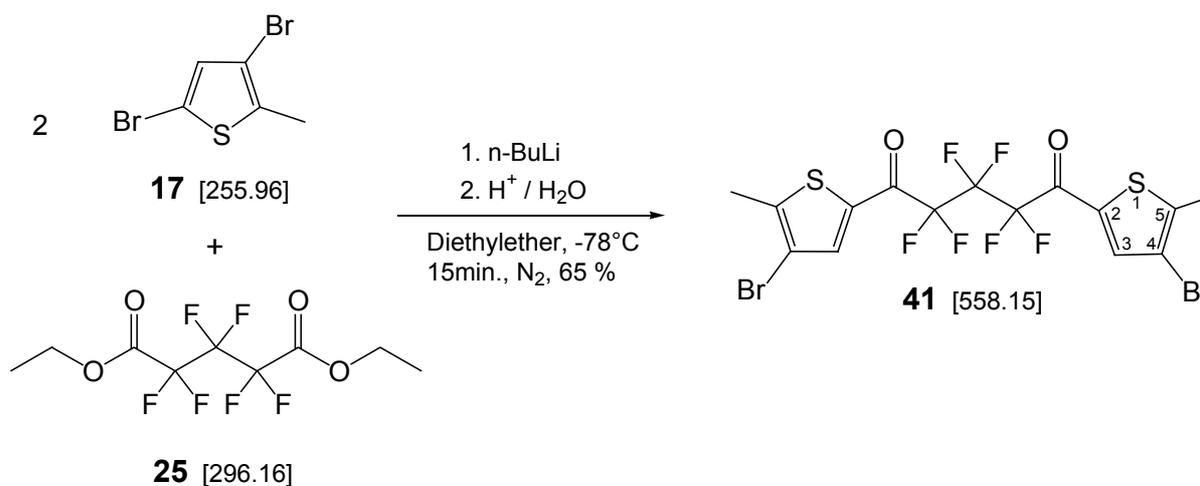
1,02 g (4,00 mmol) 4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)pyridin **21**
2,61 ml (4,17 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan)
0,44 ml (2,00 mmol) Hexafluoroglutarsäurediethylester **25**
14 ml Diethylether, wasserfrei

Durchführung:

Zu einer unter Stickstoff bei -78°C rührenden Lösung von 1,02 g (4,00 mmol) 4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)pyridin **21** in 12 ml Diethylether wurden 2,61 ml (4,17 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) langsam eingetropft. Nach 15 min. bei gleicher Temperatur wurden 0,44 ml (2,00 mmol) Hexafluoroglutarsäurediethylester **25** in 2 ml Diethylether langsam zugegeben. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 4,8 ml 2 N HCl beendet, die etherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 3*12 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 12 ml ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert, wodurch ein rotbraunes Öl erhalten wurde. Ausbeute: 0,33 g (0,60 mmol, 30 % d. Th.)

Charakterisierung $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$

Rotbraunes Öl; R_f (PE / Aceton 5:1) = 0,26; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 2.81 (s, 3 H, CH_3 -), 7.40 (dd, $J = 1.6$ und 4.4 Hz, 2 H, H-C(3) und H-C(5)), 7.84 (s, 1 H, $-\text{S-C}(\text{pyr})=\text{CH-}$), 8.61 (dd, $J = 1.6$ und 4.4 Hz, 2 H, H-C(2) und H-C(6)); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 17.0 (CH_3 -), 110.5 ($-\text{CF}_2-$), 119.8 (C(3) und C(5)), 125.6 (t, $J = 7$ Hz, $-\text{S-C}(\text{pyr})=\text{CH-}$), 130.7 ($-\text{S-C}(\text{CH}_3)=$), 137.5 ($-\text{S-C}(\text{pyr})=\text{CH-}$), 139.8 (C(4)), 150.6 (C(2) und C(6)), 158.4 (C-CO-CF_2-), 178.5 ($-\text{CO-}$).

4.6.11 1,5-Bis(4-brom-5-methylthiophen-2-yl)-2,2,3,3,4,4-hexafluorpentan-1,5-dion (**41**)

Ansatz:

- 5,4 ml (8,64 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan)
- 2,12 g (8,29 mmol) 3,5-Dibrom-2-methylthiophen **17**
- 0,91 ml (4,15 mmol) Hexafluorglutarsäurediethylester **25**
- 27 ml Diethylether, wasserfrei

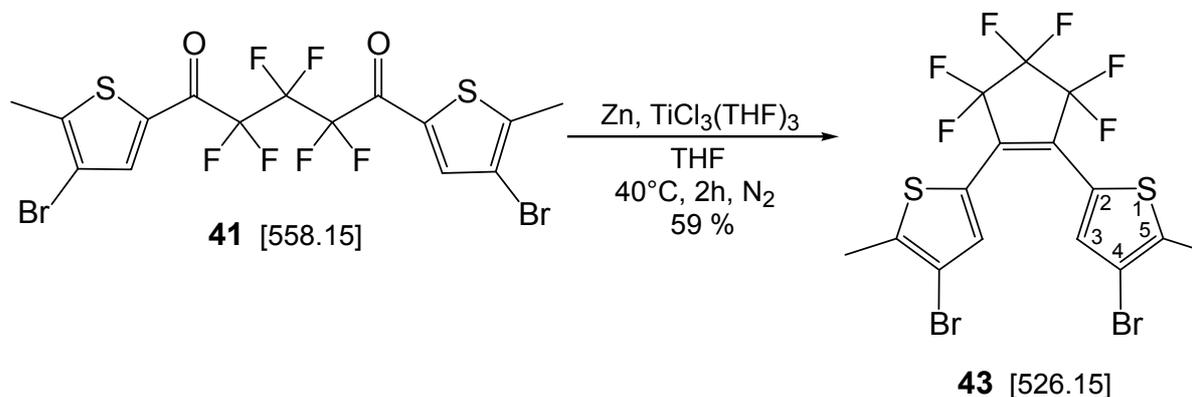
Durchführung:

Zu einer bei -78°C rührenden Lösung (N₂-Atm.) von 2,12 g (8,29 mmol) 3,5-Dibrom-2-methylthiophen **17** in 25 ml Diethylether wurden 5,4 ml (8,64 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) langsam eingetropft. Nach 15 min. bei gleicher Temperatur wurden 0,91 ml (4,15 mmol) Hexafluorglutarsäurediethylester **25** in 2 ml Diethylether langsam zugegeben. Die Reaktion wurde durch vorsichtige Zugabe von 10 ml 2 N HCl beendet (zunächst Grün-, dann Gelbfärbung), die etherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 3*25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 25 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. und Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert, wodurch ein rotbraunes Öl erhalten wurde. Dieses wurde säulenchromatographisch vorgereinigt (Petrolether / Aceton 5:1) und aus Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 1,50 g (2,69 mmol, 65 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₅H₈Br₂F₆O₂S₂

Gelber Feststoff; R_f (PE / Aceton 5:1) = 0,69; Schmp.: 85°C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.51 (s, 6 H, CH₃-), 7.79 (s, 2 H, =CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 15.9 (CH₃-), 110.7 (tt, *J* = 33 und 269 Hz, -CF₂-), 112.3 (C(4): =CBr-), 134.3 (C(3): =CH-), 139.1 (C(2)), 149.5 (C(5): -S-C(CH₃)=CBr-), 175.1 (-CO-); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3321 (w), 3116 (w), 2968 (m), 2925 (m), 2854 (w), 1679 (s), 1520 (w), 1435 (s), 1331 (m), 1285 (m), 1263 (m), 1208 (s), 1166 (s), 1132 (s), 1064 (m-s), 1009 (m), 838 (m-s), 805 (m), 785 (m), 734 (w), 672 (w), 620 (m), 559 (s); FD-MS [m/z]: 560 (83 %, M⁺, ¹²C₁₅¹H₈⁸¹Br₂¹⁹F₆¹⁶O₂³²S₂), 558 (100 %, M⁺, ¹²C₁₅¹H₈⁷⁹Br⁸¹Br¹⁹F₆¹⁶O₂³²S₂), 556 (83 %, M⁺, ¹²C₁₅¹H₈⁷⁹Br₂¹⁹F₆¹⁶O₂³²S₂).

4.6.12 1,2-Bis(4-brom-5-methyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten (43)



Ansatz:

1,50 g (2,70 mmol) 1,5-Bis(4-brom-5-methylthiophen-2-yl)-2,2,3,3,4,4-hexafluoropentan-1,5-dion **41**
 2,00 g (5,40 mmol) TiCl₃(THF)₃
 1,30 g (19,88 mmol) Zn-Staub
 40 ml THF

Durchführung:

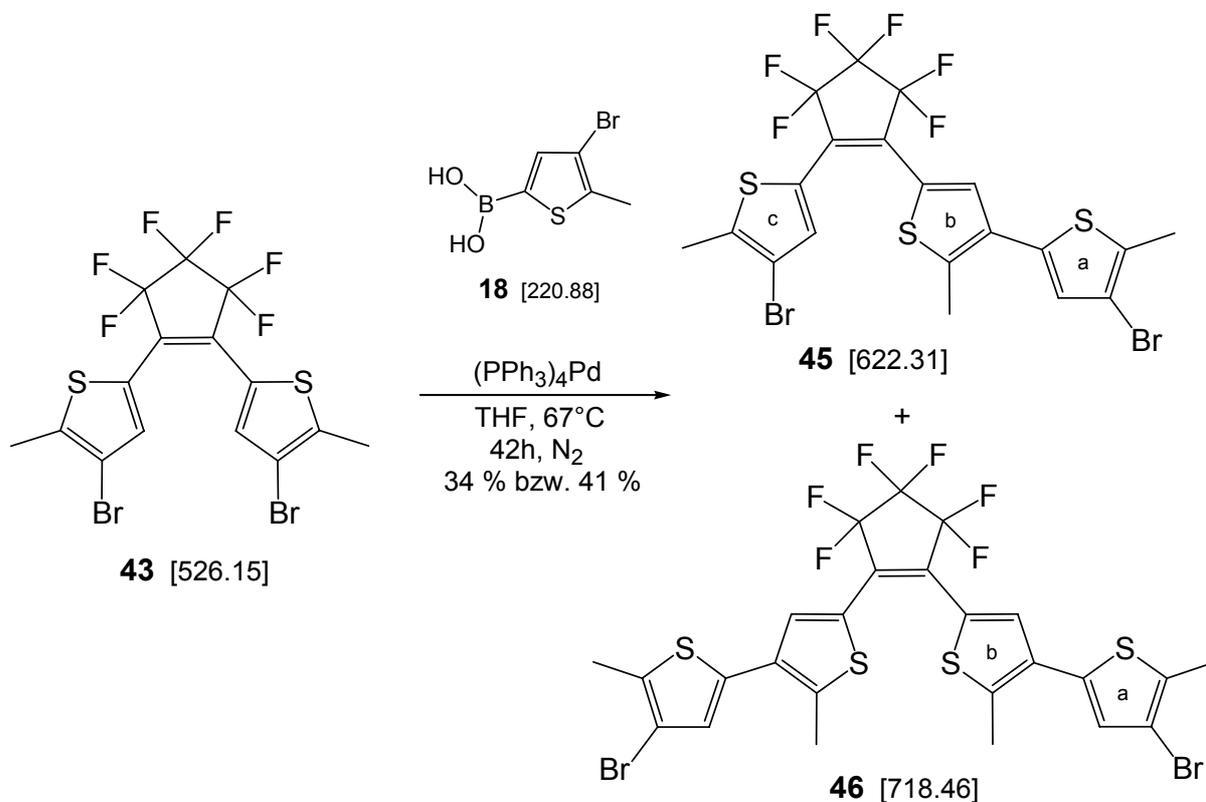
1,50 g (2,70 mmol) 1,5-Bis(4-brom-5-methylthiophen-2-yl)-2,2,3,3,4,4-hexafluoropentan-1,5-dion **41**, 2,00 g (5,40 mmol) TiCl₃(THF)₃ und 1,30 g (19,88 mmol) Zn-Staub wurden in 40 ml THF 2 h bei 40°C gerührt (N₂-Atm.). Die schwarze Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt und über eine mit Kieselgel befüllte Glas-Filternutsche gegeben (Eluens:

Petrolether). Das Produkt **43** wurde säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether). Ausbeute: 836 mg (1,59 mmol, 59 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₅H₈Br₂F₆S₂

Gelbe Kristalle; R_f (Petrolether) = 0,70; Schmp.: 107°C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.44 (s, 6 H, **CH**₃-), 7.27 (s, 2 H, =**CH**-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 15.3 (**CH**₃-), 110.8 (C(4): -**CBr**=), 124.6 (**C**(2)), 134.5 (C(3): =**CH**-), 141.0 (C(5): -**S**-**C**(**CH**₃)=); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3124 (w), 3082 (w), 2958 (w), 2926 (m), 2854 (w), 1625 (m), 1517 (w), 1466 (m), 1363 (m), 1336 (m), 1269 (s), 1192 (m-s), 1161 (m), 1119 (s), 1058 (s), 1002 (m-s), 967 (s), 823 (w), 760 (m), 626 (w), 590 (w), 542 (m); FD-MS [m/z]: 528 (52 %, M⁺, ¹²C₁₅¹H₈⁸¹Br₂¹⁹F₆³²S₂), 526 (100 %, M⁺, ¹²C₁₅¹H₈⁷⁹Br⁸¹Br¹⁹F₆³²S₂), 524 (45 %, M⁺, ¹²C₁₅¹H₈⁷⁹Br₂¹⁹F₆³²S₂); UV (n-Hexan): λ [nm] (log e) = 281 (1.17), 337 (0.98).

4.6.13 Suzuki-Kupplung von 4-Brom-5-methylthiophen-2-yl-boronsäure (**18**) an 1,2-Bis(4-brom-5-methyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten (**43**)



Ansatz:

294 mg (0.56 mmol) 1,2-Bis(4-brom-5-methyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten **43**
0,35 g (5,40 mmol) 4-Brom-5-methylthiophen-2-yl-boronsäure **18**
27 mg (0,02 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium Pd[(Ph)₃P]₄
2 ml THF
4 ml ges. wässr. Na₂CO₃-Lsg.

Durchführung:

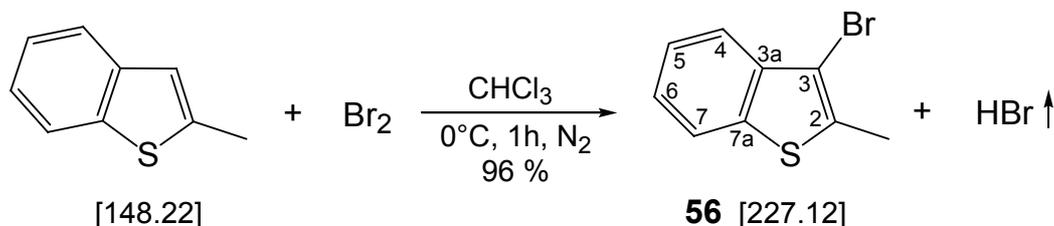
294 mg (0.56 mmol) 1,2-Bis(4-brom-5-methyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten **43**, 0,35 g (5,40 mmol) 4-Brom-5-methylthiophen-2-yl-boronsäure **18** und 27 mg (0,02 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium Pd[(Ph)₃P]₄ wurden in dem zweiphasigen System aus 2 ml THF und 4 ml ges. wässr. Na₂CO₃-Lsg. Unter Rühren 42 h zum Rückfluss erhitzt (N₂-Atm.). Nach dem Abkühlen wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit ges. NaCl-Lsg. und Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und zu einem braunen Öl einrotiert. Dieses wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (n-Hexan), wobei sowohl das mono-, als auch das disubstituierte Produkt isoliert wurde. Ausbeute 4-Brom-5'-[2-(4-brom-5-methylthiophen-2-yl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en-1-yl]-2',5-dimethyl-[2,3']-bithiophen **45** (monosubstituiertes Produkt): 117 mg (0,19 mmol, 34 % d. Th.); Ausbeute 1,2-Bis(4-brom-2',5-dimethyl-[2,3']-bithiophen-5'-yl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-en **46** (disubstituiertes Produkt): 166 mg (0,23 mmol, 41 % d. Th.)

Charakterisierung des monosubstituierten Produktes C₂₀H₁₂Br₂F₆S₃

Gelber honigartiger Feststoff; R_f (n-Hexan) = 0,52; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.42 und 2.44 (s, 6 H (Ring b und c), CH₃-), 2.58 (s, 3 H (Ring a), CH₃-), 6.92 (s, 1 H (Ring a), =CH-), 7.29 (s, 1 H (Ring c), =CH-), 7.41 (s, 1 H (Ring b), =CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.8 (-CH₃ (Ring a)), 15.2 und 15.3 (-CH₃ (Ring b und c)), 109.7 und 110.7 (-CBr=), 123.6, 124.9, 128.0, 131.7, 133.0, 134.1, 134.2, 134.4, 140.6, 140.9; FD-MS [m/z]: 624 (83 %, M⁺, ¹²C₂₀¹H₁₂⁸¹Br₂¹⁹F₆³²S₃), 622 (100 %, M⁺, ¹²C₂₀¹H₁₂⁷⁹Br⁸¹Br¹⁹F₆³²S₃), 620 (67 %, M⁺, ¹²C₂₀¹H₁₂⁷⁹Br₂¹⁹F₆³²S₃).

Charakterisierung des disubstituierten Produktes $C_{25}H_{16}Br_2F_6S_4$

Gelber honigartiger Feststoff; R_f (n-Hexan) = 0,35; 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 2.41 (s, 6 H (Ring b), CH_3 -), 2.57 (s, 6 H (Ring a), CH_3 -), 6.95 (s, 2 H (Ring a), $=CH$ -), 7.27 (s, 2 H (Ring b), $=CH$ -); ^{13}C -NMR (63 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 14.5 ($-CH_3$ (Ring b)), 14.9 ($-CH_3$ (Ring a)), 109.5 ($-CBr=$), 123.8, 127.9 ($=CH$ - (Ring a)), 131.5, 132.8 ($=CH$ - (Ring b)), 134.2, 134.4, 140.9; FD-MS [m/z]: 720 (73 %, M^+ , $^{12}C_{25}^{1}H_{16}^{81}Br_2^{19}F_6^{32}S_4$), 718 (100 %, M^+ , $^{12}C_{25}^{1}H_{12}^{81}Br^{79}Br^{19}F_6^{32}S_4$), 716 (52 %, M^+ , $^{12}C_{25}^{1}H_{12}^{79}Br_2^{19}F_6^{32}S_4$); UV (n-Hexan): λ [nm] (log e) = 255 (2.00, Schulter), 290 (2.87), 350 (0.62, Schulter).

4.6.14 3-Brom-2-methyl-benzo[*b*]thiophen (**56**)

Ansatz:

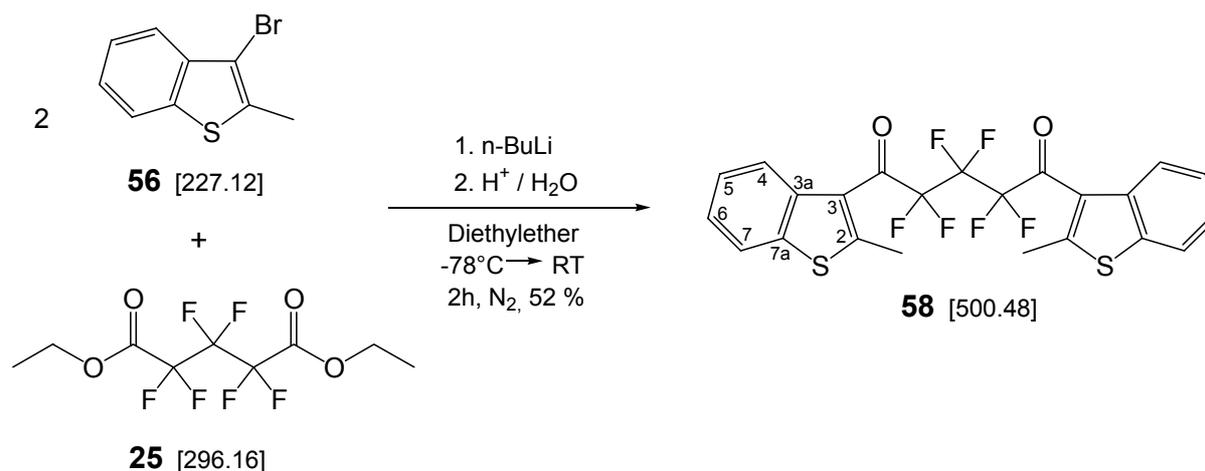
5,39 g (33,73 mmol) Brom
 5,00 g (33,73 mmol) 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen
 80 ml $CHCl_3$

Durchführung:

Eine Lösung aus 5,00 g (33,73 mmol) 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen in 30 ml $CHCl_3$ wurde auf $0^\circ C$ gekühlt und unter Rühren langsam 5,39 g (33,73 mmol) Brom in 50 ml $CHCl_3$ zugetropft (Dauer etwa 1 h), während ein schwacher N_2 -Strom durch die Apparatur geleitet und entstehendes HBr-Gas ausgetrieben wurde. Die $CHCl_3$ -Phase wurde mit Natriumthiosulfat-Lsg. ($Na_2S_2O_3$), verd. NaOH und Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das einrotierte Produkt **56** wurde als farbloses Öl erhalten, welches auskristallisierte. Ausbeute: 7,30 g (32,14 mmol, 95 % d. Th.)

Charakterisierung C₉H₇BrS

Farblose Kristalle; R_f (Cyclohexan) = 0,75; Schmp.: 42°C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.58 (s, 3 H, CH₃-), 7.32-7.47 (m, 2 H, H-C(5) und H-C(6): -CH=CH-CH=CH-), 7.75 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H-C(4) und H-C(7): -CH=CH-CH=CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 15.6 (CH₃-), 106.7 (C(3): -CBr=), 122.2, 122.7, 124.8, 125.0 (C(4) bis C(7): -CH=CH-CH=CH-), 135.3, 137.3, 138.5 (C(2), C(3a) und C(7a)); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (m), 2999 (m), 2906 (m), 2833 (w), 1929 (m), 1893 (m), 1856 (m), 1809 (m), 1773 (m), 1597 (m), 1534 (m), 1426 (s), 1291 (m), 1244 (m), 1151 (m), 1068 (m), 1005 (m), 911 (m-s), 746 (s), 715 (s), 642 (m), 580 (m), 496 (m).

4.6.15 2,2,3,3,4,4-Hexafluor-1,5-bis(2-methyl-benzo[*b*]thiophen-3-yl)pentan-1,5-dion
(58)

Ansatz:

- 5,4 ml (8,64 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan)
- 1,88 g (8,29 mmol) 3-Brom-2-methyl-benzo[*b*]thiophen **56**
- 0,91 ml (4,15 mmol) Hexafluorglutarsäurediethylester **25**
- 27 ml Diethylether, wasserfrei

Durchführung:

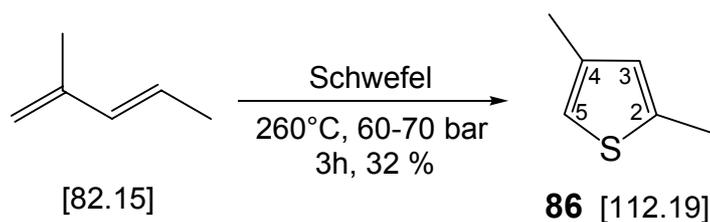
Zu einer bei -78°C rührenden Lösung (N₂-Atm.) von 1,88 g (8,29 mmol) 3-Brom-2-methyl-benzo[*b*]thiophen **56** in 25 ml Diethylether wurden 5,4 ml (8,64 mmol) n-BuLi (1,6 N in

Hexan) langsam eingetroppt. Nach 15 min. bei gleicher Temperatur wurden 0,91 ml (4,15 mmol) Hexafluorglutarsäurediethylester **25** in 2 ml Diethylether langsam zugegeben. Die Reaktion wurde durch vorsichtige Zugabe von 10 ml 2 N HCl beendet, die etherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 3*25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 25 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. Und Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und zu einem goldgelben Öl einrotiert. Dieses wurde säulenchromatographisch gereinigt (n-Hexan / Aceton 5:1). Ausbeute: 1,08 g (2,16 mmol, 52 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₃H₁₄F₆O₂S₂

Blaßgelber Feststoff; R_f (n-Hexan / Aceton 5:1) = 0,52; Schmp.: 101°C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.67 (s, 6 H, CH₃-), 7.31-7.42 (m, 4 H, H-C(5) und H-C(6): -CH=CH-CH=CH-), 7.73-7.81 (m, 4 H, H-C(4) und H-C(7): -CH=CH-CH=CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 16.1 (CH₃-), 109.9 (tt, *J* = 30 und 271 Hz, -CO-CF₂-CF₂-CF₂-CO-), 112.3 (tt, *J* = 32 und 270 Hz, -CO-CF₂-CF₂-CF₂-CO-), 121.9 und 123.0 (C(4) und C(7): -CH=CH-CH=CH-), 125.1 und 125.6 (C(5) und C(6): -CH=CH-CH=CH-), 128.0, 137.5 und 137.8 (C(3), C(3a) und C(7a)), 151.7 (C(2): -S-C(CH₃)=), 185.3 (t, *J* = 30 Hz, -CO-CF₂-CF₂-CF₂-CO-); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3093 (w), 3061 (w), 2958 (m), 2933 (m), 2854 (w), 1944 (w), 1908 (w), 1882 (w), 1825 (w), 1789 (w), 1772 (w), 1700 (s), 1649 (s), 1590 (w), 1559 (w), 1521 (w), 1497 (m), 1458 (m), 1429 (s), 1370 (m), 1348 (m), 1317 (w), 1267 (m), 1238 (m), 1219 (m), 1161 (s), 1140 (s), 1115 (s), 1083 (m), 1064 (m), 1046 (m), 1024 (m), 984 (m-s), 934 (m-s), 855 (w), 826 (w), 797 (m), 783 (m), 761 (s), 746 (s), 706 (s), 655 (m), 636 (m), 614 (w), 566(w); FD-MS [m/z]: 500 (100 %, M⁺, ¹²C₂₃¹H₁₄¹⁹F₆¹⁶O₂³²S₂). Die korrekte Zuordnung der NMR-Signale erfolgte unter Verwendung des (H,C)-COSY-Spektrums dieser Verbindung (siehe Kapitel 9.4, Spektrenanhang).

4.6.16 2,4-Dimethylthiophen (**86**)



Ansatz:

31,6 g (0,27 mol) *trans*-2-Methyl-1,3-pentadien (techn. 70 %, Fluka)

19,2 g (0,30 mol) Schwefel

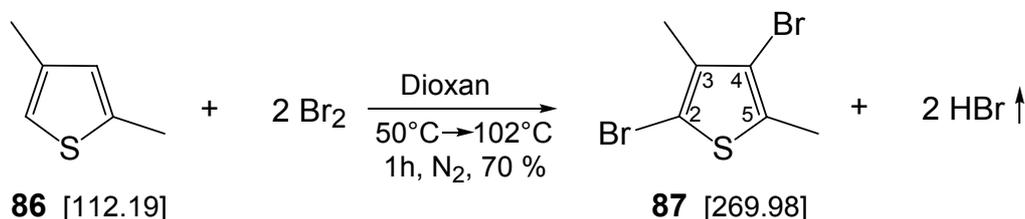
Durchführung:

31,6 g (0,27 mol) *trans*-2-Methyl-1,3-pentadien (techn. 70 %, Fluka) und 19,2 g (0,30 mol) Schwefel wurden in einem 250 ml Stahlautoklaven zusammengegeben und auf 260°C erhitzt, wobei eine Druckentwicklung zu beobachten war. Nach 3 h wurde der Autoklav abgekühlt, der Restdruck von 10-12 bar vorsichtig abgelassen (Achtung, äußerst unangenehmer Geruch!) und das erhaltene braune Öl in 250 ml Diethylether gegossen und über Nacht über KOH getrocknet. Nach Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen wurde das Produkt **86** als klares Öl erhalten. Ausbeute: 9,7 g (86,5 mmol, 32 % d. Th.)

Charakterisierung C₆H₈S

Klares Öl; Sdp.: 45°C (26 mbar); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.23 (d, *J* = 0.95 Hz, 3 H, -S-C(CH₃)=), 2.47 (d, *J* = 1.26 Hz, 3 H, -S-CH=C(CH₃-), 6.60 (s, 1 H, H-C(3): -CH=), 6.67 (t, *J* = 0.95 Hz und *J* = 1.26 Hz, 1 H, H-C(5): -CH=); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 15.4 (-S-C(CH₃)=), 15.8 (-S-CH=C(CH₃-), 118.2 (C(5): -CH=), 127.8 (C(3): -CH=), 137.6 (C(4): -S-CH=C(CH₃-), 139.6 (C(2): -S-C(CH₃)=).

4.6.17 2,4-Dibrom-3,5-dimethylthiophen (**87**)



Ansatz:

14,24 g (89,13 mmol) Brom

5,00 g (44,57 mmol) 2,4-Dimethylthiophen **86**

140 ml Dioxan

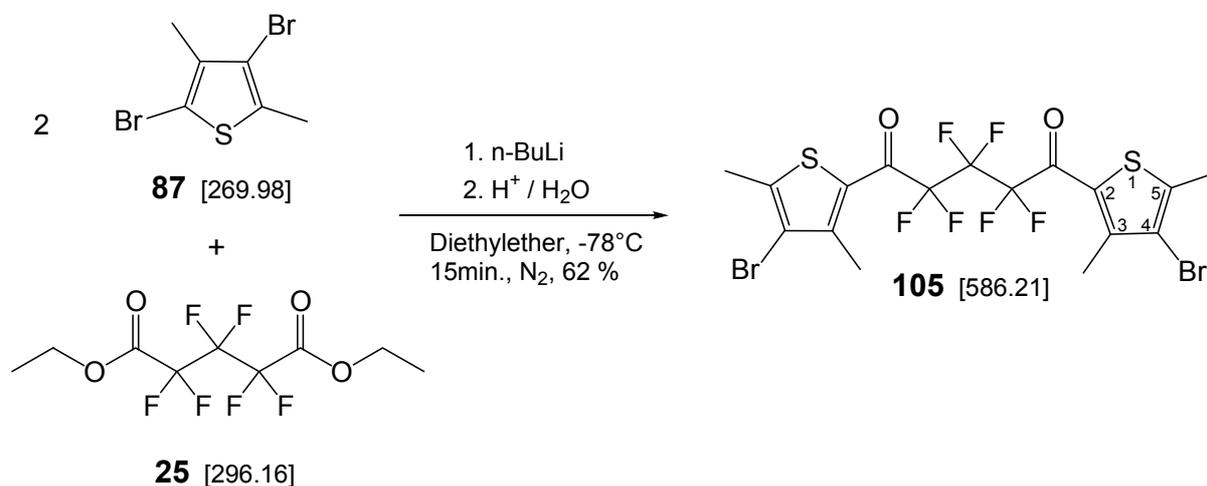
Durchführung:

5,00 g (44,57 mmol) 2,4-Dimethylthiophen **86** wurden in 40 ml Dioxan gelöst und unter Rühren bei 50°C langsam 14,24 g (89,13 mmol) Brom in 100 ml Dioxan zugetropft. Die Lösung wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt, während ein schwacher N₂-Strom durch die Apparatur geleitet und entstehendes HBr-Gas ausgetrieben wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in 240 ml Wasser gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit wässriger NaOH und Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Das Reinprodukt **87** wurde durch Destillation mit einer 100 mm-Kolonnen erhalten. Ausbeute: 8,46 g (31,34 mmol, 70 % d. Th.)

Charakterisierung C₆H₆Br₂S

Farbloses Öl; R_f (Petrolether / Aceton 5:1) = 0,94; Sdp.: 53°C (3*10⁻² mbar); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.17 (s, 3 H, -S-CBr=C(CH₃-), 2.34 (s, 3 H, -S-C(CH₃)=CBr-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 15.5 (-S-CBr=C(CH₃-), 16.2 (-S-C(CH₃-), 104.8 (C(2): -S-CBr=C(CH₃-), 111.5 (C(4): -S-C(CH₃)=CBr-), 134.0 (C(3): -S-CBr=C(CH₃-), 136.3 (C(5): -S-C(CH₃)=CBr-); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (m), 2918 (s), 2852 (m), 1554 (s), 1472 (m), 1436 (s), 1378 (s), 1330 (s), 1203 (w), 1167 (w), 1022 (s), 1007 (m), 953 (s), 899 (w), 758 (s), 639 (m).

4.6.18 1,5-Bis(4-brom-3,5-dimethylthiophen-2-yl)-2,2,3,3,4,4-hexafluorpentan-1,5-dion (**105**)



Ansatz:

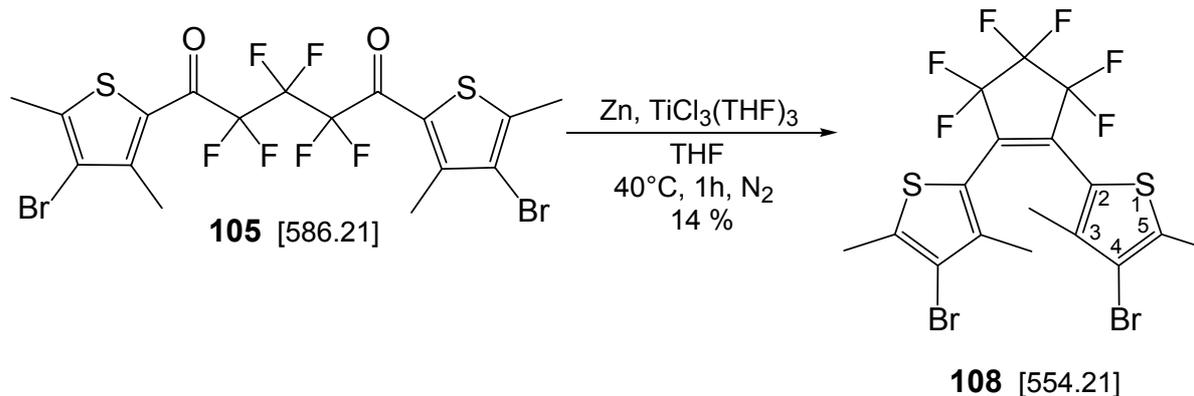
2,94 ml (4,71 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan)
1,22 g (4,52 mmol) 2,4-Dibrom-3,5-dimethylthiophen **87**
0,50 ml (2,26 mmol) Hexafluoroglutaräurediethylester **25**
15 ml Diethylether, wasserfrei

Durchführung:

Zu einer bei -78°C rührenden Lösung (N_2 -Atm.) von 1,22 g (4,52 mmol) 2,4-Dibrom-3,5-dimethylthiophen **87** in 13 ml Diethylether wurden 2,94 ml (4,71 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) langsam eingetropft (Orangefärbung). Nach 15 min. bei gleicher Temperatur wurden 0,50 ml (2,26 mmol) Hexafluoroglutaräurediethylester **25** in 2 ml Diethylether langsam zugegeben. Die Reaktion wurde durch vorsichtige Zugabe von 5,4 ml 2 N HCl beendet, die etherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 3*14 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 14 ml ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert, wodurch ein gelbes Öl erhalten wurde. Dieses wurde säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether / Aceton 5:1). Ausbeute: 0,82 g (1,40 mmol, 62 % d. Th.)

Charakterisierung $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$

Farblos, leicht gelb verfärbter Feststoff; R_f (PE / Aceton 10:1) = 0,74; Schmp.: $73-74^{\circ}\text{C}$;
 $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.51 (s, 6 H, H-C(3): $-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CBr}-\text{C}(\text{CH}_3)=$),
2.60 (s, 6 H, H-C(5): $-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CBr}-\text{C}(\text{CH}_3)=$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] =
16.3 (s, $-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CBr}-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 18.0 (s, $-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CBr}-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 110.7 (tt, $J = 31$ und
270 Hz, $-\text{CO}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CO}-$), 111.1 (tt, $J = 32$ und 268 Hz, $-\text{CO}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CO}-$),
117.8 (C(4): $-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CBr}-$), 125.3 (C(2)), 146.1 (t, $J = 2$ Hz, C(3): $-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CBr}-$
 $\text{C}(\text{CH}_3)=$), 151.8 (C(5): $-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CBr}-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 176.1 (t, $J = 27$ Hz, $-\text{CO}-$); IR (KBr): $\tilde{\nu}$
[cm^{-1}] = 2962 (w), 2930 (w), 2855 (w), 1674 (s), 1503 (w), 1422 (s), 1376 (s), 1360 (m), 1237
(m), 1186 (s), 1160 (s), 1064 (w), 1035 (w), 1020 (w), 980 (w), 889 (w), 832 (m), 779 (m),
741 (w); FD-MS [m/z]: 588 (100 %, M^+ , $^{12}\text{C}_{17}^1\text{H}_{12}^{81}\text{Br}_2^{19}\text{F}_6^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2$), 586 (83 %, M^+ ,
 $^{12}\text{C}_{17}^1\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^{19}\text{F}_6^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2$), 584 (85 %, M^+ , $^{12}\text{C}_{17}^1\text{H}_{12}^{79}\text{Br}_2^{19}\text{F}_6^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2$).

4.6.19 1,2-Bis(4-brom-3,5-dimethyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten (**108**)

Ansatz:

440 mg (0,75 mmol) 1,5-Bis(4-brom-3,5-dimethylthiophen-2-yl)-2,2,3,3,4,4-hexafluoropentan-1,5-dion **105**
 556 mg (1,50 mmol) TiCl₃(THF)₃
 196 mg (3,00 mmol) Zn-Staub
 20 ml THF

Durchführung:

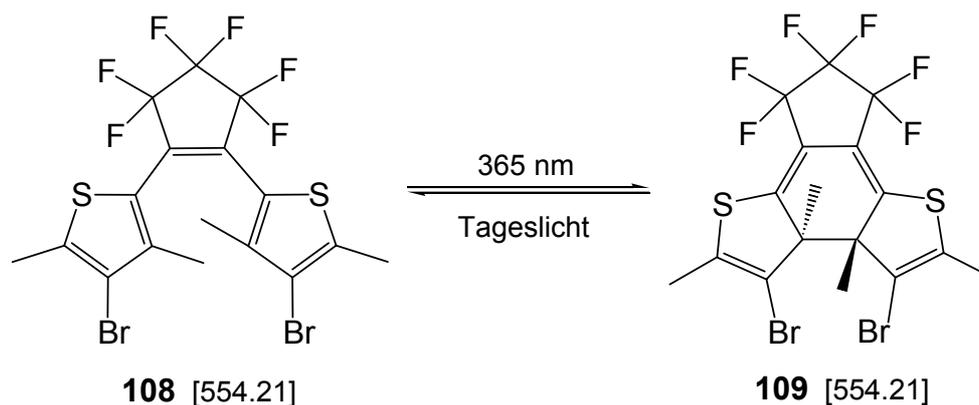
440 mg (0,75 mmol) 1,5-Bis(4-brom-3,5-dimethylthiophen-2-yl)-2,2,3,3,4,4-hexafluoropentan-1,5-dion **105**, 556 mg (1,50 mmol) TiCl₃(THF)₃ und 196 mg (3,00 mmol) Zn-Staub wurden in 20 ml THF 1 h bei 40°C gerührt (N₂-Atm.). Die schwarze Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt und über eine mit Kieselgel befüllte Glas-Filternutsche gegeben (Eluens: Petrolether). Das Produkt **108** wurde säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether). Ausbeute: 60 mg (108 μmol, 14 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₇H₁₂Br₂F₆S₂

Gelbe Kristallnadeln; R_f (Petrolether) = 0,80; Schmp.: 153-154°C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 1.77 (s, 6 H, =CBr-C(CH₃)=), 2.43 (s, 6 H, -S-C(CH₃)=CBr-); ¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 15.5 (-S-C(CH₃)=CBr-), 16.1 (=CBr-C(CH₃)=), 114.2 (C(4): -CBr=), 119.6 (C(2)), 139.4 (C(3): =C(CH₃-), 140.2 (C(5): -S-C(CH₃)=); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3058 (w), 2962 (w), 2919 (m), 2850 (w), 1632 (s), 1529 (w), 1476 (m), 1438 (m), 1379 (w), 1266 (m), 1196 (m), 1121 (s), 1067 (s); FD-MS [m/z]: 556 (78 %, M⁺,

$^{12}\text{C}_{17}^{1}\text{H}_{12}^{81}\text{Br}_2^{19}\text{F}_6^{32}\text{S}_2$), 554 (100 %, M^+ , $^{12}\text{C}_{17}^{1}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^{19}\text{F}_6^{32}\text{S}_2$), 552 (58 %, M^+ , $^{12}\text{C}_{17}^{1}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}_2^{19}\text{F}_6^{32}\text{S}_2$); UV (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\log e$) = 232 (0.44), 345 (0.46).

4.6.20 Bestrahlungsreaktion von 1,2-Bis(4-brom-3,5-dimethyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten (**108**)

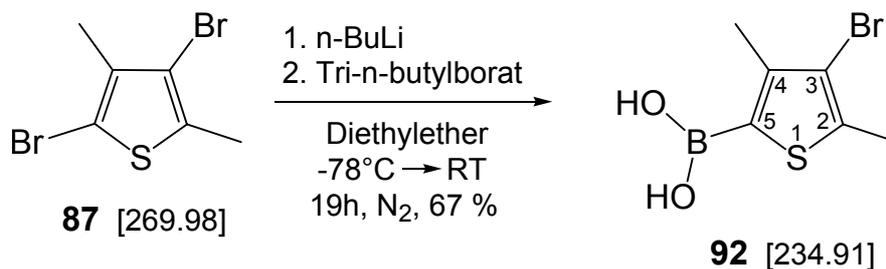


Durchführung:

Eine 10^{-4} molare Lösung von 1,2-Bis(4-brom-3,5-dimethyl-2-thienyl)-perfluorocyclopenten (**108**) in CH_2Cl_2 wurde in einer UV-Quartzglasküvette mit UV-Licht einer UV-Handlampe bestrahlt (12 Watt, ca. 365 nm). Vollständiger Umsatz konnte nach 20 Sekunden detektiert werden. Durch Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe (20 Watt) liess sich **108** vollständig zurückgewinnen. Mehr als 100 solcher Zyklen konnten mit diesen einfachen Mitteln unter UV-spektroskopischer Kontrolle und ohne messbare Zersetzung durchgeführt werden.

Charakterisierung $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{F}_6\text{S}_2$

Braunfärbung in Lösung (CH_2Cl_2); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 1.75 (s, 6 H, CH_3 -), 2.03 (s, 6 H, CH_3 -); UV (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\log e$) = 262 (0.41), 343 (0.19), 464 (0.12).

4.6.21 3-Brom-2,4-dimethylthiophen-5-yl-boronsäure (**92**)

Ansatz:

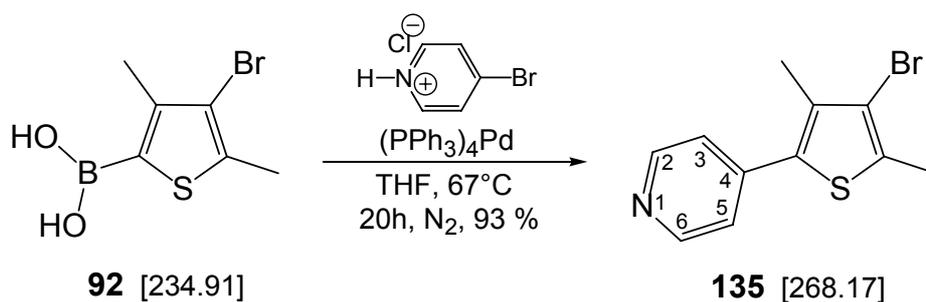
- 1,96 ml (19,63 mmol) n-BuLi (10 N in Hexan)
- 5,00 g (18,52 mmol) 2,4-Dibrom-3,5-dimethylthiophen **87**
- 6,39 g (27,78 mmol) Tri-n-butylborat
- 140 ml Diethylether, wasserfrei

Durchführung:

1,96 ml (19,63 mmol) n-BuLi (10 N in Hexan) wurden vorsichtig zu einer rührenden Lösung von 5,00 g (18,52 mmol) 2,4-Dibrom-3,5-dimethylthiophen **87** in 140 ml wasserfreiem Diethylether bei -78°C (N₂-Atm.) kanüliert und nach 30 min. bei -40°C 6,39 g (27,78 mmol) Tri-n-butylborat zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei -78°C gerührt, über Nacht auf RT aufgewärmt und dann durch Schütteln mit 60 ml 1,2 N HCl gequenchet. Nach Abtrennen der Etherphase und deren Extraktion mit 4*12 ml 1 N NaOH wurden die vereinten wässrigen Phasen filtriert und mit konz. HCl im Eisbad (0°C) bis pH 1 angesäuert, so dass sich ein heller Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit 10^{-2} N HCl gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2,93 g (12,5 mmol, 67 % d. Th.)

Charakterisierung C₆H₈BBrO₂S

Weisses Pulver; Schmp.: $325\text{-}327^{\circ}\text{C}$ (dec.); ¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 2.30 (s, 3 H, -S-C[B(OH)₂]=C(CH₃-), 2.34 (s, 3 H, -S-C(CH₃)=CBr-), 3.67 (s, 2 H, -B(OH)₂); ¹³C-NMR (63 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 15.4 (-S-C[B(OH)₂]=C(CH₃-), 16.5 (-S-C(CH₃)=CBr-), 114.2 (C(4): -CBr=), 138.0, 144.0; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3212 (wb), 2947 (w), 2917 (m), 2854 (w), 1534 (w), 1458 (m), 1430 (m), 1382 (s), 1360 (s), 1326 (s), 1264 (s), 1175 (w), 1051 (w), 1026 (w), 1003 (w), 949 (w), 775 (w), 710 (m), 569 (m).

4.6.22 4-(3-Brom-2,4-dimethylthiophen-5-yl)pyridin (**135**)

Ansatz:

- 1,38 g (5,9 mmol) 3-Brom-2,4-dimethylthiophen-5-yl-boronsäure **92**
- 1,96 g (10,1 mmol) 4-Brompyridin-hydrochlorid
- 0,23 g (177 μ mol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium
- 10 ml THF
- 10 ml wässrige Na_2CO_3 -Lsg. (20%ig w/v)

Durchführung:

1,38 g (5,9 mmol) 3-Brom-2,4-dimethylthiophen-5-yl-boronsäure **92**, 1,96 g (10,1 mmol) 4-Brompyridin-hydrochlorid und 0,23 g (177 μ mol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium wurden zu einer zweiphasigen Mischung aus 10 ml THF und 10 ml wässriger Na_2CO_3 -Lsg. (20%ig w/v) gegeben (N_2 -Atm.) und unter Rühren 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 2*30 ml CHCl_3 extrahiert, mit ges. wässr. NaCl -Lsg. und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt **21** wurde säulenchromatographisch vorgereinigt (PE / Aceton 5:1) und danach aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 1,46 g (5,4 mmol, 93 % d. Th.)

Charakterisierung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNS}$

Hellgelber kristalliner Feststoff; R_f (Petrolether / Aceton 5:1) = 0,69; Schmp.: 90°C; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.34 (s, 3 H, -S-C(pyr)=C(**CH**₃)-), 2.46 (s, 3 H, -S-C(**CH**₃)-), 7.32 (dd, J = 1.6 und 4.7 Hz, 2 H, **H-C(3)** und **H-C(5)**), 8.63 (dd, J = 1.6 und 4.7 Hz, 2 H, **H-C(2)** und **H-C(6)**); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 15.5 (-S-C(pyr)=C(**CH**₃)-), 16.1 (-S-C(**CH**₃)-), 114.8 (-C**Br**=), 123.1 (**C(3)** und **C(5)**), 131.6, 134.8, 135.0, 142.4 (**C(4)**), 150.1 (**C(2)** und **C(6)**); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3072 (w), 3030 (w), 2989 (w), 2947 (w), 2916 (w),

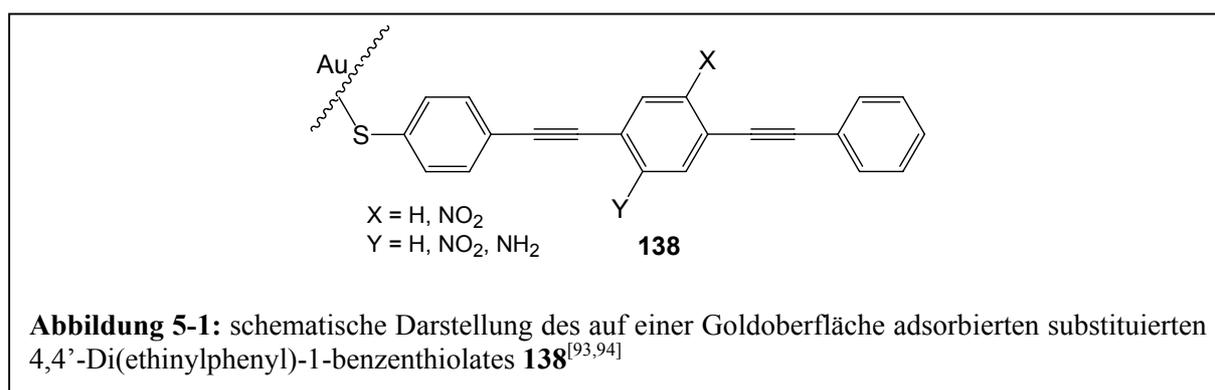
2843 (w), 1592 (s), 1532 (m), 1493 (m-s), 1467 (m), 1435 (m-s), 1409 (m-s), 1374 (m), 1316 (m), 1264 (m), 1214 (s), 1163 (m), 1010 (s), 991 (m-s), 825 (s), 771 (m), 712 (m), 650 (m), 591 (m), 563 (m); FD-MS [m/z]: 269 (100 %, M^+ , $^{12}\text{C}_{11}\text{H}_{10}^{81}\text{Br}^{14}\text{N}^{32}\text{S}$), 267 (75 %, M^+ , $^{12}\text{C}_{11}\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^{14}\text{N}^{32}\text{S}$).

5. Ventilmodelle

5.1 Einführung

Schalter sind grundlegende Einheiten für den Bau von Datenspeichern und logischen Bauteilen. Wie am Beispiel der Diarylethene gezeigt wurde, ist mit der konformativen Änderung beim Schalten eine Änderung des π -Orbitalüberlapps verbunden. Nur wenn das bistabile Schaltersystem in einer Form einen hohen Grad elektronischer Delokalisation und in der anderen Form ein Minimum der Delokalisation aufweist, sind die Leitfähigkeiten der beiden Zustände merklich unterscheidbar.

STM-Experimente mit auf Goldoberflächen adsorbierten Phenylen-Ethynylen-Oligomeren (Abbildung 5-1) haben gezeigt, dass der Grad der Delokalisation bei konjugierten aromatischen Systemen mit konformativen Änderungen des betrachteten Moleküls korreliert ist. Maximale Konjugation bedeutet bei den Phenylringen, dass alle Ringe in einer Ebene liegen^[93,94]. Messungen im „constant-current“ Modus, bei dem der Abstand der STM-Spitze direkt mit der molekularen Leitfähigkeit korreliert ist, zeigen ein bimodales Verhalten, welches seine Ursache in dem Vorhandensein von zwei Vorzugs-Konformationen hat. Liegen alle aromatischen Ringe in einer Ebene, führt dies zu einem Leitfähigkeits-Maximum, die Drehung des mittleren Ringes in die Senkrechte zur Hauptebene jedoch führt zu einem Minimum.



Auf der Basis der vorangegangenen, auch synthetischen Überlegungen erscheint es sinnvoll, analoge aromatische Verbindungen als Ventilmodelle für die in Kapitel 2.6 eingeführten Schalter-Ventil-Konjugate einzusetzen. Allerdings sind die Abmessungen der aus drei Phenylringen und zwei Ethinylbrücken bestehenden Verbindung **138** mit rund 1,9 nm viel größer als die eines Dithienylethenmoleküls und daher zu groß zur Verwendung im Rahmen dieser Arbeit. Das kleinste denkbare aromatische Ventil besteht aus zwei

konjugierten Phenylringen, dem Biphenyl, dessen Größe etwa den in Kapitel 4 beschriebenen Dithienylethensystemen entspricht. Die folgenden Kapitel sollen eine Brücke zwischen elektronischer Konjugation, elektronischer Kommunikation zweier funktioneller Gruppen in einem aromatischen System und der ESR als Messmethode schlagen.

5.2 Radikale

Während die meisten radikalischen Verbindungen recht kurzlebig sind und spontan Reaktionen eingehen, existieren jedoch auch beständige („stabile“) Radikale wie das Trityl oder bestimmte Vertreter der Nitroxide. Diese Spezies sind wie alle freien Radikale paramagnetisch, weil im Molekül ein oder mehrere ungepaarte Elektronen vorliegen, die einen von Null verschiedenen Eigendrehimpuls (Spin) besitzen^j.

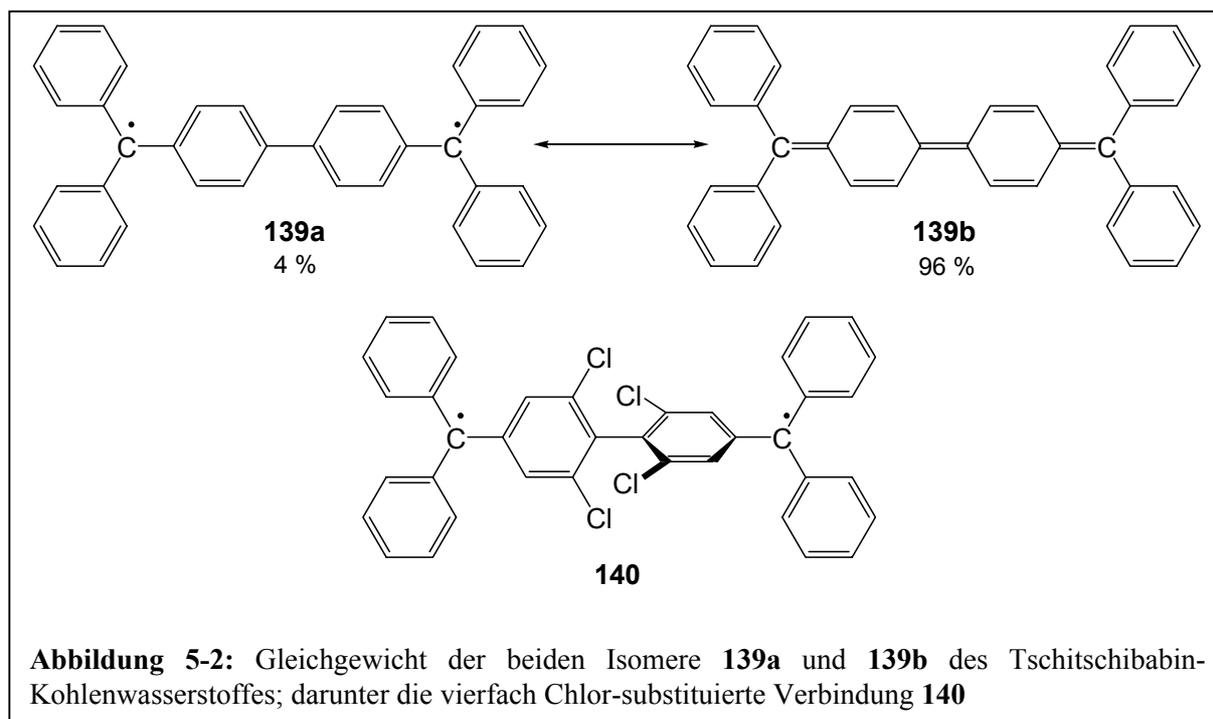


Abbildung 5-2: Gleichgewicht der beiden Isomere **139a** und **139b** des Tschitschibabin-Kohlenwasserstoffes; darunter die vierfach Chlor-substituierte Verbindung **140**

^j Im Gegensatz dazu sind alle Stoffe diamagnetisch, deren Atome oder Moleküle abgeschlossene Elektronenschalen besitzen und deren äusseres magnetisches Gesamtmoment verschwindet, z.B. Edelgase oder Edelgas-ähnliche Ionen. Einige Komplexionen sind diamagnetisch, obwohl ihr Zentralatom über ungepaarte Elektronen verfügt, z.B. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Bei diesen *low spin* Komplexen werden durch die Komplexierung Edelgasschalen erreicht. Andererseits ist das Sauerstoffmolekül trotz gerader Elektronenzahl im Grundzustand paramagnetisch, weil es zwei energetisch entartete antibindende π -Orbitale besitzt, die nach der Hundschen Regel mit zwei ungepaarten 2p-Elektronen mit parallelem Spin besetzt sind. O_2 ist also im Triplett-Grundzustand ein Diradikal.

Die magnetischen Einzelmomente der Elektronen heben sich im Falle des Paramagnetismus nicht gegenseitig auf, so dass diese Moleküle nach aussen hin ein magnetisches Moment besitzen. Diradikale sind durch das Vorhandensein zweier einsamer Elektronen gekennzeichnet. Der 1907 erstmals synthetisierte tiefviolette *Tschitschibabin-Kohlenwasserstoff*^[67], der aus zwei kondensierten Tritylmolekülen besteht und daher zwei isolierte Einzelelektronen aufweisen müsste, besitzt jedoch diamagnetische Eigenschaften, weil die beiden Elektronen unter Absättigung zu einem π -Elektronenpaar ein chinoides System ausbilden (Abbildung 5-2). Erst die genauere Untersuchung der Verbindung mittels ESR-Methoden legte offen, dass im Gleichgewicht nur vier Prozent als freies Diradikal vorliegen. Die Substitution der *ortho*-ständigen Biphenyl-Wasserstoffe von **139a** gegen das sterisch anspruchsvolle Chlor ergab die orangegelbe, stark paramagnetische und diradikalische Verbindung **140**. Die Ursache für diesen Befund liegt in der Verdrehung der beiden Phenylringe gegeneinander aufgrund der sterischen Hinderung der Chloratome und der Bildung eines Phenyl-Phenyl-Diederwinkels von annähernd 90° , was einer minimalen Delokalisation der aromatischen π -Elektronen gleichbedeutend ist. In dieser Konformation ist die Wechselwirkung zwischen beiden einzelnen Elektronen derart gering, dass daraus kein Elektronenpaar entstehen kann.

5.3 ESR – Methoden zur Untersuchung von Konjugation

5.3.1 Einführung

1920 machten die beiden Physiker *Stern* und *Gerlach* die Entdeckung, dass sich ein Strahl aus Silberatomen im inhomogenen Magnetfeld in zwei Strahlen aufspaltet^[31,95,96]. Da für einen Drehimpuls l nach Vorhersagen der Quantenmechanik $2l+1$ Orientierungen erwartet werden, stand dieses Ergebnis im Widerspruch zur Annahme, dass eine Quantenzahl ganzzahlig sein müsse. *Goudsmit* und *Uhlenbeck* postulierten 1925^[97], dass eine Spinquantenzahl, die einen Eigendrehimpuls des Elektrons charakterisiert, als eine bis dahin unbekannte Quantenzahl des Elektrons existiert. Später wies Dirac in seinen quantenmechanischen Abhandlungen^[98] auf den Elektronenspin als intrinsischen Freiheitsgrad des Elektrons hin. Der Spindrehimpulsoperator ist \hat{s} und für seinen Eigenwert, die Spindrehimpulsquantenzahl gilt: $s = \frac{1}{2}$. Dieser Wert entspricht einem Drehimpuls vom Betrag $\frac{1}{2} \cdot \sqrt{3} \cdot \hbar$. Die Projektion des Spindrehimpulses auf die z-Achse, m_s , kann insgesamt $2s+1$ Werte von s , $s-1$, ..., $-s$ annehmen, also gilt für das Elektron: $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Die direkte Proportionalität von Spindrehimpuls und magnetischem Moment wird durch folgende Beziehung zum Ausdruck gebracht:

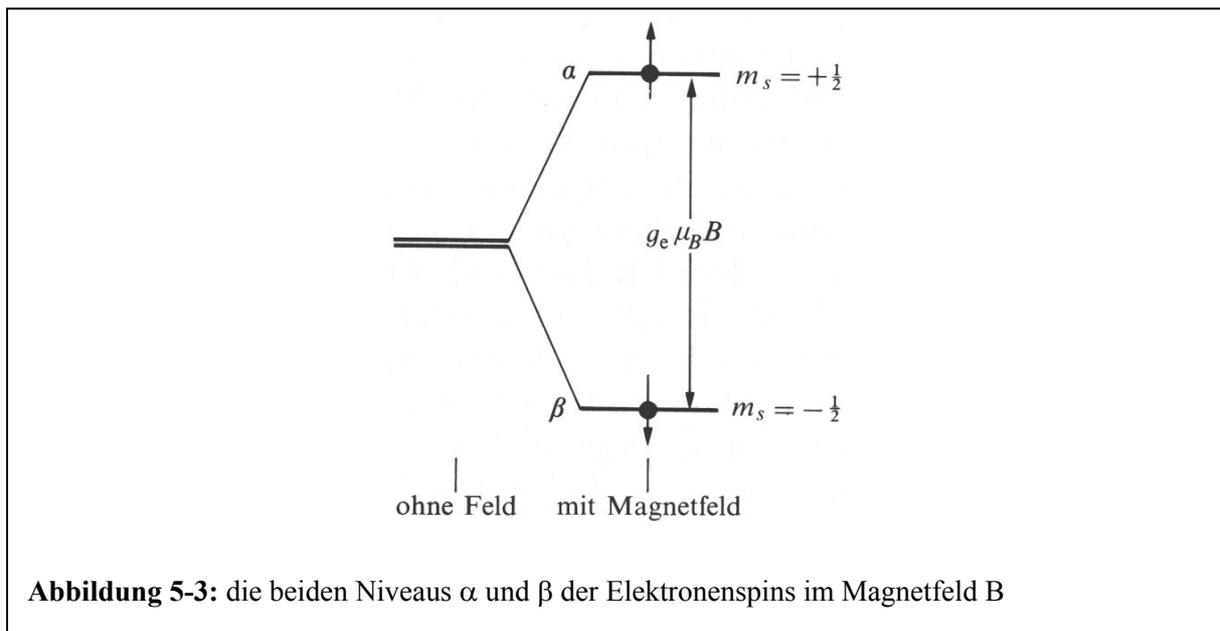
$$\boldsymbol{\mu}_e = -g_e \cdot \mu_B \cdot \mathbf{S} \quad (5-1).$$

Das Produkt $g_e \cdot \mu_B \cdot \hbar^{-1}$ ist das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons, bestehend aus dem g-Wert des freien Elektrons $g_e = 2,0023$ und dem Bohr'schen Magneton

$$\mu_B = \frac{e}{2m_e} \cdot \hbar = 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T} \quad (5-2).$$

Unter Einfluss eines äusseren Magnetfeldes^k B wird die Entartung der beiden Energiezustände des Elektronenspins, die durch $m_s = \pm \frac{1}{2}$ charakterisiert sind, aufgehoben (Abbildung 5-3):

$$E_{m_s} = g_e \cdot \mu_B \cdot m_s \cdot B \quad (5-3).$$



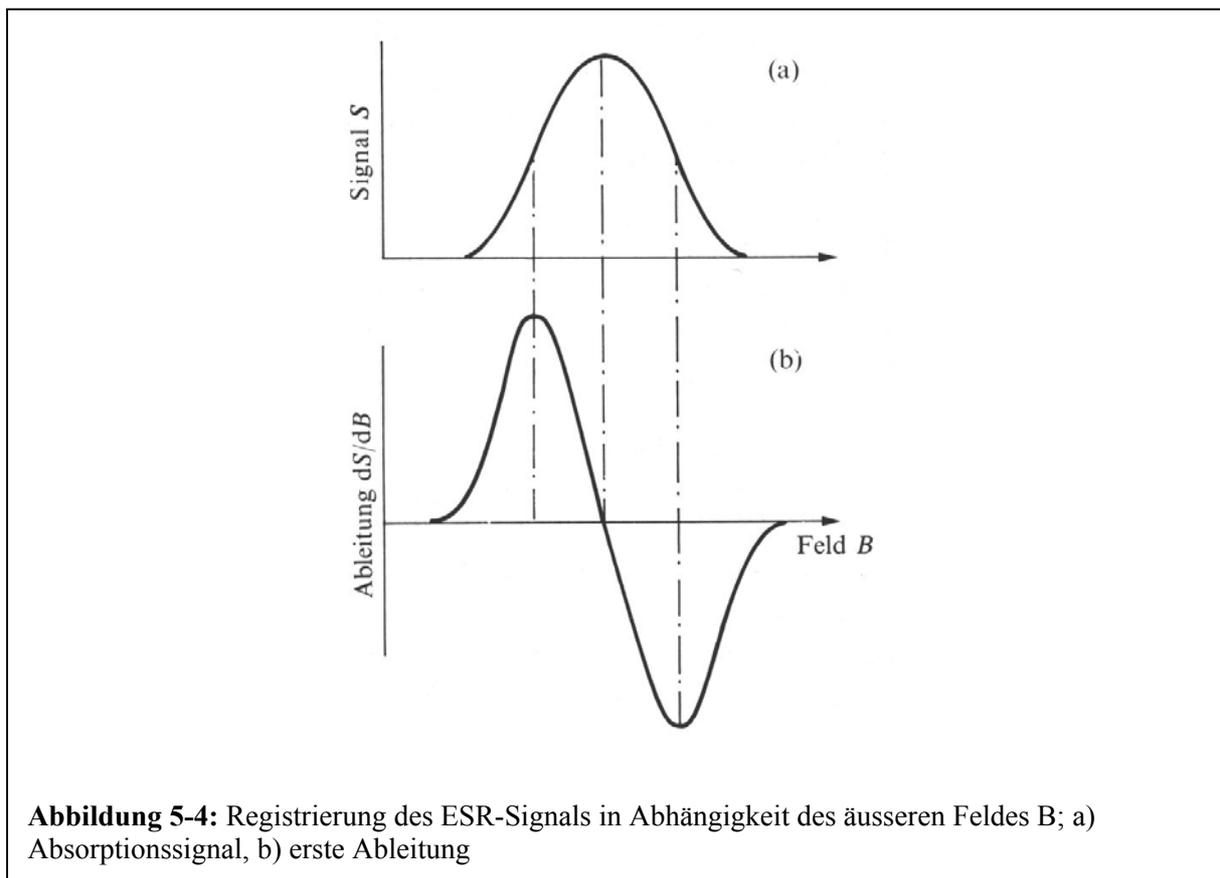
Der Unterschied zwischen beiden Energiezuständen, der die Resonanzbedingung darstellt, ist:

^k Die in diesem Kapitel verwendete Grösse B bezeichnet die messbare magnetische Induktion oder magnetische Flussdichte. Ihre Einheit ist das Tesla oder $\frac{V \cdot s}{m^2}$. Obwohl die magnetische Feldstärke H die SI-Einheit A/m hat, wird in dieser Arbeit wie auch verbreitet in der Literatur von „dem Magnetfeld B“ gesprochen.

$$\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = g_e \cdot \mu_B \cdot B \quad (5-4).$$

Demnach findet bei Erfüllung der Resonanzbedingung aufgrund der Wirkung des äußeren Magnetfeldes B (magnetische Flussdichte) auf das magnetische Dipolmoment des Elektrons Absorption von elektromagnetischer Strahlung statt. Dieser Befund ist Grundlage der ESR (oder EPR), 1945 wurde von *Zavoisky* erstmals ein ESR-Spektrum angefertigt^[99].

Die ESR gibt Auskunft über den Radikalcharakter und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit einzelner Elektronen in dem gesamten betrachteten Molekül und arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie die NMR^[67]. Allerdings sind aufgrund des *Pauli*-Prinzips in normalen Molekülen alle Elektronen spinkompensiert und sprechen auf die ESR-Spektroskopie nicht an. Nur freie Radikale, Übergangsmetallkomplexe und Moleküle in Triplettzuständen, die ungepaarte Elektronen besitzen, sind dazu befähigt.



Das magnetische Moment des Elektrons ist etwa 680 mal grösser als das des Protons, weshalb die Resonanzbedingung (Wechselwirkung des äußeren Magnetfeldes B mit dem Elektronenspin) im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie im Mikrowellenbereich erfüllt ist¹.

Aus messtechnischen Gründen wird aber anstelle des eigentlichen Absorptionssignals dessen erste Ableitung unter Variation von B registriert (Abbildung 5-4).

5.3.2 g-Faktor, g-Tensor und Hamilton-Operator

Der g-Faktor der ESR ist der chemischen Verschiebung in der NMR-Spektroskopie vergleichbar^m. Das lokale Magnetfeld B_{lokal} unterscheidet sich vom angelegten Magnetfeld B um das induzierte Feld δB , welches proportional zu B ist. Die folgende Beziehung verdeutlicht diesen Befund:

$$B_{\text{lokal}} = \delta B + B = (1 - \sigma)B \quad (5-5).$$

Also lautet die Resonanzbedingung für den Spin-Übergang des Elektrons:

$$h\nu = g_e \cdot (1 - \sigma) \cdot \mu_B \cdot B = g \cdot \mu_B \cdot B \quad (5-6);$$

g wird g-Faktor des betrachteten radikalischen Moleküls genannt, σ ist die dimensionslose Abschirmkonstante. Die Abweichung des g-Faktors von g_e ist in organischen Radikalen sehr klein ($\approx 1\%$) und gibt nur in engen Grenzen Auskunft über die elektronische Struktur des betrachteten Radikals oder Komplexes. Ausserdem hängt die Größe des Korrekturterms von der Ausrichtung des Magnetfeldes bezogen auf das molekulare Koordinatensystem ab^[100,101]. Daher ist g ein Tensor zweiter Stufe, der sich lediglich unter bestimmten Randbedingungen (z. B. in verdünnter Lösung) zu einem Skalar, dem o.g. g-Faktor, vereinfacht.

Den Zeeman-Hamiltonian für ein paramagnetisches Molekül kann man schreiben als:

$$H_Z = \mu_B \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (5-7).$$

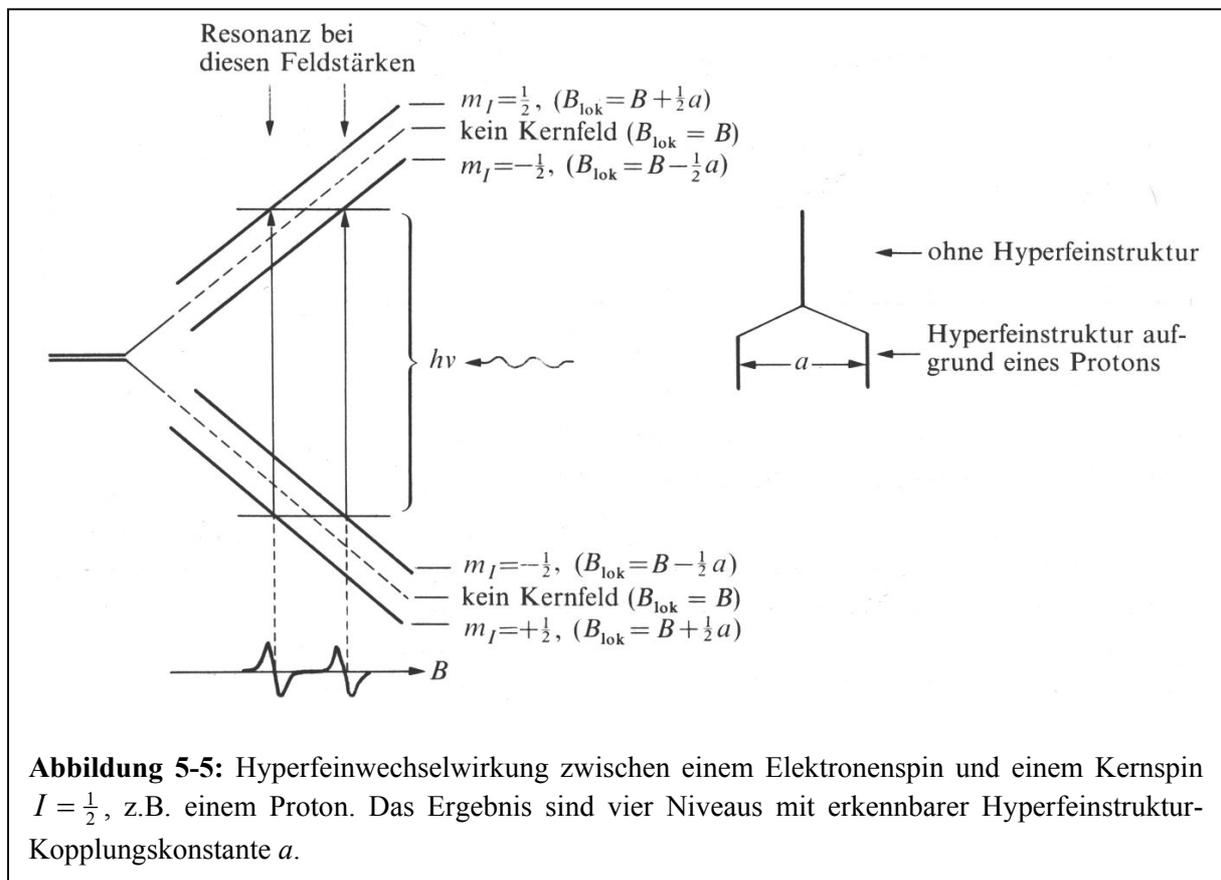
¹ Ein Magnetfeld von etwa 0,3 T führt zur Resonanz mit elektromagnetischer Strahlung der Frequenz 9 GHz bzw. der Wellenlänge 3 cm.

^m Dieser Wert ist jedoch mit einer wesentlich kleineren Aussagekraft behaftet als die Hyperfeinwechselwirkung, über die der folgende Abschnitt berichtet.

Es ist eine Tatsache, dass die Multiplikation des Tensors \mathbf{g} mit dem Vektor \mathbf{S} wieder einen Vektor und dessen „innere“ Multiplikation mit \mathbf{B} einen Tensor nullter Stufe, also einen Skalar ergibt. Daher ist die Zeeman-Energie als die Observable von H_Z nur von der relativen Orientierung von \mathbf{B} und \mathbf{g} , nicht aber vom gewählten Koordinatensystem abhängig.

5.3.3 Die Hyperfeinwechselwirkung

Die Hyperfeinstruktur ist die Aufspaltung einzelner Resonanzlinien aufgrund der Kopplung des Elektronenspins mit atomaren Kernspins $I \neq 0$ und stellt die wichtigste Information dar, die aus einem ESR-Spektrum hervorgeht. Die in organischen Verbindungen häufigsten Atome ^{12}C und ^{16}O haben im Gegensatz zu ihren seltenen Isotopen ^{13}C ($I = \frac{1}{2}$) und ^{17}O ($I = \frac{5}{2}$) den Kernspin $I = 0$ und tragen nicht zur Hyperfeinwechselwirkung bei. Enthält ein Radikal jedoch ein Stickstoffatom ^{14}N ($I = 1$), wird das Spektrum in drei Linien mit identischer Intensität aufgespalten, weil die Aufspaltung in $2I + 1$ Hyperfeinstruktur-Linien erfolgt und die daraus folgenden drei erlaubten Spin-Orientierungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden.



Analogen Überlegungen folgend spaltet ein Kern mit Spin $\frac{1}{2}$ das Spektrum in zwei Niveaus auf. Ein solcher Fall der Kopplung eines Elektronenspins mit dem Kernspin eines Protons ist in Abbildung 5-5 gezeigt^[31].

Der gesamte Hyperfein-Hamiltonian H_{HF} , der die magnetischen Wechselwirkungen zwischen Elektron und Kernspin wiedergibt, kann analog (5-7) als Multiplikation der beiden Drehimpulsvektoren \mathbf{I} und \mathbf{S} mit dem Hyperfeintensor \mathbf{A} dargestellt werden:

$$H_{HF} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \quad (5-8).$$

In H_{HF} fließen Beiträge aus der dipolaren Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern und aus der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung ein.

Enthält ein Radikal mehrere magnetische Kerne mit einem nichtverschwindenden Kernspin, so tragen alle zu dem Muster der Hyperfeinstruktur bei. Der Abstand zwischen den Signalen wird wie in der NMR durch eine Kopplungskonstante a charakterisiert.

5.3.4 Die J -Kopplung

Bei biradikalischen Verbindungen koppeln die beiden Einzelelektronen sowohl durch den Raum als auch über die Bindungen. In flüssiger Lösung mittelt sich die dipolare Wechselwirkung zu Null, wohingegen die Austauschwechselwirkung oder J -Kopplung einen isotropen Anteil aufweist, der vom Überlapp der elektronenträgenden Molekülorbitale über das durchkonjugierte π -System abhängig ist. Unter der Annahme, dass die Hyperfeinwechselwirkungen im Vergleich mit der Zeeman-Aufspaltung klein ist, kann man den Gesamt-Hamiltonian wie folgt formulieren:

$$H = g^{(1)} \mu_B B S_z^{(1)} + \sum_i a_i^{(1)} I_z^i S_z^{(1)} + g^{(2)} \mu_B B S_z^{(2)} + \sum_j a_j^{(2)} I_z^j S_z^{(2)} + JS^{(1)} \cdot S^{(2)} \quad (5-9).$$

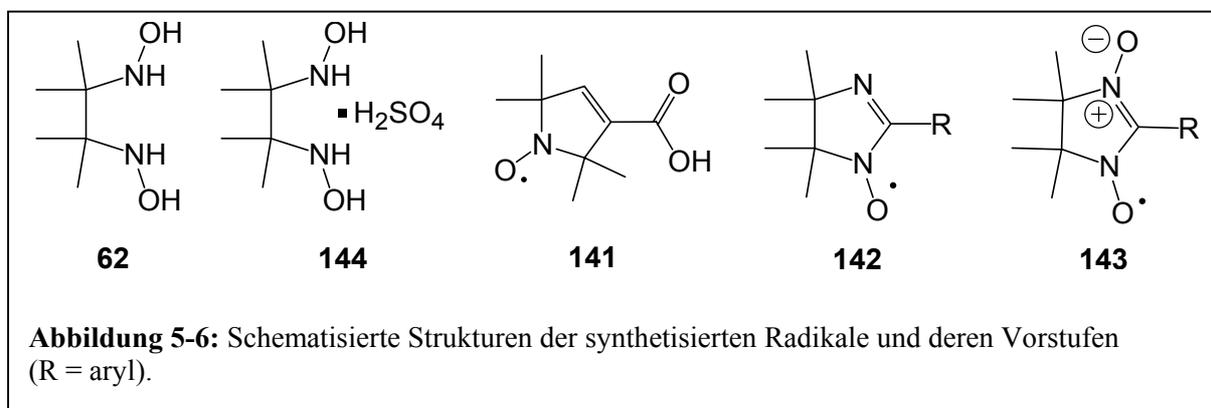
Der Hamiltonian besteht aus den Beiträgen der Zeeman-Aufspaltung für beide Einzelelektronen 1 und 2 [vgl. Gleichung (5-7)], den beiden Summen für die Hyperfeinwechselwirkung der beiden Elektronen 1 und 2 mit den magnetischen Kernen i und j [vgl. Gleichung (5-8)], sowie der Austauschwechselwirkung der beiden Elektronenspins. $a_i^{(1)}$ ist die Kopplungskonstante für die i -ten Kerne im Radikalfragment 1; die beiden

Radikale werden beim Aufstellen der Hyperfeinwechselwirkungs-Terme als unabhängig voneinander angesehen. Entsprechendes gilt für die j-ten Kerne im Fragment 2.

Aufbauend auf dieser Theorie sollte eine deutliche Veränderung der Austauschwechselwirkung in Abhängigkeit vom π -Überlapp in einem aromatischen System feststellbar sein, indem man reale ESR-Spektren auf Gleichung (5-9) basierend simuliert und daraus Werte für die J -Kopplung extrahiert. Doch bevor die Synthese und die daraus hervorgegangenen ESR-Spektren der entsprechenden Modellverbindungen erläutert werden, soll kurz auf die Art der verwendeten Radikale eingegangen und die Möglichkeit der Abstandsbestimmung mittels Spinsonden angesprochen werden.

5.3.5 ESR-Spinsonden

Bei den ESR-Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden zwei Arten von Spinsondensystemen verwendet, deren Vertreter in Abbildung 5-6 dargestellt sind. Das kommerziell erhältliche 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl **141** baut auf dem 3-Pyrrolin auf und kann über Kondensationsreaktionen bequem mit Alkoholen oder Aminen verknüpft werden^[102].

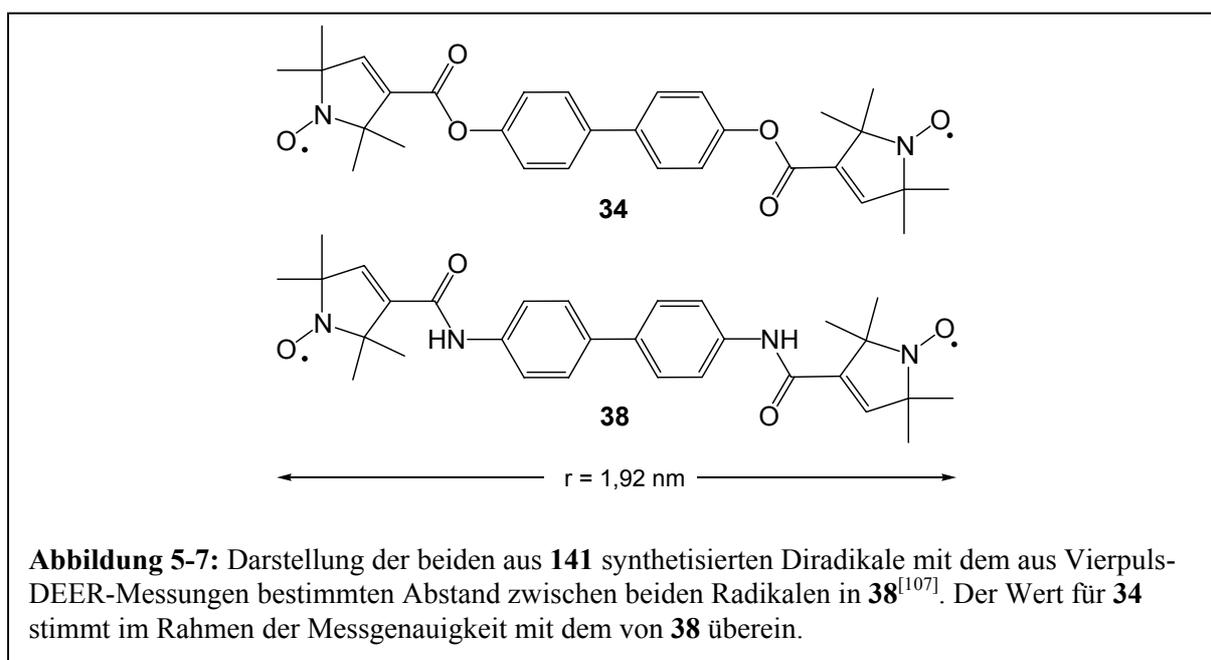


Die zweite Gruppe, deren Gerüst formal von dem des Imidazols abgeleitet werden kann, besteht aus den orange gefärbten Iminonitroxidradikalen **142** und den tiefblauen Nitronylnitroxidradikalen **143**. Deren Synthese erfolgt über die Kondensation eines geeigneten Carbaldehyds R-CHO mit 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutan **62** unter Wasserabspaltung und anschließender Oxidation mit einem milden Oxidationsmittel wie Bleidioxid PbO₂ oder Natrium-*meta*-periodat NaIO₄^[103,104,105]. Statt der freien Base wird auch die Verwendung des Sulfats **144** und daraus die Erzeugung der Base *in situ* beschrieben^[29,106]. Eine Isolierung des Dihydroaddukts, der Stufe vor der Oxidation, ist aufgrund der leichten Oxidierbarkeit durch Sauerstoff oft nicht möglich. In Abhängigkeit von den

Reaktionsbedingungen entstehen die beiden radikalischen Spezies bisweilen nebeneinander in veränderlichen Ausbeuten und müssen chromatographisch getrennt werden^[104]. Bezüglich einer eingehenderen Erläuterung dieses Sachverhalts sei auf Kapitel 5.4.2 verwiesen.

5.3.6 Abstandsbestimmung in Molekülen

Die ersten im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Diradikale waren die in Abbildung 5-7 dargestellten Verbindungen **34** und **38**. Die *J*-Kopplungen der beiden Verbindungen waren allerdings verschwindend klein, was der Unterbrechung der π -Überlappung im Bereich der Amid- bzw. Esterbindung zugeschrieben werden kann. Sie konnten daher nicht als Modellverbindungen zur Bestimmung von Austauschwechselwirkungen zwischen den Einzelelektronenspins herangezogen werden.



Die Verbindungen wurden daher zur Bestimmung von Spin-Spin-Abstandsverteilungen verwendet. Mit modernen ESR-Pulsmethoden^[108] kann bei längeren kettensteifen Molekülen (zwischen 1,8 und 8 nm) der Abstand zwischen zwei Spinsonden gemessen werden, indem die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Elektronenspins von allen anderen Wechselwirkungen separiert wird. Der gemessene Abstand entspricht der Moleküllänge, weil die Einzelelektronen vorwiegend am Sauerstoff des Nitroxids lokalisiert sind. Es ist dabei wichtig, dass der Einfluss der *J*-Kopplung möglichst gering ausfällt. Daher ist diese Art der nichtkonjugierten Radikale für die Messungen besonders geeignet. In einem Vierpuls-DEER-

Experiment wurde bei beiden Verbindungen **34** und **38** der Abstand r nach Abbildung 5-7 zu $1,92 \pm 0,05$ nm bestimmt. Zur Theorie sei auf die Originalliteratur verwiesen^[107].

5.3.6.1 Synthese der Verbindungen **34** und **38**

Die Kondensationsreaktion von **141** mit Benzidin oder 4,4'-Dihydroxybiphenyl wurde mit DCC und dem Hilfsreagens DMAP in THF bei 0°C durchgeführtⁿ. Die beiden gelb gefärbten Substanzen wurden nach chromatographischer Reinigung (CH₂Cl₂ / Ethylacetat 2:1) als hochschmelzende kristalline Feststoffe in 37% Ausbeute erhalten. Die IR-Spektren weisen die charakteristischen (C=O)-Valenzschwingungsbanden bei 1735 (**34**) und bei 1672 (**38**) cm⁻¹ auf, weiterhin ist bei **38** ein ausgeprägtes (N-H)-Valenzschwingungssignal bei 3335 cm⁻¹ zu erkennen. Da die Intensität dieser Bande stark ist, kann es sich nicht um die Oberschwingung der (C=O)-Valenz handeln, zudem fehlt diese Bande bei **34** vollständig. Stattdessen sind Wasserspuren bei ca. 3440 cm⁻¹ erkennbar, da beide Spektren als Pressling in KBR aufgenommen wurden. Monosubstituiertes Produkt, welches in Synthesen mit bifunktionellen Systemen generell in geringer Menge entsteht, wurde nur im letzteren Fall in 14% Ausbeute isoliert.

5.4 Synthese der Ventil-Modelle

Die Darstellung der auf der Struktur des Imidazols aufbauenden konjugierten Diradikale ist bei weitem aufwendiger als die in Kapitel 5.3.6.1 gezeigte einstufige Vorschrift. Als Voraussetzung für eine messbare J -Kopplung zwischen den beiden radikalischen Einzelelektronen wird ein möglichst hoher Überlapp der π -Orbitale angesehen. Wegen ihrer π -Konjugation und der im Vergleich mit den Iminonitroxiden **142** einfacher zu interpretierenden und simulierenden Spektren haben sich die Nitronylnitroxide **143** als geeignete Kandidaten für die Herstellung funktionalisierter Diarylethene herausgestellt^[24,25,26]. Durch die Synthese von Diradikalen mit zwei konjugierten Phenylringen, deren Diederwinkel^o durch Verbrückung oder sterisch anspruchsvolle

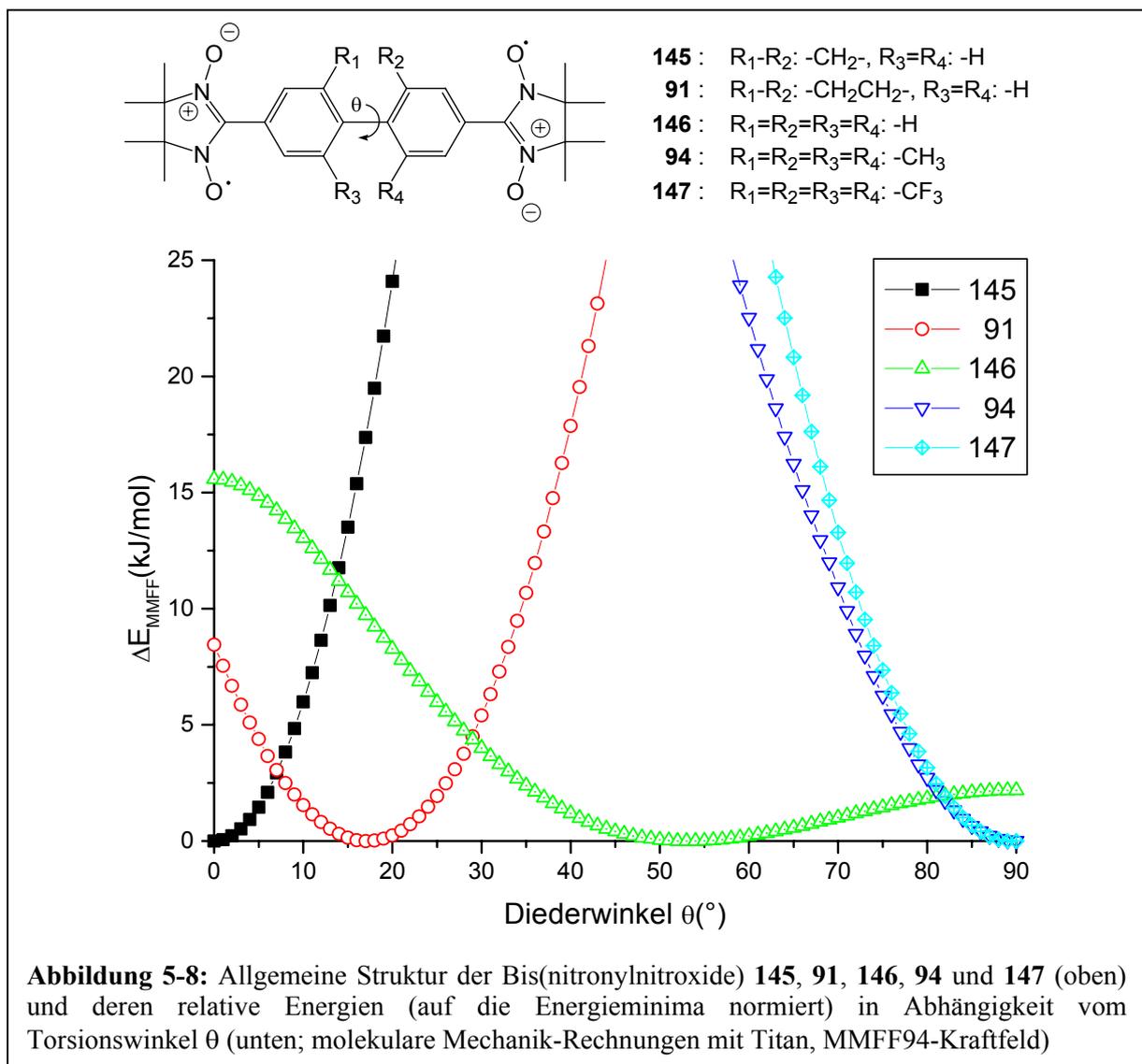
ⁿ Herkömmliche Verfahren unter Verwendung von starken Katalysatorsäuren^[64] können wegen der Empfindlichkeit der Spinsonden nicht angewendet werden.

^o Wahlweise kann dieser Begriff (engl.: dihedral angle) sinngleich durch Torsionswinkel ersetzt werden.

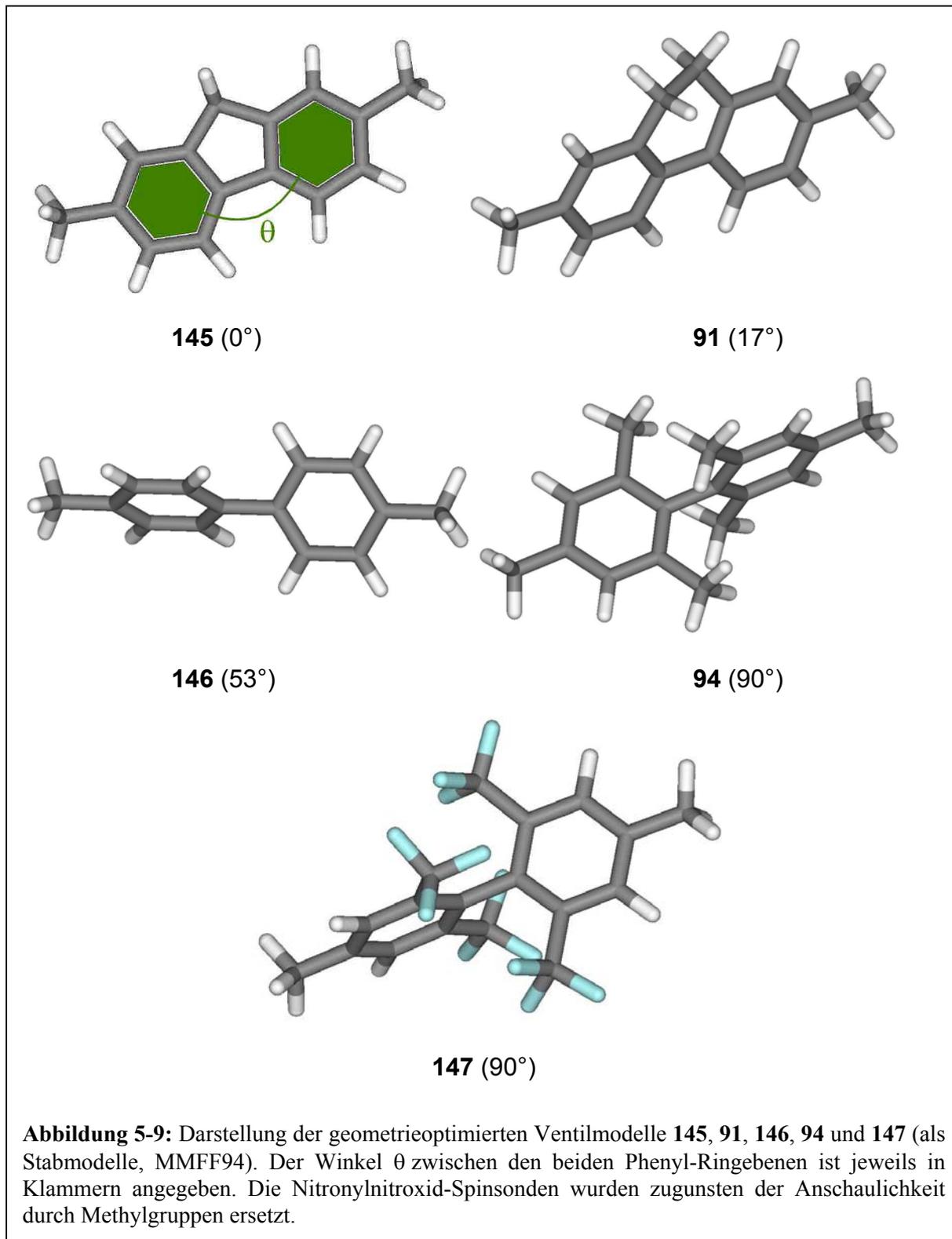
Substituenten bei bestimmten Werten liegt, soll die Verknüpfung von π -Überlapp und Austauschwechselwirkung untersucht werden. In 5.4.2 wird zunächst die Syntheseroute zu dem Carbaldehyd-disubstituierten Biphenyl beschrieben, dann folgt die Funktionalisierung des Carbaldehyds zur Spinsonde.

5.4.1 Computerberechnungen

Im Vorfeld der Synthese wurden computergestützte Geometrieminimierungen an verschiedenen Biphenylsystemen mit der Absicht durchgeführt, die Stellung der beiden aromatischen Ringe zueinander von 0 bis 90° möglichst gleichmäßig abzudecken. Wie aus Abbildung 5-8 ersichtlich ist, wurden fünf verschieden substituierte Biphenylsysteme zur näheren Betrachtung herangezogen, deren Torsionswinkel θ mit Titan 1.0.5 unter Verwendung des Kraftfeld-Modells MMFF94 zu 0, 17, 53 und 90° berechnet wurde.



Das unsubstituierte Biphenyl **146** besitzt jedoch eine sehr geringe Rotationsbarriere, was bedeutet, dass es bei Raumtemperatur weitgehend um die Biphenylbindung rotiert.



Die Verbindung **147** mit ihren sterisch stark gehinderten CF_3 -Gruppen wurde zu dem Zweck ausgewählt, durch Vergleich mit Verbindung **94** (welche größere Freiheitsgrade besitzt)

thermisch induzierte Änderungen des Winkels θ zu erfassen und ESR-spektroskopisch zu untersuchen. Um die Unterschiede in der Konformation der fünf genannten Verbindungen zu veranschaulichen, sind deren räumliche Stabmodelle in Abbildung 5-9 zusammengestellt. Die mittels DFT-Rechnungen (BLYP-Funktional) ermittelten Bindungslängen der Bindung zwischen den beiden Phenylringen reichen von 1,492 Å (**145**) bis 1,522 Å (**147**). Die Länge der Bindung des CH₃-substituierten Biphenyl (**94**) liegt mit 1,515 Å etwas unter dem Wert von Verbindung **147**, was auf den erhöhten Raumbedarf der CF₃-Substituenten zurückzuführen ist. Die Differenz ist jedoch relativ gering, was für das Einschätzen der Stabilität der Verbindung hilfreich ist, zumal keine Literaturdaten vorliegen. Es ist aber prinzipiell davon auszugehen, dass bei einer „gespannten“ Substanz mit extrem unpolaren Seitengruppen Schwierigkeiten bei Synthese oder nachfolgender Reinigung auftreten werden. Auf diese Fragestellung geht Kapitel 5.4.2 ein.

Neben dem Torsionswinkel zwischen den Phenylringen wurde auch der mittlere Winkel zwischen Phenyl- und Nitronylnitroxidring untersucht. Er wurde durch DFT-Berechnungen (BLYP-Funktional), zu 25° bestimmt (Abbildung 5-10). Dies ist jedoch nur das theoretische Minimum, ähnlich dem unsubstituierten Biphenyl sollte auch hier die Rotationsbarriere relativ niedrig liegen und bei Raumtemperatur eine weitgehend ungehinderte Rotation erlauben.

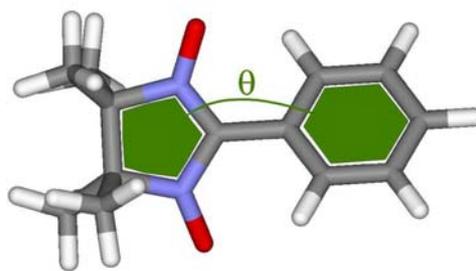
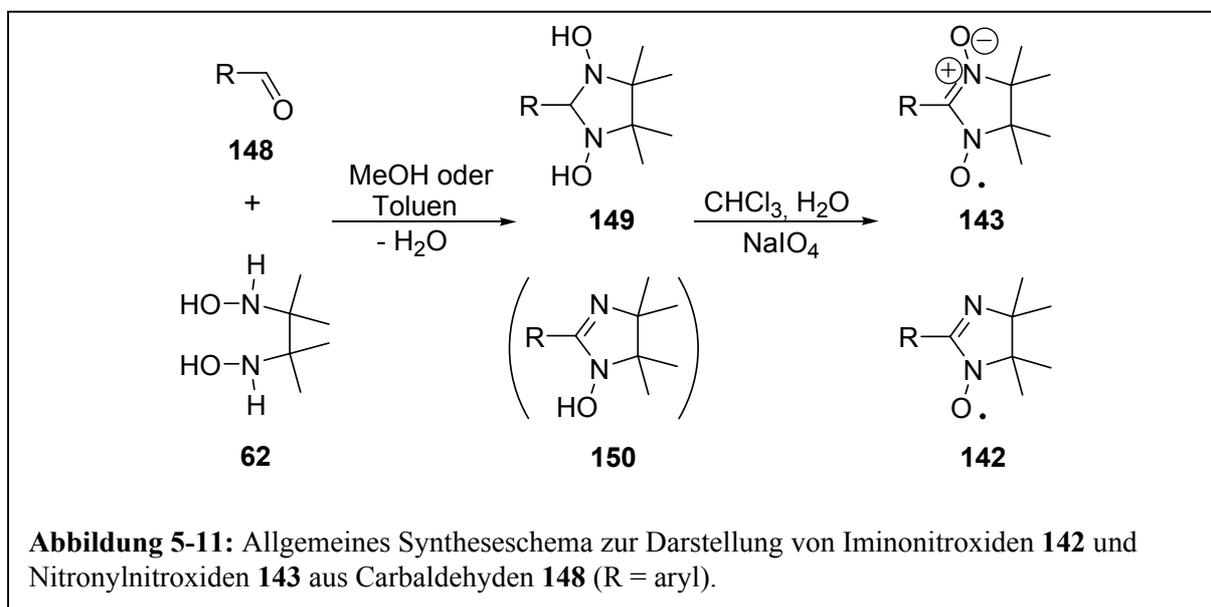


Abbildung 5-10: Schematische Darstellung des Torsionswinkels θ zwischen dem Nitronylnitroxid und dem benachbarten Phenylring in einem Ventilmodell. θ beträgt 25°.

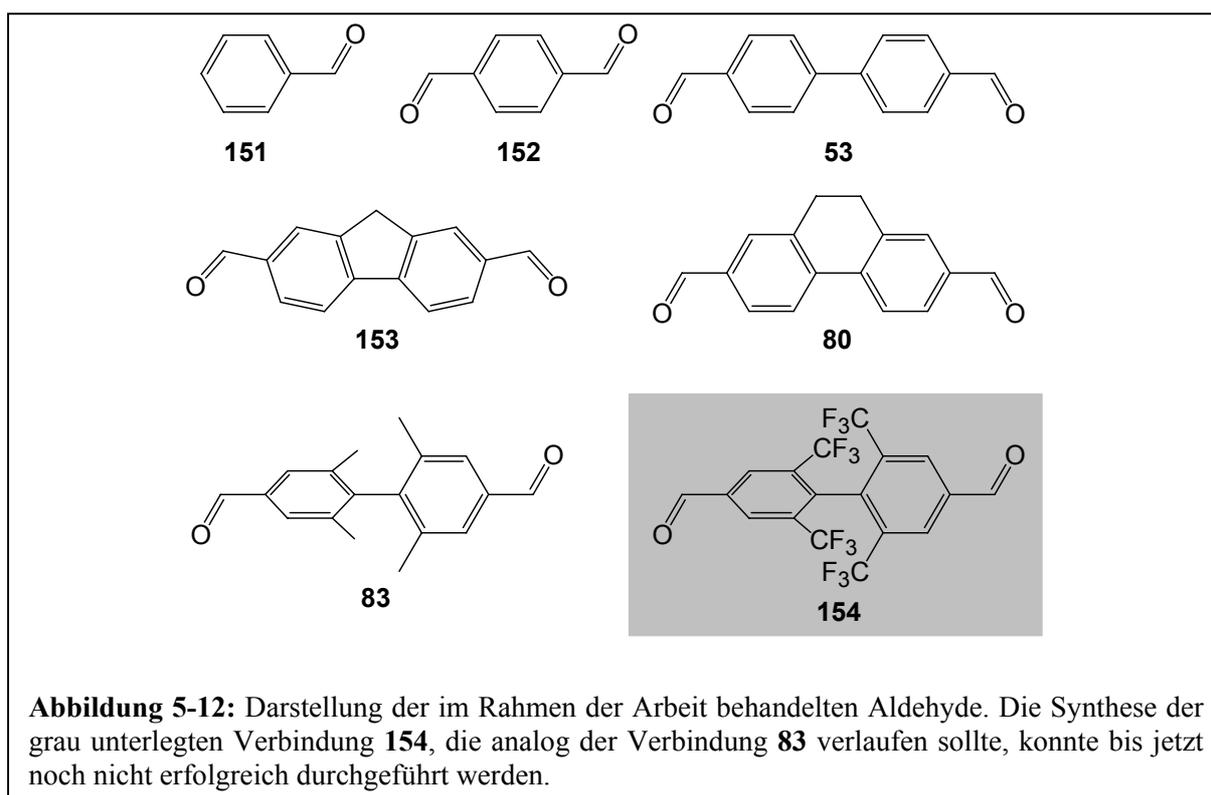
5.4.2 Synthese und Charakterisierung der Ventilstrukturen

Bei der Synthese der Radikale wurde die *Ullman*-Route verwendet, welche erstmals die Darstellung von Iminonitroxid- und Nitronylnitroxidradikalen (**142** und **143**) beschreibt^[103,104,105]. Die Kondensationsreaktion des Carbaldehyds **148** mit 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutan **62** führt, wie in Abbildung 5-11 schematisch

gezeigt, unter Wasserabspaltung zunächst zu dem Bishydroxylamin **149** und dem 4,5-Dihydroimidazol-1-ol **150**. Letzteres entsteht wahrscheinlich durch Verunreinigungen, die in **62** enthalten sind^[109] (vgl. Kapitel 5.4.2.2).

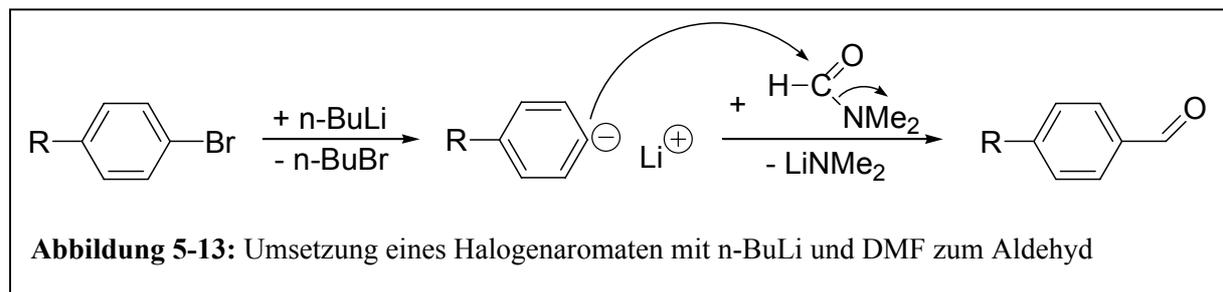


Die anschließende Oxidation mit Bleidioxid PbO_2 oder Natrium-*meta*-periodat $NaIO_4$ führt zu **143**, sowie dem Iminonitroxid **142**, das allerdings auch selektiv aus **143** hergestellt werden kann^[104]. Nitronylnitroxid-Biradikale lassen sich aus aromatischen Dicarbaldehyden nach analogem Schema synthetisieren^[105,110].

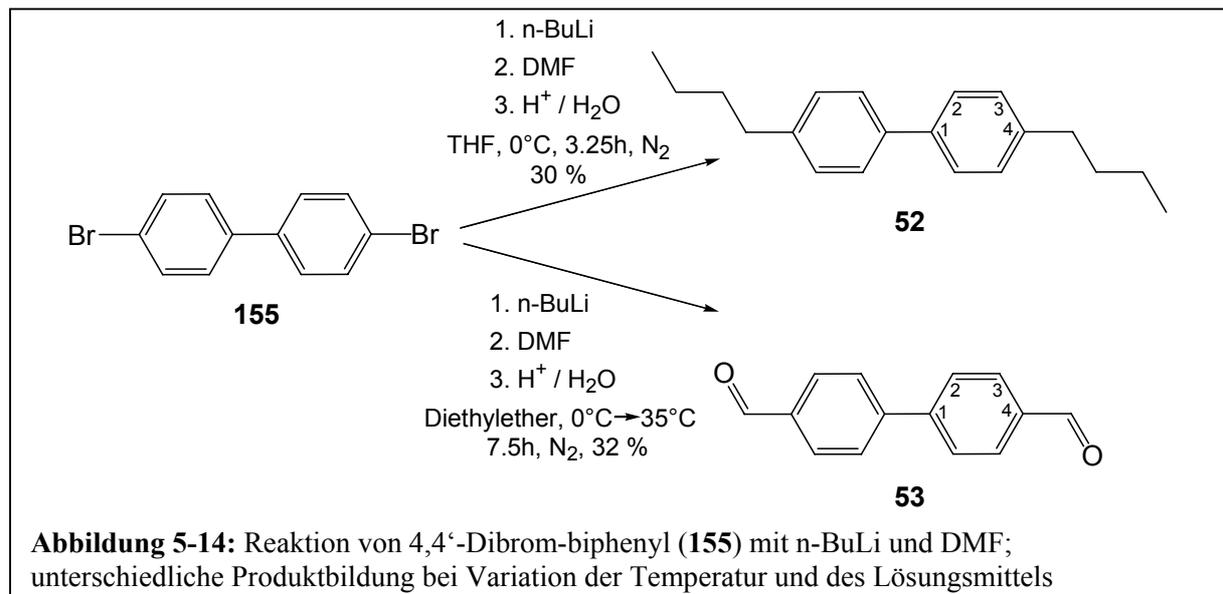


5.4.2.1 Synthese der Aldehyde

Bei der Synthese der Ventilmodelle ist die Stufe der Aldehyde grundlegend für den erfolgreichen Aufbau der Nitronylnitroxid-Radikale nach *Ullman*. Die in Abbildung 5-12 dargestellten Dicarbaldehyde **53**, **80** und **83** wurden in dieser Arbeit synthetisch erschlossen^[110]. Verbindung **154** konnte trotz aller Bemühungen nicht analog **83** synthetisiert werden, ist aber der Vollständigkeit halber trotzdem aufgeführt. Die Substanzen **151** und **152** sind kommerziell erhältlich, **153** wurde im Rahmen einer anderen Arbeit ganz analog der Verbindung **80** synthetisiert und zur Verfügung gestellt^[111].



Aromatische Aldehyde lassen sich aus den analogen Halogenaromaten durch Reaktion mit einer starken Base, z.B. n-Butyllithium, und anschließender Zugabe von DMF darstellen, wie in Abbildung 5-13 gezeigt wird.



Bei der Reaktion von 4,4'-Dibrom-biphenyl (**155**) in Diethylether erfolgte die Zugabe der Base bei 0°C, dann wurde das Kältebad entfernt und DMF langsam bei Raumtemperatur zugegeben. Zur Vervollständigung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung drei Stunden

zum Rückfluss erhitzt. Die Ausbeute an gewünschtem Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd **53** betrug nach chromatographischer Reinigung 32 % der Theorie.

In einem davorliegenden Versuch war das polarere Lösungsmittel THF mit der Absicht verwendet worden, ionische Zwischenprodukte (vgl. Abbildung 5-13) optimal zu stabilisieren und gleichzeitig eine gute Löslichkeit sicherzustellen. Die Temperatur war über den gesamten Reaktionszeitraum konstant bei 0°C gehalten und ausschliesslich butyliertes Produkt **52** isoliert worden, wie in Abbildung 5-14 dargestellt ist. Dieser Befund verdeutlicht, dass die Temperaturführung und die Wahl des Lösungsmittels während der Reaktion einen entscheidenden Einfluss auf die Produktbildung haben. In einer anderen Arbeit^[111] konnte, aufbauend auf diesen Untersuchungen, unter Verwendung von THF als Lösungsmittel und der Verlängerung der Reaktionsdauer eine Verbesserung der Ausbeute erzielt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

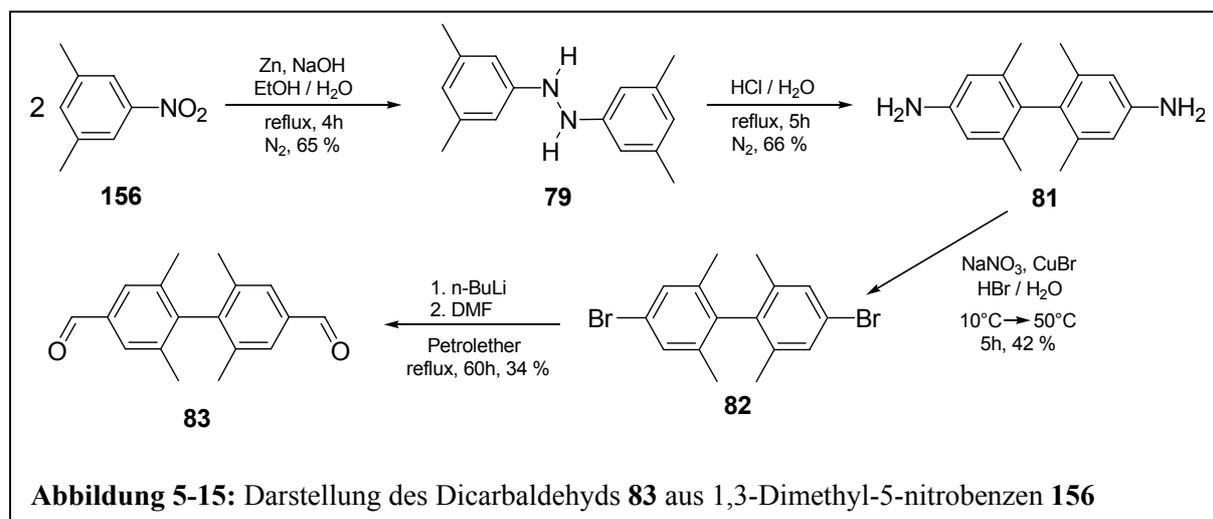
Lösungs- mittel	Temperatur 1 / °C	Temperatur2 / °C	Reaktionsdauer / h	Ausbeute / % d. Th.
THF	0	0	3,25	0
Cyclohexan	25	85-90	48	7
Diethylether	0	25-35	7,5	32
THF	ca. -50	25	48	82

Tabelle 5-1: Parameter der Umsetzung von 4,4'-Dibrom-biphenyl **155** zu Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd **53** (Temperatur 1 ist die Reaktionstemperatur der Zugabe von n-BuLi, Temperatur 2 ist die Temperatur der DMF-Zugabe).

Die Charakterisierung der blassgelben kristallinen Substanz **53** erfolgte durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR- und Massenspektrometrie und Schmelzpunkt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale im Aromatenbereich, die sich den insgesamt 8 Protonen der Phenylringe zuordnen lassen. Die Protonen der 2- und 2'-Positionen kommen bei 7.81 ppm in Resonanz, wohingegen die Protonen an 3 und 3' bei 7.97 ppm zu finden sind. Erwartungsgemäß sind die Signale in Dubletts aufgespalten, wobei die Kopplungskonstante 8 Hertz beträgt. Die beiden aldehydischen Protonensignale liegen bei 10.05 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum können die Resonanzsignale eindeutig wie folgt zugeordnet werden, wobei aufgrund der Spiegelsymmetrie die ¹³C-NMR-Signale der beiden Molekülhälften wiederum identisch sind: Die protonen tragenden Kohlenstoffe C(2) und C(3) besitzen die intensivsten Signale und kommen bei 128.0 und 130.2 ppm in Resonanz, bei 136.1

ppm liegt das Signal von C(4), bei 145.4 ppm das Signal von C(1) und bei 191.7 ppm befindet sich das Resonanzsignal des Aldehyd-Kohlenstoffes. Im IR-Spektrum ist die (C=O)-Valenzschwingung bei 1690 cm^{-1} die intensivitätsstärkste Bande. Die (C-H)-Deformationsschwingung des Benzolringes bei 814 cm^{-1} , die auf 1,4-Disubstitution hindeutet, tritt ebenfalls deutlich hervor, wohingegen die aromatischen (C-H)-Valenzschwingungen bei etwa 3050 cm^{-1} fast im Rauschen untergehen. Der gemessene Schmelzpunkt entspricht mit $143\text{-}144^\circ\text{C}$ gängigen Literaturwerten^[112,113].

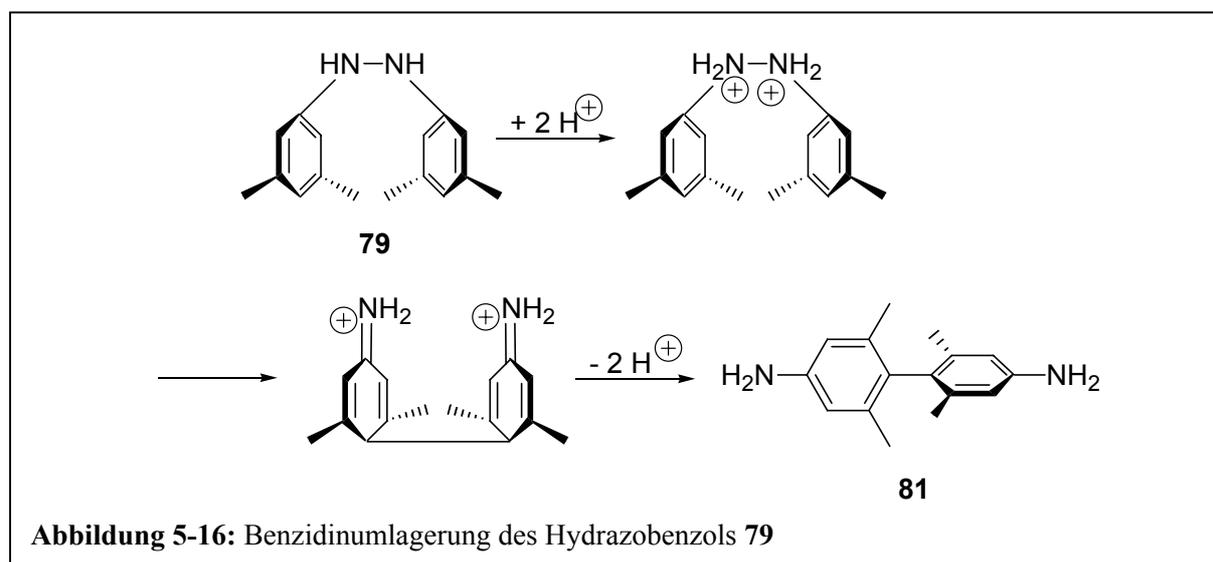
Obleich die Darstellung des rotationsgehinderten Dicarbaldehyds **83** in der letzten Stufe ebenfalls aus dem dibromierten Aromaten erfolgt, ist dessen Herstellung^[113] aufwendiger. Die Syntheseroute umfasst vier Stufen mit einer Benzidinumlagerung als zentralem Schritt und ist in Abbildung 5-15 schematisch dargestellt. Die Charakterisierung erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-, sowie IR- und FD-Massenspektrometrie. Im folgenden werden bei der zur Charakterisierung herangezogenen spektroskopischen Daten nur die ^1H -NMR- und IR-Spektren diskutiert, zur detaillierten Erläuterung der analytischen Daten und der Reaktionsbedingungen sei aber auf den experimentellen Teil verwiesen.



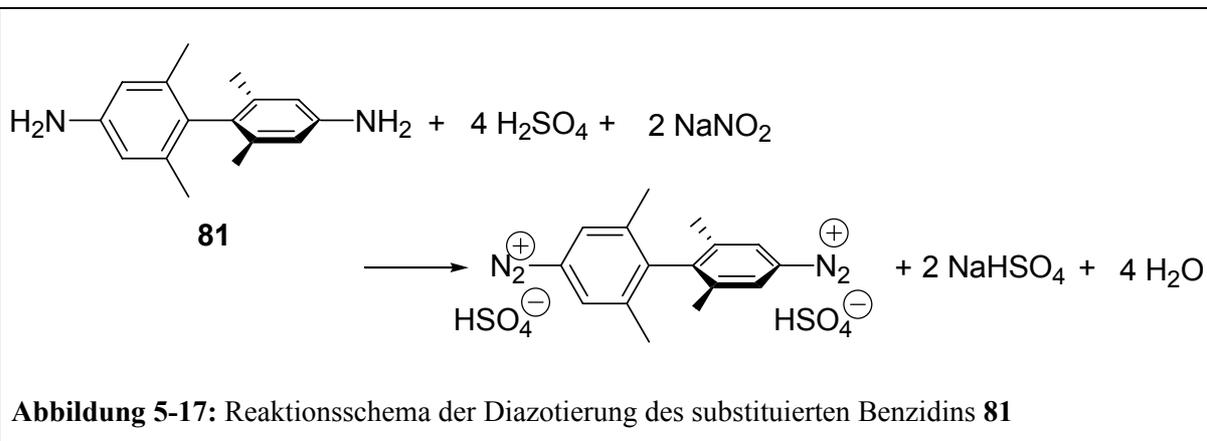
Ausgehend von 1,3-Dimethyl-5-nitrobenzen **156** wurde in wässriger ethanolischer Lösung mit NaOH als Base und Zink als Reduktionsmittel das substituierte Hydrazobenzol **79** in 65 % Ausbeute hergestellt. Der Reaktionsmechanismus ist bekannt und wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben^[64,111]. Das ^1H -NMR-Spektrum von **79** zeigt ausschliesslich Singulettensignale, wovon die Resonanzen der Methylprotonen bei 2.34 ppm das Spektrum dominieren. Wie erwartet sind die Signale der aromatischen Protonen bei tiefem Feld zu finden und können allein von der Integration her korrekt zugeordnet werden: die *ortho*-ständigen Protonensignale liegen bei 6.56 ppm, die *para*-ständigen Protonen kommen bei

6.59 ppm in Resonanz. Das Signal der beiden Hydrazin-Protonen liegt bei 5,47 ppm, ist jedoch veränderlich und kann daher bei anderen Spektren dieser Verbindung in Abhängigkeit von Konzentration und verwendetem Lösungsmittel abweichen. Bei dem als KBr-Pressling angefertigten IR-Spektrum treten drei sehr intensive Signale in den Vordergrund: die (N-H)-Valenzschwingungs-Doppelbande bei 3342 und 3310 cm^{-1} , die Doppelbande der (C=C)-Valenzschwingung bei 1607 und 1586 cm^{-1} und eine (C-H)-Deformationsschwingungsbande bei 834 cm^{-1} , die auf 1,3,5-trisubstituierte Aromaten hinweisen kann, aber in der Regel zu schwach zur Interpretation ist. Daneben sind mittelstarke Signale im Bereich 3020 bis 2843 zu nennen, die aromatischen und aliphatischen (C-H)-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

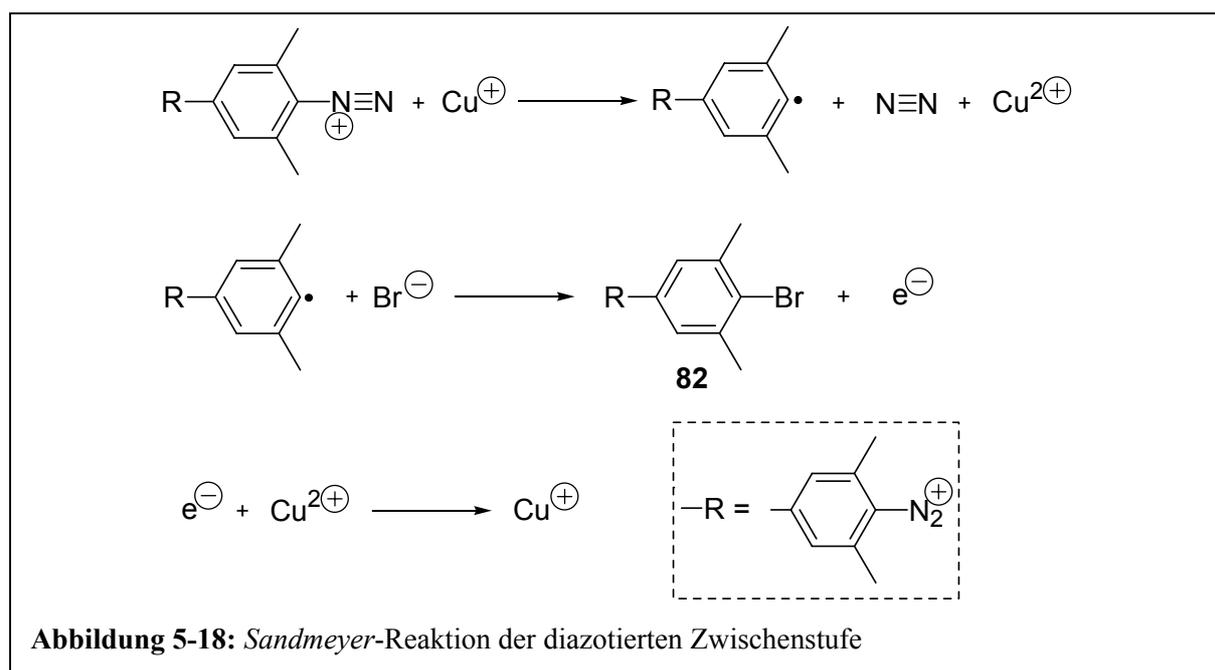
Bei der Reaktion des Hydrazobenzols **79** in saurer Lösung findet eine intramolekulare Umlagerung zum substituierten Benzidin **81** statt. Die Umsetzung war erfolgreich und mit guten Ausbeuten durchführbar. Der in Abbildung 5-16 schematisch wiedergegebene Mechanismus ist mit Hilfe des kinetischen Isotopeneffektes weitgehend geklärt worden^[67,114]. Die Reaktion des mit CF_3 -Gruppen sterisch gehinderten Benzidinderivates **154** in THF analog **79** (vgl. exp. Teil) mit verdünnter Salzsäure und konzentrierter Salzsäure unter Rückfluss, sowie 60%iger und 90%iger Schwefelsäure bei 120 °C führte nicht zum gewünschten Umlagerungsprodukt. Die Zerstörung des Hydrazinsystems wurde NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch durch das Vorhandensein kleinerer Fragmente und insgesamt starke Fragmentierung (FD) belegt. Man kann folgern, dass aufgrund der raumfüllenden Substituenten (Abbildung 5-16) die beiden aromatischen Ringe zu weit voneinander entfernt sind und daher die C-C-Bindungsknüpfung zwischen den beiden Phenylringen nicht stattfinden kann.



Das in CDCl_3 aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **81** zeigt die Protonenresonanz der Methylgruppe bei 1.87 ppm und die der aromatischen Ringe bei 6.51 ppm.



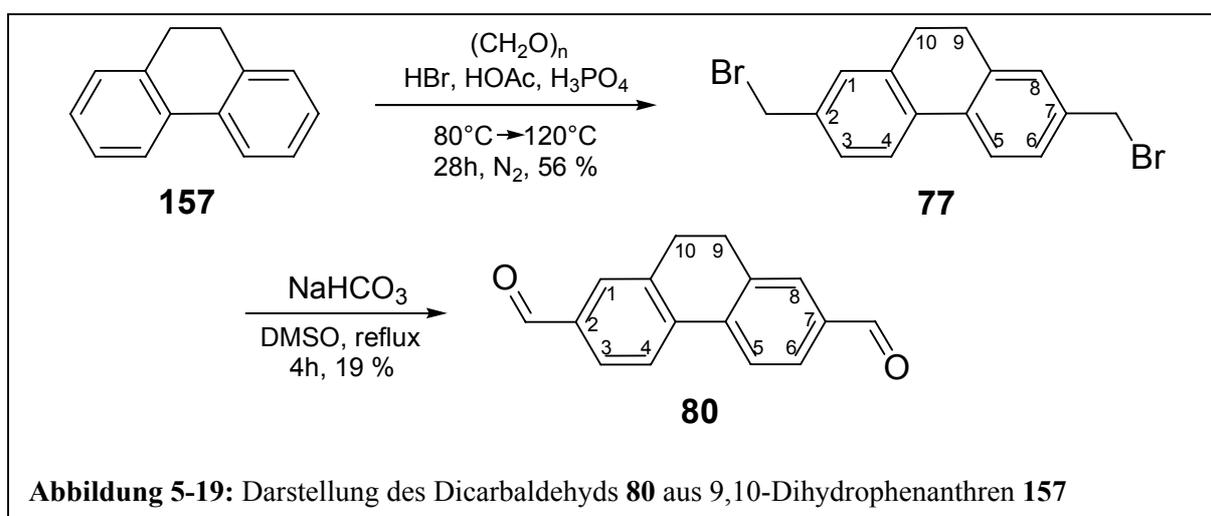
Das Signal der Aminprotonen liegt bei 3.58 ppm und ist gegenüber den beiden anderen Peaks kaum verbreitert. In Lösung neigt das Reinprodukt zur Zersetzung, denn schon nach kurzer Zeit werden Signale im NMR-Spektrum sichtbar, die nicht dem gewünschten Produkt zuzuordnen sind. Die Lage der wichtigsten Banden im IR-Spektrum ist weitgehend mit **79** identisch: die (N-H)-Valenzschwingung liegt bei 3414 und 3321 cm^{-1} , die sehr intensive (C=C)-Valenzschwingung dominiert bei 1607 cm^{-1} das Spektrum und bei 850 cm^{-1} liegt die (C-H)-Deformationsschwingung. Eine weitere Bande, die als Oberschwingung der genannten (C=C)-Valenzschwingung interpretiert werden kann, ist bei 3207 cm^{-1} zu sehen. Peaks zwischen 3020 und 2843 sind den aromatischen und aliphatischen (C-H)-Valenzschwingungen zuzuordnen.



Bei der Umsetzung des bifunktionellen primären Amins **81** mit salpetriger Säure, die *in situ* aus wässriger Schwefelsäure und Natriumnitrit gebildet wird, entsteht in der Kälte das entsprechende Diazoniumsalz nach Abbildung 5-17. Der Diazotierungsmechanismus mit den vorgelagerten Gleichgewichten ist aus der Literatur bekannt^[67].

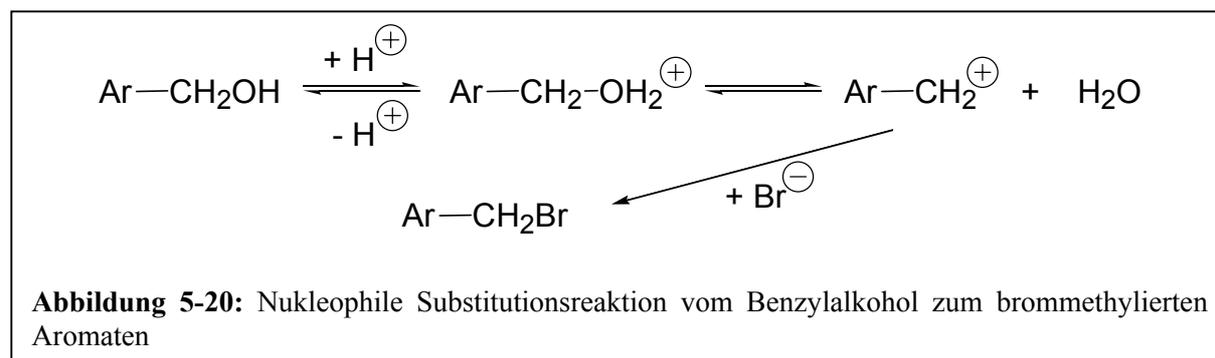
Das gebildete Diazoniumsalz wurde in einer *Sandmeyer*-Reaktion^[64] nach Abbildung 5-18 mit HBr und CuBr weiter umgesetzt. Bei dem radikalischen Ablauf der Reaktion tritt Cu^+ als Elektronendonator und Cu^{2+} als Elektronenakzeptor auf. Nach dreistündigem Rühren der Reaktionsmischung bei 50°C wurde das Dibromid **82** schliesslich nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung (Petrolether) in 66 % Ausbeute erhalten.

Das Prinzip der Umsetzung des Dibromids **82** zu dem Dialdehyd **83** wurde bereits oben am Beispiel des unsubstituierten Biphenylsystems erläutert (Abbildung 5-13). Als Lösungsmittel wurde der sehr unpolare Petrolether verwendet, da die Löslichkeit des Eduktes **82** in unpolaren Medien wegen der vier Methylseitenketten höher als **155** ist. Allerdings schien die Reaktionsfähigkeit im Gegenzug niedriger zu sein, daher wurde erst nach 60 Stunden vollständiger Umsatz detektiert. Die Ausbeute an gewünschtem Produkt beträgt nach säulenchromatographischer Aufreinigung 34 % der Theorie. Das Resonanzsignal des Aldehyd-Protons ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 9.99 ppm zu finden, was dem erwarteten Bereich dieser Substanzklasse entspricht. Die (C=O)-Valenzschwingung der Aldehydgruppe ist im IR-Spektrum sehr ausgeprägt und liegt bei 1696 cm^{-1} . Die dazugehörige Oberschwingung ist bei 3372 cm^{-1} anzutreffen.



Die zweistufige Synthese von 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbaldehyd analog Abbildung 5-19 soll im folgenden erläutert werden. Diese Verbindung dient als Vorstufe des rotationsgehinderten Ventilmodells mit geringem Diederwinkel θ zwischen den beiden Phenylringen. Die beiden Produkte **77** und **80** wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-, sowie IR- und FD-Massenspektrometrie charakterisiert.

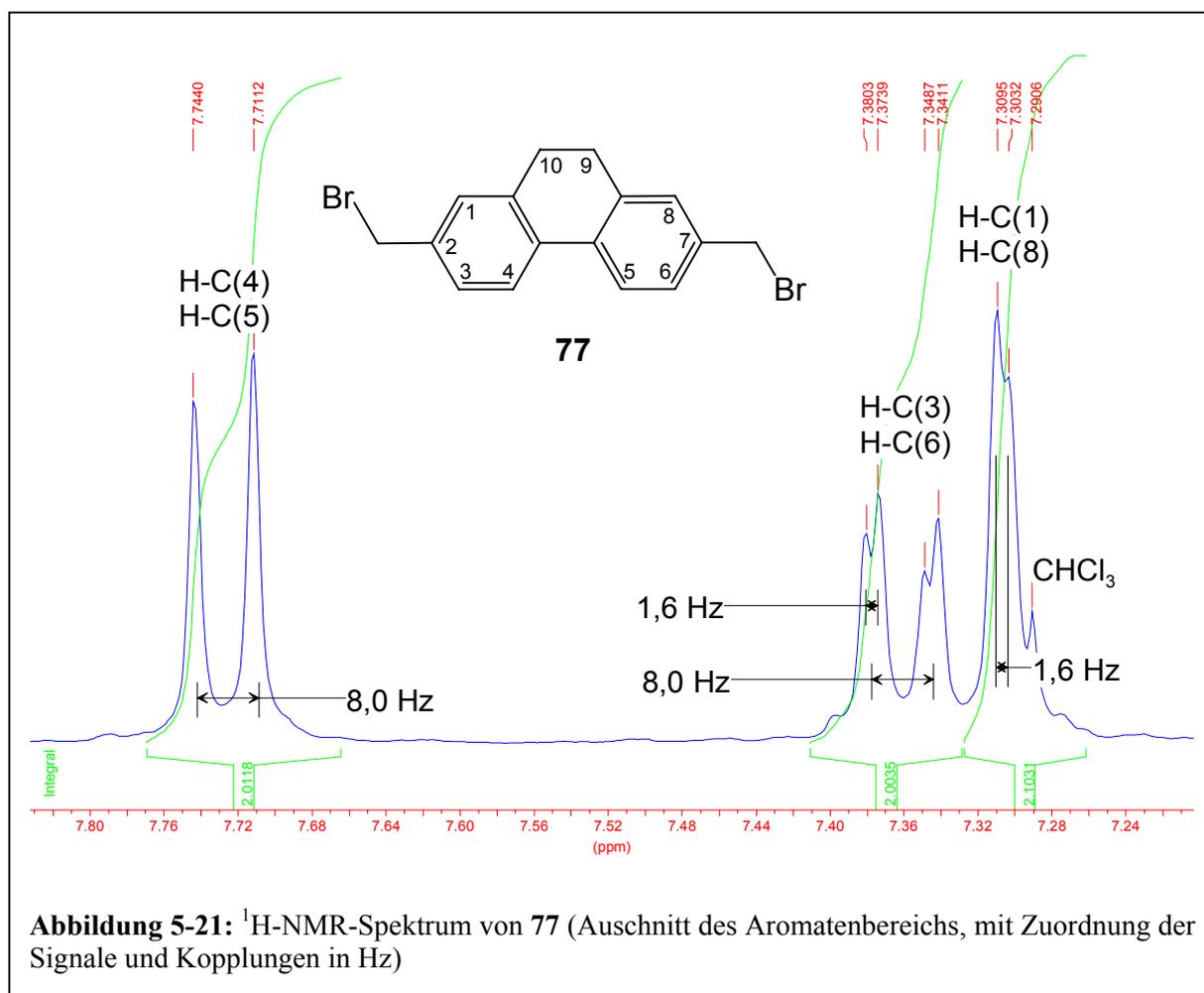
Im ersten Syntheseschritt wurde 2,7-Bis(brommethyl)-9,10-dihydrophenanthren aus 9,10-Dihydrophenanthren und Paraformaldehyd in Gegenwart von Bromwasserstoff-, Essig- und Phosphorsäure hergestellt. Dieser Reaktion liegt die elektrophile Substitution durch Formaldehyd zugrunde^[64]: das leicht zu handhabende feste Paraformaldehyd depolymerisiert durch Erwärmen im Reaktionsgemisch zu Formaldehyd, welches mit 9,10-Dihydrophenanthren bevorzugt an dessen nukleophilen 2- und 7-Positionen reagiert. Wegen der hohen Bromwasserstoffkonzentration bleibt die Umsetzung jedoch nicht auf der Stufe des substituierten Benzylalkohols stehen, sondern es schließt sich eine Brommethylierung an, die als Brom-analoge *Blanc*-Reaktion aufgefasst werden kann^P. Die nukleophile Substitution zum brommethylierten Aromaten ist in Abbildung 5-20 dargestellt.



Die aromatischen Protonensignale von **77** zeigen im ^1H -NMR-Spektrum ausgeprägte Kopplungen. Aufgrund der Symmetrie wird der Einfachheit halber nur eine Seite des Moleküls betrachtet, die Aussagen gelten natürlich entsprechend für die andere Seite. H-C(1) kommt bei 7.28 ppm in Resonanz und koppelt mit H-C(3). Es ist daher zum Dublett mit der Kopplungskonstanten $J = 1.6$ Hz aufgespalten. Das Resonanzsignal von H-C(3) liegt als doppeltes Dublett mit den beiden Kopplungen 1.6 und 8 Hz vor, weil es neben H-C(1) auch mit dem benachbarten H-C(4) koppelt. Die chemische Verschiebung der Ethylen-Protonen

^P Als *Blanc*-Reaktion bezeichnet man die Einführung der Chlormethylgruppe $-\text{CH}_2\text{Cl}$ in den aromatischen Kern, die durch elektrophile Reaktion mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators (z.B. Zinkchlorid, Aluminiumchlorid oder Phosphorsäure) gelingt.

liegt als Singulettssignal bei 2.86 ppm, das Signal der Brommethylgruppe ist ebenfalls als Singulett bei 4.52 ppm anzutreffen. Daher beträgt die Kopplungskonstante der Dublettaufspaltung von H-C(4) ebenfalls 8 Hz. Das identische Kopplungsmuster ist in Verbindung **80** zu finden, jedoch kommen aufgrund der Aldehydsubstitution die Ethylenprotonen bei 2.97 ppm in Resonanz und die Resonanzsignale der aromatischen Protonen sind nach tiefem Feld verschoben: H-C(1) liegt bei 7.77 ppm, H-C(3) bei 7.83 ppm und die chemische Verschiebung von H-C(4) beträgt 7.93 ppm. Stellvertretend für beide Substanzen ist der aromatische Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit den Kopplungswerten in Abbildung 5-21 detailliert wiedergegeben. Das IR-Spektrum zeigt neben den aromatischen und aliphatischen (C-H)-Valenzschwingungen von 3050 bis 3020 cm^{-1} bzw. bei ca. 2900 cm^{-1} auch eine Bande der (C-H)-Deformationsschwingung (*out of plane*) bei 817 cm^{-1} .

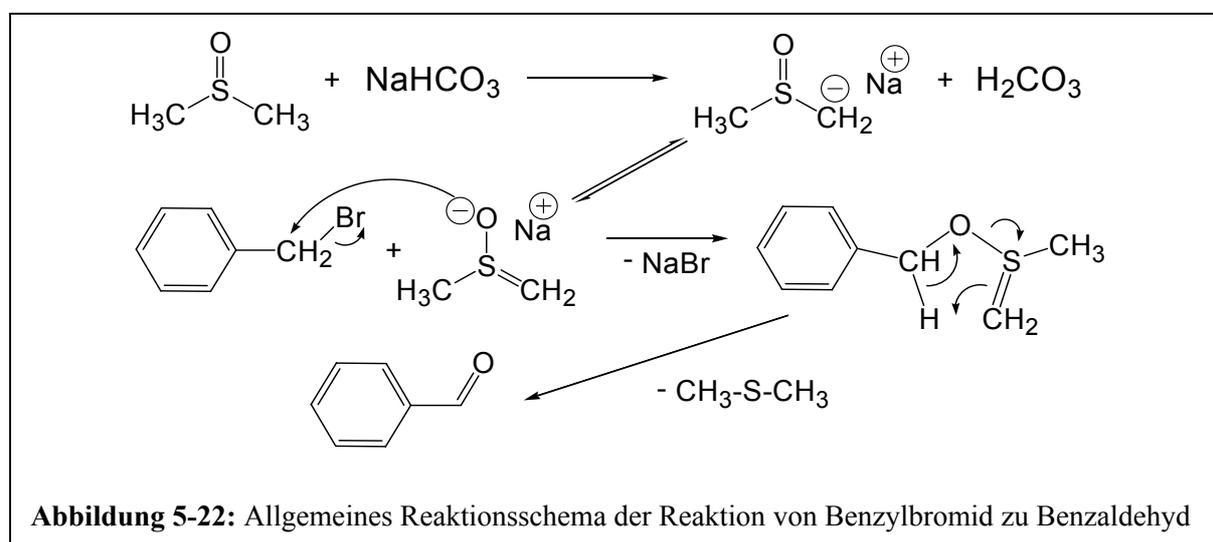


Die übrigen Signale in der *fingerprint*-Region sind nicht mit Sicherheit zuzuordnen. Dass es sich bei der untersuchten Verbindung um eine dibromierte Substanz handelt, zeigt das FD-Massenspektrum: da die Isotope ^{79}Br und ^{81}Br fast gleich häufig sind, ist der Molpeak in ein

Triplett mit Abstand 2 m/z aufgespalten, was der statistischen Verteilung der beiden Bromisotope in der Probe entspricht. Die Reaktion des brommethylierten Aromaten **77** zum Dicarbaldehyd **80** wurde mit Natriumhydrogencarbonat in Dimethylsulfoxid durchgeführt. Das allgemeine Reaktionsschema für Benzylbromid ist in Abbildung 5-22 wiedergegeben.

Die Reaktion läuft wie folgt ab: Die Base (Natriumhydrogencarbonat) löst ein Proton in α -Stellung zur Sulfoxid-Gruppe des DMSO-Moleküls ab. Dieses greift über den im Gleichgewicht vorliegenden negativ geladenen Sauerstoff die CH_2 -Gruppe des Benzylbromids nucleophil an. Unter Abspaltung von Natriumbromid entsteht ein energiereiches Zwischenprodukt, das in einer electrocyclischen Reaktion unter Eliminierung von Dimethylthioether zum Benzaldehyd abreagiert.

Das IR-Spektrum von 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbaldehyd **80** weist eine intensive aldehydische ($\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingungsbande bei 1678 cm^{-1} auf, darüberhinaus besitzt das Spektrum neben den Aryl- und Alkyl-($\text{C}-\text{H}$)-Valenzschwingungen bei ca. $3050\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ eine Vielfalt von Peaks in der *fingerprint*-Region, so dass eine Zuordnung, etwa zu der ($\text{C}-\text{H}$)-Deformationsschwingung von Aromaten, nicht eindeutig möglich ist. Demgegenüber zeigt das FD-Massenspektrum als Signal ausschliesslich den erwarteten Molekülpeak bei 236 m/z.

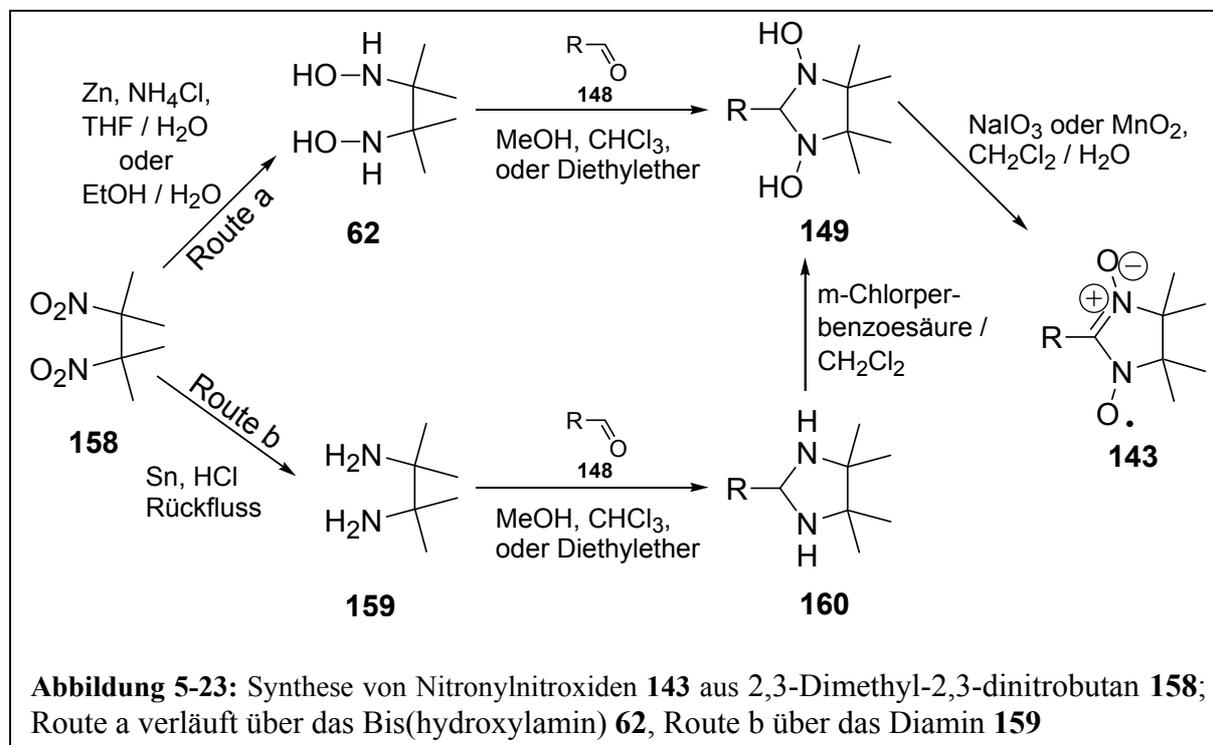


Der Dialdehyd **153**, der sich vom Fluoren ableitet und dessen Synthese ganz analog **80** durchgeführt wurde, konnte wegen Problemen bei der Reaktionsführung und der Aufarbeitung nur in 7 % Ausbeute isoliert werden, obwohl die Synthese von **80** befriedigend verlaufen ist. Seine Charakterisierung erfolgte mit den üblichen analytischen Methoden ^[111]. Da literaturbekannt ist, dass Substitutionsreaktionen wie Halogenierung, Nitrierung und Sulfonierung beim Fluoren stufenweise in der 2- und 7-Position stattfinden, also

auffallenderweise in *meta*-Stellung zur Methylengruppe^[67], könnte die Synthese analog dem unsubstituierten Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd **53** versucht werden. Die Umsetzungsversuche von **153** zum Nitronylnitroxid-Diradikal schlugen wiederholt fehl. Die Ursache ist bisher nicht geklärt worden^[111] und weitergehende Untersuchungen mussten aus Zeitgründen entfallen.

5.4.2.2 Vorstufensynthese

Ausgehend von 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan **158** kann die Synthese von Nitronylnitroxiden nach Abbildung 5-23 über das Bis(hydroxylamin) **62**^[109,115,116] (Route **a**) oder das Diamin **159** (Route **b**) erfolgen^[115,117]. Alternativ kann statt **62** auch das Sulfat **144** (vgl. Abbildung 5-6) verwendet werden^[29], aus dem die freie Base *in situ* durch Zusatz von Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxid freigesetzt wird. Route **a** geht auf die Literaturvorschrift von *Lamchen* und *Mittag*^[116] zurück, in welcher wässriges Ethanol als Lösungsmittel verwendet wird. Die Synthese von **62** ergab unter diesen Bedingungen nur eine Ausbeute von 20 % der Theorie. Der Wert entspricht den Angaben in der Literatur und ist auf die Nebenreaktionen zurückzuführen, mit denen diese Art der Reaktionsführung zwangsläufig behaftet ist.

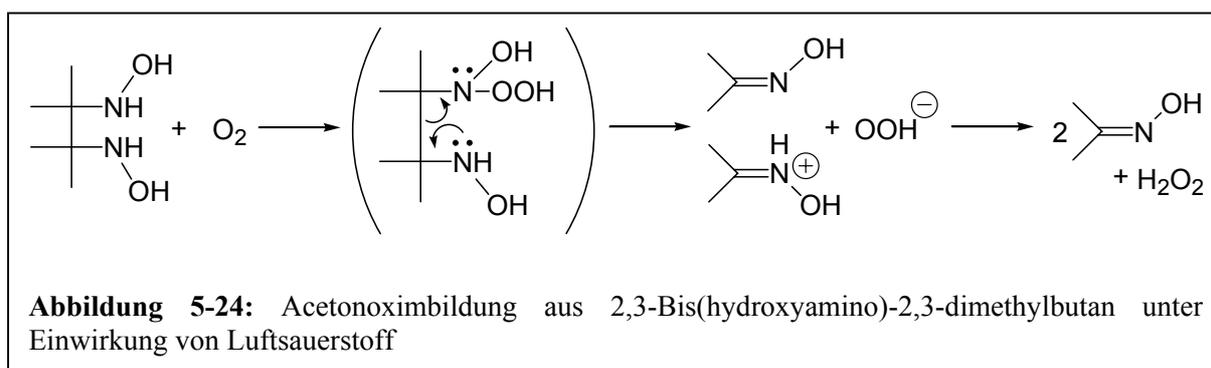


Der Alkohol kann durch das Bis(hydroxylamin) zum Acetaldehyd oxidiert werden, welcher mit einem Molekül Bis(hydroxylamin) in der Reaktionsmischung unter Wasserabspaltung

kondensieren und anschliessend unter der Einwirkung von Luft zu unerwünschtem Nitroxid weiterreagieren kann^[115]. Dieser Vorgang wird bisweilen durch eine Rosafärbung der Reaktionsmischung sichtbar, welche auf die Radikal-Bildung hindeutet. Aus diesem Grund wird die Verwendung von THF vorgeschlagen, welches die ungewollte Entstehung von Nitroxiden vermeidet und einen starken Einfluss auf die Löslichkeit der Dinitrokomponente hat. Die Beendigung der Reaktion lässt sich in diesem Fall bequem durch das Verschwinden einer Blaufärbung, die auf ein Nitrosointermediat in der Lösung zurückzuführen ist, feststellen, zumal auch Qualität und Größe der Zinkpartikel Einfluss auf die Reaktionskinetik^[115] haben. Mit Ethanol stabilisiertes CH_2Cl_2 oder CHCl_3 sollte aus o.g. Gründen nicht unaufgereinigt verwendet werden.

Wegen partieller Überreduktion lässt sich die Entstehung des Amins (hier: 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan **159**) bei der Umsetzung von Nitroverbindungen zu Hydroxylaminen nicht vollständig unterdrücken. Das wahrscheinlich in geringen Mengen entstehende Diamin **159** ist dazu befähigt, Zink durch Komplexbildung in Lösung zu bringen^[109]. Im Falle der Produktaufarbeitung mit Salzsäure^[116] kann sich aus dem Zinkkomplex $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NH}_2)_2)_2]^{2+}$ das unlösliche $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}_2$ bilden, welches die Zielverbindung kontaminiert. Der Einfluss der Verunreinigungen des Bis(hydroxylamins) auf die Reaktion ist noch nicht vollständig geklärt, es ist jedoch anzunehmen, dass sie in geringen Mengen mitgeschleppt werden und für die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere bei der späteren Oxidation zum Nitroxid, verantwortlich sind.

Da Bis(hydroxylamino)-Verbindungen mit Luftsauerstoff in einer synchronen *trans*-Eliminierung langsam zu Oximen abreagieren^[109], muss die Aufarbeitung zügig erfolgen und darf das Produkt nicht in Lösung aufbewahrt werden. Selbst als reiner Feststoff ist **62** bei -20°C und unter Luftausschluss lediglich einige Monate bis maximal ein Jahr ohne Zersetzung haltbar.



Allerdings ist die Substanz in Reinform entgegen der Aussagen der Literatur^[116] nicht hygroskopisch und nicht flüchtig und destilliert unter Vakuum nicht mit den gängigen Lösungsmitteln ab. Die Flüchtigkeit beruht auf dem Vorhandensein von Acetonoxim oder dem Diamin **159** in der untersuchten Probe. Der Mechanismus der Oximbildung ist in Abbildung 5-24 dargestellt.

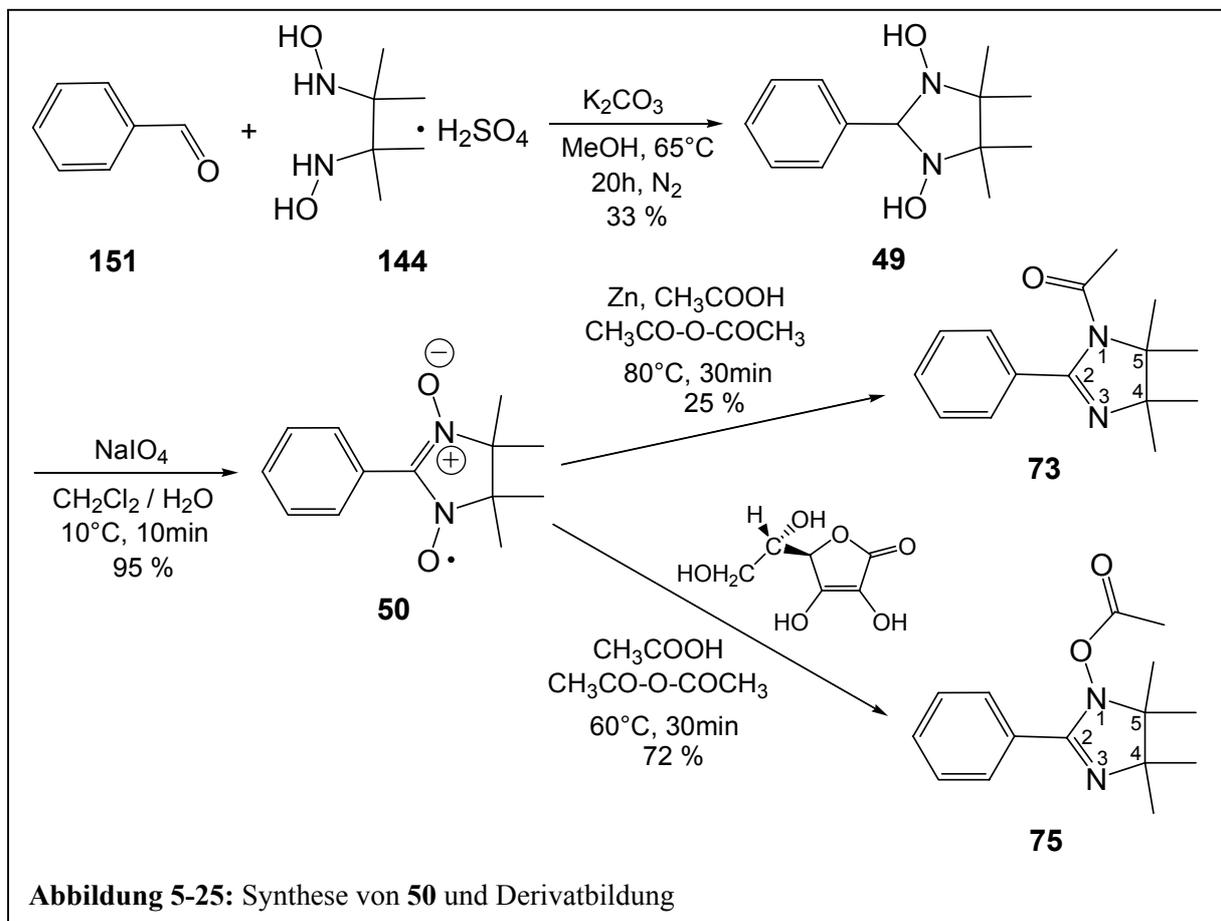
Der Vorteil der zweiten Route **b** ist der einfache präparativen Zugang zum Diamin **159**. Die vollständige Reduktion von der Nitroverbindung zum Amin mit Zinn und Salzsäure ist schon lange bekannt^[64,117]. Allerdings gelingt die Umsetzung der Diamine in die Nitroxide nur unter Verwendung von *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan. Obwohl die Verwendung dieses starken Oxidationsmittels bei Benzaldehyd und ähnlich strukturierten Substanzen kein Problem darstellt, ist bei Verbindungen mit oxidationsempfindlichen Seitengruppen aufgrund unbeabsichtigter Nebenreaktionen Vorsicht geboten. Dies ist im Hinblick auf die Synthese der Schalter-Ventil-Konjugate besonders zu beachten. In dieser Arbeit wird daher unter Inkaufnahme der aufwendigeren Synthese ausschliesslich von der Route **a** Gebrauch gemacht.

Wie oben schon erwähnt, wird in der Literatur sowohl die Verwendung der freien Base 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutan **62**, als auch ihres Sulfatsalzes **144**^[29,109] beschrieben, welches kommerziell erhältlich ist, jedoch nur technische Qualität besitzt. Letzteres hat den Vorteil, dass es sich nicht zum Oxim zersetzt und daher viel länger und bei Raumtemperatur gelagert werden kann. Abhängig von der Art des zur Reaktion eingesetzten Dialdehyds wurde das Sulfatsalz entweder wie gekauft verwendet oder aber vorher mit NaOH im Lösungsmittelgemisch THF / Wasser in die freie Base umgewandelt. Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt 48 % der Theorie. **62** wurde mit IR- und NMR-Spektroskopie, sowie Schmelzpunkt charakterisiert. Bei Verwendung von deuteriertem DMSO als Lösungsmittel zeigt das ¹H-NMR-Spektrum neben den Methylprotonen bei 0.99 ppm auch die Protonen der Amin- und Hydroxygruppe bei 5.25 bzw. 6.94 ppm. Diese sind in D₂O und CDCl₃ nicht sichtbar. Die chemische Verschiebung der vier Methylkohlenstoffe im ¹³C-Spektrum beträgt 20.9 ppm, die beiden quarternären Kohlenstoffe kommen bei 61.6 ppm in Resonanz. Das IR-Spektrum (als KBr-Pressling aufgenommen) zeigt drei sehr starke und breite Banden der (N-H)- und (O-H)-Valenzschwingungen bei 3365, 3289 und 3252 cm⁻¹ und daneben (C-H)-Valenzschwingungen im Bereich 2990 cm⁻¹. Die *fingerprint*-Region ist reich an intensitätsstarken Signalen, z.B. (C-H)-Deformationsschwingungen bei 1479 und 1451 cm⁻¹

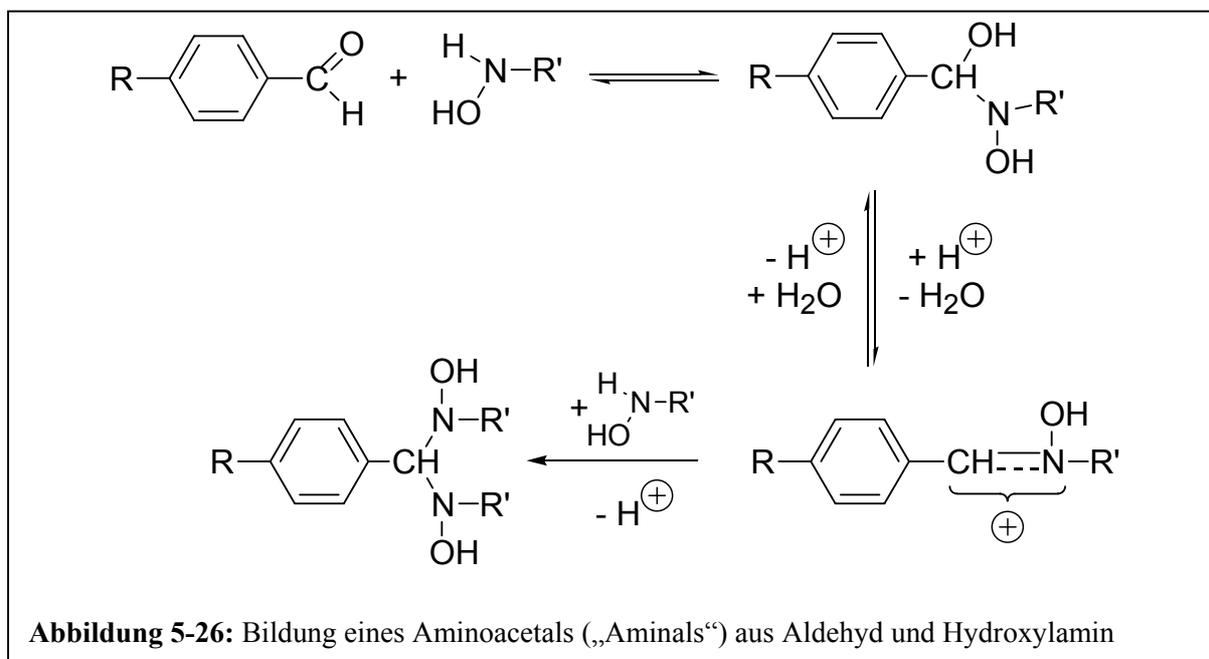
und ein Dublett bei 1380 cm^{-1} , welches der asymmetrischen (C-H)-Deformationschwingung zugeordnet werden kann.

5.4.2.3 Herstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-oxyl (**50**) und Derivatbildung

Anhand der Synthese und Derivatisierung des literaturbekannten Nitronylnitroxids **50**^[103] soll im Vorfeld der Ventilmodell-Synthese das dünn-schichtchromatografische Laufverhalten bestimmt, sowie die Durchführbarkeit von analytischen Charakterisierungsmethoden an Nitroxiden und deren Derivaten erprobt werden. Die durchgeführten Synthesen sind schematisch in Abbildung 5-25 dargestellt. Ausgehend von Benzaldehyd **151** und 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat **144** wurde das farblose, kristalline N,N'-Dihydroxyimidazolidin **49** in 33 % Ausbeute hergestellt. Die chemische Verschiebung der beiden Hydroxylamin-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Lösungsmittel: $\text{d}_6\text{-DMSO}$) liegt bei 7.78 ppm und deckt sich mit dem Literaturwert.



Da der Imidazolidinring nicht in einer Ebene mit dem Phenylring liegt, erhält man für die Methylprotonen zwei Singulettssignale bei 1.08 und 1.11 ppm. Die *meta*-ständigen Arylprotonen des Phenylrings sind als Multipllett bei 7.46-7.54 zu finden, die *ortho*- und *para*-ständigen Protonen liegen ebenfalls als Multipllett bei 7.25-7.37 ppm. Das Singulettssignal des einzelnen Protons am Imidazolidinring liegt bei 4.54 ppm.



Der R_f -Wert von **49** in Methanol / Aceton 1:1 beträgt 0,79. Die dünnschichtchromatographische Detektion ist aber schwierig, weil durch den polaren Charakter des Lösungsmittelgemisches auch Verunreinigungen in diesem Bereich laufen und den Produktpot überdecken. In Petrolether / Aceton läuft das Produkt nicht, Versuche mit anderen Lösungsmittelgemischen waren unbefriedigend. Es hat sich später herausgestellt, dass die analog aufgebauten Diradikalvorstufen durch die vier Hydroxyamino-Funktionalitäten noch schwieriger detektierbar sind und abhängig von der Substitution des aromatischen Kerns unvorhersehbare Laufeigenschaften zeigen. Das ist auch der Grund dafür, dass nur die Zwischenstufe **49** isoliert wurde und die Oxidation zum Radikal in allen anderen Fällen direkt erfolgte⁹.

⁹ Bei der Oxidation von Dialdehyd **53** wurde in dem zur Trockene einrotierten Reaktionsgemisch das monosubstituierte Aminoacetal **63** nachgewiesen (siehe Kapitel 5.7.13).

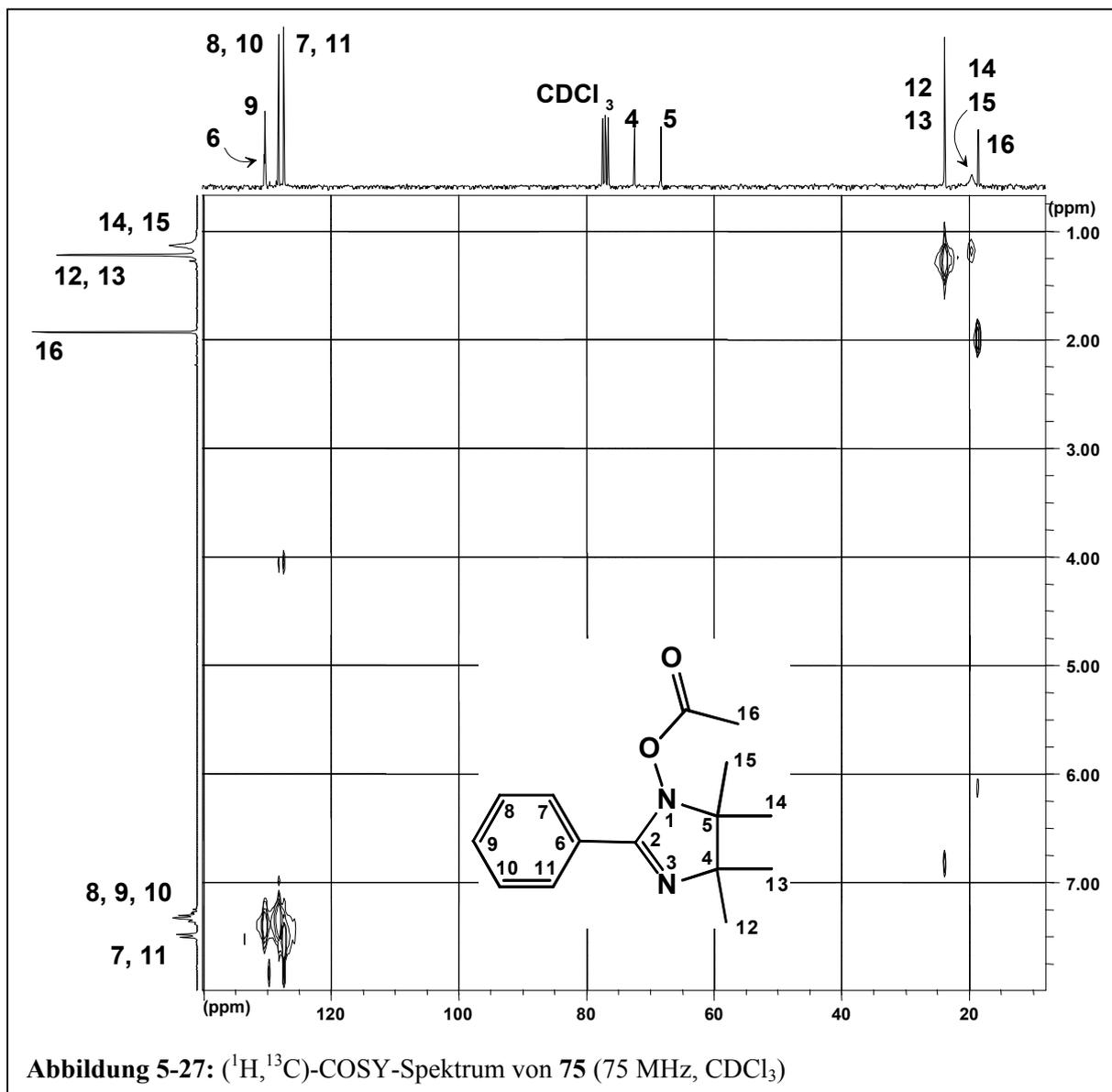
Der Mechanismus, welcher der Reaktion von Hydroxylaminen mit Aldehyden zugrunde liegt, verläuft analog der Reaktion sekundärer Amine mit Aldehyden^[64] und ist in Abbildung 5-26 schematisch dargestellt.

Verbindung **49** wurde unter milden Bedingungen im zweiphasigen System CH₂Cl₂ / H₂O in sehr guter Ausbeute zum Nitroxid **50** oxidiert. Dieses ist durch die blauviolette Färbung auf dem Dünnschichtchromatogramm sofort identifizierbar und besitzt in Petrolether / Aceton 5:1 einen R_F-Wert von 0,40, in n-Hexan / Aceton 5:1 einen R_F-Wert von 0,27. Mit einem Schmelzpunkt von 83°C (Literaturwert: 85°C) ist der blauschwarz schillernde Feststoff ohne weitere Aufarbeitung als rein zu bezeichnen. Als Charakterisierungsmethoden können die ESR^[103]-, IR^r- und UV-Spektroskopie, sowie die FD-Massenspektrometrie hinzugezogen werden. Die beiden Banden, die im IR-Spektrum die Iminonitroxide und Nitronylnitroxide charakterisieren, sind die (C=N)-Valenzschwingung bei 1571 cm⁻¹ und die (N-O)-Valenzschwingung bei 1363 cm⁻¹. Erstere Bande ist jedoch bei einigen der später erwähnten Diradikale nicht vorhanden, wegen der Nähe der (C=C)-Valenzschwingung nicht eindeutig zuzuordnen oder zu einer Interpretation zu schwach. Ohne das Auftreten von Fragmentierung zeigt das FD-Massenspektrum ausschließlich den Molekülpeak bei 233 [m/z], so dass diese Methode dazu als geeignet anzusehen ist, Radikale kleiner Masse zersetzungsfrei zu detektieren. Das langwellige Absorptionsmaximum bei 590 nm gibt Anlass zu der tiefblauen Färbung dieser Substanz (vgl. Tabelle 3-2).

Da sich paramagnetische Substanzen der Charakterisierung durch NMR entziehen, wurde das Nitronylnitroxid **50** in diamagnetische Derivate überführt. Die Absicht bestand darin, Iminonitroxide und Nitronylnitroxide unabhängig von ihrer Farbe durch Derivatisierung NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Zunächst wurde Verbindung **50** einer Reduktion mit Zink in Acetanhydrid / Eisessig unterworfen, die als Standardreaktion zur Darstellung von acetylierten Aminen aus den Nitroverbindungen bekannt ist^[64]. Dabei wurde nicht nur die Nitroxid-, sondern auch die Nitronyl-Gruppe reduziert und das N-acetylierte Dihydroimidazol **73** erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum fehlt im Vergleich mit der Vorstufe **49** das Protonensignal am C(2)-Kohlenstoff, der bei 157.3 ppm in Resonanz kommt. Es handelt sich daher bei dem Grundkörper nicht um ein Imidazolidin, sondern um ein Dihydroimidazol mit C=N-Doppelbindung. Es sind drei Methylprotonensignale bei 1.19, 1.41 und 1.64 ppm zu

^r Die IR-Spektren der radikalischen Spezies wurden, sofern möglich, als KBr-Presslinge angefertigt.

erkennen, welche zu den Methylgruppen an C(4), C(5) und der Acetylgruppe gehören und die ^{13}C -NMR-Resonanzen der zugehörigen Methylkohlenstoffe liegen als scharfe Singulets bei 21.2, 22.6 und 27.1 ppm. Alle Arylprotonensignale sind zu einem Multiplett bei 7.35-7.48 ppm verschmolzen. Die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffes der Acetylgruppe beträgt 169.4 ppm, wobei die gegenüber den üblichen Werten der Amide (etwa 200 ppm) hochfeldverschobene Resonanz auf die Nachbarschaft des Aminstickstoffs zurückzuführen ist.



Das EI-Massenspektrum weist einen Molekülpeak auf, welcher der Molmasse von **73** entspricht, sowie einen um 43 [m/z] geringeren Fragmentpeak. Dieser Masseverlust ist auf die Abspaltung des Acetylrestes zurückzuführen. Das IR-Spektrum leistet ebenfalls hervorragende Dienste zur Charakterisierung der Verbindung: die (C=O)-Valenzschwingung

bei 1669 cm^{-1} entspricht dem Wert für ein Keton oder ein N,N-disubstituiertes Amid, bei 1324 cm^{-1} befindet sich die sehr starke Bande der (C-H)-Deformationsschwingung der Acetyl-CH₃-Gruppe.

Die Reduktion des Nitronylnitroxids **50** mit L-Ascorbinsäure (Vitamin C) anstelle von Zink als Reduktionsmittel liefert das Dihydroimidazolylacetat **75** als farbloses Öl in 72 % Ausbeute, das von seinen Laufeigenschaften und den analytischen Daten **73** recht ähnlich ist, jedoch statt einem Acetylsubstituenten eine Acetatgruppe aufweist.

Im ¹H-NMR-Spektrum fehlt bei **75**, wie schon bei **73** beobachtet wurde, das Protonensignal am C(2)-Kohlenstoff, der bei 164.2 ppm in Resonanz kommt. Die Methylprotonensignale an C(5), C(4) und der Acetatgruppe liegen nur wenig verschoben bei 1.11, 1.20 und 1.91 ppm, und die ¹³C-NMR-Resonanzen der zugehörigen Methylkohlenstoffe besitzen die chemischen Verschiebungen von 19.8, 24.0 und 18.7 ppm. Dies wird durch das (¹H, ¹³C)-COSY-Spektrum in Abbildung 5-27 veranschaulicht. Auffällig ist die Signalverbreiterung der Methylresonanzen 14 und 15 an C(5) sowohl im ¹H-NMR-Spektrum (y-Achse), als auch im ¹³C-NMR-Spektrum (x-Achse). Wahrscheinlich bewirken die Nachbarschaft der O-Acetylgruppe und die räumlichen Anordnung der Carbonylgruppe sowohl eine nennenswerte Anisotropie im Methylbereich, als auch eine starke Verlangsamung der Ringinversion der beiden Methylgruppen an C(5). Das führt offensichtlich zu einer Verschmelzung der beiden Methyl-Resonanzsignale mit der Koaleszenztemperatur $T_c = \text{Raumtemperatur}^{[89]}$.

Die Betrachtung des aromatischen Bereichs im ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass die Signale der arylischen Protonen nicht mehr als einzelnes Multiplettsignal vorliegen, sondern die *ortho*-ständigen Protonen gegenüber den *meta*- und *para*-ständigen Protonen tieffeldverschoben sind. Der Carbonylkohlenstoff zeigt eine chemische Verschiebung von 169.1 ppm und liegt damit im erwarteten Bereich von Carbonsäureestern. Im EI-Massenspektrum sind sowohl der Molekülpeak von **75**, als auch kleinere Fragmente erkennbar, die auf Verlust von Acetyl- bzw. Acetatgruppe hindeuten. Es ist anzumerken, dass sowohl bei **73**, als auch bei **75** die FD-Massenspektren wegen der extremen Fragmentierung nicht auswertbar waren. Bei Auswertung des IR-Spektrums fällt die intensive (C=O)-Valenzschwingung bei 1776 cm^{-1} ins Auge, die typisch für Carbonsäureester ist. Von gleich starker Intensität ist die (C-O)-Valenzschwingung der Acetatgruppe bei 1192 cm^{-1} . Ebenfalls signifikant sind die Signale der (C=C)-Valenzschwingung (1628 cm^{-1}), sowie der (C-H)-Deformationsschwingung der Methylgruppen (1333 cm^{-1}). Mit 1368 cm^{-1} ist die Bande der

(C-H)-Deformationsschwingung der -O-Acetyl-Gruppe im gleichen Bereich zu finden wie bei **73**.

Abschließend ist anzumerken, dass die Derivatisierung in o.g. Reaktionen eine Charakterisierung mit NMR-spektroskopischen Methoden zulässt. Die Derivate des Nitronylnitroxidradikals **50** weisen jedoch aufgrund der Reduktion der Nitronylgruppe und des Nitroxidradikals zum N-substituierten Dihydroimidazol denselben Grundkörper auf wie die Iminonitroxide. Daher ist eine Unterscheidbarkeit nicht gegeben.

5.4.2.4 Synthese der Imino- und Nitronylnitroxidradikale

Aus den verschiedenen zuvor beschriebenen Aldehyden wurden analog **49** N,N'-Dihydroxyimidazolidine (Aminale, vgl. Abbildung 5-26) unter Phasentransferbedingungen in Wasser/Chloroform synthetisiert und mit Natrium-*meta*-periodat ohne vorherige Aufarbeitung oxidiert. Auf diese Weise konnten nach chromatographischer Aufarbeitung die in Abbildung 5-28 dargestellten Produkte isoliert werden. Obwohl nur die Herstellung der intensiv grünen oder blauen Nitronylnitroxide beabsichtigt war, wurden aus der intensiv gefärbten organischen Phase auch orangefarbene Iminonitroxide isoliert.

In der Literatur wird SeO_2 ^s als katalytisch wirksames Reagenz zur Umsetzung von N,N'-Dihydroxyimidazolidinen **149** in die Dihydroimidazol-1-ole **150** (Abbildung 5-11) beschrieben^[118]. Darüberhinaus gibt es eine Vielzahl von Substanzen, die in stöchiometrischen oder katalytischen Mengen zur Wasserabspaltung befähigt sind^t. Daher liegt die Vermutung nah, dass durch eine katalytisch aktive Verunreinigung die Dehydratisierung von **149** zu **150** verursacht und durch dessen Oxidation zu Iminonitroxiden die Ausbeute reduziert wird.

Die Charakterisierung der Radikale umfasst ESR-, IR- und UV-Spektroskopie, Massenspektrometrie und, sofern möglich, Schmelzpunktbestimmung. Allerdings zersetzen sich die Nitroxide bei hohen Temperaturen (über 200°C). Der Übersichtlichkeit halber sind die wichtigsten analytischen Befunde tabellarisch zusammengestellt (Tabelle 5-2). Die

^s Dieses war für die Oxidation zum Aldehyd verwendet und in Spuren mitgeschleppt worden.

^t Von den katalytisch wirksamen Substanzen sind vor allem Aluminiumoxid, Phosphorsäure an Kieselgel und Titandioxid bekannt. Sie werden hauptsächlich in technischen Anwendungen in der Gasphase verwendet.

Angabe der Ausbeuten bezieht sich jeweils auf eingesetztes Edukt (Carbaldehyd), da außer bei **50** keine Isolierung des N,N'-Dihydroxyimidazolidin-Zwischenproduktes vorgenommen wurde. Die ESR-Parameter der Verbindungen sind wie folgt angegeben: g-Wert, Hyperfeinwechselwirkungsparameter a als gemittelter Wert im Fall von Nitronylnitroxiden und a_1, a_2 bei Iminonitroxiden ($[a]$ = Gauss), sowie J -Kopplung (im Falle von Biradikalen, $[J]$ = cm^{-1}). Die Werte für g betragen 2.0060 ± 0.0001 für Iminonitroxide und 2.0066 ± 0.0001 für Nitronylnitroxide. Die ermittelten Werte für a liegen bei 4.1 ± 0.1 G und 9.1 ± 0.1 G für die verschiedenen Stickstoffe der Iminonitroxide und bei 7.4 ± 0.1 G für die Nitronylnitroxide. Bei den Biradikalen **60**, **71** und **72** muss auf die Angabe der a -Werte ganz verzichtet werden, weil Spektrensimulationen bisher fehlschlagen.

Pro- dukt	Aus- beute (%) ^{a)}	ESR $g/ a_1, a_2$ (Gauss)/ J (cm^{-1}) ^{b)}	IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) ^{c)}	R_f ^{d)}	UV-Vis. λ_{max} (nm) ^{e)}	Masse ^{f)}
50	31	2.0066/ 7.4 ^[103]	1363(s), 1571(w)	0.40 (1)	590	233(FD)
60	8	2.0060	1365(s), 1563(w)	0.47 (2)	527, 555	432(FD)
61	8	2.0060/ 4.3, 9.1	1365(m), 1562(m)	0.90 (2)	456	321(FD)
64	31	2.0066/ 7.4	1361(s), 1572(m)	0.78 (2)	597, 630	337(FD)
65	15	2.0066/ 7.4	1360(s), 1536(m)	0.62 (2)	598, 625	352(FD)
71	8	$2.0075 \pm 0,0010$	1367(s), 1376 (s)	0.43 (2)	527, 554	fragm.
72	18	2.0060	1368(s), 1543 (w)	0.95 (2)	447, 520(s)	356(FD)
91	8	2.0067/ 7.5/ 0.033	1359(s), 1553(w-m)	0.70 (2)	605	491(FD)
94	3	2.0066/ 7.4/ 0.020	- / -	0.11 (3)	587, 616	520(FD)
95	2	2.0060/ 4.3, 9.1	1366(m), 1561(m)	0.91 (2)	500	347(FD)
96	10	2.0066/ 7.4	1359(s), 1579(w)	0.84 (2)	602	363(FD)
98	5	2.0066/ 7.4	1355(s), 1569(w)	0.40 (3)	585, 616	393(FD)
99	4	2.0065/ 7.4	- / -	0.03 (3)	579, 613	409(FD)
146	2	2.0056/ 7.4/ 0.026	1364(s)	0.14 (1)	597	464(EI)

Tabelle 5-2: Ausgewählte spektroskopische Daten der hergestellten Radikale; a) bezogen auf das Edukt (Carbaldehyd); b) X-Band-Spektren in 10^{-3} molarer Lösung bei Raumtemperatur (**50**: in Benzen, **146**: in CH_2Cl_2 , alle anderen: in Toluol), bei den Nitronylnitroxiden wird ein gemittelter Wert für a angegeben; die abgeschätzte Fehlergrenze für g beträgt 0.0001 und für a 0.1 G (falls nicht anders angegeben); bei **60**, **71** und **72** war wegen der Komplexität der Spektren bisher keine Simulation möglich; c) $\tilde{\nu}_{\text{N-O}}$ (ca. 1365 cm^{-1}) und $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ (ca. 1560 cm^{-1}) wurden als KBr-Presslinge bestimmt; Bandenintensität: (s) = *strong*, (m) = *medium*, (w) = *weak*; d) bestimmt an Silicagel (DC); gemessen in: (1) = Petrolether / Aceton 5:1, (2) = Petrolether / Aceton 2:1, (3) = CHCl_3 ; e) Banden > 400 nm, gemessen in CH_2Cl_2 , (s) = *shoulder*; f) fragm. = starke Fragmentierung

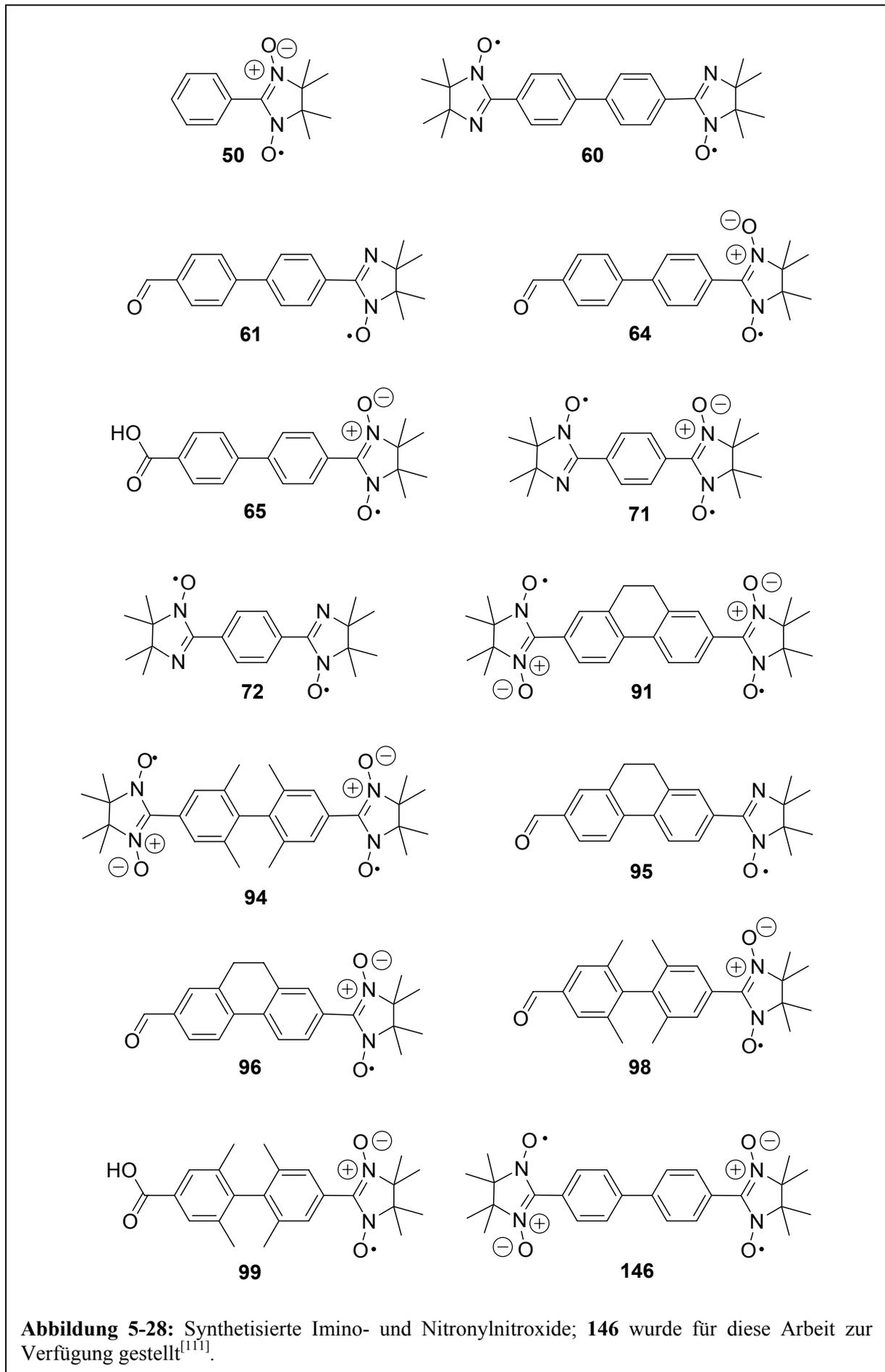


Abbildung 5-28: Synthetisierte Imino- und Nitronylnitroxide; **146** wurde für diese Arbeit zur Verfügung gestellt^[111].

Bei **71** ist $g = 2.0075 \pm 0,0010$ mit einem größeren Fehler behaftet, weil die Ermittlung des Spektrenmittelpunktes, die zur Ermittlung des g -Wertes erforderlich ist, bei dem asymmetrischen Spektrum Schwierigkeiten bereitet. In Kapitel 5.5 wird auf die Auswertung der J -Kopplungen der Biradikale eingegangen.

Anstatt die IR-Spektren insgesamt zu diskutieren, die alle als KBr-Presslinge aufgenommen wurden, sind die Wellenzahlen der (N-O)-Streckschwingung $\tilde{\nu}_{\text{N-O}}$ (ca. 1353-1370 cm^{-1}) aufgeführt, die für die Verbindungsklasse der Nitroxide charakteristisch sind. Die Intensität dieser Banden ist bei allen untersuchten Nitroxidradikalen stark, bei **71** sind zwei dicht nebeneinander liegende Signale bei 1367 und 1376 cm^{-1} zu erkennen. Diese lassen sich aufgrund des folgenden Befundes zuordnen: Da die (N-O)-Streckschwingungen der Iminonitroxide zwischen 1365 und 1368 cm^{-1} und die der Nitronylnitroxide zwischen 1355 und 1364 cm^{-1} liegen, ist die bei 1376 cm^{-1} anzutreffende Schwingungsbande dem Iminonitroxid und die bei der etwas kleineren Wellenzahl gelegenen Bande dem Nitronylnitroxid zuzuordnen. Dieser Befund deckt sich mit Werten aus der Literatur^[118,119]. Dort waren Nitroxide mit einem Oligopyridin-Grundkörper untersucht worden. Die Zuordnung der (C=N)-Valenzschwingungen $\tilde{\nu}_{\text{N=C}}$ ($\approx 1570 \text{ cm}^{-1}$) ist wegen der Nähe der aromatischen (C=C)-Valenzschwingungen ($\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$) nicht immer eindeutig und daher nicht bei allen Verbindungen angegeben^[89]. Die (C=O)-Valenzschwingung der monosubstituierten Aldehyde und Carbonsäuren tritt wie erwartet im Bereich von 1700 cm^{-1} auf. Ihr Fehlen ist zusammen mit der Form der jeweiligen ESR-Spektren als Indiz für das Vorhandensein eines Biradikals zu werten. Bei den beiden Verbindungen **94** und **99** konnte aufgrund der geringen Substanzmenge und der Konsistenz der Produkte kein IR-Spektrum in KBr angefertigt werden.

Bei der Säulenchromatographie des nach der Oxidation isolierten Produktgemisches unter Normaldruck wurde zunächst die Trennung der monosubstituierten Produkte von den gewünschten disubstituierten Verbindungen durchgeführt. Die beste Trennwirkung wurde dabei mit dem Laufmittel CHCl_3 oder dem Gemisch Petrolether / Aceton in wechselnden Verhältnissen (5:1 oder 2:1) erreicht. Der R_f -Wert für das am besten geeignete Laufmittel ist in Tabelle 5-2 angegeben und entspricht dem Laufverhalten der verschiedenen funktionellen Gruppen: Iminonitroxide besitzen einen höheren R_f -Wert als die Nitronylnitroxide, Aldehyde laufen besser als Carbonsäuren. Da bei Monosubstitution eines bifunktionellen Carbaldehyds die verbleibende Aldehydgruppe durch NaIO_4 zur Carbonsäure oxidierbar ist, sind insgesamt je drei orangefarbene bis rote Spots für Iminonitroxid- und drei grüne bis blaue Spots für

Nitronylnitroxidderivate in dem Rohproduktgemisch detektierbar, davon sind vier einfach und zwei doppelt substituiert. Die mit den beiden verschiedenen Nitroxidspezies substituierte Verbindung **71**, welche aus Terephthalaldehyd hergestellt wurde, ist rot gefärbt. Es war mitunter notwendig, eine präparative Dünnschichtchromatographie anzuschließen, um die Produkte in der gewünschten Reinheit zu erhalten. Über die jeweilige Anzahl der Reinigungsstufen gibt der experimentelle Teil Auskunft.

Die langwelligen UV-Absorptionen der Nitronylnitroxidradikale in CH_2Cl_2 sind sehr breit und liegen bei etwa 600 nm. Daher weisen die Substanzen eine charakteristische grüne bis blaue Färbung auf^[105]. Die Iminonitroxide absorbieren bei 50 bis 100 nm kürzerer Wellenlänge als die Nitronylnitroxide und sind daher bevorzugt orange bis rot gefärbt.

Abschließend ist zu bemerken, dass bis auf **71** alle Mono- und Diradikale massenspektrometrisch charakterisiert werden konnten, was für die Stabilität dieser Verbindungen spricht. Nach 6-12 Monaten wurden sämtliche ESR-Spektren der in Lösung aufbewahrten Radikale erneut vermessen. Sie zeigten nur geringe Zersetzungserscheinungen, die sich vor allem in der erschwerten Simulation der ESR-Parameter äußerten. Die Form der Spektren war jedoch nur minimal verändert.

5.5 Charakterisierung der Konjugation durch ESR

In Anhang 9.2 sind für eine Auswahl an synthetisierten Radikalen deren X-Band-ESR-Spektren zusammen mit den entsprechenden Spektrensimulationen abgebildet^[120]. Auf die Verbindung von ESR-Parametern, dem Aussehen der Spektren und der Molekülgestalt wurde bereits in Kapitel 5.3 eingegangen. Die isotropen Hyperfeinwechselwirkungskonstanten a_1 und a_2 der beiden Stickstoffkerne 1 und 2 liegen bei den Nitronylnitroxidradikalen zwischen 20,5 und 21,0 MHz und weichen nur wenig voneinander ab, so dass jeweils der Mittelwert angegeben wird. Dies entspricht dem Befund, dass das ungepaarte Elektron innerhalb des Nitronylnitroxidrestes gleichmäßig über beide Stickstoffkerne delokalisiert ist. Die J -Kopplungen der Nitroxidbiradikale wurden aus Simulationsrechnungen durch die Methode der Minimierung der Fehlerquadrate ermittelt.

Wenn eine Anzahl von in einem Experiment gemessenen Werten O_k und die entsprechenden simulierten Werte E_k auf ihre Divergenz hin untersucht werden sollen, kann

eine Größe δ_{RMS} , welche signifikant für die Abweichung beider Werte voneinander ist, wie folgt definiert werden^[121]:

$$\delta_{RMS} = \sqrt{\sum_{k=1}^n (O_k - E_k)^2} \quad (5-10)$$

k ist die Anzahl der Punkte, die im Rahmen der Messung in die darauf folgende Simulation einbezogen werden (meist 1024 Punkte für ein normales ESR-Spektrum). Bei den ESR-Experimenten sind die Werte O_k und E_k durch die Intensitäten der Signale (y-Achse der Spektren bzw. der entsprechenden Simulationen) gegeben. Da die J -Kopplungen bereits nahe am Limit der hohen Kopplungen ist, können nur untere Grenzen angegeben werden. Diese wurden ermittelt, indem J schrittweise solange erniedrigt wurde, bis sich δ_{RMS} sprunghaft veränderte. Als Kriterium für die Angabe des Grenzwertes wurde der Anstieg des Wertes um 10 Prozent festgelegt.

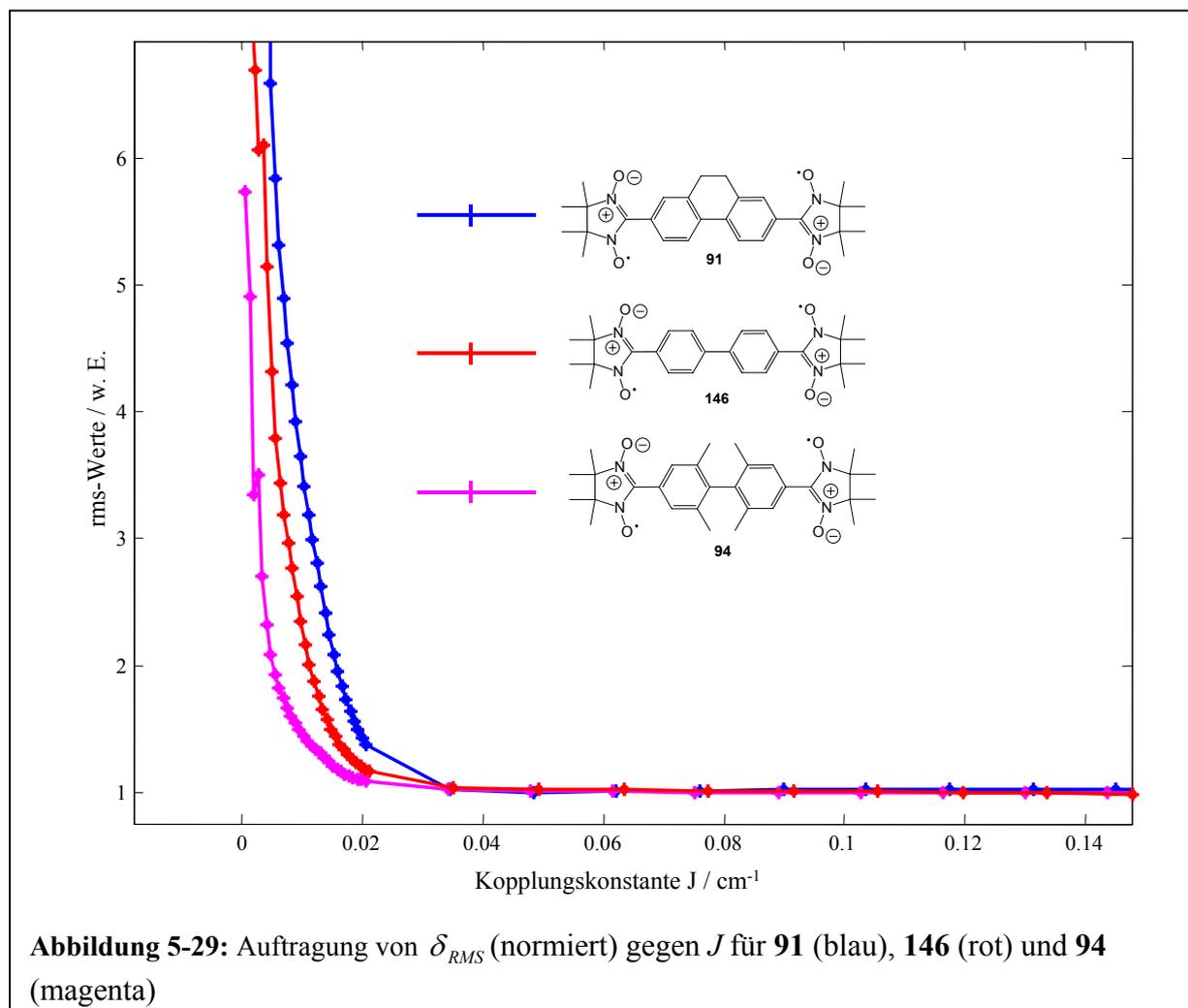
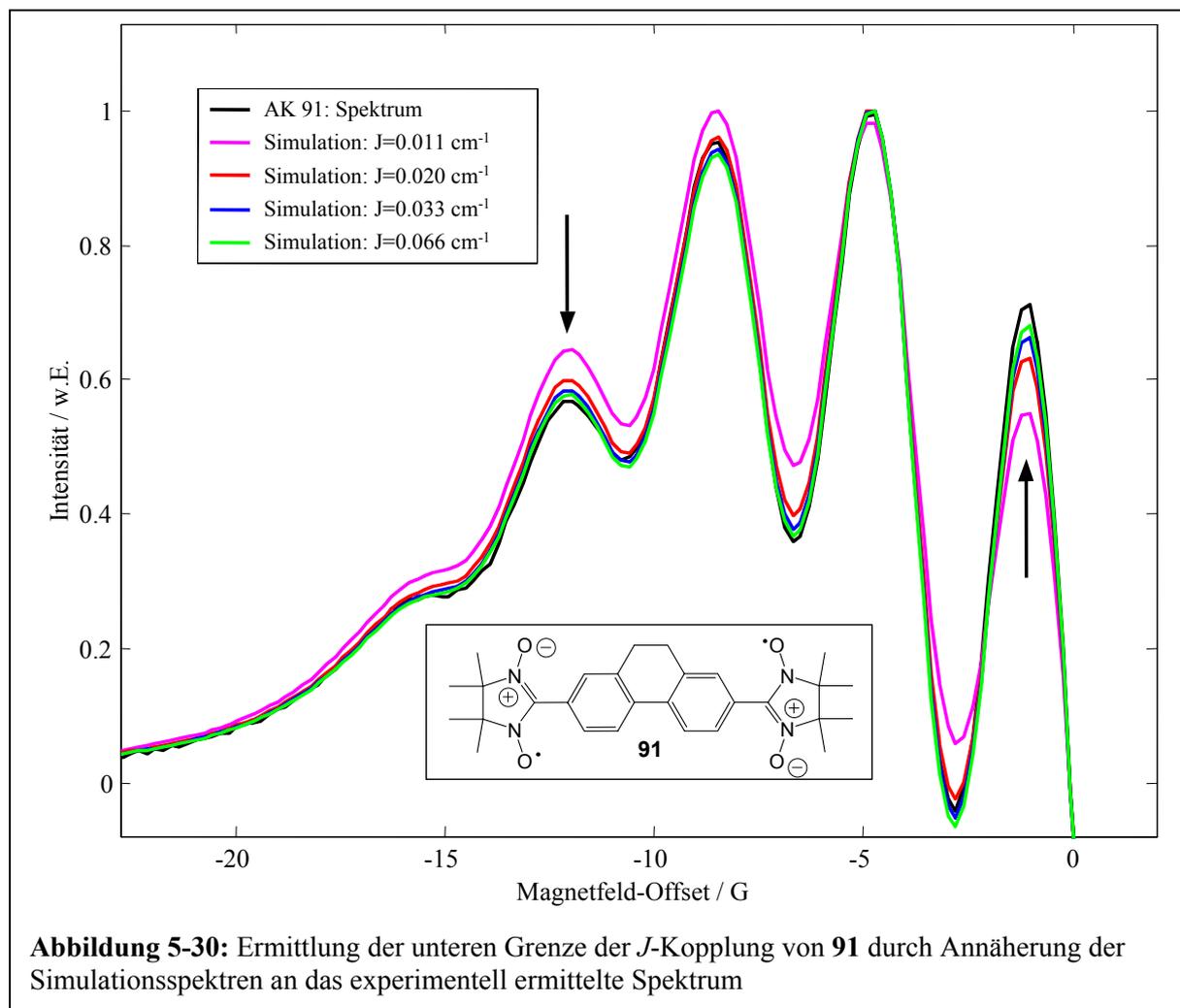


Abbildung 5-29: Auftragung von δ_{RMS} (normiert) gegen J für **91** (blau), **146** (rot) und **94** (magenta)

Abbildung 5-29 zeigt die δ_{RMS} -Werte in Abhängigkeit von den simulierten J -Kopplungen der drei Nitroxidradikale **91**, **146** und **94**. Klar zu erkennen ist der Trend der Werte, welcher dem Grad der π -Überlappung der Substanzen entspricht.

Um das Vorgehen zur Ermittlung der unteren Grenze der J -Kopplungen aus den Simulationsspektren sowie die erhaltenen Werte zu begründen, ist in Abbildung 5-30 beispielhaft für Substanz **91** das experimentell ermittelte Spektrum zusammen mit vier Simulationsspektren und den entsprechenden J -Kopplungen dargestellt. Die Simulation mit der niedrigen J -Kopplung von 0.011 cm^{-1} weicht stark vom gemessenen Spektrum ab, woraus sich ein entsprechend hoher Wert für δ_{RMS} (vgl. Abbildung 5-29) ergibt. Eine schrittweise Erhöhung der J -Kopplung bis zum Wert 0.033 cm^{-1} verbessert die Qualität der Simulationen und nähert sie dem echten Spektrum an. Entsprechend nimmt δ_{RMS} weiter ab. Weit über $J = 0.033 \text{ cm}^{-1}$ liegende Werte (z.B. der doppelt so hohe Wert $J = 0.066 \text{ cm}^{-1}$) führen zu keiner signifikanten Verbesserung der Simulation. Für die beiden Substanzen **94** und **146** kann ganz analog argumentiert werden.



In Tabelle 5-3 sind die wichtigsten Ergebnisse nochmals zusammengefasst.

Produkt	Diederwinkel / °	J / cm^{-1} (untere Grenze)
91	17	0.033
146	53	0.026
94	90	0.020

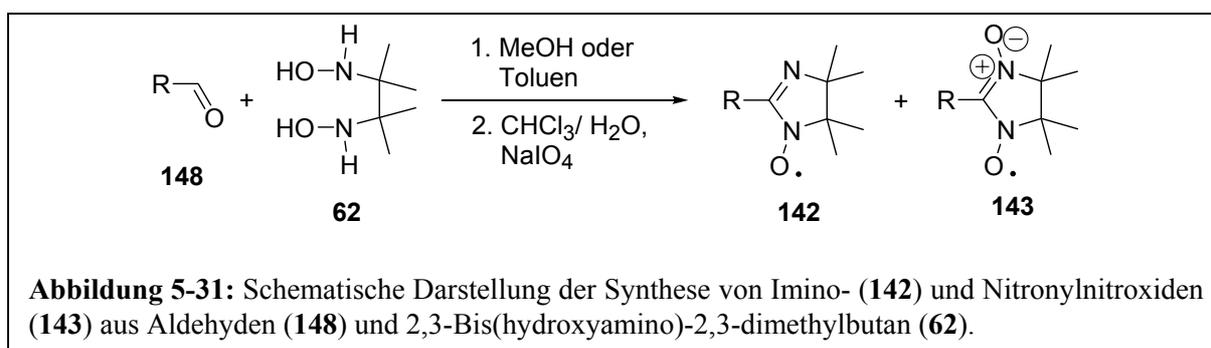
Tabelle 5-3: Korrelation von Diederwinkel und J -Kopplung für die drei Ventilmodelle **91**, **146** und **94**

Anhand der ESR-spektroskopischen Befunde lassen sich für jedes der drei ausgewählten Ventilmodelle der Diederwinkel zwischen beiden Phenylringen des Biphenylsystems und die aus Simulationen gewonnene Austauschkopplung J korrelieren. Die Stellung der Phenylringe zueinander beeinflusst die elektronische Kommunikation zwischen beiden paramagnetischen Zentren maßgeblich. Dies ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zum Schalter-Ventil-Konjugat, weil hier gezeigt werden konnte, dass ein erfolgtes Schalten von Konjugation in Ventilmodellen mittels ESR-Spektroskopie charakterisiert werden kann.

5.6 Zusammenfassung (Ventilmodelle)

In diesem Kapitel wird die Synthese von konjugierten aromatischen Monoradikalen und Biradikalen mit Biphenylgrundkörpern beschrieben. Die Biradikale stellen Modelle für elektronische Ventile dar, weil sowohl Konjugation als auch Austauschwechselwirkung zwischen den paramagnetischen Zentren von dem Biphenyl-Diederwinkel abhängen. Mittels ESR kann die Austauschwechselwirkung in Abhängigkeit des durch Substitution steuerbaren Diederwinkels gemessen werden.

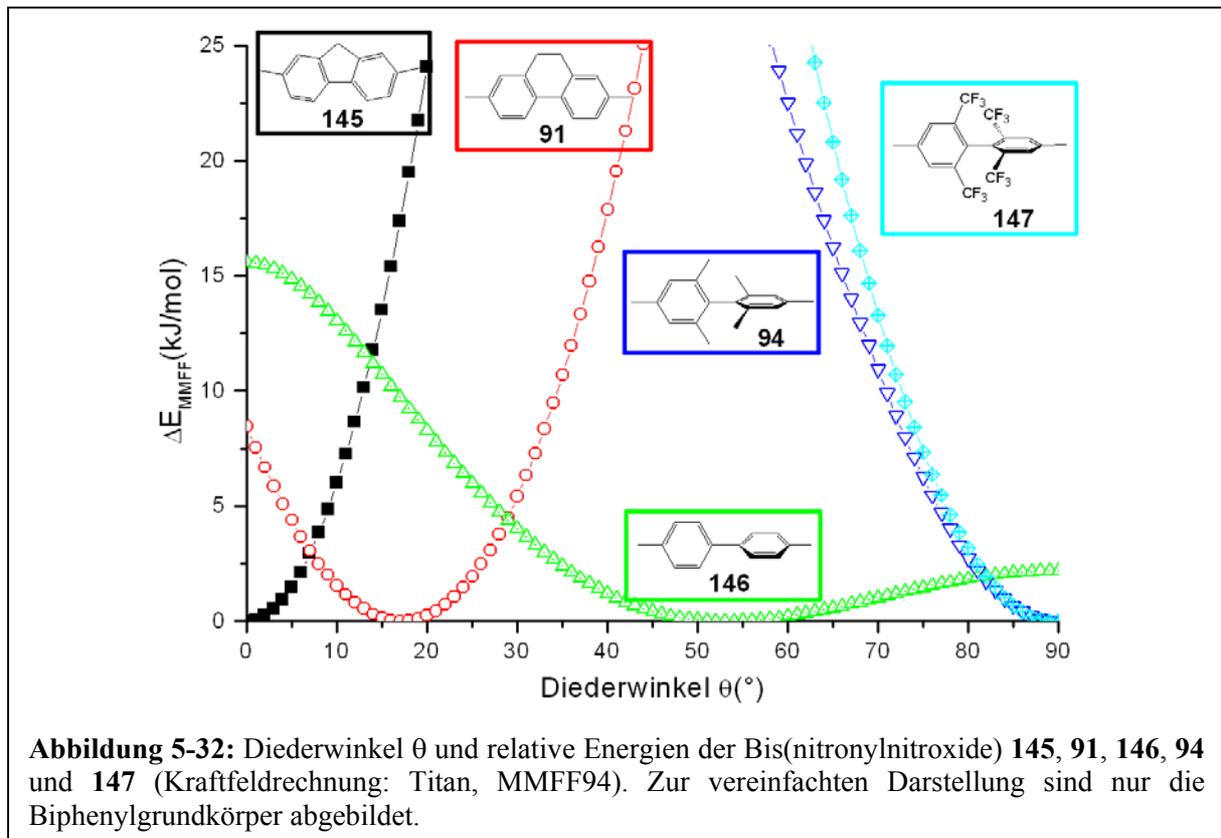
Die Herstellung der Ventilmodelle wurde nach der allgemeinen Darstellung in Abbildung 5-31, ausgehend von bifunktionellen Carbaldehyden, durchgeführt und lieferte Iminonitroxide **142** sowie Nitronylnitroxide **143**, die mittels ESR-Spektroskopie vermessen wurden.



Es wurde die Synthese von fünf verschiedenen Ventilmodellen, welche die Diederwinkel von 0 bis 90° gleichmäßig abdecken, angestrebt. Diese sind schematisch in Abbildung 5-32 dargestellt. Die drei substituierten Biphenylmodelle **91**, **94** und **146** konnten erfolgreich hergestellt werden. Die Syntheseroute zur Darstellung von **145** wurde analog **91** bis zur Stufe des Dialdehyds durchgeführt^[111]. Es konnte gezeigt werden, dass **147** analog **94** nicht herstellbar ist, weil die apolaren fluorierten Seitengruppen die Synthese erheblich erschweren.

Die gemessenen ESR-Spektren von **91**, **94** und **146** wurden nach einem einfachen quantenmechanischen Modell^[120] erfolgreich simuliert. Die erhaltenen Abschätzungen für die *J*-Kopplungen entsprechen jeweils dem Grad der elektronischen Kommunikation beider radikalischer Elektronen entlang der konjugierten Kette. Für das planare Dihydrophenanthrenderivat **91** wurde die höchste *J*-Kopplung erhalten ($J = 0.033 \text{ cm}^{-1}$), das rotationsgehinderte Tetramethylbiphenylderivat **94** mit einem Diederwinkel von 90° lieferte

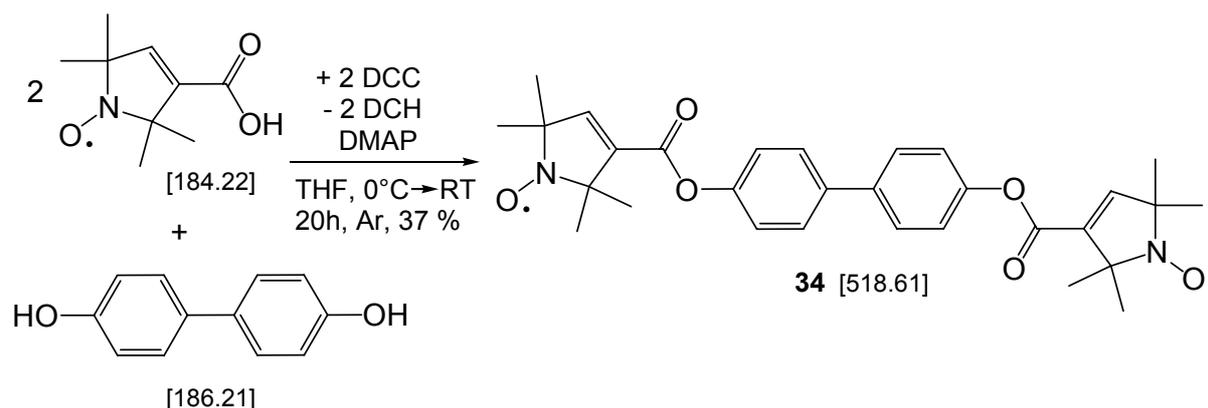
den niedrigsten Wert $J = 0.020 \text{ cm}^{-1}$. Diese Ergebnisse stellen die Verwendbarkeit einfacher delokalierter π -Systeme wie das Biphenyl als elektronische Ventile unter Beweis.



5.7 Experimenteller Teil (Ventilmodelle)

Chemikalien und Charakterisierung: siehe Kapitel 3.7.1, Experimenteller Teil (Mesoionen)

5.7.1 4,4'-Bis(2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-3-oxycarbonyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol)-biphenyl (34)



Ansatz:

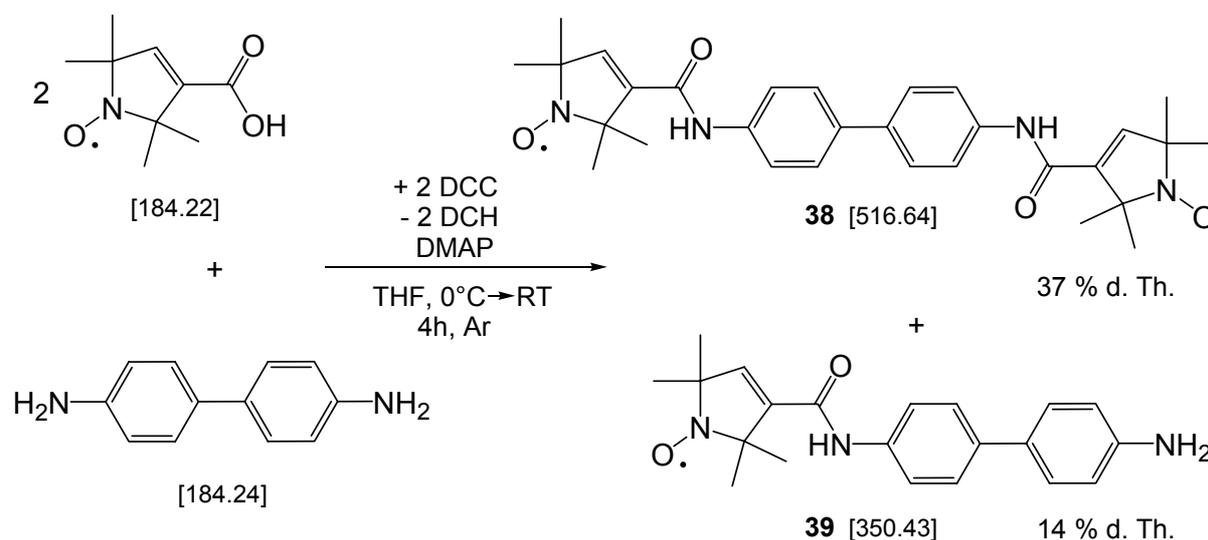
- 461 mg (2,50 mmol) 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl
- 516 mg (2,50 mmol) DCC
- 156 mg (0,84 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl
- 342 mg (2,80 mmol) DMAP
- 17 ml THF (wasserfrei)

Durchführung:

461 mg (2,50 mmol) 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl, 156 mg (0,84 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 342 mg (2,80 mmol) DMAP wurden in 12 ml THF gelöst (Ar-Atm.) und dann bei 0°C langsam 516 mg (2,50 mmol) DCC in 5 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei RT gerührt und der entstandene Feststoff abfiltriert und mit wenig THF gewaschen. Das gelbe Filtrat wurde mit 2N HCl und ges. wässriger NaCl-Lsg. gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Chromatographische Reinigung (CH₂Cl₂ / Ethylacetat 2:1) lieferte das gelbe Produkt **34**. Ausbeute: 161 mg (0,31 mmol), 37 % d. Th.)

Charakterisierung C₃₀H₃₄N₂O₆

Gelber kristalliner Feststoff; R_f (Dichlormethan / Ethylacetat 2:1) = 0,87; Schmp.: 219°C (dec.); ESR (Vierpuls-DEER-Experiment, X-Band, 9,6 GHz, T = 80 K): r [nm] = 1.92 ± 0.05; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3066 (w), 2981 (s), 2931 (s), 2862 (m), 1735 (s), 1627 (m), 1493 (m), 1448 (m), 1377 (w), 1349 (s), 1287 (s), 1246 (s), 1194 (s), 1150 (s), 1057 (w), 1025 (s), 1001 (s), 930 (w), 902 (w), 868 (m), 793 (m), 760 (m), 722 (w); FD-MS [m/z]: 518 (100 %, M⁺, ¹²C₃₀¹H₃₄¹⁴N₂¹⁶O₆).

5.7.2 4,4'-Bis(3-aminocarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol)-biphenyl (**38**)

Ansatz:

- 155 mg (0,84 mmol) Benzidin
- 461 mg (2,50 mmol) 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl
- 516 mg (2,50 mmol) DCC
- 342 mg (2,80 mmol) DMAP
- 17 ml THF (wasserfrei)

Durchführung:

461 mg (2,50 mmol) 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl, 156 mg (0,84 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 342 mg (2,80 mmol) DMAP wurden in 12 ml THF gelöst (Ar-Atm.) und dann bei 0°C langsam 516 mg (2,50 mmol) DCC in 5 ml THF zugetropft. Die

Reaktionsmischung wurde 4 h bei RT gerührt und der entstandene Feststoff abfiltriert und mit wenig THF gewaschen. Das gelbe Filtrat wurde mit 2N HCl und ges. wässriger NaCl-Lsg. gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Chromatographische Reinigung (CH₂Cl₂ / Ethylacetat 2:1) lieferte zwei Produkte, das blassgelb gefärbte Hauptprodukt **38** und ein gelbes Nebenprodukt **39**. Ausbeute Hauptprodukt: 160 mg (0,31 mmol), 37 % d. Th.)

Charakterisierung C₃₀H₃₆N₄O₄

Blassgelber kristalliner Feststoff; R_f (Dichlormethan / Ethylacetat 2:1) = 0,32; Schmp.: 250-253°C (dec.); ESR (Vierpuls-DEER-Experiment, X-Band, 9,6 GHz, T = 80 K): r [nm] = 1.92 ± 0.05; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3335 (s), 3065 (w), 2978 (m), 2932 (m), 2864 (w), 1672 (s), 1618 (s), 1589 (s), 1516 (s), 1462 (m), 1396 (w), 1348 (m), 1319 (s), 1287 (s), 1236 (m), 1160 (m), 1051 (w), 953 (w), 874 (w), 822 (s), 750 (w), 718 (w), 643 (w), 519 (m); FD-MS [m/z]: 517 (100 %, M⁺, ¹²C₃₀¹H₃₆¹⁴N₄¹⁶O₄).

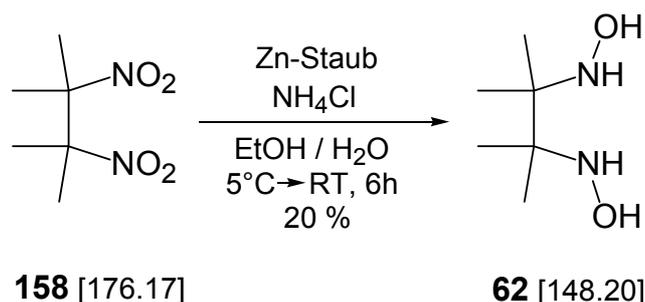
Bei der chromatographischen Reinigung (CH₂Cl₂ / Ethylacetat 2:1) wurde N-(4'-amino-biphenyl-4-yl)-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol-3-carboxamid **39** als gelbes Nebenprodukt erhalten. Ausbeute: 40 mg (0,11 mmol), 14 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₁H₂₄N₃O₂

Gelber Feststoff; R_f (Dichlormethan / Ethylacetat 2:1) = 0,78; Schmp.: 136°C (dec.); FD-MS [m/z]: 351 (100 %, [M+H]⁺, ¹²C₂₁¹H₂₄¹⁴N₃¹⁶O₂).

5.7.3 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutan (62)

5.7.3.1 Reduktion von 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan mit Zink



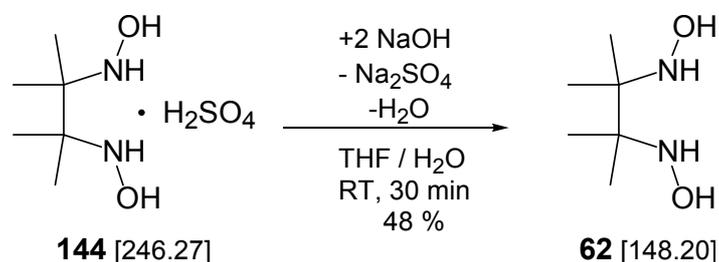
Ansatz:

- 10,0 g (187,0 mmol) Ammoniumchlorid
- 17,5 g (99,3 mmol) 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan **158**
- 100 ml Ethanol
- 100 ml dest. Wasser
- 40,0 g (611,7 mmol) Zinkstaub

Durchführung:

10,0 g (187,0 mmol) Ammoniumchlorid wurden in einer Mischung aus 100 ml Ethanol und 100 ml dest. Wasser gelöst und 17,5 g (99,3 mmol) 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan **158** hinzugegeben. Unter Rühren und Eiswasserkühlung (5-10°C) wurden 40,0 g (611,7 mmol) Zinkstaub in mehreren kleinen Portionen zugegeben (Dauer: ca. 3 h). Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionsmischung rührte 3 h bei RT, bevor sie über eine handelsübliche Glasnutsche (Porengröße 3) abgesaugt und der hellgraue Filterkuchen mehrmals mit insg. 200 ml dest. Wasser gespült wurde. Das Filtrat wurde mit konz. Salzsäure auf pH 2 angesäuert und am Rotationsverdampfer zu einem hellen Kristallbrei eingengt. Dieser wurde mit 100 g K₂CO₃ vermengt und mittels einer Soxhlet-Apparatur (CHCl₃) 12 h kontinuierlich extrahiert. Die erhaltene Lösung wurde zu einem Öl konzentriert, aus welchem nach Zugabe von PE das Produkt auskristallisierte. Nach Umkristallisieren aus n-Hexan war das Produkt **62** rein. Ausbeute: 2,90 g (19,60 mmol, 20 % d. Th.)

5.7.3.2 Freisetzung der Base aus 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat



Ansatz:

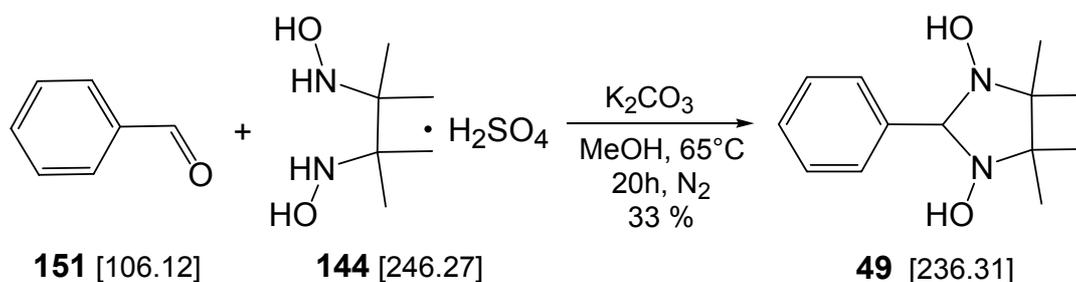
- 25,00 g (86,29 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat, 85 %ig **144**
- 8,12 g (203,03 mmol) NaOH
- 50 ml dest. Wasser
- 200 ml THF

Durchführung:

25,00 g (86,29 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat (85 %ig, **144**) wurden in 200 ml THF suspendiert und 8,12 g (203,03 mmol) NaOH in 50 ml dest. Wasser zugetropft (N₂-Atm., Dauer: 30 min.). Der entstandene feine Niederschlag (Na₂SO₄) wurde abfiltriert und mit 150 ml THF gewaschen. Das ölige Filtrat wurde einrotiert und die restliche Feuchtigkeit durch Trocknen in einem drehbaren Röhrenofen bei 60°C im Vakuum entfernt. Ausbeute: 6,20 g (41,84 mmol, 48 % d. Th., bezogen auf reines **144**)

Charakterisierung C₆H₁₆N₂O₂

Farblose Kristalle; Schmp.: 138-140°C; ¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 0.99 (s, 12 H, -CH₃), 5.24 und 6.94 (s, breit, 4 H, -NH und -OH); ¹³C-NMR (63 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 20.9 (-CH₃), 61.6 (HONH-C(CH₃)₂-); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3365 (s), 3290 (s), 3252 (s), 2987 (s), 2930 (s), 1479 (s), 1451 (s), 1425 (s), 1405 (s), 1384 (s), 1375 (s), 1358 (s), 1261 (m), 1176 (m), 1146 (s), 1080 (m), 1035 (m), 989 (m), 952 (s), 904 (s), 852 (m), 790 (m), 699 (m), 608 (m).

5.7.4 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenylimidazolidin-1,3-diol (**49**)

Ansatz:

0,81 g (7,62 mmol) Benzaldehyd

4,75 g (16,39 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat, 85 %ig **144**

2,85 g (20,60 mmol) Kaliumcarbonat

40 ml Methanol

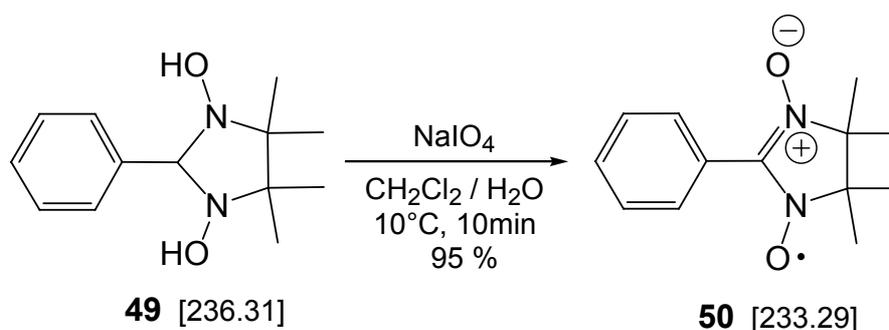
Durchführung:

0,81 g (7,62 mmol) Benzaldehyd **151**, 4,75 g (16,39 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat (85 %ig, **144**) und 2,85 g (20,60 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 40 ml Methanol suspendiert und 20 h zum Rückfluss erhitzt (N₂-Atm.). Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren mit 100 ml Wasser versetzt und nach Abkühlen mit 5*50 ml Ethylacetat ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und einrotiert. Umkristallisieren (n-Hexan / Aceton 4:1) lieferte das farblose kristalline Produkt. Ausbeute: 600 mg (2,54 mmol, 33 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₃H₂₀N₂O₂

Farblose Kristalle; R_f (Methanol / Aceton 1:1) = 0,79; Schmp.: 168°C; ¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 1.08 und 1.11 (s, 12 H, **CH**₃-), 4.54 (s, 1 H, **-CH-N(OH)-**), 7.25-7.37 (m, 3 H, **-Ph_{ortho}**, **-Ph_{para}**), 7.46-7.54 (m, 1 H, **-Ph_{meta}**), 7.78 (s, 2 H, **OH-**); ¹³C-NMR (63 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 17.0 und 24.2 (**CH**₃-), 66.1 (**C(CH**₃)₂), 90.2 (**-CH-N(OH)-**), 127.0 (**-Ph_{para}**), 127.3 (**-Ph_{ortho}**), 128.3 (**-Ph_{meta}**).

5.7.5 4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxo-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-oxyl (**50**)



Ansatz:

680 mg (3,18 mmol) Natrium-*meta*-periodat

500 mg (2,12 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenylimidazolidin-1,3-diol **49**

80 ml CH₂Cl₂

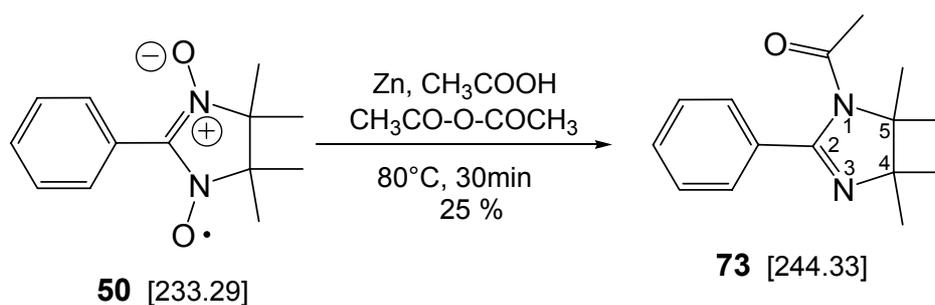
140 ml dest. Wasser

Durchführung:

Zu einer Lösung von 500 mg (2,12 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenylimidazolidin-1,3-diol **49** in 80 ml CH₂Cl₂ wurden 680 mg (3,18 mmol) Natrium-*meta*-periodat in 140 ml Wasser gegeben und die Emulsion 10 min lang bei 10°C heftig gerührt. Die violett gefärbte organische Phase wurde abgetrennt, in mehreren Portionen mit 400 ml dest. Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das erhaltene 4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-oxyl **50** war nach Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie rein. Ausbeute 470 mg (2,01 mmol, 95 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₃H₁₇N₂O₂

Blauschwarz schillernde Kristalle; R_f (n-Hexan / Aceton 5:1) = 0,27; Schmp.: 83°C; ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0066 \pm 0.0001$, $a = 7.4 \pm 0.1$ G; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 2989 (m), 2958 (m), 2937 (m), 1571 (w), 1477 (m), 1462 (m), 1446 (m), 1400 (s), 1363 (s), 1311 (s), 1218 (m), 1161 (m), 1130 (m), 1073 (m), 1026 (m), 922 (w), 865 (w), 767 (s), 694 (s), 621 (m), 543 (m); FD-MS [m/z]: 233 (100 %, M⁺, ¹²C₁₃¹H₁₇¹⁴N₂¹⁶O₂); UV (CH₂Cl₂): λ [nm] (log e) = 239 (0.89), 266 (1.12), 345 (0.92, Schulter), 364 (1.53), 590 (0.06).

5.7.6 1-(4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-yl)-ethanon (**73**)

Ansatz:

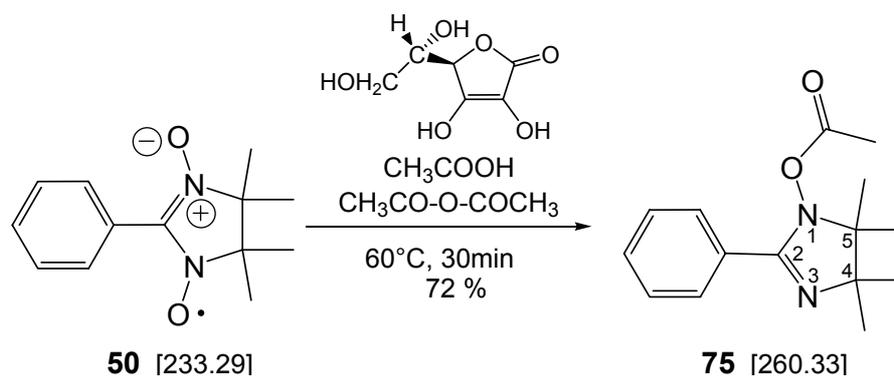
140 mg (0,60 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-oxyl **50**
 300 mg (4,60 mmol) Zinkstaub
 12 ml Acetanhydrid
 8 ml Eisessig

Durchführung:

140 mg (0,60 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-oxyl **50** wurden unter Erwärmen auf 80°C in einer Mischung aus 12 ml Acetanhydrid und 8 ml Eisessig gelöst (N₂-Atm.) und 300 mg (4,60 mmol) Zinkstaub zugegeben. Die zunächst blaue Farbe verschwand nach kurzer Zeit. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung abgesaugt und der Rückstand mit 2*4 ml heissem Eisessig gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockene einrotiert, wobei eine gelbe ölige Substanz zurückblieb, die mit CH₂Cl₂ aufgenommen wurde. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknung mit MgSO₄ und Einrotieren wurde das Rohprodukt **73** chromatographisch gereinigt (Ethylacetat). Ausbeute 36,4 mg (0,15 mmol, 25 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₅H₂₀N₂O

Farblose Kristalle; R_f (Ethylacetat) = 0,70; Schmp.: 64°C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.19 (s, 6 H, =N-C(CH₃)₂-), 1.41 (s, 6 H, -N(COCH₃)-C(CH₃)₂-), 1.64 (s, 3 H, -N(COCH₃-), 7.35-7.48 (m, 5 H, -Ph); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21.1 (=N-C(CH₃)₂-), 22.6 (-N(COCH₃)-C(CH₃)₂-), 27.1 (-N(COCH₃-), 70.5 (-N(COCH₃)-C(CH₃)₂-), 71.1 (=N-C(CH₃)₂-), 127.9 (-Ph_{meta}), 128.8 (-Ph_{ortho}), 130.6 (-Ph_{para}), 133.3 (-C-Ph_{ortho}), 157.3 (-C(Ph)=N-), 169.4 (-CO-); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3072 (w), 3030 (w), 2978 (s), 2916 (m), 2864 (w), 1669 (s), 1620 (s), 1597 (s), 1571 (m), 1495 (w), 1448 (m), 1373 (s), 1324 (s), 1260 (s), 1172 (m), 1117 (m), 1076 (w), 1027 (m), 972 (m), 918 (w), 878 (w), 802 (w), 766 (m), 695 (s), 652 (m), 618 (w), 602 (m), 569 (w); EI-MS [m/z]: 244 (7 %, M⁺, ¹²C₁₅¹H₂₀¹⁴N₂¹⁶O), 201 (25 %, [M-COCH₃]⁺, ¹²C₁₃¹H₁₇¹⁴N₂), 145 (81 %), 57 (100 %), starke Fragmentierung zwischen 200 und 50. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme eines (H,C)-COSY Spektrums dieser Verbindung.

5.7.7 Essigsäure-4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-yl-ester (**75**)

Ansatz:

- 240 mg (1,03 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxo-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-oxyl **50**
- 400 mg (2,27 mmol) L-Ascorbinsäure (Vitamin C)
- 12 ml Acetanhydrid
- 8 ml Eisessig

Durchführung:

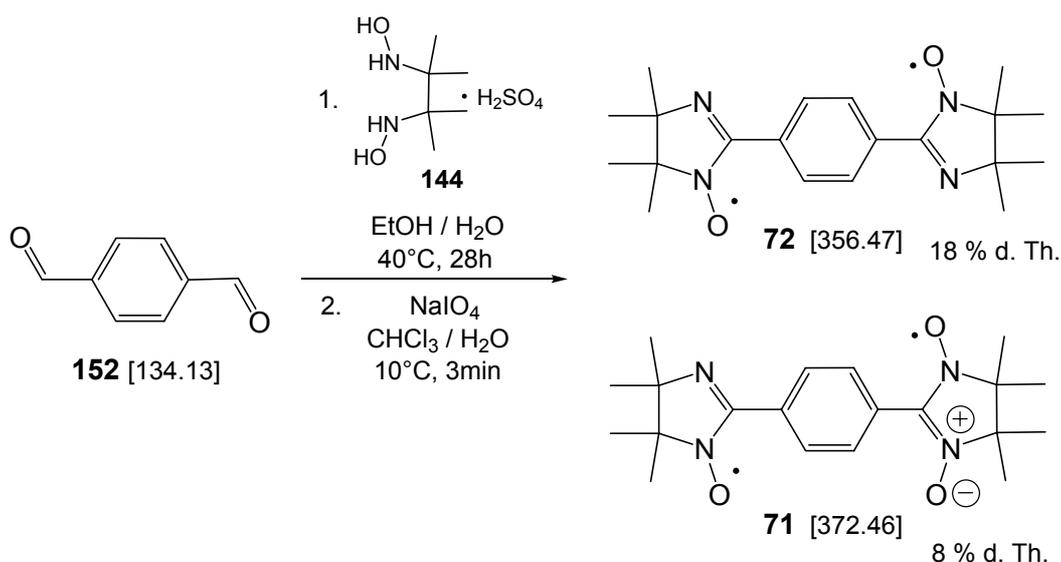
240 mg (1,03 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxo-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-oxyl **50** wurden unter Erwärmen auf 60°C in einer Mischung aus 12 ml Acetanhydrid und 8 ml Eisessig gelöst (N₂-Atm.). Die dunkelblaue Farbe blieb bestehen. Nach Zugabe von 400 mg (2,27 mmol) L-Ascorbinsäure (Vitamin C) wechselte die Farbe langsam nach grün und schliesslich nach gelb. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt, die Lösung von der L-Ascorbinsäure abdekantiert und im Vakuum zur Trockene einrotiert, wobei eine gelbe ölige Substanz zurückblieb, die mit CH₂Cl₂ aufgenommen wurde. Nach Waschen der organischen Phase mit ges. NaCl-Lsg., ges. NaHCO₃-Lsg., Wasser, Trocknung mit MgSO₄ und Einrotieren wurde das Rohprodukt **75** chromatographisch gereinigt (Ethylacetat). Ausbeute 194 mg (0,75 mmol, 72 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₅H₂₀N₂O₂

Farbloses Öl; R_f (Ethylacetat) = 0,74; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.11 (s, 6 H, -N(OCOCH₃)-C(CH₃)₂-), 1.20 (s, 6 H, =N-C(CH₃)₂-), 1.91 (s, 3 H, -N(OCOCH₃-)), 7.25-7.33 (m, 3 H, **Ph_{meta}**-, **Ph_{para}**-), 7.45-7.48 (m, 2 H, **Ph_{ortho}**-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

= 18.7 (-N(OCOCH₃)-), 19.8 (-N(OCOCH₃)-C(CH₃)₂-), 24.0 (=N-C(CH₃)₂-), 68.4 (-N(OCOCH₃)-C(CH₃)₂-), 72.5(=N-C(CH₃)₂-), 127.4 (-Ph_{ortho}), 128.2 (-Ph_{meta}), 130.3 (-Ph_{para}), 130.5 (-C-Ph_{ortho}), 164.2(-C(Ph)=N-), 169.1(-CO-); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 2978 (m), 2937 (w), 2864 (w), 1776 (s), 1628 (m), 1601 (w), 1578 (w), 1495 (w), 1447 (m), 1368 (m), 1330 (m), 1261 (w), 1192 (s), 1161 (m), 1099 (w), 1073 (w), 1020 (w), 994 (w), 957 (w), 899 (w), 870 (w), 795 (w), 776 (w), 700 (m); EI-MS [m/z]: 261 (1 %, [M+H]⁺, ¹²C₁₅¹H₂₁¹⁴N₂¹⁶O₂), 260 (3 %, M⁺, ¹²C₁₅¹H₂₀¹⁴N₂¹⁶O₂), 245 (3 %, [M-CH₃]⁺, ¹²C₁₄¹H₁₇¹⁴N₂¹⁶O₂), 218 (8 %, [M+H-COCH₃]⁺, ¹²C₁₃¹H₁₈¹⁴N₂¹⁶O), 204 (4 %, 203 (10 %), 201 (100 %, [M-C₂H₃O₂]⁺, ¹²C₁₃¹H₁₇¹⁴N₂). Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme eines (H,C)-COSY Spektrums dieser Verbindung (siehe Abbildung 5-27).

5.7.8 1,4-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-4',5'-dihydro-1H-imidazol-2'-yl)-benzen-bis-1',1'-oxyl (**72**)



Ansatz:

- 250 mg (1,86 mmol) Benzen-1,4-dicarbaldehyd **152**
- 2,48 g (8,56 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat, 85%ig **144**
- 796 mg (3,72 mmol) Natrium-*meta*-periodat
- 100 ml CHCl₃
- 50 ml Ethanol
- 25 ml dest. Wasser

Durchführung:

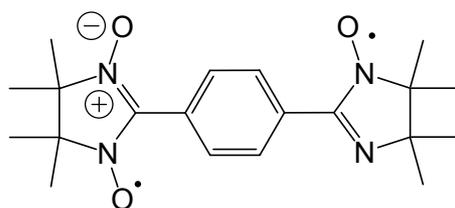
250 mg (1,86 mmol) Benzen-1,4-dicarbaldehyd **152** und 2,48 g (8,56 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat (85 %ig, **144**) wurden unter Rühren in eine Lösung aus 50 ml Ethanol und 5 ml dest. Wasser gegeben und der pH-Wert durch vorsichtiges Eintropfen von wässriger 2N NaOH auf 9 eingestellt. Die Reaktionsmischung wurde 28 h bei 40°C gerührt und dann nach dem Abkühlen durch tropfenweise Zugabe von verd. HCl auf einen pH-Wert von 5 gebracht. Es folgte Extraktion mit CHCl₃, Trocknung der organischen Phase mit Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Der Rückstand wurde mit 100 ml CHCl₃ aufgenommen und unter Rühren bei 10°C 796 mg (3,72 mmol) Natrium-*meta*-periodat in 20 ml Wasser zugegeben, woraufhin sich die organische Phase intensiv violett färbte. Diese wurde nach 5 min abgetrennt, mit 200 ml Wasser gewaschen, getrocknet und einrotiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether / Aceton 2:1) wurde das rote Bisiminonitroxid-Diradikal **72** isoliert. Ausbeute 120 mg (0,34 mmol, 18 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₀H₂₈N₄O₂

Rote Kristalle; R_f (PE / Aceton 5:1) = 0,52; Schmp.: 220-225°C (dec.); ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0060 \pm 0.0001$; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3093 (w), 3061 (w), 2980 (s), 2926 (m), 2854 (m), 1721 (w), 1697 (m), 1597 (w), 1543 (w), 1453 (m), 1401 (m), 1368 (s), 1285 (w), 1197 (s), 1138 (m), 1031 (w), 922 (w), 818 (w), 709 (w), 585 (w), 539 (m); FD-MS [m/z]: 356 (100 %, M⁺, ¹²C₂₀¹H₂₈¹⁴N₄¹⁶O₂); UV (CH₂Cl₂): λ [nm] (log e) = 257 (3.09), 307 (0.82, Schulter), 321 (0.69, Schulter), 447 (0.11), 520 (0.04, Schulter).

Bei der säulenchromatographischen Reinigung wurde als Nebenprodukt ein hellrotes Öl isoliert:

5.7.9 1,4-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-4',5'-dihydro-1*H*-imidazol-2'-yl)-benzen-3'-oxy-bis-1',1''-oxyl (**71**)



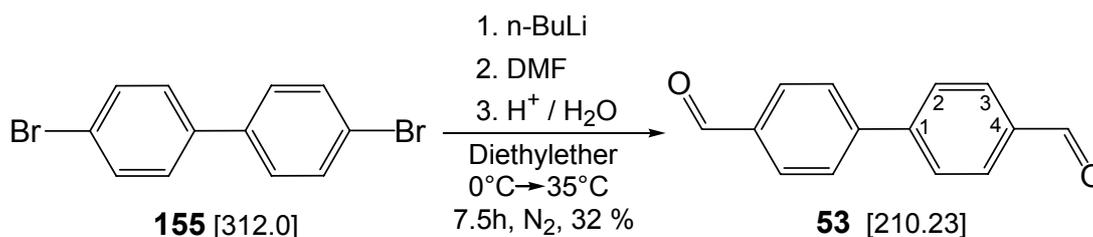
71 [372.46]

Ausbeute 57 mg (0,15 mmol, 8 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₀H₂₈N₄O₃

Magentafarbener Feststoff; R_f (PE / Aceton 2:1) = 0,43; ESR (X-Band, Toluen): $g = 2.0075 \pm 0.0010$; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3093 (w), 3061 (w), 2980 (s), 2933 (m), 2854 (m), 2729 (w), 2584 (w), 2366 (w), 1701 (m), 1607 (w), 1577 (w), 1569 (w), 1560 (m), 1540 (w), 1491 (m), 1450 (s), 1401 (s), 1376 (s), 1367 (s), 1300 (s), 1286 (m), 1263 (s), 1217 (m), 1156 (s), 1138 (s), 1102 (m), 1017 (m), 990 (w), 954 (w), 880 (m), 857 (s), 768 (w), 661 (s), 596 (m), 563 (m), 525 (w); UV (CH₂Cl₂): λ [nm] (log e) = 306 (0.16), 317 (0.23), 527 (0.02), 554 (0.02).

5.7.10 Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd (**53**)



Ansatz:

- 7,50 g (24,04 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl **155**
- 8,50 g (116,29 mmol) DMF
- 45 ml (72,00 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan)
- 350 ml CH₂Cl₂
- 165 ml Diethylether, wasserfrei
- 24 ml 3N HCl

Durchführung:

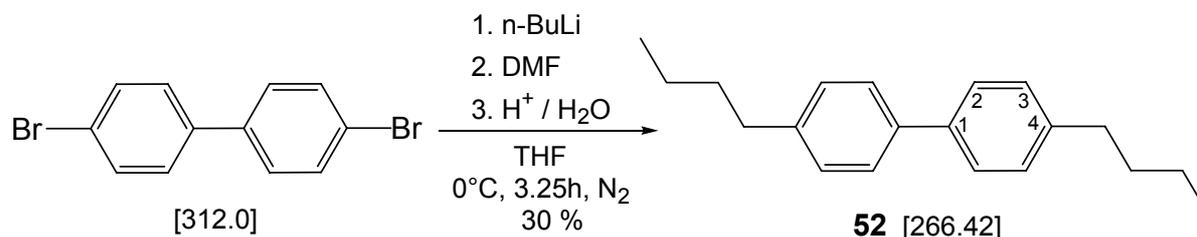
7,50 g (24,04 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl wurden in 165 ml Diethylether gelöst (N₂-Atm.) und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wurden 45 ml (72,00 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) langsam zugetropft (Dauer: 30 min.). Nach Entfernen des Kältebades und anschliessendem vierstündigem Stehen bei RT wurden unter Rühren 8,50 g (9,00 ml, 116,29 mmol) DMF zugetropft und die Reaktionsmischung 3 h zum Rückfluss erhitzt. Das helle Rohprodukt

wurde nach Zugabe von 24 ml 3N HCl, Extraktion mit 350 ml CH₂Cl₂ in mehreren Portionen, Trocknung der organischen Phase mit MgSO₄ und Abrotieren des Lösungsmittels erhalten und durch säulenchromatographische Reinigung (PE / Aceton 5:1) weiter aufgearbeitet. Ausbeute 1,63 g (7,75 mmol, 32 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₄H₁₀O₂

Helle blaugelbe Kristalle; R_f (PE / Aceton 5:1) = 0,48; Schmp.: 143-144°C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.81 (d, *J* = 8 Hz, 4 H, **H-C(2)**), 7.97 (d, *J* = 8 Hz, 4 H, **H-C(3)**), 10.05 (s, 2H, **-CHO**); ¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 128.0 (**C(2)**), 130.2 (**C(3)**), 136.1 (**C(4)**), 145.4 (**C(1)**), 191.7 (**-CHO**); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 3040 (w), 2832 (m), 2750 (m), 1690 (s), 1601 (s), 1560 (m), 1386 (m), 1311 (m), 1211 (s), 1166 (m), 1104 (w), 1005 (w), 814 (s), 657 (w); FD-MS [m/z]: 210 (100 %, M⁺, ¹²C₁₄¹H₁₀¹⁶O₂).

5.7.11 4,4'-Dibutylbiphenyl (**52**)



Ansatz:

- 5,00 g (16,03 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl
- 2,34 g (32,06 mmol) DMF
- 23 ml (36,80 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan)
- 250 ml Diethylether, wasserfrei
- 100 ml THF, wasserfrei
- 22 ml 3N HCl

Durchführung:

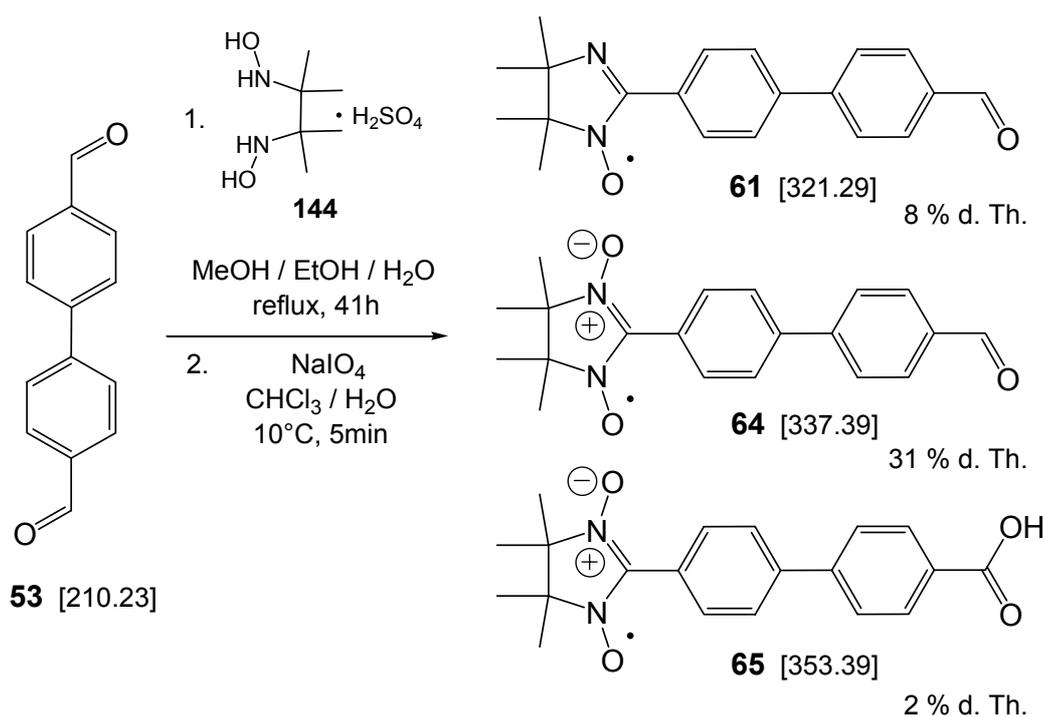
5,00 g (16,03 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl wurden in 80 ml THF gelöst (N₂-Atm.) und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wurden 23 ml (36,80 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) langsam zugegeben (Dauer: 45 min.). Nach 30 min. wurden 2,34 g (2,48 ml, 32,06 mmol) DMF in 20

ml THF zugetropft und die Reaktionsmischung 2 h bei 0°C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 22 ml 3N HCl im Eisbad und anschließender Extraktion mit 250 ml Diethylether beendet. Trocknung der organischen Phase mit MgSO₄ und Abrotieren des Lösungsmittels lieferte ein braunes Öl, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (Cyclohexan). Der R_F-Wert (Cyclohexan) des Produktes ist nur unwesentlich kleiner als der des Eduktes 4,4'-Dibrom-biphenyl. Der entscheidende Unterschied ist beim Anfärbeversuch mit KMnO₄-Lsg. zu beobachten: das Edukt färbt beim Erwärmen sofort gelb an, das Produkt jedoch kaum. Das gewünschte Produkt Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd **53** konnte nicht erhalten werden. Ausbeute 1,28 g (4,80 mmol, 30 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₀H₂₆

Farbloses Öl; R_f (Cyclohexan) = 0,60; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 6 H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.23-1.37 (m, 4 H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.49-1.61 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 2.52-2.58 (m, 4 H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 7.14 (d, *J* = 7.9 Hz, 4 H, **H-C(3)**), 7.41 (d, *J* = 7.9 Hz, 4 H, **H-C(2)**); ¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 14.1 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.6 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 33.8 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 35.4 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 127.0 (**C(2)**), 128.9 (**C(3)**), 138.6 (**C(1)**), 141.8 (**C(4)**).

5.7.12 Synthese von Imino- und Nitronylnitroxid-Radikalen aus Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd (**53**)

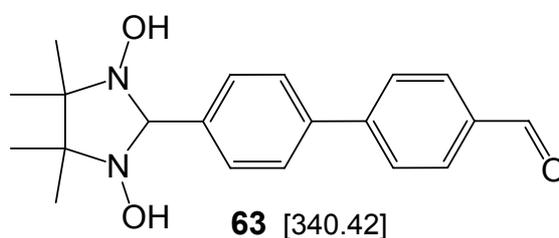


Ansatz:

300 mg (1,43 mmol) Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd **53**
703 mg (2,43 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat, 85%ig **144**
610 mg (2,85 mmol) Natrium-*meta*-periodat
100 ml CHCl₃
20 ml Ethanol
20 ml Methanol
25 ml dest. Wasser

Durchführung:

300 mg (1,43 mmol) Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd **53** und 703 mg (2,43 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat (85 %ig, **144**) wurden unter Rühren in eine Lösung aus 20 ml Ethanol, 10 ml Methanol und 5 ml dest. Wasser gegeben und der pH-Wert durch vorsichtiges Eintropfen von wässriger 2N NaOH auf 9 eingestellt (N₂-Atm.). Die Reaktionsmischung wurde 41 h zum Rückfluss erhitzt, abgekühlt, mit verd. HCl auf einen pH-Wert von 5 eingestellt und mit CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknung der organischen Phase mit Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus einer kleinen Probe des gelben Rückstands konnte nur ein monosubstituiertes Aminoacetal isoliert werden:

5.7.13 4'-(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)-biphenyl-4-carbaldehyd (**63**)Charakterisierung C₂₀H₂₄N₂O₃

Gelber Feststoff; R_f (Petrolether / Aceton 5:1) = 0,11; ¹H-NMR (250 MHz, d₈-THF): δ [ppm] = 1.12 und 1.18 (s, 12 H, CH₃-), 4.71 (s, 1 H, -CH-N(OH)-), 7.30 (s, 2 H, OH-), 7.66 (s, 4 H,

-Ph), 7.83 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, **-Ph**), 7.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, **-Ph**), 10.02 (s, 1 H, **CHO-**); ^{13}C -NMR (63 MHz, d_8 -THF): δ [ppm] = 17.8 und 25.6 (**CH₃-**), 67.8 (**-C(CH₃)₂-**), 91.8 (**-CH-N(OH)-**), 127.5, 128.4, 130.4 und 131.0 (**-CH=**), 136.9, 139.8, 144.6 und 148.1 (**-C=**), 192.0 (**CHO-**). Oxidation der Verbindung mit NaIO_4 im zweiphasigen System Wasser / CHCl_3 ergab den blauviolett gefärbten 4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)-biphenyl-4-carbaldehyd **64** (zur Charakterisierung siehe unten).

Der restliche Rückstand wurde mit 110 ml CHCl_3 / Methanol (10:1) aufgenommen und unter Rühren bei 8-10°C mit 610 mg (2,85 mmol) Natrium-*meta*-periodat in 20 ml Wasser versetzt, woraufhin sich die organische Phase intensiv blau färbte. Diese wurde nach 5 min abgetrennt, mit 200 ml Wasser gewaschen, getrocknet und zu einem dunklen Feststoff einrotiert.

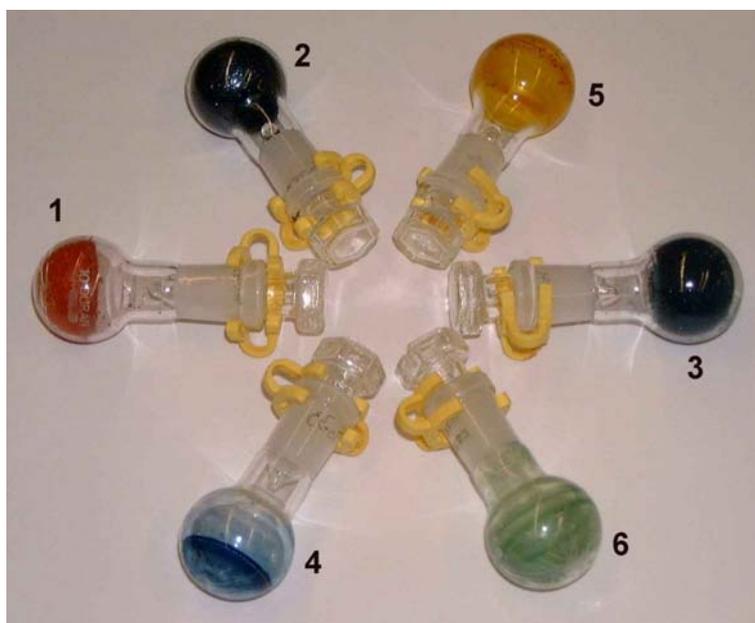
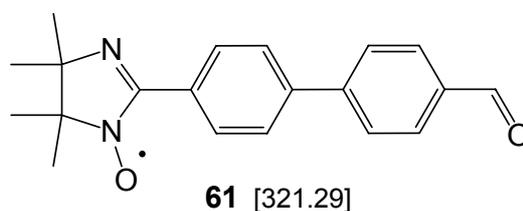


Abbildung 5-33: Ensemble der erhaltenen farbigen Fraktionen nach der chromatographischen Reinigung

Dieser wurde einer säulenchromatographischen Reinigung (Petrolether / Aceton 5:1 \rightarrow Aceton) unterzogen, wobei sechs farbige Fraktionen in der Reihenfolge (1-6) isoliert wurden, wie in der Abbildung 5-33 dargestellt ist. Entsprechend ihres Laufverhaltens wurden daraus drei Reinprodukte wie folgt analysiert und zugeordnet:

5.7.14 4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)-biphenyl-4-carbaldehyd (**61**)

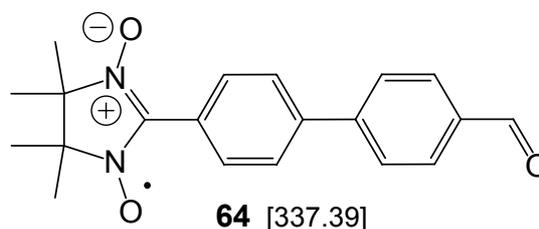


Ausbeute 37 mg (0,12 mmol, 8 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₀H₂₁N₂O₂

Orangeroter Feststoff; R_f (PE / Aceton 2:1) = 0,90; ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0060 \pm 0.0001$, $a_1 = 4.3 \pm 0.1$ G, $a_2 = 9.1 \pm 0.1$ G; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3086 (w), 3028 (w), 2961 (m), 2922 (m), 2826 (w), 2729 (w), 1697 (s), 1604 (s), 1578 (w), 1562 (m), 1490 (w), 1448 (w), 1402 (w), 1388 (w-m), 1365 (m), 1313 (w), 1296 (w), 1261 (m), 1214 (s), 1178 (m), 1097 (mb), 1027 (mb), 1004 (w), 863 (w), 822 (s), 815 (s), 744 (w), 731 (w), 660 (m), 600 (w), 553 (w), 501 (w); FD-MS [m/z]: 321 (100 %, M⁺, ¹²C₂₀¹H₂₁¹⁴N₂¹⁶O₂); UV (CH₂Cl₂): λ [nm] (log e) = 298 (276), 348 (0.11, Schulter), 456 (0.03).

5.7.15 4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)-biphenyl-4-carbaldehyd (**64**)



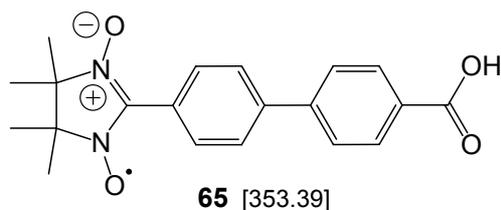
Ausbeute 148 mg (0,44 mmol, 31 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₀H₂₁N₂O₃

Blauschwarze Plättchen; R_f (PE / Aceton 2:1) = 0,78; Schmp.: 182-183°C (dec.); ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0066 \pm 0.0001$, $a = 7.4 \pm 0.1$ G; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3030 (w), 2989 (m), 2926 (m), 2823 (w), 2729 (w), 1693 (s), 1602 (m-s), 1572 (m), 1446 (w), 1415 (w), 1384

(s), 1361 (s), 1309 (m), 1285 (m), 1213 (m), 1175 (m), 1129 (m), 1000 (w), 818 (s), 722 (w), 618 (w), 541 (w), 502 (w); FD-MS [m/z]: 337 (100 %, M^+ , $^{12}C_{20}^{1}H_{21}^{14}N_2^{16}O_3$); UV (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\log e$) = 256 (1.22), 314 (3.93), 381 (0.98), 597 (0.05), 630 (0.05).

5.7.16 4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)-biphenyl-4-carbonsäure (**65**)

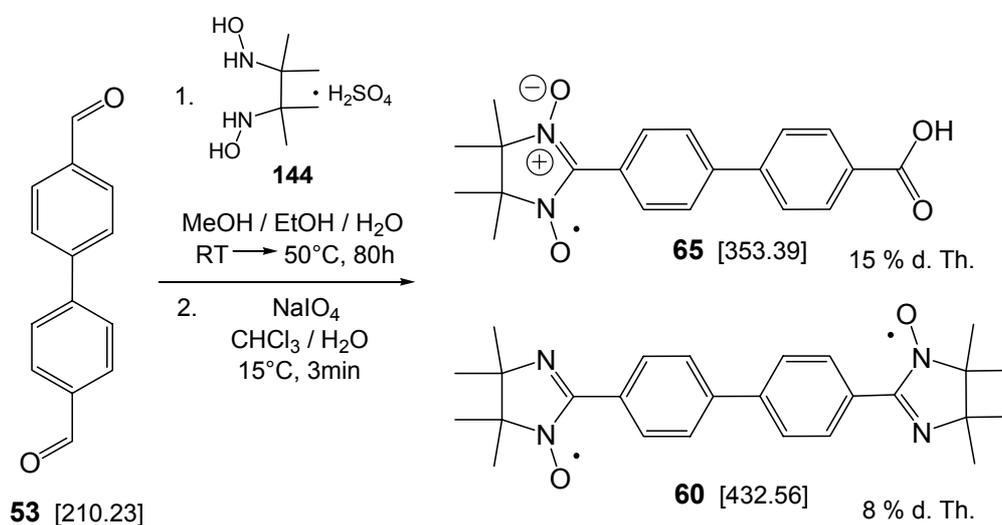


Ausbeute 11 mg (0,03 mmol, 2 % d. Th.), vgl. mit Kapitel 5.7.17 (15 % d. Th.)

Charakterisierung $C_{20}H_{21}N_2O_4$

Violetter Feststoff; R_f (PE / Aceton 2:1) = 0,62; ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0066 \pm 0.0001$, $a = 7.3 \pm 0.1$ G; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3287 (sb), 3061 (w), 2980 (m), 2926 (m), 1698 (m), 1607 (m), 1536 (m), 1450 (m), 1421 (m), 1388 (s), 1360 (s), 1310 (m-s), 1216 (m), 1166 (m), 1133 (m), 1005 (w), 966 (m), 874 (w), 822 (s); FD-MS [m/z]: 352 (100 %, $[M-H]^+$, $^{12}C_{20}^{1}H_{21}^{14}N_2^{16}O_4$); UV (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\log e$) = 311 (2.88), 379 (0.73), 597 (0.03), 629 (0.03).

5.7.17 4,4'-Bis(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-4'',5''-dihydro-1*H*-imidazol-2''-yl)-biphenyl-bis-1'',1''-oxyl (**60**)



Ansatz:

200 mg (0,95 mmol) Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd **53**
2,34 g (8,08 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat, 85%ig **144**
406 mg (1,90 mmol) Natrium-*meta*-periodat
100 ml CHCl₃
20 ml Ethanol
20 ml Methanol
25 ml dest. Wasser

Durchführung:

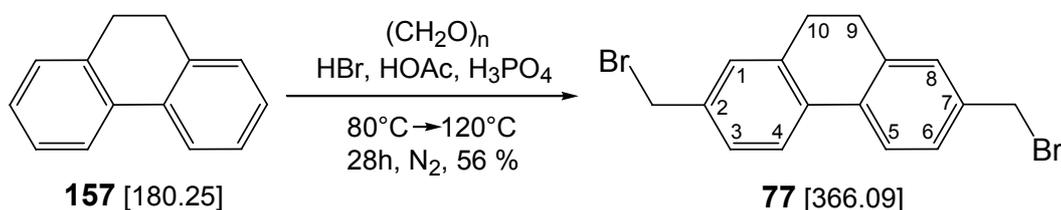
200 mg (0,95 mmol) Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd **53** und 2,34 g (8,08 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutansulfat (85 %ig, **144**) wurden unter Rühren in eine Lösung aus 20 ml Ethanol, 10 ml Methanol und 5 ml dest. Wasser gegeben und der pH-Wert durch vorsichtiges Eintropfen von wässriger 2N NaOH auf 9 eingestellt. Die Reaktionsmischung wurde zunächst 8 h bei RT gerührt, 72 h auf 50 °C erwärmt und dann nach dem Abkühlen durch tropfenweise Zugabe von verd. HCl auf einen pH-Wert von 5 gebracht. Es folgte Extraktion mit CHCl₃, Trocknung der organischen Phase mit Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Der Rückstand wurde mit 100 ml CHCl₃ aufgenommen und unter Rühren bei 15°C 406 mg (1,90 mmol) Natrium-*meta*-periodat in 20 ml Wasser zugegeben, woraufhin sich die organische Phase intensiv violett färbte. Diese wurde nach 5 min abgetrennt, mit 200 ml Wasser gewaschen, getrocknet und einrotiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether / Aceton 2:1) wurde neben der oben bereits charakterisierten blauen 4'--(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)-biphenyl-4-carbonsäure **65** (Ausbeute 50 mg (0,14 mmol, 15 % d. Th.)) ein rotes Bisiminonitroxid-Biradikal **60** isoliert. Die interessanten Farben der unterschiedlichen Verbindungen erleichtern die chromatographische Trennung erheblich, was durch die Abbildung 5-34 verdeutlicht wird. Ausbeute 32 mg (0,07 mmol, 8 % d. Th.)



Abbildung 5-34: chromatographische Trennung von **60** (rot) und **65** (blau)

Charakterisierung C₂₆H₃₂N₄O₄ (**60**)

Rotes Öl; R_f (PE / Aceton 2:1) = 0,47; ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0060 \pm 0.0001$; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 2985 (m), 2916 (m), 2843 (w), 1747 (w), 1702 (w), 1607 (m), 1563 (w), 1529 (w), 1451 (m), 1391 (m), 1365 (s), 1306 (w), 1249 (w), 1197 (s), 1138 (w), 1062 (wb), 824 (w); FD-MS [m/z]: 432 (53 %, M⁺, ¹²C₂₆¹H₃₂¹⁴N₄¹⁶O₂), sehr starke Fragmentierung; UV (CH₂Cl₂): λ [nm] (log e) = 306 (0.85), 316 (0.99), 376 (0.08), 527 (0.06), 555 (0.07).

5.7.18 2,7-Bis(brommethyl)-9,10-dihydrophenanthren (**77**)

Ansatz:

- 10,52 g (58,36 mmol) 9,10-Dihydrophenanthren **157**
- 7,70 g Paraformaldehyd (Fluka)
- 20 ml HBr (48 %)
- 23 ml HBr (33 % in HOAc)
- 12 ml H₃PO₄ (85 %)

Durchführung:

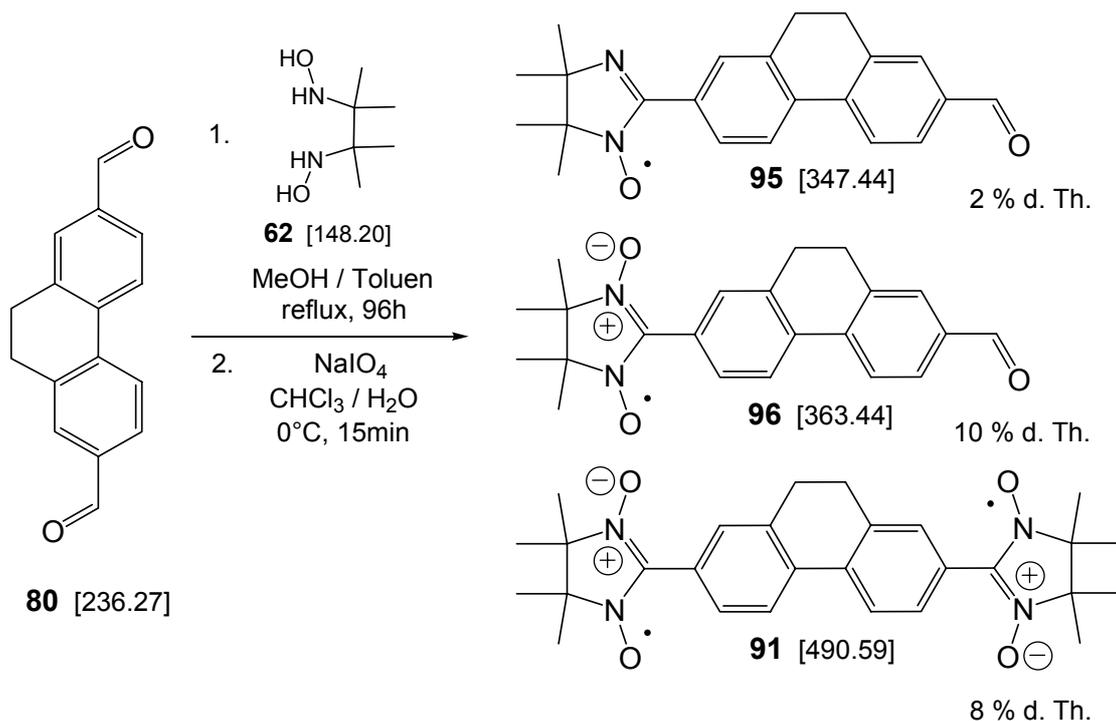
10,52 g (58,36 mmol) 9,10-Dihydrophenanthren **157** und 7,70 g Paraformaldehyd (Fluka) wurden in einer Mischung aus 20 ml HBr (48 %), 23 ml HBr (33 % in HOAc) und 12 ml H₃PO₄ (85 %) 23 h auf 80°C und danach 5 h auf 120°C erhitzt (N₂-Atm.). Nach dem Abkühlen wurde der entstandene graue Feststoff abgesaugt und mit 200 ml Aceton und 200 ml Petrolether gewaschen. Das graue Rohprodukt wurde durch Lösungs- in siedendem Toluol und Überschichten mit n-Hexan auskristallisiert, abgesaugt und danach getrocknet. Ausbeute 11,93 g (32,59 mmol, 56 % d. Th.)

säulenchromatographischer Reinigung (CH_2Cl_2) wurde das Produkt rein erhalten. Ausbeute 431 mg (1,82 mmol, 19 % d. Th.)

Charakterisierung $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$

Farblose Kristalle; R_f (CH_2Cl_2) = 0,42; Schmp.: 164-165°C; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.97 (s, 4 H, H-C(9) und H-C(10): $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 7.77 (d, $J = 1.6$ Hz, 2 H, H-C(1) und H-C(8): $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CHO})=\text{CH}-$), 7.83 (dd, $J = 1.6$ und 8 Hz, 2 H, H-C(3) und H-C(6): $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CHO})=\text{CH}-$), 7.93 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, H-C(4) und H-C(5): $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CHO})=\text{CH}-$); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28.6 (C(9) und C(10): $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 125.3, 128.9 und 129.4 (C(1) und C(8), C(3) und C(6), C(4) und C(5)), 136.2, 138.9, 139.2, 191.8 ($-\text{CHO}$); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3051 (w), 2947 (m), 2895 (m), 2833 (m), 1929 (w), 1809 (w); 1678 (s), 1607 (m), 1576 (m), 1503 (w), 1426 (m), 1384 (m), 1337 (m), 1296 (w), 1265 (m), 1228 (s), 1151 (m), 1125 (m), 1093 (m), 1031 (w), 1016 (w), 959 (w), 919 (m), 912 (s), 870 (w), 824 (s), 761 (s), 730 (m), 658 (m), 611 (m); FD-MS [m/z]: 236 (100 %, M^+ , $^{12}\text{C}_{16}^1\text{H}_{12}^{16}\text{O}_2$).

5.7.20 Synthese von Imino- und Nitronylnitroxid-Radikalen aus 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbaldehyd (**80**)



Ansatz:

118 mg (0,50 mmol) 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbaldehyd **80**

185 mg (1,25 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutan **62**

374 mg (1,75 mmol) Natrium-*meta*-periodat

50 ml CHCl₃

10 ml MeOH

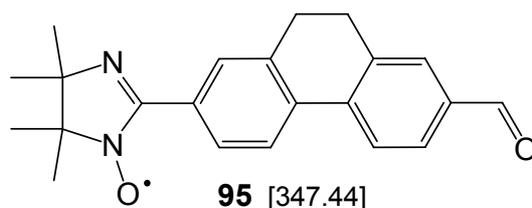
40 ml Toluol

50 ml dest. Wasser

Durchführung:

118 mg (0,50 mmol) 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbaldehyd **80** und 185 mg (1,25 mmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutan **62** wurden in 10 ml MeOH 96 h zum Rückfluss erhitzt (N₂-Atm., dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle). Während dieser Zeit wurden nach 5 h 15 ml Toluol und nach 25 h nochmals 25 ml Toluol zugegeben. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml CHCl₃ aufgenommen und unter heftigem Rühren bei 0°C mit 374 mg (1,75 mmol) Natrium-*meta*-periodat in 50 ml Wasser versetzt, woraufhin sich die organische Phase intensiv grünblau färbte. Diese wurde nach 15 min abgetrennt, mit 200 ml Wasser gewaschen, getrocknet und zu einem dunklen Feststoff einrotiert, welcher einer säulenchromatographischen Reinigung (Petrolether / Aceton 5:1) unterzogen wurde. Es wurden drei farbige Fraktionen isoliert. Diese wurden nochmals durch präparative Dünnschichtchromatographie aufgereinigt (CHCl₃). Entsprechend ihres Laufverhaltens wurden die drei isolierten Reinprodukte wie folgt analysiert und zugeordnet:

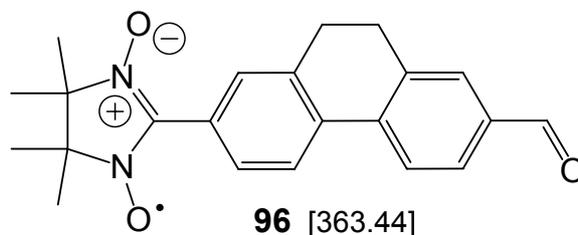
5.7.21 7-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)-9,10-dihydrophenanthren-2-carbaldehyd (**95**)



Ausbeute 3 mg (8,6 µmol, 2 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₂H₂₃N₂O₂

Orangeroter Feststoff; R_f (PE / Aceton 2:1) = 0,91; ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0060 \pm 0.0001$, $a_1 = 4.3 \pm 0.1$ G, $a_2 = 9.1 \pm 0.1$ G; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3072 (w), 3021 (w), 2958 (m), 2923 (s), 2843 (m), 2740 (w), 1694 (s), 1654 (m), 1607 (m-s), 1561 (m), 1462 (m), 1436 (m), 1376 (m), 1366 (m), 1301 (m), 1259 (m), 1218 (m), 1140 (mb), 933 (w), 907 (w), 824 (m), 745 (w), 720 (w); FD-MS [m/z]: 347 (100 %, M⁺, ¹²C₂₂¹H₂₃¹⁴N₂¹⁶O₂); UV (CH₂Cl₂): λ [nm] (log e) = 311 (0.97), 327 (0.91), 500 (0.02).

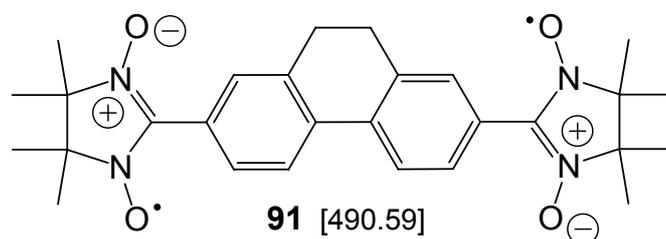
5.7.22 7-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)-9,10-dihydrophenanthren-2-carbaldehyd (**96**)

Ausbeute 19 mg (52,3 μ mol, 10 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₂H₂₃N₂O₃

Grüner Feststoff; R_f (PE / Aceton 2:1) = 0,84; ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0066 \pm 0.0001$, $a = 7.4 \pm 0.1$ G; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3072 (w), 3041 (w), 2989 (w), 2930 (m), 2833 (w), 2719 (w), 1690 (s), 1604 (m), 1579 (w), 1550 (w), 1436 (m), 1421 (m), 1386 (m), 1359 (s), 1335 (m), 1273 (m), 1219 (m), 1130 (m), 1000 (w), 899 (w), 865 (w), 824 (m), 767 (w), 746 (w), 709 (w), 652 (w), 542 (m); FD-MS [m/z]: 363 (100 %, M⁺, ¹²C₂₂¹H₂₃¹⁴N₂¹⁶O₃); UV (CH₂Cl₂): λ [nm] (log e) = 305 (0.60), 343 (0.97), 388 (0.35, Schulter), 602 (0.02).

5.7.23 2,7-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-4',5'-dihydro-1*H*-imidazol-2'-yl)-9,10-dihydro-phenanthren-bis-3',3''-oxid-bis-1',1''-oxyl (**91**)

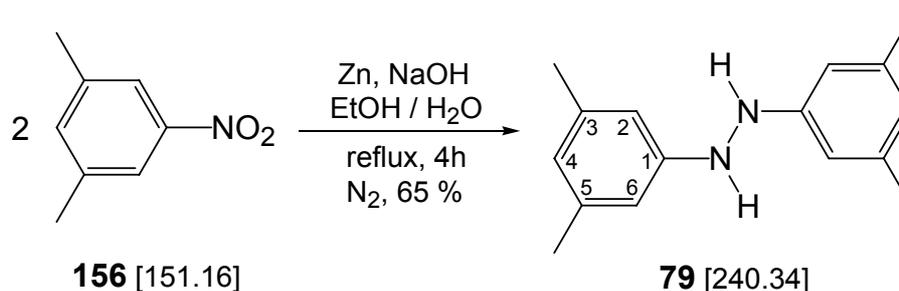


Ausbeute 20 mg (40,8 μmol , 8 % d. Th.)

Charakterisierung $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$

Grüner Feststoff; R_f (PE / Aceton 2:1) = 0,70; ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0067 \pm 0.0001$, $a = 7.5 \pm 0.1 \text{ G}$, $J = 0.033 \text{ cm}^{-1}$; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3093 (w), 3062 (w), 2981 (m), 2934 (m), 1602 (w), 1553 (w-m), 1467 (w), 1450 (m), 1419 (m), 1387 (m), 1359 (s), 1314 (m), 1212 (m), 1167 (m), 1142 (m), 914 (w), 867 (w), 825 (m), 748 (w), 663 (w), 542 (w); FD-MS [m/z]: 490 (100 %, M^+ , $^{12}\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$); UV (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\log e$) = 303 (1.67, Schulter), 337 (2.78), 350 (2.47), 391 (0.68), 605 (0.04).

5.7.24 1,2-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-hydrazin (**79**)



Ansatz:

9,98 g (66,02 mmol) 1,3-Dimethyl-5-nitrobenzen **156**

25 g (382,21 mmol) Zinkstaub

15,00 g (375,03 mmol) NaOH

40 ml EtOH

50 ml dest. Wasser

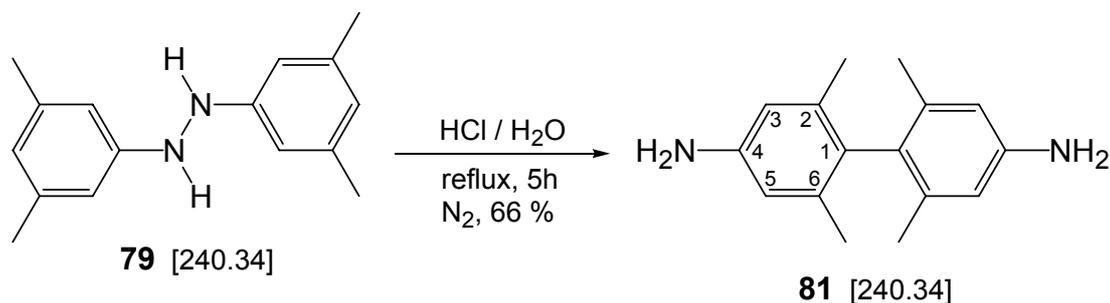
Durchführung:

9,98 g (66,02 mmol) 1,3-Dimethyl-5-nitrobenzen **156** und 25 g (382,21 mmol) Zinkstaub wurden in 40 ml EtOH zum Rückfluss erhitzt und dann nach Entfernen des Wärmebades langsam 15,00 g (375,03 mmol) NaOH in 50 ml dest. Wasser zugetropft. Das zunächst heftige Sieden der Reaktionsmischung liess bald nach, so dass von aussen geheizt werden musste. Die Mischung wurde noch 4 h zum Rückfluss erhitzt und dann heiss durch einen Büchner-Trichter in eine Lösung aus 7,13 g Na₂S₂O₅ in 23 ml HOAc und 150 ml dest. Wasser filtriert. Der Rückstand wurde zweimal mit je 20 ml EtOH ausgekocht und die vereinigten Filtrate auf 5-10°C abgekühlt, woraufhin sich ein Feststoff bildete. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 25 ml Cyclohexan umkristallisiert. Vorhandenes Restwasser wurde vorher abdekantiert^u. Das erhaltene orangefarbene Rohprodukt war jedoch verunreinigt und wurde daher nochmals aus n-Hexan umkristallisiert. Das Reinprodukt **79** wurde unter Stickstoff aufbewahrt, weil es sich nach kurzer Zeit an der Luft gelb verfärbte. Ausbeute 5,17 g (21,51 mmol, 65 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₆H₂₀N₂

Farblose, leicht gelbe Nadeln; R_f (Petrolether / Aceton 5:1) = 0,66; Schmp.: 123-124°C (dec.); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.34 (s, 12 H, -CH₃), 5.47 (s, 2 H, -NH-), 6.56 (s, 4 H, H-C(2) und H-C(6): =CH-), 6.59 (s, 2 H, H-C(4): =CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21.6 (-CH₃), 110.2 (C(2) und C(6): =CH-), 121.8 (C(4): =CH-), 139.2 (C(3) und C(5): -C(CH₃)=), 149.3 (C(1): -NH-C-Ph_{ortho}); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3342 (s), 3310 (s), 3020 (m), 2958 (w), 2906 (m), 2846 (w), 1607 (s), 1590 (s), 1498 (m), 1467 (m), 1394 (m), 1322 (m-s), 1301 (m), 1254 (w), 1213 (w), 1161 (m), 1036 (w), 984 (w), 938 (w), 860 (m), 824 (s), 730 (w), 684 (m-s); FD-MS [m/z]: 963 (12 %, [4*M+3H]⁺, ¹²C₆₄¹H₈₃¹⁴N₈), 720 (11 %, [3*M]⁺, ¹²C₄₈¹H₆₀¹⁴N₆), 480 (15 %, [2*M]⁺, ¹²C₃₂¹H₄₀¹⁴N₄), 240 (100 %, M⁺, ¹²C₁₆¹H₂₀¹⁴N₂).

^u Es war nicht möglich, das Rohprodukt in 85 ml Petrolether zu lösen, wie in der Literatur beschrieben.

5.7.25 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-4,4'-diamin (**81**)

Ansatz:

5,17 g (21,51 mmol) 1,2-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-hydrazin **79**

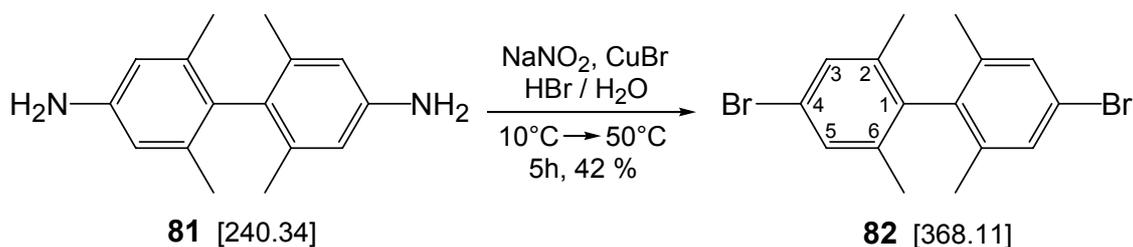
250 ml HCl (10% in Wasser)

Durchführung:

5,17 g (21,51 mmol) 1,2-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-hydrazin **79** wurden in 250 ml 10 %iger entgaster HCl (N₂-Atm.) 5 h zum Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsansatz stand dann über Nacht bei RT und wurde anschliessend mit zwei EL fein gemörserter Aktivkohle 30 min lang zum Rückfluss erhitzt, wobei die braune Farbe der Lösung vollständig verschwand. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur Trübung mit 2 N NaOH versetzt. Nach Zugabe einer gesättigten NaOAc-Lösung wurde die freigesetzte Base mit 3*100 ml Diethylether extrahiert, die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt **81** wurde in der Siedehitze in 20 ml Toluol gelöst und nach Überschichten mit n-Hexan im Kühlschrank langsam auskristallisiert. 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-4,4'-diamin **81** zersetzt sich langsam in Lösung. Ausbeute 3,42 g (14,23 mmol, 66 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₆H₂₀N₂

Farblose, leicht braune Kristalle; R_f (Petrolether / Aceton 5:1) = 0,28; Schmp.: 164-165°C (dec.); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.87 (s, 12 H, -CH₃), 3.58 (s, 4 H, -NH₂), 6.51 (s, 4 H, H-C(3) und H-C(5): =CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.9 (-CH₃), 114.2 (C(3) und C(5): =CH-), 130.5 (C(1)), 137.1 (C(2) und C(6): -C(CH₃)=), 144.6 (C(4): NH₂-C-); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3414 (s), 3321 (s), 3207 (m), 3020 (w), 3000 (m), 2947 (m), 2916 (s), 2843 (m), 2719 (w), 1607 (s), 1571 (s), 1467 (s), 1436 (s), 1374 (s), 1317 (s), 1285 (m), 1171 (s), 1026 (m), 994 (m), 850 (s), 694 (mb), 652 (m), 611 (s), 575 (s), 549 (m), 507 (m); FD-MS [m/z]: 240 (100 %, M⁺, ¹²C₁₆¹H₂₀¹⁴N₂).

5.7.26 4,4'-Dibrom-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl (**82**)

Ansatz:

- 21,38 g (149,04 mmol) CuBr
- 2,14 g (31,01 mmol) NaNO₂
- 3,42 g (14,23 mmol) 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-4,4'-diamin **81**
- 130 ml HBr (48% in Wasser)
- 31 ml H₂SO₄ (10% in Wasser)
- 20 ml dest. Wasser

Durchführung:

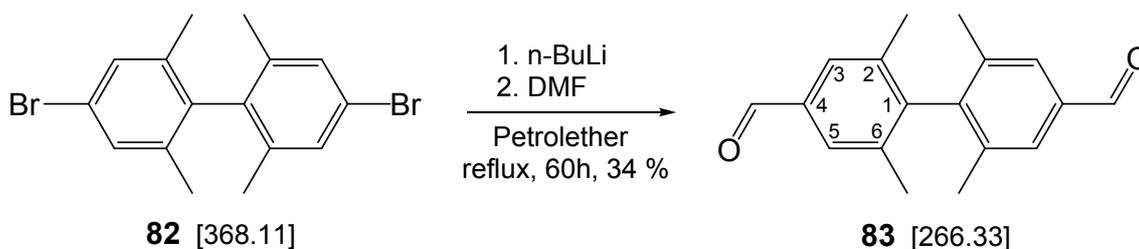
3,42 g (14,23 mmol) 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-4,4'-diamin **81** wurden in 31 ml H₂SO₄ (10% in Wasser) gelöst und auf 10°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 2,14 g (31,01 mmol) NaNO₂ in 20 ml dest. Wasser zugetropft, die Lösung 30 min gerührt und dann zu einer kalten Lösung aus 21,38 g (149,04 mmol) CuBr in 214 ml HBr (48% in Wasser) gegeben. Diese Mischung wurde langsam auf 50°C erwärmt, 3 h gerührt und auf RT abgekühlt. Die Lösung wurde mit 4*50 ml Diethylether extrahiert, die Etherphase mit 40 ml 3 N HCl und 50 ml dest. Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Das Produkt **82** wurde nach chromatographischer Aufarbeitung (Petrolether) rein erhalten. Ausbeute 2,18 g (5,92 mmol, 42 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₆H₁₆Br₂

Farblose Kristalle; R_f (Petrolether) = 0,71; Schmp.: 189°C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 1.85 (s, 12 H, -CH₃), 7.29 (s, 4 H, H-C(3) und H-C(5): =CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 19.4 (-CH₃), 120.8 (C(4): Br-C-), 130.5 (C(3) und C(5): =CH-), 137.90 (C(1)), 137.97 (C(2) und C(6): -C(CH₃)=); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3041 (w), 2970 (m), 2947 (m), 2916 (m), 2845 (m), 2729 (w), 1571 (s), 1456 (s), 1433 (s), 1400 (m), 1375 (s), 1249 (s),

1228 (m), 1121 (m), 1105 (m), 1029 (m), 999 (m-s), 986 (s), 878 (m), 853 (s), 816 (s), 745 (m), 584 (m-s), 523 (m); FD-MS [m/z]: 370 (25 %, M^+ , $^{12}C_{16}^1H_{16}^{81}Br_2$), 368 (100 %, M^+ , $^{12}C_{16}^1H_{16}^{81}Br^{79}Br$), 366 (100 %, M^+ , $^{12}C_{16}^1H_{16}^{79}Br_2$).

5.7.27 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-4,4'-dicarbaldehyd (**83**)



Ansatz:

0,85 g (2,31 mmol) 4,4'-Dibrom-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl **82**

4,2 ml (6,72 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan)

1,04 g (14,26 mmol) DMF

20 ml 3N HCl

24 ml Petrolether

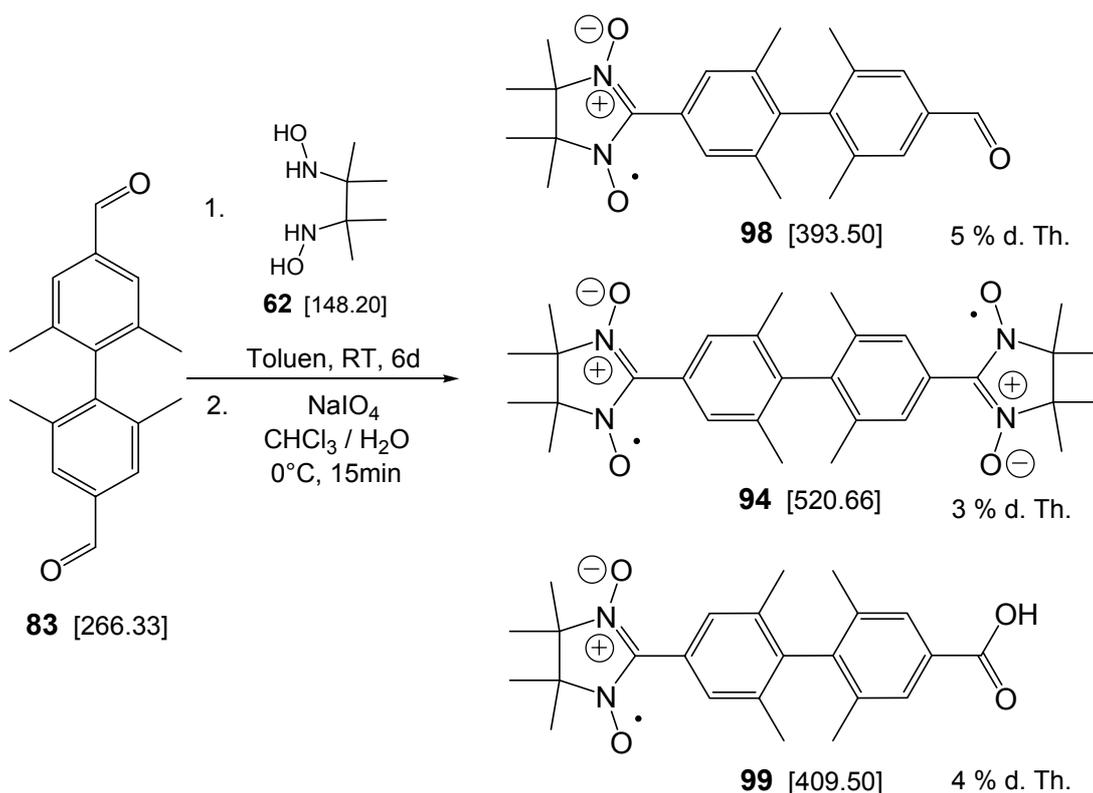
20 ml THF

Durchführung:

0,85 g (2,31 mmol) 4,4'-Dibrom-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl **82** wurden in 24 ml Petrolether suspendiert (N_2 -Atm.) und unter Rühren 3,3 ml (5,23 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) vorsichtig zugegeben. Die Mischung wurde 30 h zum Rückfluss erhitzt, dabei wurden nach 10 und 20 h jeweils 0,45 ml (0,72 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) zugetropft. Danach wurden 1,04 g (14,26 mmol) getrocknetes, entgastes DMF langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nochmals 30 h zum Rückfluss erhitzt, abgekühlt und im Vakuum einrotiert. Der Rückstand wurde in einer Mischung aus 20 ml 3N HCl und 20 ml THF 30 min bei RT gerührt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 2*50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit ges. $NaHCO_3$ -Lsg. Gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Einrotieren wurde ein klares Öl erhalten, welches säulenchromatographisch (CH_2Cl_2) aufgereinigt wurde. Ausbeute 211 mg (0,79 mmol, 34 % d. Th.)

Charakterisierung C₁₈H₁₈O₂

Farblose Kristalle; R_f (CH₂Cl₂) = 0,54; Schmp.: 148-149°C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 1.95 (s, 12 H, -CH₃), 7.67 (s, 4 H, H-C(3) und H-C(5): =CH-), 9.99 (s, 2 H, -CHO); ¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 19.4 (-CH₃), 129.1 (C(3) und C(5): =CH-), 136.0 (C(4): CHO-C-), 136.4 (C(2) und C(6): -C(CH₃)=), 145.6 (C(1)), 192.3 (-CHO); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3372 (w), 3041 (w), 2998 (w), 2947 (m), 2917 (m), 2854 (m), 2812 (w), 2771 (w), 1696 (s), 1654 (m), 1596 (m), 1570 (m), 1438 (m), 1377 (m), 1287 (s), 1150 (s), 1031 (w), 1026 (w), 1001 (m), 957 (m), 937 (m), 905 (w), 873 (s), 803 (w), 759 (m), 707 (s), 590 (m), 522 (w), 486 (w); FD-MS [m/z]: 266 (100 %, M⁺, ¹²C₁₈¹H₁₈¹⁶O₂).

5.7.28 Synthese von Imino- und Nitronylnitroxid-Radikalen aus 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-4,4'-dicarbaldehyd (**83**)

Ansatz:

40 mg (150 μmol) 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-4,4'-dicarbaldehyd **83**

111 mg (751 μmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutan **62**

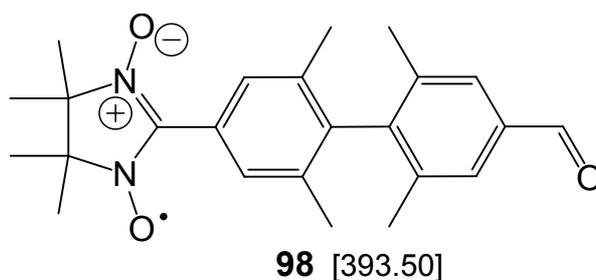
96 mg (451 μmol) Natrium-*meta*-periodat

25 ml CHCl₃
15 ml Toluol
25 ml dest. Wasser

Durchführung:

40 mg (150 µmol) 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-4,4'-dicarbaldehyd **83** und 111 mg (751 µmol) 2,3-Bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutan **62** wurden in 15 ml Toluol 6 d bei RT gerührt (N₂-Atm., dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 25 ml CHCl₃ aufgenommen und unter heftigem Rühren bei 0°C mit 96 mg (451 µmol) Natrium-*meta*-periodat in 25 ml Wasser versetzt, woraufhin sich die organische Phase intensiv grünblau färbte. Diese wurde nach 15 min abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu einem dunklen Feststoff einrotiert, welcher durch präparative Dünnschichtchromatographie (CHCl₃) in drei Produkte aufgespalten werden konnte. Entsprechend ihres Laufverhaltens wurden die drei isolierten Reinprodukte wie folgt analysiert und zugeordnet:

5.7.29 4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl-4-carbaldehyd (**98**)



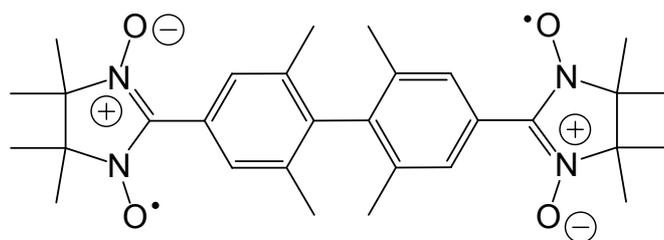
Ausbeute 3 mg (7,6 µmol, 5 % d. Th.)

Charakterisierung C₂₄H₂₉N₂O₃

Grüner Feststoff; R_f (CHCl₃) = 0,40; ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0066 \pm 0.0001$, $a = 7.4 \pm 0.1$ G; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 2958 (m), 2916 (s), 2854 (m), 2719 (w), 1732 (w), 1695 (s), 1602 (w), 1569 (w), 1451 (m), 1431 (m), 1384 (m), 1355 (s), 1296 (w), 1218 (w), 1145 (m), 1083 (w), 1036 (w), 959 (w); FD-MS [m/z]: 393 (100 %, M⁺,

$^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3$; UV (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\log e$) = 271 (2.25), 351 (0.62), 367 (0.97), 585 (0.04), 616 (0.04).

5.7.30 4,4'-Bis(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-4'',5''-dihydro-1*H*-imidazol-2''-yl)-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl-bis-3'',3''-oxid-bis-1'',1''-oxyl (**94**)



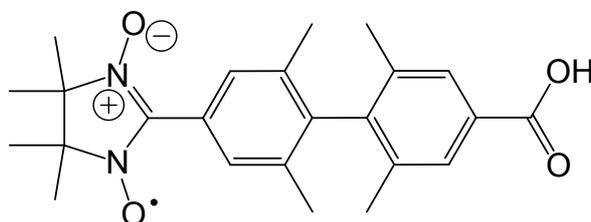
94 [520.66]

Ausbeute 2 mg (4,6 μmol , 3 % d. Th.)

Charakterisierung $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$

Grüner Feststoff; R_f (CHCl_3) = 0,11; ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0066 \pm 0.0001$, $a = 7.4 \pm 0.1$ G, $J = 0.020$ cm^{-1} ; FD-MS [m/z]: 520 (100 %, M^+ , $^{12}\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$); UV (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\log e$) = 269 (1.30), 351 (0.52), 367 (0.69), 399 (0.08), 587 (0.03), 616 (0.03).

5.7.31 4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-1-oxyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl-4-carbonsäure (**99**)

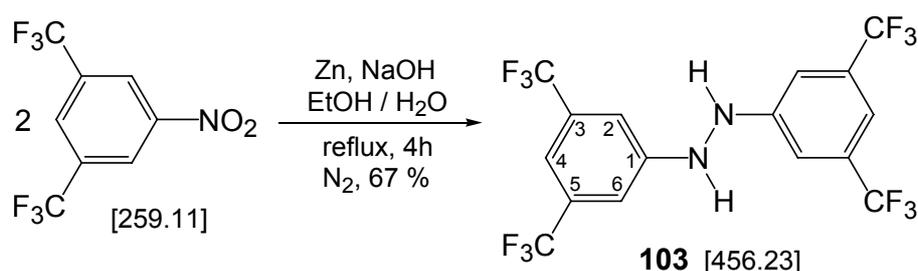


99 [409.50]

Ausbeute 2 mg (5,6 μmol , 4 % d. Th.)

Charakterisierung $C_{24}H_{29}N_2O_4$

Grüner Feststoff; R_f ($CHCl_3$) = 0,03; ESR (X-Band, Toluol): $g = 2.0065 \pm 0.0001$, $a = 7.4 \pm 0.1$ G; FD-MS [m/z]: 409 (100 %, M^+ , $^{12}C_{24}H_{29}^{14}N_2^{16}O_4$); UV (CH_2Cl_2): λ [nm] (log e) = 263 (2.11), 355 (0.27), 367 (0.36), 579 (0.01), 613 (0.01).

5.7.32 1,2-Bis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-hydrazin (**103**)

Ansatz:

17,11 g (66,02 mmol) 1-Nitro-3,5-Bis(trifluormethyl)benzen

25 g (382,21 mmol) Zink-Staub

15,00 g (375,03 mmol) NaOH

40 ml EtOH

50 ml dest. Wasser

Durchführung:

17,11 g (66,02 mmol) 1-Nitro-3,5-Bis(trifluormethyl)benzen und 25 g (382,21 mmol) Zink-Staub wurden in 40 ml EtOH zum Rückfluss erhitzt und dann nach Entfernen des Wärmebades langsam 15,00 g (375,03 mmol) NaOH in 50 ml dest. Wasser zugetropft. Das zunächst heftige Sieden der Reaktionsmischung liess bald nach, so dass von aussen geheizt werden musste. Die Mischung wurde noch 4 h zum Rückfluss erhitzt, heiss durch einen Büchner-Trichter in eine Lösung aus 7,13 g $Na_2S_2O_5$ in 23 ml HOAc und 150 ml dest. Wasser filtriert und der Rückstand mehrmals mit insg. 200 ml EtOH ausgekocht. Es bildete sich jedoch kein Feststoff, wie bei der Darstellung von 1,2-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-hydrazin, sondern lediglich ein Schleim. Dieser wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen

und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Produkt **103** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether / Aceton 5:1) erhalten. Ausbeute 10,10 g (22,14 mmol, 67 % d. Th.)

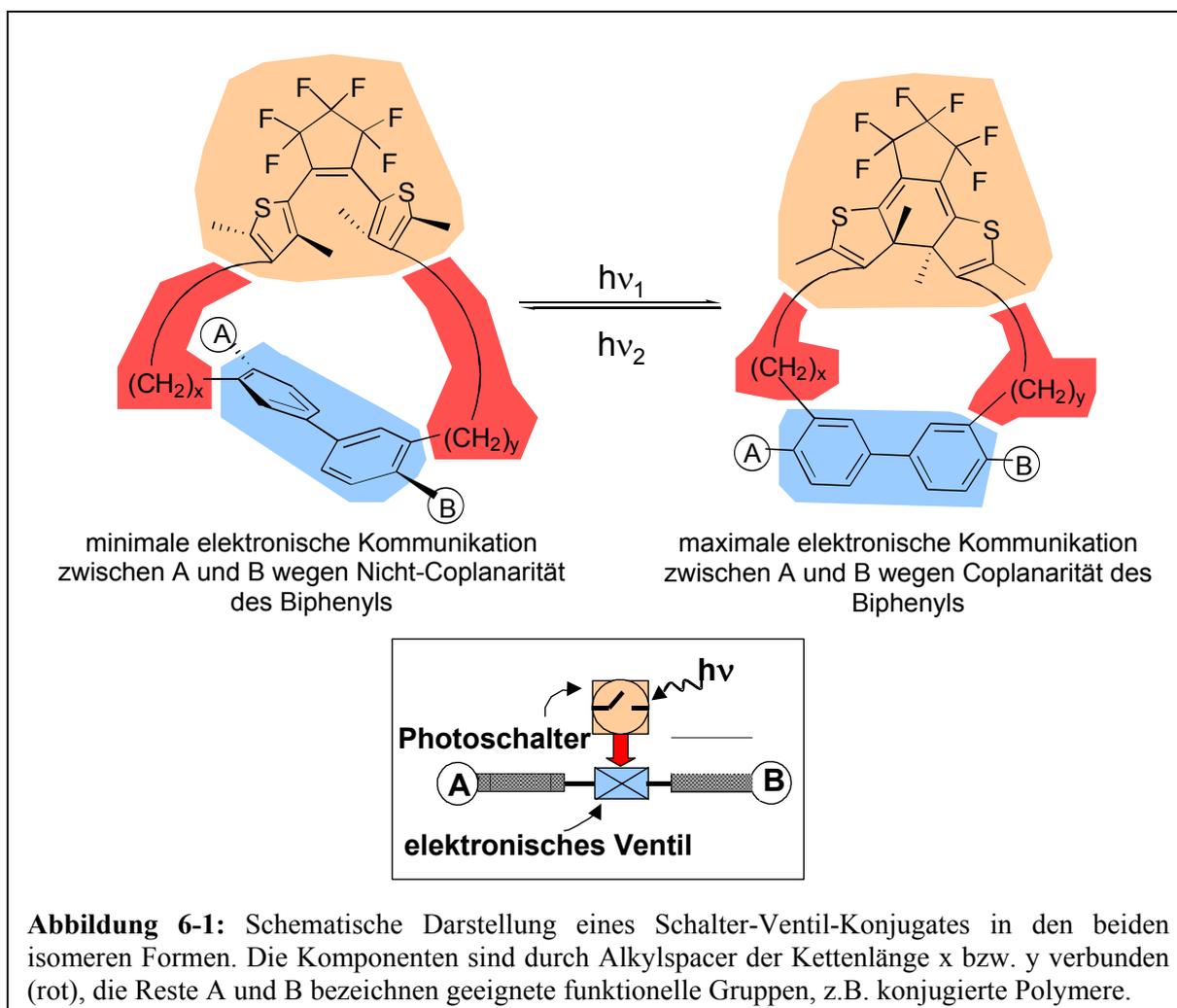
Charakterisierung C₁₆H₈F₁₂N₂

Farblose Kristalle; R_f (Petrolether / Aceton 5:1) = 0,69; Schmp.: 147°C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.15 (s, 2 H, -NH-), 7.29 (s, 4 H, H-C(2) und H-C(6): =CH-), 7.39 (s, 2 H, H-C(4): =CH-); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 112.1 (d, *J* = 3 Hz, C(2) und C(6): =CH-), 114.3 (sept, *J*_{app} = 4 Hz, C(4): =CH-), 123.4 (q, *J* = 273 Hz, -CF₃), 133.2 (q, *J* = 33 Hz, C(3) und C(5): -C(CF₃)=), 149.0 (C(1): -NH-C-Ph_{ortho}); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3413 (m), 3101 (w), 2937 (w), 1621 (m), 1616 (m), 1534 (w), 1474 (m), 1432 (m), 1377 (s), 1279 (s), 1167 (s), 1121 (s), 996 (m), 946 (m), 872 (s), 848 (m), 710 (w), 701 (m-s), 682 (m-s), 625 (w), 597 (w), 527 (w); FD-MS [m/z]: 456 (100 %, M⁺, ¹²C₁₆¹H₈¹⁹F₁₂¹⁴N₂).

6. Schalter-Ventil-Konjugate

6.1 Einführung

Die Entwicklung von Strategien zur synthetischen Zusammenführung von Photoschalter- und Ventilmodellen zu Schalter-Ventil-Konjugaten ist Gegenstand dieses Kapitels. Wie in Abbildung 6-1 gezeigt, besteht ein solches Konjugat aus einem Bis(thienylethen)-Photoschalter, einer Alkylbrücke zum Übertragen der konformativen Änderung beim Photoschaltprozess und einem substituierten Biphenyl-Ventilmodell. Die synthetischen Möglichkeiten der Konjugatkonstruktion werden basierend auf den bisher durchgeführten Synthesen zur Funktionalisierung beider Komponenten erläutert^v.



^v Es wird auf die Diplomarbeiten von Silvia Schleidt und Petra Stegmeier im Rahmen dieses Projektes verwiesen, welche aufbauend auf der vorliegenden Arbeit jeweils speziell die Synthesen von substituierten Schaltern und von substituierten Ventilen behandeln^[111,127].

Zur vollständigen elektronischen Entkopplung und gleichzeitigen konformativen Kopplung zwischen Schalter und Ventil wurde bereits der Einbau eines Alkylspacers diskutiert (vgl. Kapitel 2.6). Dessen Kettenlänge darf weder zu groß, noch zu gering gewählt werden, damit die konformative Änderung des photochromen Schaltermoleküls vollständig auf die Biphenylstruktur des Ventils übertragen werden kann, ohne durch die Freiheitsgrade einer langen Alkylkette verloren zu gehen bzw. durch zu kurze Anbindung ein Schalten zu verhindern. Die Struktur des in Abbildung 6-1 links abgebildeten Photoschaltermoleküls wurde so gewählt, dass die beiden Thiophensubstituenten sich bereits in der antiparallelen Konformation zueinander befinden, von welcher aus die electrocyclische Ringschlussreaktion verläuft. Inwieweit der Diederwinkel der beiden Phenylringe von der Kettenlänge x bzw. y der Alkylspacer und dem Schaltzustand des photochromen Bis(thienylethens) abhängt, wurde in den oben genannten Arbeiten^[111,122] mit Hilfe von Computermodellen erläutert. Dort wurden Rechnungen für 1,2-Bis(2-thienyl)-perfluorocyclopentene (im folgenden 2-Schalter genannt) und 1,2-Bis(3-thienyl)-perfluorocyclopentene (3-Schalter) vorgestellt und die erhaltenen Werte der beiden Substanzklassen verglichen. Die auf Kraftfeldnäherungen beruhenden Molekülmodell-Rechnungen ergaben in keinem Fall eine optimale Diederwinkeländerung der offenen und geschlossenen Form von 0° nach 90° oder umgekehrt, sondern eine Modulation der Werte in Abhängigkeit von den Alkylspacerlängen x und y . Darauf wird in Kapitel 6.2.2 genauer eingegangen. Durch die große Anzahl an Freiheitsgraden sind die Absolutminima der Energie für die verschiedenen Geometrien jedoch nicht eindeutig lokalisierbar. Die Computermodelle dienen daher eher als erster Ausgangspunkt einer synthetischen Zielstellung (virtuelle Kalottenmodelle).

6.2 Syntheszugang aus Schaltern und Ventilen

6.2.1 Symmetriebetrachtungen

Ein Diarylethenmolekül mit identischen Heteroarylseitengruppen kann in antiparalleler (C_2) oder in paralleler (σ_v) Symmetrie vorliegen (vgl. Kapitel 4.2, Abbildung 4-3), die Cyclisierung erfolgt aber nur aus antiparalleler Konformation. Wird die Kupplungsreaktion des Schalters mit dem Ventil vor der Photocyclisierungsreaktion durchgeführt, ist der Schalter bei kurzen Alkylspacerlängen in Analogie zu Abbildung 4-3 (Kapitel 4.2.3) durch dessen σ_v -Symmetrie in der offenen Form blockiert. Bei Betrachtung der räumlichen Strukturen wird dies deutlich (z.B. in Abbildung 6-1 für kurze Brückenkettenlängen): die

Thiophensubstituenten der Konjugate haben bei den betrachteten kurzen Alkylspacern ($x, y \leq 5$) im Gegensatz zu den freien Schaltern nicht die Möglichkeit, nach der Kupplungsreaktion in die antiparallele Stellung zueinander zu gelangen. Es ist daher sinnvoll, den Schalter zuerst zu cyclisieren und dann die Anknüpfung der Alkylbrücke durchzuführen.

6.2.2 Energieminimierungen von Schalter-Ventil-Konjugaten

Zur Bestimmung der optimalen Alkylkettenlängen für die Schalter-Ventil-Konjugate wurden Modelle aus 2- bzw. 3-Schaltern und Biphenylventilen analog Abbildung 6-1 mit den Alkylkettenlängen $2 \leq x, y \leq 5$ bezüglich ihrer Geometrie optimiert^[111,127]. Für jede Alkylketten-Konstellation x, y wurde die Winkeländerung für die Drehung der beiden Phenylringe des Ventils bei einem Schaltvorgang ermittelt. Die Änderungen bei symmetrischen Alkylbrücken lagen zwischen -10.8° und $+7.5^\circ$. Der Maximalwert von $+58.3^\circ$ war für die Alkylkettenlängen $x = 2$ und $y = 4$ zu beobachten. Um die Genauigkeit der Berechnungen zu erhöhen, wurden sämtliche Geometrien zunächst voroptimiert. Aus den durchgeführten Rechnungen konnte folgende Tendenz abgeleitet werden: Die größten Winkeldifferenzen werden bei unsymmetrischer Substitution erhalten. In diesem Fall ist die kurze Brücke anschaulich als Scharnier zu betrachten^[127], welches die räumliche Lage eines Phenylringes relativ zum Schalter fixiert. Der Schaltprozess wirkt dann fast ausschließlich auf den zweiten Phenylring des Ventils.

6.2.3 Synthesestrategien

Der Herstellung von Photoschaltern und ihren Vorstufen sowie von substituierten Biphenylsystemen im Hinblick auf die Konjugatsynthese liegen verschiedene Synthesestrategien zugrunde, die im Vorfeld der experimentellen Tätigkeit dieser Arbeit und der beiden oben genannten Diplomarbeiten^[111,127] entwickelt wurden und der Syntheseplanung in anderen Arbeiten innerhalb dieses Projektes dienen sollen. Abbildung 6-2 stellt die grundlegenden Syntheserouten schematisch dar, welche den Aufbau der Komponenten zu Konjugaten beschreiben. Die Cyclophansynthese, die daran großen Anteil hat, wird in Kapitel 6.2.4 erläutert.

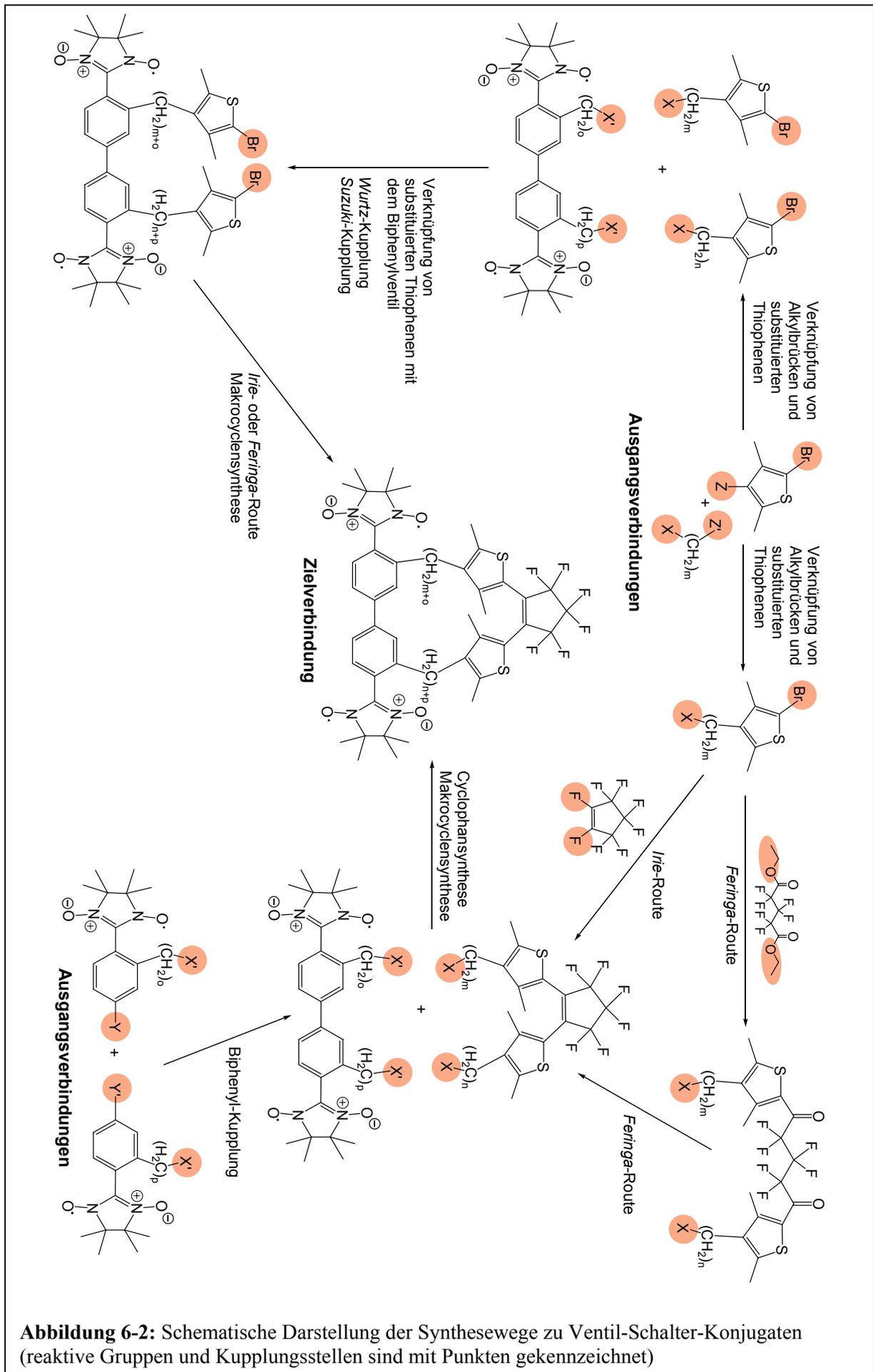
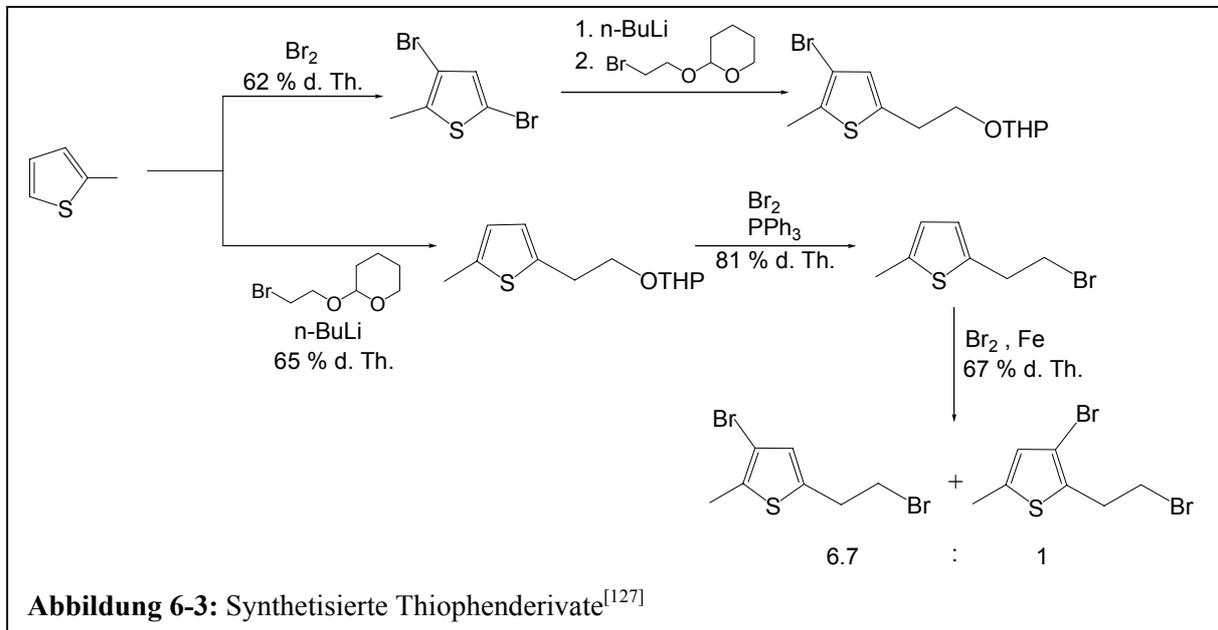
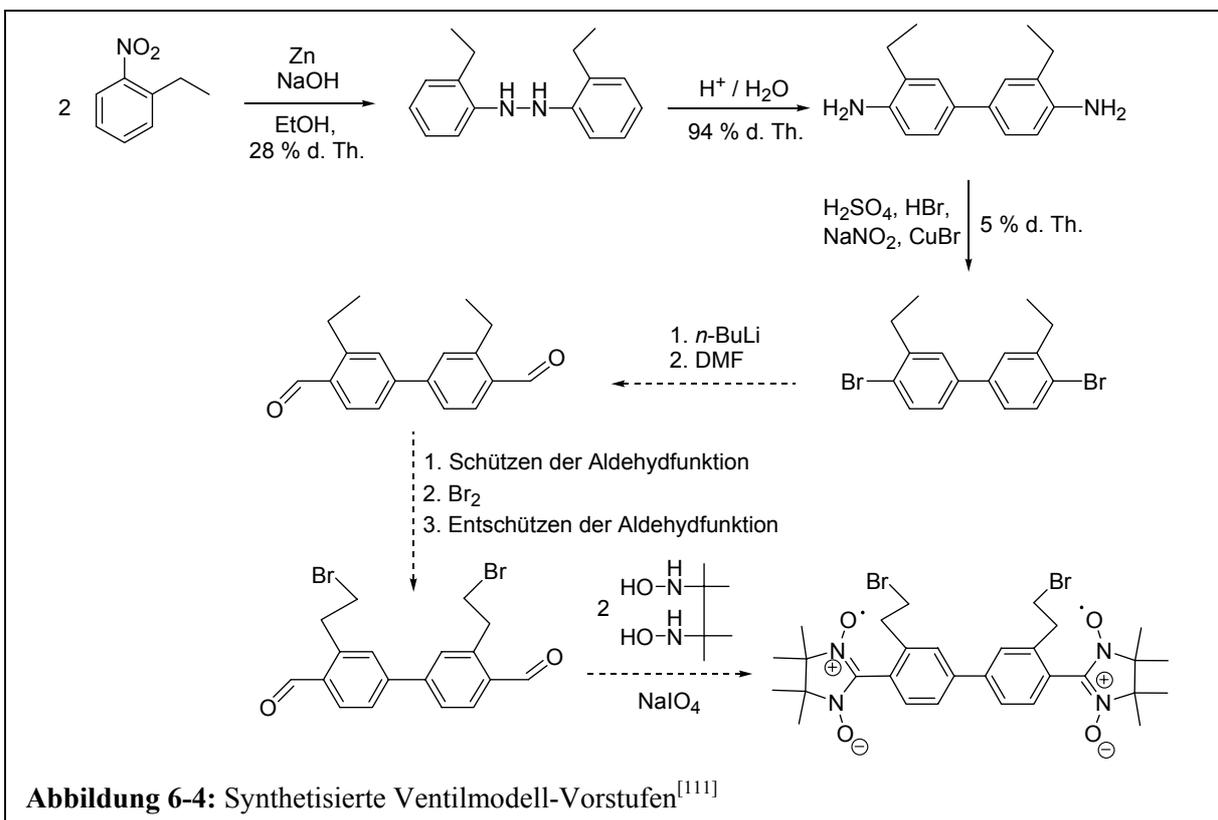


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung der Synthesewege zu Ventil-Schalter-Konjugaten (reaktive Gruppen und Kupplungsstellen sind mit Punkten gekennzeichnet)

Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Photoschaltermodelle (2-Schalter) wurden mit Brom endfunktionalisiert, weshalb sie sich nicht nur für Kupplungsreaktionen nach *Suzuki*^[95] unter Einsatz von Boronsäurederivaten (vgl. Kapitel 4.3.5.3, Abbildung 4-14) eignen, sondern auch vielversprechende Kandidaten für die Kupplung mit Biphenylen sind.



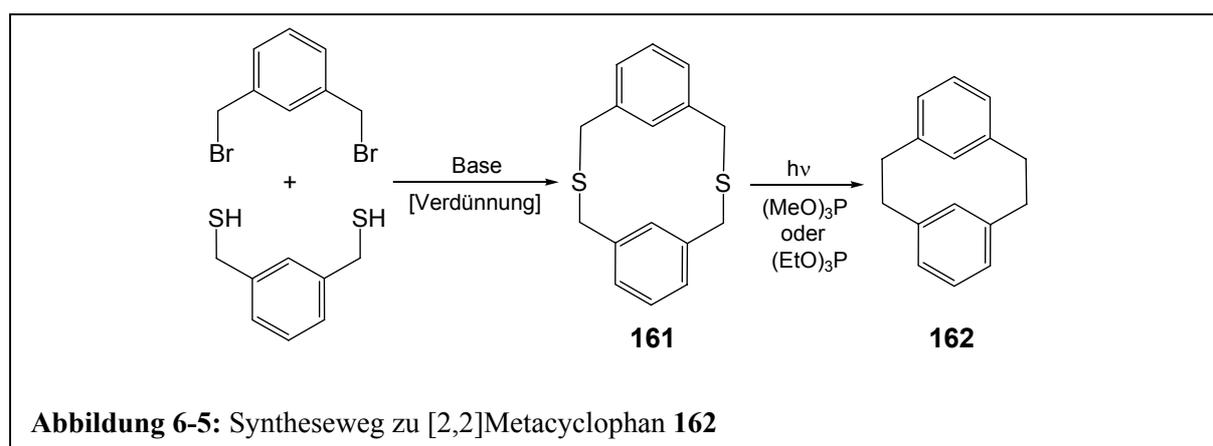
In einer auf den hier dargestellten Grundlagen aufbauenden Arbeit wurde gezeigt, dass Brom nach Lithiierung gegen elektrophile Substituenten ausgetauscht werden kann^[127].



Die Synthese eines Bromethyl- oder Tetrahydropyranyl-(THP)-Ether-substituierten Methylthiophen-Grundkörpers (Abbildung 6-3) liefert die Ausgangssubstanz zur Verknüpfung von Thiophenen mit dem Biphenylventil (vgl. Abbildung 6-2), welche auf zweierlei Weise erfolgen kann. Einerseits kann der Schalter aus den Thiophenen über die *Irie*- oder *Feringa*-Route aufgebaut und dann über Makrocyclensynthese an das Biphenyl angekoppelt werden, andererseits kann die Ankopplung der Thiophene an das Ventil direkt erfolgen und der Schalter anschließend synthetisiert werden. Der Aufbau kupplungsfähiger Biphenylventile wiederum kann entweder durch metall-katalysierte Biphenylkupplung nach literaturbekannten Verfahren^[129,130,131] oder durch Funktionalisierung des Biphenylgrundgerüsts erfolgen. Ausgehend von 1-Ethyl-2-nitrobenzol wurde aufbauend auf den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen zur Darstellung von Ventilmodellen der in Abbildung 6-4 gezeigte Syntheseweg bis zur vierten Stufe verfolgt^[111]. Der weitere Weg zum Ventil über die Bromierung der Ethylreste und Einführung von Nitronylnitroxidradikalen ist erfolgversprechend und wird innerhalb dieses Projektes weiter bearbeitet.

6.2.4 Cyclophane

Cyclophansynthesen^w aus bifunktionellen Molekülen sind im Hinblick auf die Kupplung von Photoschaltern und elektronischen Ventilen zu Schalter-Ventil-Konjugaten interessant. 1969 wurde von *Vögtle* ein Syntheseweg zum Aufbau von Dithiacyclophanen **161** vorgestellt, welcher von Dibromxylen und Dimercaptoxylen ausgeht^[123,124,125] (Abbildung 6-5).



^w Zur näheren Erläuterung der „Phan“-Nomenklatur wird auf die Literatur verwiesen^[132].

Im ersten Schritt führt die zweifache nukleophile Substitution des Broms in der Brommethylgruppe durch den Schwefel des Thiols über Basenkatalyse (meist Natriumhydroxid) zum Cyclohexan **161**. Unter Anwendung des Verdünnungsprinzips nach *Rüggli* und *Ziegler*^[34] ist die intramolekulare Reaktion gegenüber der intermolekularen Reaktion und Polymerisation entropisch begünstigt, daher entsteht bevorzugt das Dithiacyclohexan **161**^x. Ein eleganter Weg zur Eliminierung des Heteroatoms ist die photochemische Reaktion mit Triethylphosphit^[126] zu [2,2]Metacyclohexan **162**, was zu einer zweifachen Ringverengung führt. Aber auch mit Thioetherbrücken analog **161** ist ein funktionierendes Konjugat denkbar, so dass nicht zwangsläufig alle Reaktionsstufen durchlaufen werden müssen.

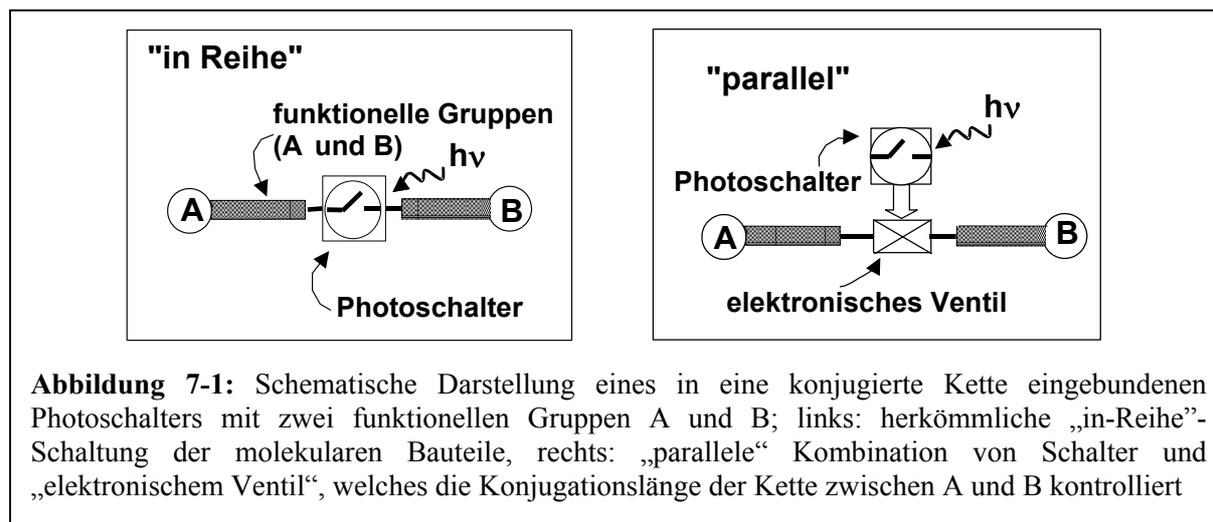
6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung von Strategien zur Synthese von Photoschalter-Ventil-Konjugaten ausgehend von substituierten Thiophenen und Biphenylen wird erörtert. Dieser spezielle Syntheseweg zu Dithiacyclohexanen, der 1969 von *Vögtle* vorgestellt wurde, gibt einen wichtigen synthetischen Anstoß zur Kopplung von Photoschaltern und Ventilen. Über die Funktionalisierung von Vorstufen mit Thiolen und Brommethylgruppen führt die Kupplungsreaktion in großer Verdünnung zu Dithiacyclohexanen. Diese Syntheseroute sollte die Herstellung von Schalter-Ventil-Konjugaten analog Abbildung 6-2 ermöglichen und den Zugang zur Kontrolle elektronischer Konjugation eröffnen. Der Anfang ist durch die erfolgreichen Synthesen von Photoschaltermodellen, substituierten Biphenylmodellen und deren Vorstufen gemacht worden, über die in der vorliegenden, sowie in darauf basierenden Arbeiten^[111,127] berichtet wird.

^x Auf analoge Weise lassen sich Diaza- und Dioxa-Phane herstellen^[125].

7. Zusammenfassung der Arbeit

Gegenstand und Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von organischen Photoschalter-Modellen auf der Basis von mesoionischen Pyrimidinium-olaten und Bis(thienylethenen), sowie die Darstellung substituierter Biphenyl-Biradikale als Modelle für Ventil-Systeme im Sinne eines neuen Schalter-Ventil-Konzeptes (Abbildung 7-1, rechts).



In diesem Konzept sollen erstmals Möglichkeiten untersucht werden, die Konjugation in ausgedehnten π -Systemen durch einen Photoschalter mittels eines elektronischen Ventils zu steuern. Dieses System kann als molekularer optischer Transistor bezeichnet werden. Hierbei ist der Konjugationspfad durch das Ventil vom Schalter elektronisch entkoppelt, was im Gegensatz zu der direkten Anbindung des Photoschalters (Abbildung 7-1, links) eine allgemeinere Anwendbarkeit für verschiedene π -Systeme (z.B. konjugierte Polymere) gewährleisten soll.

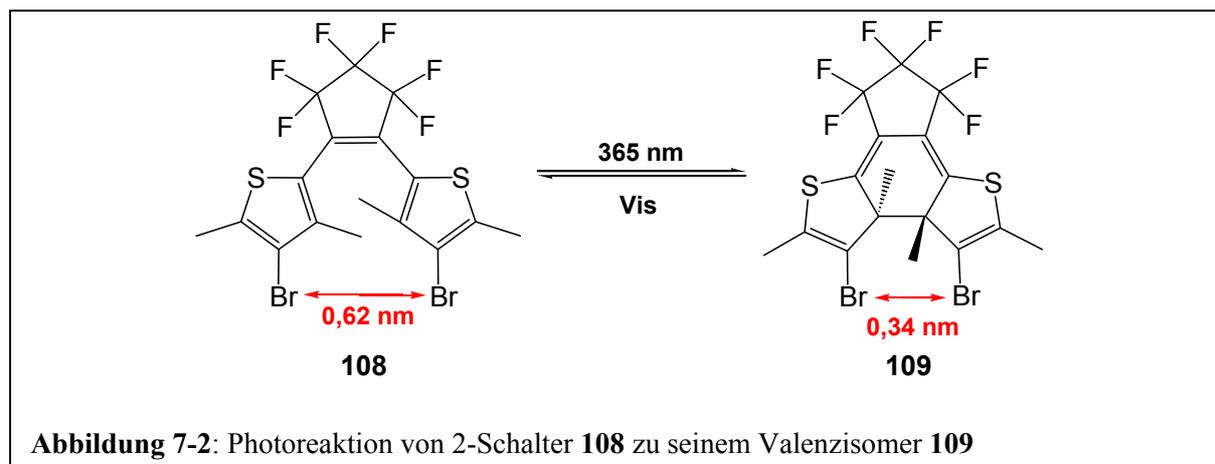
Die Schalteigenschaften der als Photoschalter eingesetzten Bis(thienylethene) wurden optisch nachgewiesen (siehe Kapitel 7.1). Als Ventilmodelle wurden substituierte Biphenyle verwendet, welche zur Bestimmung von Konjugationseffekten mit ESR-Spinsonden bifunktionalisiert wurden (siehe Kapitel 7.2). Die experimentellen Daten und deren Vergleich mit Spektrensimulationen bestätigte die Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung zwischen den Spinsonden vom Biphenyldiederwinkel.

Aufbauend auf meiner Arbeit über mesoionische Pyrimidinium-olate^[19] wurde ein henkelverbrücktes Ansa-Mesoion mit einem 16-gliedrigen Makrocyclus, sowie drei mehrcyclische mesoionische Systeme synthetisiert und auf ihr Schaltverhalten hin untersucht. Das Ansa-Mesoion stellt ein erstes einfaches Modell für Schalter-Ventil-Konjugate dar. Es

konnte gezeigt werden, dass die Anbindung der Alkylbrücke das Photoschaltverhalten nicht negativ beeinflusst.

7.1 Bis(thienylethene)

Die Bis(thienylethene) stellen eine Klasse von photochromen Verbindungen dar, welche eine hohe Quantenausbeute des reversiblen Schaltverhaltens mit einer ausgeprägten Resistenz gegenüber Nebenreaktionen vereinen. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden die aus der Literatur bekannten Syntheserouten nach *Irie* als auch nach *Feringa* auf neue Strukturen angewandt. Die Anordnung der reaktiven Endgruppen in den beiden Isomeren **108** und **109** schafft ideale Voraussetzungen für eine große konformelle Änderung, welche im Schalter-Ventil-Konjugat erwünscht ist, wie in Abbildung 7-2 gezeigt. Die hohe Reversibilität des Schaltvorganges konnte durch vielfaches Durchlaufen des Schaltprozesses (> 100 Cyclen) belegt werden. Die Bromsubstituenten der Schalter sollen eine Anknüpfung der Ventilkomponente erlauben.

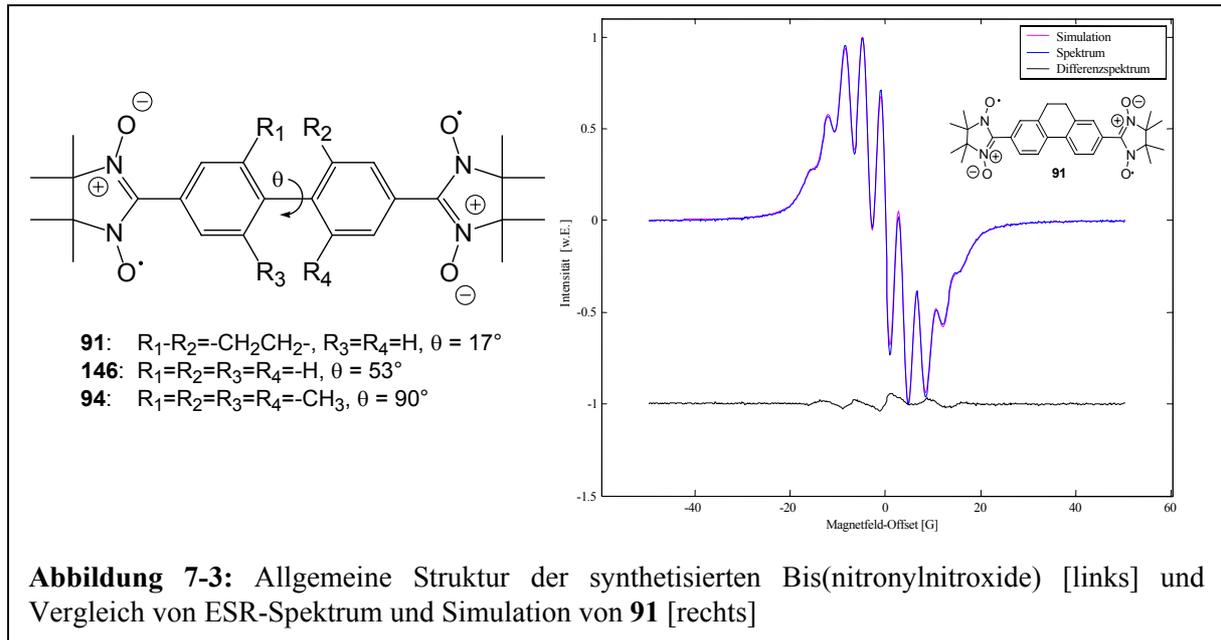


7.2 Biphenyl-Biradikale

Biphenylderivate, deren primärer konformativer Freiheitsgrad durch die Drehung um die Einfachbindung gegeben ist, wurden als Ventilmodelle untersucht. In dieser Ventilstruktur steuert der Diederwinkel die Konjugation im Biphenylgrundkörper.

Die ESR-Spektroskopie bietet eine elegante Methode, die Austausch-Wechselwirkung zwischen zwei konjugierten Spinsonden zu messen, was eine direkte experimentelle Beobachtung des π -Orbitalüberlapps in Abhängigkeit des Diederwinkels erlaubt. Hierzu

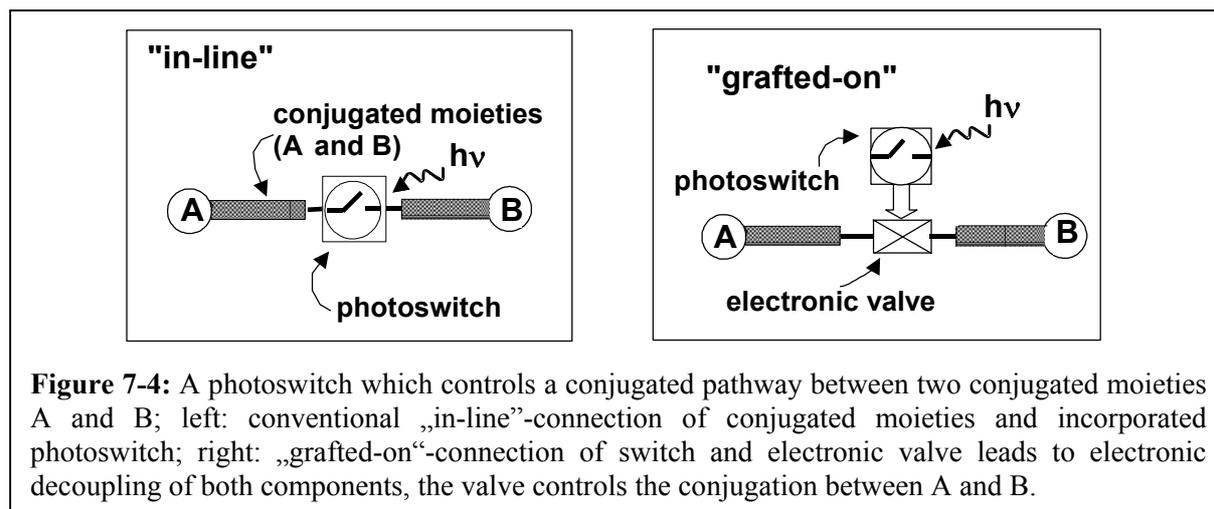
wurden verschiedene substituierte Biphenylderivate mit zwei Spinsonden synthetisiert, wobei das Substitutionsmuster den Diederwinkel vorgibt.



Als konjugierte Spinsonden wurden Iminonitroxide und Nitronylnitroxide verwendet. Dabei konnte neben dem nahezu coplanaren als auch senkrechten Grenzfall ein frei rotierbares Biphenyl synthetisch realisiert werden, was in Abbildung 7-3 gezeigt ist. Die ersten beiden synthetisierten Verbindungen dienen als Modelle für den „An“- (**91**) bzw. „Aus“-Zustand (**94**) des Ventils in Schalter-Ventil-Konjugaten. Durch Messung der ESR-Spektren der verschiedenen Verbindungen und deren Simulation konnte die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronenspins der Spinsonden bestimmt werden.

7.3 Summary

Aim of the current thesis was the synthesis and investigation of organic photoswitch models based on mesoionic pyrimidinium-olates and bis(thienylperfluorocyclopentenes), respectively, and substituted biphenyl biradicals as models for valve systems forming the basis of a new photoswitch-valve-concept (figure 7-4, right).



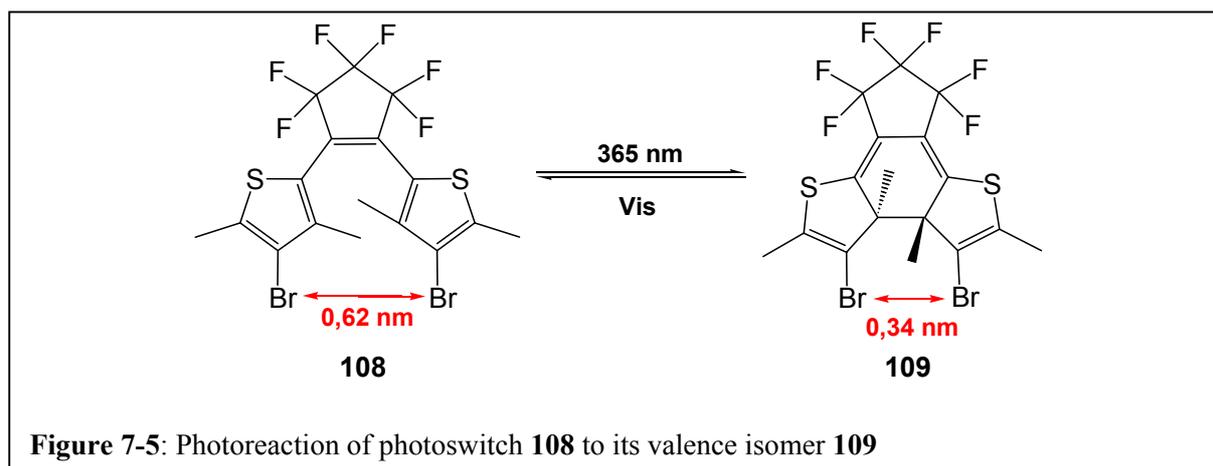
In this concept, possibilities to control the conjugation in extended π -systems by a photoswitch via an electronic valve are examined for the first time. Such a system represents an optical nano-transistor. Here the conjugation path through the valve is electronically decoupled from the switch, which, in contrast to the “in-line” connection (figure 7-4, left), shall ensure a more general applicability for different π -systems and substituents A and B (e.g. conjugated polymers).

The switching properties of bis(thienylethene) photoswitches were characterized by UV-Vis-spectroscopy (chapter 7.3.1). Substituted biphenyls served as valve models, which were bifunctionalized with EPR spin probes to determine conjugation effects (chapter 7.3.2). The experimental data in comparison with simulation spectra confirmed the dependency of the exchange interaction between spin probes on the biphenyl dihedral angle.

Based on my diploma work on mesoionic pyrimidinium-olates^[19], a bridged ansa-mesoion with a 16-membered macrocycle as well as three polycyclic mesoionic systems were synthesized and their optical switching behavior was investigated. The ansa-mesoion is a first simple model for photoswitch-valve-conjugates. It could be shown, that the connection of the alkyl bridge did not affect the photoswitching behavior.

7.3.1 Bis(thienylethenes)

Bis(thienylethenes) represent a class of photochromic compounds which combine high quantum yield of the reversible switching behavior and extraordinary fatigue resistance. Synthetic routes known from the literature, like the *Irie* route or the *Feringa* route, could be applied to obtain new bis(thienylethene) derivatives.



Reactive endgroups in both isomers **108** and **109** form the ideal basis for a large conformational change upon switching (figure 7-5), as desired in a switch-valve-conjugate. The pronounced reversibility of the switching process could be proven by multiple repetitions of the optical cycling (> 100 cycles). Bromo substituents in the switch will allow further substitution with the valve component in a subsequent step.

7.3.2 Biphenyl biradicals

In biphenyl derivatives the primary conformational degree of freedom is given by the rotation around the single bond. This makes them an ideal candidate as valve component, in which the dihedral angle controls the conjugation in the biphenyl moiety.

EPR spectroscopy represents an elegant method to measure the exchange interaction between two conjugated spin probes. This allows for a direct experimental observation of the π -orbital overlap in dependence on the dihedral angle. For this purpose biphenyl derivatives with two spin probes and different substitution patterns were synthesized, that determine the dihedral angle and which carry two spin probes.

Imino nitroxides and nitronyl nitroxides served as conjugated spin probes. The almost coplanar as well as the perpendicular limit could be realized, along with a freely rotating biphenyl (figure 7-6). The first two synthesized compounds represent the “on” (**91**) and “off” (**94**) state of the valve in photoswitch-valve-conjugates.

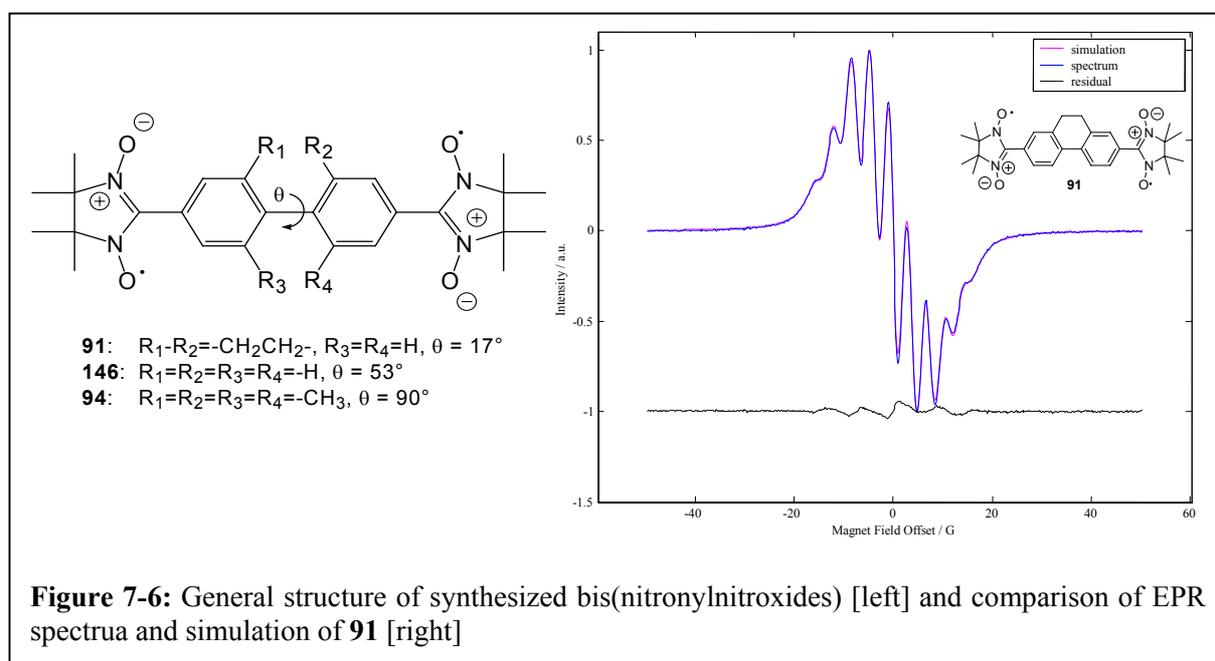


Figure 7-6: General structure of synthesized bis(nitronyl nitroxides) [left] and comparison of EPR spectra and simulation of **91** [right]

The exchange interaction between electron spins of the spin probes in the three compounds could be determined by EPR spectra in combination with their simulations.

8. Literatur

- [1] G. M. Wallraff, W. D. Hinsberg; „Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features“, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1801-1821
- [2] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides; „Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures“, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1823-1848
- [3] Y. Xia, G. M. Whitesides; „Soft Lithography“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 550-575
- [4] <http://www.intel.com/research/silicon/mooreslaw.htm>
- [5] G. E. Moore; „Cramming more components onto integrated circuits“, *Electronics* **1965**, 38, 8 (19. April 1965)
- [6] R. F. Service; „Can Chip Devices Keep Shrinking?“, *Science* **1996**, 274, 1834-1836
- [7] <http://www.intel.com/deutsch/home/scenes/stories/20ghz.htm>
- [8] http://www.amd.com/de-de/Corporate/AboutAMD/0,,51_52_3071,00.html
- [9] <http://www.nanonet.de/disziplinen/index.php3>
- [10] P. Ball, L. Garwin; „Science at the atomic scale“, *Science* **1992**, 355, 761-766
- [11] J. H. Fendler; „Chemical Self-assembly for Electronic Applications“, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3196-3210
- [12] A. Aviram, M. A. Ratner; „Molecular rectifiers“, *Chemical Physics Letters* **1974**, 29, 277-283
- [13] <http://www.cc-nanochem.de/AllgInfo/Schwerpunkte/Elektronik.htm>
- [14] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange; „Organic Materials for Reversible Optical Data Storage“, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267-8310
- [15] L. Mayer; „Curie-Point Writing on Magnetic Films“, *J. Appl. Phys.* **1958**, 29, 1008
- [16] S. Ovshinsky, U.S. Patent 3530441
- [17] M. Irie; „Diarylethenes for Memories and Switches“, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685-1716
- [18] A. J. Myles, N. R. Branda; „1,2-Dithienylethene Photochromes and Non-destructive Erasable Memory“, *Advanced Functional Materials* **2002**, 12, 167-173
- [19] A. Koch; „Synthese von henkelverbrückten Mesoionen“, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2000**
- [20] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn; „Light-Triggered Molecular Devices: Photochemical Switching of Optical and Electrochemical Properties in Molecular Wire Type Diarylethene Species“, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 275-284

- [21] H. Nakashima, M. Irie; „Synthesis of polystyrene and poly(alkyl methacrylate)s having photochromic dithienylethene pendant groups”, *Polymer Journal* **1998**, 30, 985-989
- [22] T. Kawai, T. Kunitake, M. Irie; „Novel photochromic conducting polymer having diarylethene derivative in the main chain”, *Chemistry Letters* **1999**, 9, 905-906
- [23] F. Stellacci, C. Bertarelli, F. Toscano, M. C. Gallazzi, G. Zotti, G. Zerbi; „A High Quantum Yield Diarylethene-Backbone Photochromic Polymer“, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 292-295
- [24] K. Matsuda, M. Irie; „Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction Using a Photochromic Spin Coupler: An ESR Study“, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8309-8310
- [25] K. Matsuda, M. Irie; „Photochromism of Diarylethenes with Two Nitronyl Nitroxides: Photoswitching of an Intramolecular Magnetic Interaction“, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3466-3473
- [26] K. Matsuda, M. Matsuo, M. Irie; „Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction Using Photochromic Diarylethene Spin Coupler: Introduction of Thiophene Spacer“, *Chem. Lett.* **2001**, 436-437
- [27] K. Matsuda, M. Matsuo, M. Irie; „Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction Using Diarylethene with Oligothiophene π -Conjugated Chain“, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8799-8803
- [28] K. Matsuda, M. Irie; „Photoswitching of magnetic interaction: diarylethene photochromic spin couplers“, *Polyhedron* **2001**, 20, 1391-1395
- [29] K. Matsuda, M. Irie; „A Diarylethene with Two Nitronyl Nitroxides: Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction“, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7195-7201
- [30] U. Jonas; „Photo-Switchable, Extended Conjugated Systems as Active Elements in Molecular Circuitry“, *Research Proposal* **1998**
- [31] P. W. Atkins; „Physikalische Chemie“, VCH, Weinheim, **1990**
- [32] H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Hrsg.); „Photochromism, Molecules and Systems“, Elsevier, Amsterdam, **1990**
- [33] E. Fischer; „Photochromie und photochrome Verbindungen“, *Chemie in unserer Zeit* **1975**, 9, 85-95
- [34] J. Falbe, M. Reglitz (Hrsg.); „Römpp-Chemielexikon“, Thieme, Stuttgart **1996**
- [35] G. Fischer, K. A. Muszkat, E. Fischer; „The Thermodynamic Equilibrium cis-trans in Stilbene and Derivatives“, *J. Chem. Soc. (B)* **1968**, 1156

- [36] R. R. Birge; *Biochim. Biophys. Acta*, **1990**, 1016, 293
- [37] C. Brächle, N. Hampp, D. Oesterhelt; „Optical Applications of Bacteriorhodopsin and its Mutated Variants”, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 420
- [38] W. H. Laarhoven; „Photocyclizations and intramolecular cycloadditions of conjugated aryl-olefins“ in A. Padwa (Hrsg.) *Organic Chemistry*, Vol. 10, Marcel Dekker, New York **1989**
- [39] R. B. Woodward, R. Hoffmann; „Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie“, *Ang. Chem.* **1969**, 21, 797-870
- [40] M. J. S. Dewar; „Aromatizität und pericyclische Reaktionen“, *Ang. Chem.* **1971**, 83, 859-875
- [41] M. Irie, M. Mohri; „Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives“, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 803-808
- [42] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie; „Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)perfluorocycloalkene Derivatives“, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 206-207
- [43] Y. Yokoyama; „Fulgides for Memories and Switches”, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1717-1739
- [44] H. Stobbe; „Die Fulgide”, *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, 380, 1-129
- [45] H. G. Heller, R. M. Megitt; „Overcrowded Molecules. Part IX. Fatigue-free Photochromic Systems involving (*E*)-2-Isopropylidene-3-(mesitylmethylene)succinic Anhydride and *N*-Phenylimide”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 923-927
- [46] H. G. Heller, S. Oliver; „Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 1. Rearrangement Reactions of (*E*)- α -3-Furylethylidene(isopropylidene)succinic Anhydride”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1981**, 197
- [47] M. Seibold, M. Handschuh, H. Port, H. C. Wolf; „Photochromic fulgides: towards their application in molecular electronics“, *Journal of Luminescence* **1997**, 454-456
- [48] Y. Liang, A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis; „Synthesis of novel photochromic fluorescing 2-indolylfulgimides“, *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 8067-8069
- [49] W. Baker, W. D. Ollis; „Structure of the Sydnones”, *Nature* **1946**, 158, 703
- [50] W. Baker, W. D. Ollis; „Meso-ionic Compounds”, *Quart. Reviews [Chem. Soc.]* **1957**, 11, 15
- [51] E. Fischer, E. Besthorn, *Ann.* **1882**, 212, 316

- [52] J. C. Earl, A. W. Mackney; „The Action of Acetic Anhydride on N-Nitrosophenylglycine and Some of its Derivatives”, *J. Chem. Soc.* **1935**, 899-900
- [53] C. G. Newton, C. A. Ramsden; „Meso-ionic heterocycles”, *Tetrahedron* **1982**, 38, 2965-3011
- [54] T. Kappe, W. Lube; “Zur Synthese mesomerer Pyrimidinbetaine”, *Monatsh. Chemie* **1971**, 102, 781-787 und zitierte Literatur
- [55] H. Gotthardt, J. Blum; „Synthese von 4-Oxo-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-ium-2-olaten und ihre Cycloadditionen an elektronenarme und elektronenreiche Alkine sowie an *o*-Chloranil“, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2079-2094
- [56] H. Gotthardt, K.-H. Schenk;“ Erste 1,4-Dipolare Cycloadditionen von 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olaten an 1,2,4-Triazolin-3,5-dione“, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4567-4577
- [57] H. Gotthardt, J. Blum, K.-H. Schenk;“ Synthese von 2,6-Diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dionen und 2(1*H*)-Pyridinonen. – Ein Beitrag zum Mechanismus und zur Regiochemie 1,4-Dipolarer Cycloadditionen neuer und bekannter 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate an elektronenreiche und elektronenarme Alkine“, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1315-1330
- [58] H. Gotthardt, K.-H. Schenk; „Neue, stabile Peroxide aus Pyrimidinium-4-olaten und Singulett-Sauerstoff“, *Tetrahedron Letters* **1983**, 24, 4669-4670
- [59] H. Ritter, R. Sperber, C. M. Weisshuhn; „Polymerizable Mesoionic 4,6-dioxo-1,3-diazines, 1: Synthesis and photochemical behavior of polystyrenes with mesoionic 4,6-dioxo-1,3-diazines as pendant groups“, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3823-3834
- [60] H. Ritter, R. Sperber; „Polymerizable mesoions, 2: Radical polymerization and 1,4-dipolar polycycloaddition of a 4-vinylphenyl-modified mesoionic 4,6-dioxo-1,3-diazine“, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 407-415
- [61] T. Deutschmann, H. Ritter; „Polymeric Mesoions, 3: Synthesis of polymeric mesoionic 1,3-diazinium-olates via polymer analogous modification of a polythiourea from *m*-phenylenediamine and *p*-phenylene diisothiocyanate“, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 723-730
- [62] T. Deutschmann, H. Ritter; „Polymeric Mesoions, 4: Synthesis of polymerizable mesoionic 4,6-dioxo-1,3-diazines derived from vinylbenzylmalonic acid“, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1200-1205
- [63] A. Theis, H. Ritter, F. Böhme, C. Klinger, S. Mittler, B. Menges; „Photosensitive Mesoionic Main-Chain Polymers: Synthesis and Anisotropic Changes of the

- Refractive Index on Irradiation of Spin-Coated Films“, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2109-2112
- [64] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick; „Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum“, VCH, Weinheim, 21. Aufl., **2001**
- [65] A. Theis; „Synthese und Photochemie neuer polymergebundener Mesoionen“, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1998**
- [66] S. Takekuma, S. Katayama, H. Takekuma; „Preparation and Structure of Tetrakis(indolo[2,3-*b*]quinoxalinato)dinickel(II)“, *Chem. Lett.* **2000**, 614-615
- [67] H. Beyer; „Lehrbuch der organischen Chemie“, 23. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **1998**
- [68] R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg; „Photochemically Induced Cyclization of Some Furyl- and Thienylethenes“, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3093-3100
- [69] M. Irie; “Photochromic Diarylethenes for Optical Data Storage Media”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1993**, 227, 263-270
- [70] Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie; „Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Diselenenylethene and 1,2-Diindolyethene Derivatives“, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2592-2596
- [71] S. Nakamura, M. Irie; „Thermally Irreversible Photochromic Systems. A Theoretical Study“, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 6136-6138
- [72] W. R. Dolbier, Jr., H. Koroniak, D. J. Burton, P. L. Heintze, A. R. Bailey, G. S. Shaw, S. W. Hansen; „Kinetic and Thermodynamic Studies of the Thermal Electrocyclic Interconversions of Perfluorinated Dienes and Cyclobutenes“, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 219-225
- [73] S. Iwata, Y. Ishihara, C.-P. Qian, K. Tanaka; „Thermal Stability of Photochromic Bis((trifluoromethyl)thiazolyl)ethene Derivatives“, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3726-3727
- [74] T. Tsujioka, M. Kume, M. Irie; „Photochromic reactions of a diarylethene derivative in polymer matrices“, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, 104, 203-206
- [75] M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida; „Blocked Photochromism of Diarylethenes“, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8715-8716
- [76] S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn; „A Dual-mode Optical-electrical Molecular Switching Device“, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1011-1013

- [77] S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn; „A Dual-Mode Molecular Switching Device: Bisphenolic Diarylethenes with Integrated Photochromic and Electrochromic Properties“, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 285-293
- [78] <http://www.fraunhofer.de/german/press/pi/pi2001/pi26-2001-t.html>
- [79] J. Hellmann, M. Hamano, O. Karthaus, K. Ijro, M. Shimomura, M. Irie; „Aggregation of Dendrimers with a Photochromic Dithienylethene Core Group on the Mica Surface-Atomic Force Microscoping Imaging“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, L816-L819
- [80] S. H. Kawai; „Photochromic Bis(monoaza-crown-ether)s. Alkali-metal Cation Complexing Properties of Novel Diarylethenes“, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 4445-4448
- [81] A. Fernández-Acebes, J.-M. Lehn; „Optical Switching and Fluorescence Modulation in Photochromic Metal Complexes“, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1519-1522
- [82] T. Saika, M. Irie, T. Shimidzu; „Thiophene Oligomers with a Photoswitch“, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2123-2124
- [83] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn; „Light-triggered Electrical and optical Switching Devices“, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 18, 1439-1442
- [84] K. Matsuda, K. Takayama, M. Irie; „Single-crystalline photochromism of a linear coordination polymer composed of 1,2-bis[2-methyl-5-(4-pyridyl)-3-thienyl]perfluoropentene and bis(hexafluoroacetylacetonato)zinc(II)“, *Chem. Commun.* **2001**, 4, 363 - 364;
- [85] L. N. Lucas, J. v. Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa; „A new class of photochromic 1,2-diarylethenes; synthesis and switching properties of bis(3-thienyl)cyclopentenes“, *Chem. Commun.* **1998**, 2313-2314
- [86] J. E. McMurry; „Carbonyl-Coupling Reactions Using Low-Valent Titanium“, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513-1524
- [87] L. N. Lucas, J. v. Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa; „A new synthetic route to symmetrical photochromic diarylperfluorocyclopentenes“, *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 1775-1778
- [88] B. L. Feringa (Hrsg.); „Molecular Switches“, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 50
- [89] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh (Hrsg.); „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 5. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1995**
- [90] S. Dixon; „Elimination Reaction of Fluoroolefins with Organolithium Compounds“, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 400-403

- [91] H. D. Hartough; „Acylation Studies in the Thiophene and Furan Series. VIII. Mixed Melting Points of Some Homologous Acetylmethylthiophene Derivatives“, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4033-4035
- [92] N. Miyaura, A. Suzuki; „Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds“, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483
- [93] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss; „Conductance Switching in Single Molecules Through Conformational Changes“, *Science* **2001**, 292, 2303-2307
- [94] J. M. Seminario, P. A. Derosa, J. L. Bastos; „Theoretical Interpretation of Switching in Experiments with Single Molecules“, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10266-10267
- [95] O. Stern; „Ein Weg zur experimentellen Prüfung der Richtungsquantelung im Magnetfeld“, *Z. Phys.* **1921**, 7, 249
- [96] O. Stern, W. Gerlach; „Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms“, *Z. Phys.* **1922**, 8, 110
- [97] G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit; „Spinning electrons and the structure of spectra“, *Nature* **1925**, 117, 264
- [98] P. A. M. Dirac; „The principles of quantum mechanics“, Clarendon, Oxford, **1958**
- [99] E. Zavoiski, *J. Phys. USSR* **1945**, 9, 211
- [100] L. J. Berliner (Hrsg.); „Spin Labeling-Theory And Applications“, Academic Press, New York, **1976**
- [101] C. P. Slichter; „Principles of Magnetic Resonance“, Harper, New York, **1963**
- [102] A. Godt, C. Franzen, S. Veit, V. Enkelmann, M. Pannier, G. Jeschke; „EPR Probes with Well-Defined, Long Distances between Two or Three Unpaired Electrons“, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7575-7582
- [103] J. H. Osiecki, E. F. Ullman; „Studies of Free Radicals. I. α -Nitronyl Nitroxides, a New Class of Stable Radicals“, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1078-1079
- [104] E. F. Ullman, L. Call, J. H. Osiecki; „Stable Free Radicals. VIII. New Imino, Amidino, and Carbamoyl Nitroxides“, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3623-3631
- [105] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy; „Studies of Stable Free Radicals. X. Nitronyl Nitroxide Monoradicals and Biradicals as Possible Small Molecule Spin Labels“, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7049-7059
- [106] E. A. Konorev, M. M. Tarpey, J. Joseph, J. E. Baker, B. Kalyanaraman; „Nitronyl nitroxides as probes to study the mechanism of vasodilatory action of

- nitrovasodilators, nitron spin traps, and nitroxides: role of nitric oxide“, *Free Radical Biology & Medicine* **1995**, 18, 169-177
- [107] G. Jeschke, A. Koch, U. Jonas, A. Godt; „Direct Conversion of EPR Dipolar Time Evolution Data to Distance Distributions“, *Journal of Magnetic Resonance* **2002**, 155, 72-82
- [108] A. Schweiger, G. Jeschke; „Principles of Electron Paramagnetic Resonance“, Oxford University Press, Oxford, **2001**
- [109] V. Ovcharenko, S. Fokin, P. Rey; „A Thorough Investigation of the Synthetic Problems of *Vic*-Bis-Hydroxylamine – the Precursor of Ullman’s Nitroxides“, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **1999**, 334, 109-119
- [110] A. Helms, D. Heiler, G. McLendon; „Electron Transfer in Bis-Porphyrin Donor-Acceptor Compounds with Polyphenylene Spacers Shows a Weak Distance Dependence“, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6227-6238
- [111] S. Schleidt; „Synthese und Charakterisierung von konjugierten Spinondensystemen“, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2002**
- [112] L. E. Hinkel, E. E. Ayling, J. H. Beynon; „Studies on Hydrogen Cyanide. Part VII. Aldehydes from Aromatic Hydrocarbons“, *J. Chem. Soc.* **1936**, 339-346
- [113] B. Thulin, O. Wennerstrom, I. Somfai, B. Chmielarz; „A New synthesis of [2.2.2]Cyclophanetetraenes“, *Acta Chem. Scand. B* **1977**, 31, 135-140
- [114] H. J. Shine, H. Zmuda, K. H. Park, H. Kwart, A. G. Horgan, M. Brechbiel; „Benzidine rearrangements 16. The use of heavy-atom kinetic isotope effects in solving the mechanism of the acid-catalyzed rearrangement of hydrazobenzene. The concerted pathway to benzidine and the nonconcerted pathway to diphenylene“, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2501-2509
- [115] C. Hirel, K. E. Vostrikova, J. Pécaut, V. I. Ovcharenko, P. Rey; „Nitronyl and Imino Nitroxides: Improvement of Ullman’s Procedure and Report on a New Efficient Synthetic Route“, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2007-2014
- [116] M. Lamchen, T. W. Mittag; „Nitrones. Part IV. Synthesis and Properties of a Monocyclic α -Dinitrone“, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 2300-2303
- [117] R. Sayre; „The Identity of Heilpern’s „Pinacolylthiourea” and the Preparation of Authentic 2-Thiono-4,4,5,5-tetramethylimidazolidine“, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6689-6690

- [118] G. Ulrich, R. Ziesel; „Selective Synthesis of a Novel Family of Oligopyridine Based Imino-Nitroxide Biradicals Catalysed by Selenium Dioxide“, *Tetrahedron Letters* **1994**, 35, 1215-1218
- [119] G. Ulrich, R. Ziesel; „Synthesis of Stable Free Radicals: A Novel Family of Oligopyridine Based Nitronyl-Nitroxide Biradicals“, *Tetrahedron Letters* **1994**, 35, 1211-1214
- [120] D. Hinderberger; unveröffentlichte Forschungsergebnisse, Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz, **2002**
- [121] J. R. Taylor (Hrsg.); „Error Analysis“, University Science Books, Sausalito, **1997**
- [122] F. Vögtle; „Neue Cyclophan-Synthese“, *Angew. Chem.* **1969**, 7, 258-259
- [123] F. Vögtle; „Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen, V: 2.7-Dithia[8]metacyclophane“, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1784-1788
- [124] F. Vögtle; „Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen, XI: [2.2]Metaparacyclophane“, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3077-3081
- [125] F. Vögtle, P. Neumann; „Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen, 14: Diaza- und Dioxa-Phane“, *Tetrahedron Letters* **1970**, 2, 115-118
- [126] J. Bruhin, W. Jenny; „Ein neuer Syntheseweg in die Paracyclophanreihe: Photolyse der 2,11-Dithia[3.3]paracyclophane“, *Tetrahedron Letters* **1973**, 14, 1215
- [127] P. Stegmaier; „Synthesen und Untersuchungen an Dithienylperfluorocyclopenten als organischen Photoschaltern“, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2002**
- [128] M. W. Haenel, H. Irgartinger, C. Krieger; „Transannulare Wechselwirkung bei [m.n]Phanen, 27: Modelle für Excimere und Exciplexe: [2.2]Phane des Fluorens, 9-Fluorenons und 9-Fluorenyl-Anions“, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 144-162
- [129] A. S. Kende, L. S. Liebeskind, D. M. Braitsch; „In situ generation of a solvated zerovalent nickel reagent. Biaryl formation“, *Tetrahedron Letters* **1975**, 39, 3375-3378
- [130] M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada; „Nickel-phosphine complex-catalyzed homo coupling of aryl halides in the presence of zinc powder“, *Tetrahedron Letters* **1977**, 47, 4089-4092
- [131] M. F. Semmelhack, P. Helquist, L. D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L. Speltz Ryono, J. Gorzynski Smith, R. D. Stauffer; „Reaction of Aryl and Vinyl Halides with Zerovalent Nickel-Preparative Aspects and the Synthesis of Alnusone“, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6460-6471
- [132] F. Vögtle; „Topics in Current Chemistry: Cyclophanes“, Springer, Berlin, **1983**

9. Anhang

9.1 Abkürzungen und Symbole

a	Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante (ESR)
a_i	skalare (isotrope) Hyperfeinkopplungskonstante des Kerns i
A	Ampere
A	Hyperfeintensor
Å	Angstrom (1 Å = 100 pm)
AM1	Austin Model 1
Ar	Aryl- (Substituent)
Ar-Atm.	Argonatmosphäre (Reaktionsbedingung)
b	breit (IR)
B	magnetische Induktion oder magnetische Flussdichte, $[B] = \text{Tesla}$
B	Vektor der magnetischen Flussdichte B
BLYP	Funktional für die Dichtefunktionaltheorie
B3LYP	Funktional für die Dichtefunktionaltheorie
bzw.	beziehungsweise
C	Coulomb (physikalische Einheit der Ladung)
C_2	zweizählige Symmetrieachse
ca.	circa
CD	Compact Disc
COSY	Correlated Spectroscopy (korreliertes NMR-Experiment)
CW	continuous wave
d	Dublett (NMR); Tage
d_n	Anzahl der Deuterium-Atome n pro Molekül deuteriertes Lösungsmittel (NMR)
δ_{RMS}	Fehlerabweichung (RMS = root mean square, Wurzel aus der Summe der Fehlerquadrate)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	N,N' -Dicyclohexylcarbodiimid
DCH	N,N' -Dicyclohexylharnstoff
dec.	Zersetzung (Bestimmung des Schmelzpunktes eines Feststoffes)
DEER	Doppel-Elektronen-Elektronen-Resonanz (ESR)

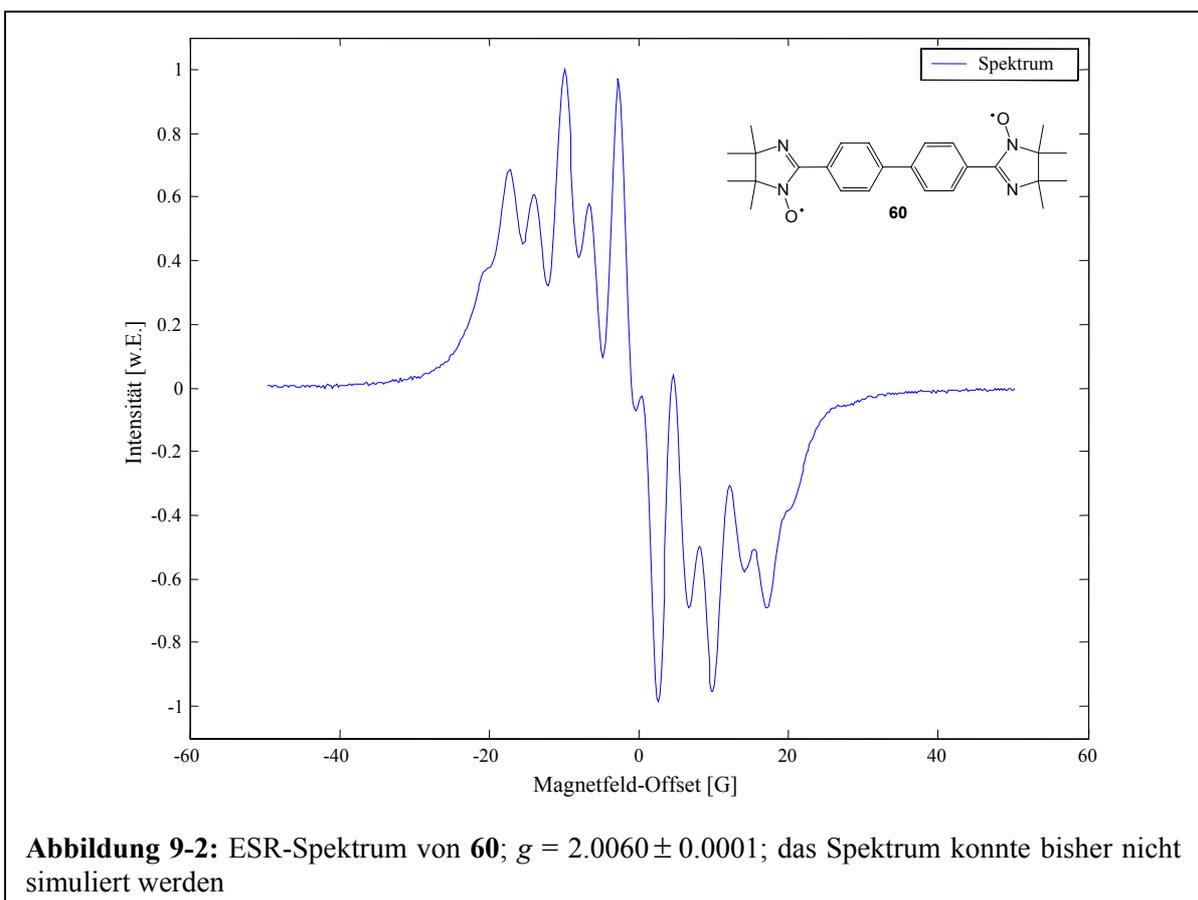
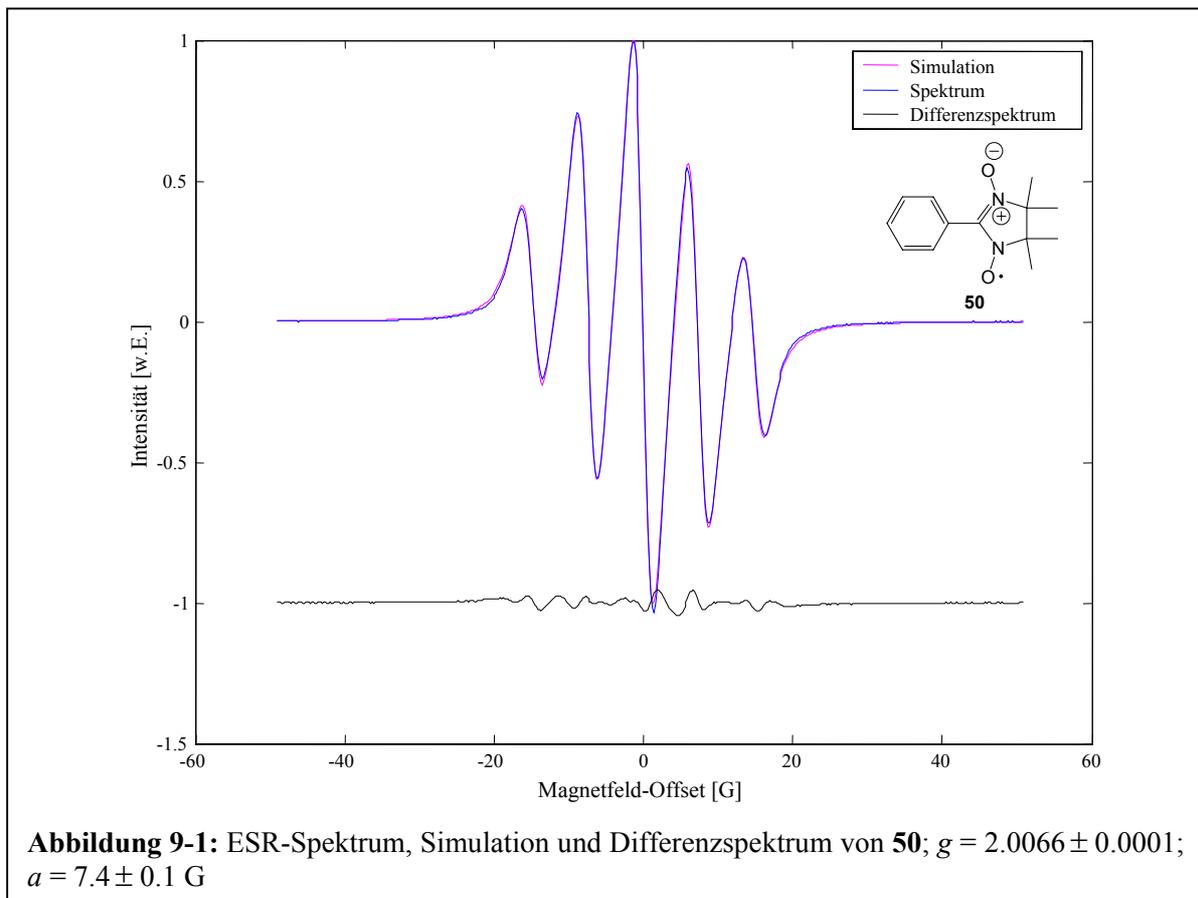
DEPT	Distortion-less Enhancement by Polarization Transfer (NMR)
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N'-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d. Th.	der Theorie (bezogen auf den vollständigen Umsatz von 100 %)
DVD	Digital Versatile Disc
ΔH_f	Bildungsenthalpie
e	Elementarladung des Elektrons
<i>E</i>	entfernt (<i>cis,trans</i> -Nomenklatur)
EI	Electron Impact, Methode der massenspektrometrischen Analyse
EL	Esst�ffel
engl.	englisch
EPR	Electron Paramagnetic Resonance (Elektronenparamagnetische Resonanz), siehe ESR
ESR	Elektronenspinresonanz, siehe EPR
EtOH	Ethanol
EUV	Extreme Ultraviolet Light
FD	Field Desorption, Methode der massenspektrometrischen Analyse
FT	Fourier-Transformation
<i>g</i>	<i>g</i> -Faktor des betrachteten Moleküls (Radikals bzw. Komplexes)
<i>g</i>	<i>g</i> -Tensor
g_e	<i>g</i> -Wert des Elektrons ($g_e = 2,0023$)
ges.	gesättigt; gesamt
ggf.	gegebenenfalls
GHz	Gigahertz (10^9 Hertz)
griech.	griechisch
h	Stunden; Planck'sche Konstante $h = 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
\hbar	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05459 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
H	Magnetische Feldstärke; $[H] = \frac{\text{A}}{\text{m}}$
H_{HF}	Hyperfein-Hamiltonian
H_Z	Zeeman-Hamiltonian

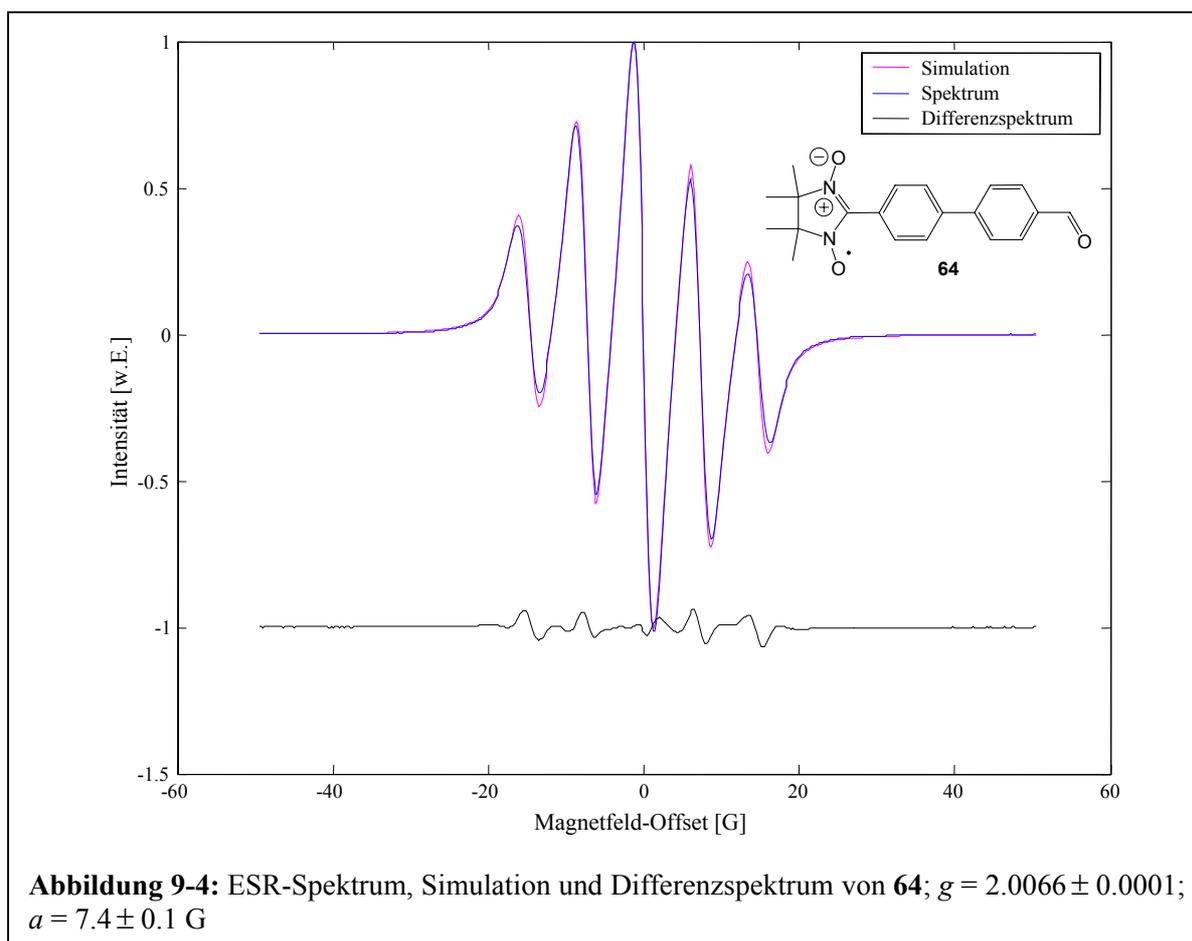
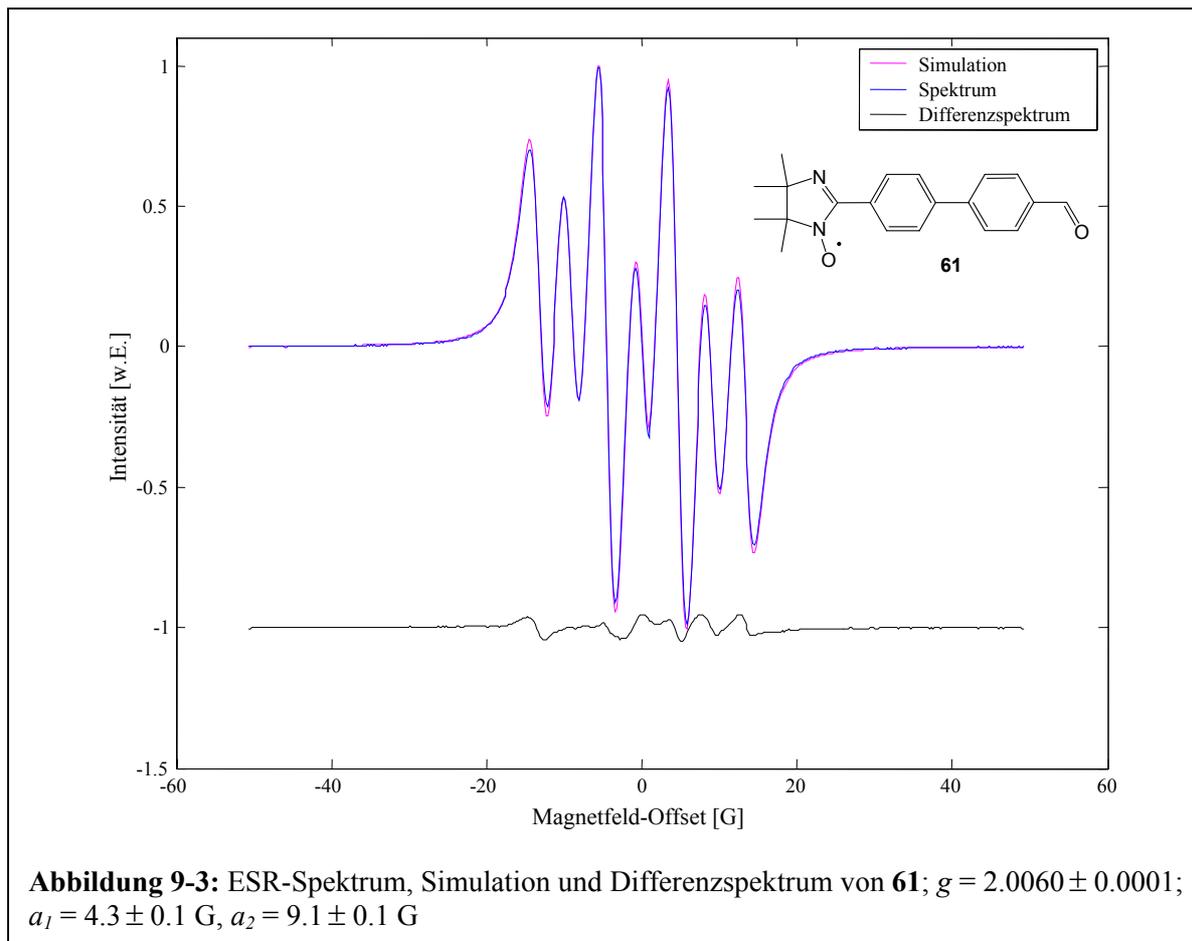
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation (NMR)
HOAc	Essigsäure
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz
<i>I</i>	Kernspindrehimpuls
I	Kernspindrehimpuls-Vektor
i.a.	im allgemeinen
insg.	insgesamt
IR	Infrarot-Spektroskopie, Infrarot-Spektrometer
<i>J</i>	Kopplungskonstante in Hz (NMR); Joule; Austauschwechselwirkung (ESR)
<i>J_{app}</i>	scheinbare Kopplungskonstante in Hz (NMR)
K	Kelvin
l	Liter; Drehimpuls-Quantenzahl
lat.	lateinisch
Lsg.	Lösung
<i>M</i> ⁺	Molekülpeak (Massenspektrometrie)
m	Multipllett (NMR); mittelstarke Absorption (IR); Meter (Einheit der Länge)
<i>m_e</i>	Masse des Elektrons ($m_e = 9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
<i>m_s</i>	magnetische Spindrehimpuls-Quantenzahl des Elektrons
<i>μ_B</i>	Bohr'sches Magneton ($\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$)
<i>μ_e</i>	Magnetisches Moment des Elektrons
μ_e	Vektor des magnetisches Moments des Elektrons
MeOH	Methanol
MHz	1 Megahertz = 10 ⁶ Hertz
min.	Minuten
ml	Milliliter
mm	Millimeter
MMFF	Merck Molecular Force Field
mmol	Millimol
<i>M_n</i>	zahlenmittleres Molekulargewicht (bei Polymeren)
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography“ oder Medium Performance Liquid Chromatography, Flüssigchromatographie unter Druck bis etwa 40 bar
v	Frequenz, [v] = Hz = s ⁻¹

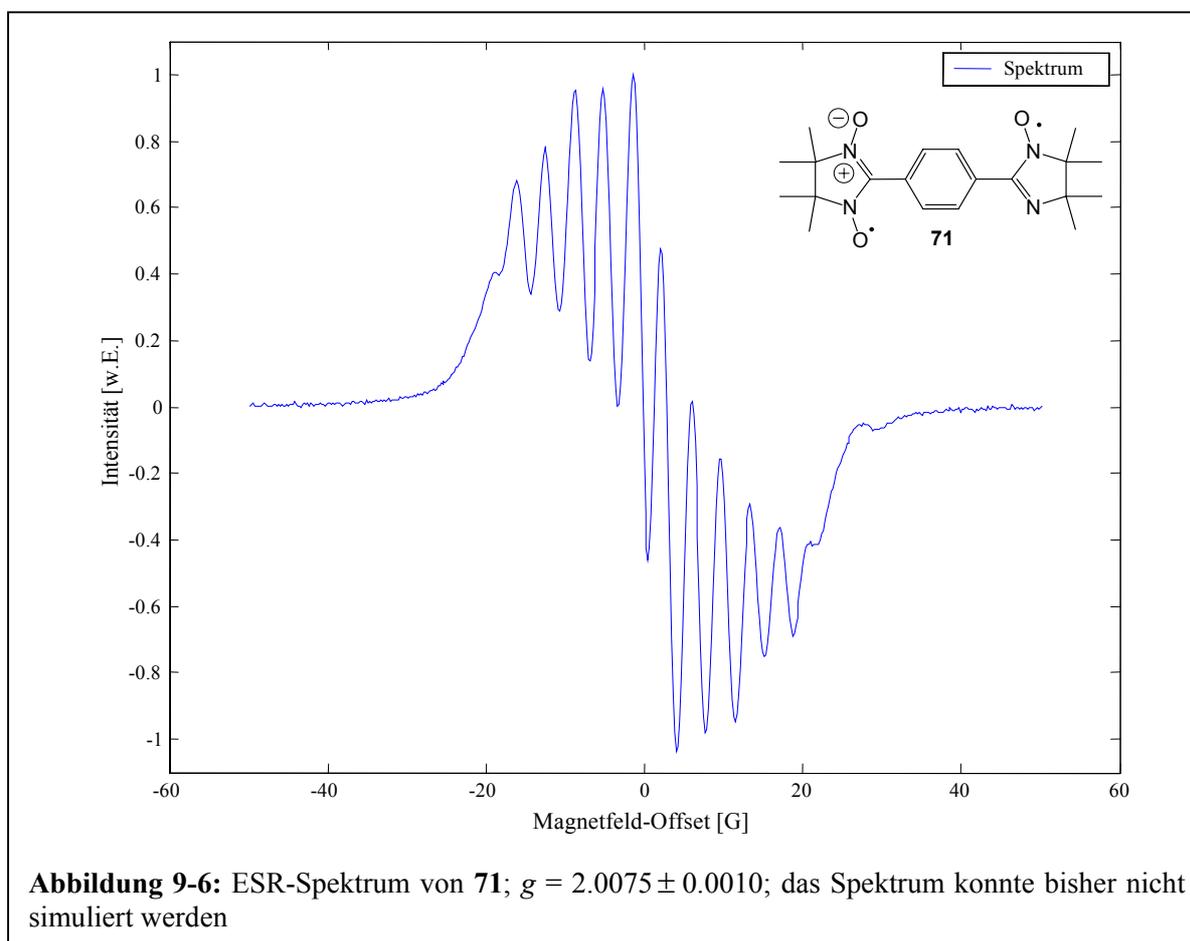
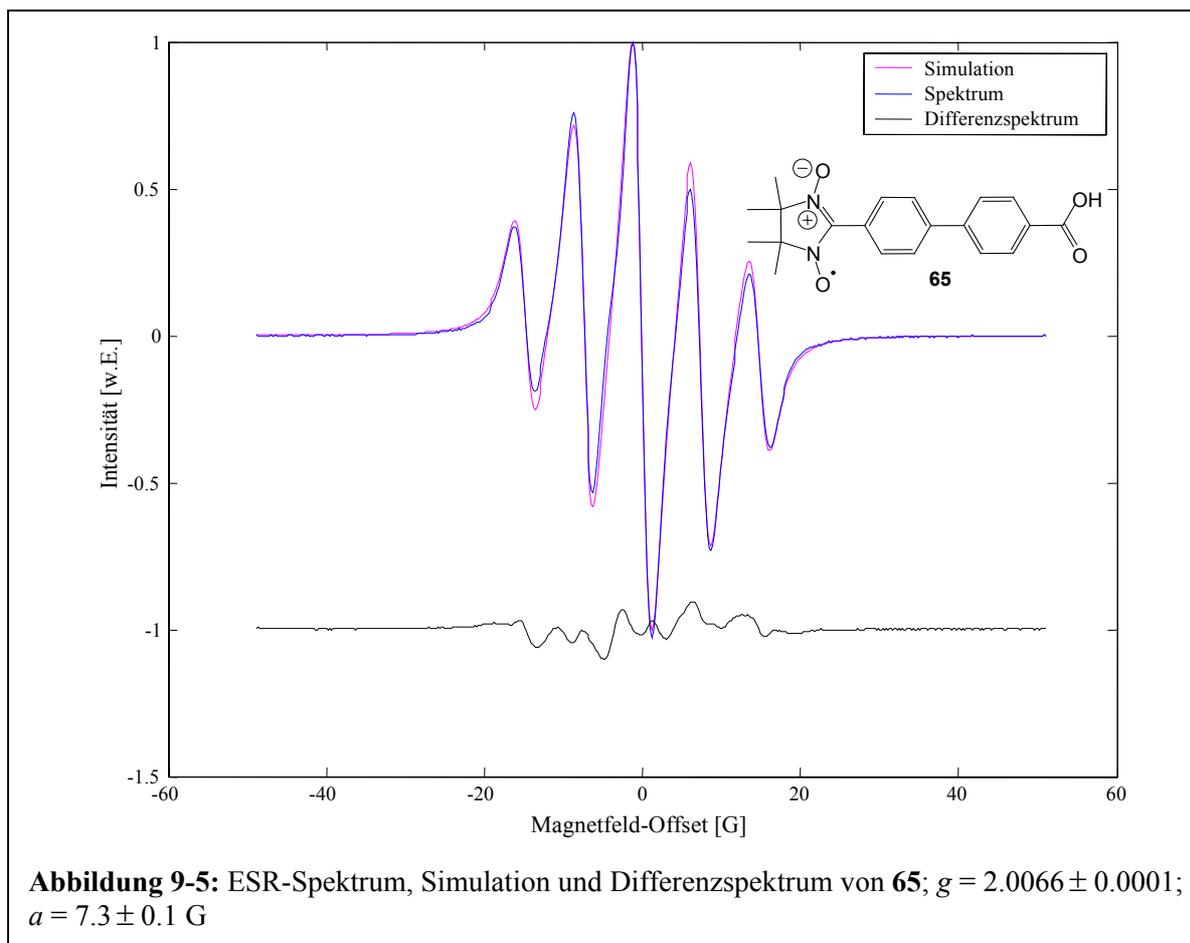
N	Normalität (bezogen auf die Molarität von Säuren, Basen und Pufferlösungen)
N ₂ -Atm.	Stickstoffatmosphäre (Reaktionsbedingung)
nm	Nanometer
NaOAc	Natriumacetat
n-BuLi	n-Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz-Spektroskopie)
Oac	Essigsäurerest, Acetatrest
p.a.	pro analysi (zur Analyse; Reinheitsgrad)
PC	Personal Computer
PE	Petrolether
Ph	Phenyl: -C ₆ H ₅
Ph _{meta}	die im substituierten Phenylrest <i>meta</i> -ständigen CH-Gruppen (NMR)
Ph _{ortho}	die im substituierten Phenylrest <i>ortho</i> -ständigen CH-Gruppen (NMR)
Ph _{para}	die im substituierten Phenylrest <i>para</i> -ständige CH-Gruppe (NMR)
pm	Picometer
PM3	Parametric Method Number 3
ppm	parts per million (Teile pro Million, NMR)
pyr	(4-Pyridyl)-Rest
q	Quartett (NMR)
θ	Diederwinkel
reflux	Rückfluss
R _f	retention factor, Verhältnis zwischen Abstand Start-Substanz und Start-Laufmittelfront (DC)
R ⁿ	Rest (nummerierter Substituent in chemischen Formelbildern, z.B. R ¹ , R ²)
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde; Starke Absorption (IR); Spindrehimpuls-Quantenzahl
σ	Abschirmkonstante (ESR, NMR)
S	Spindrehimpuls
S	Spindrehimpuls-Vektor
S _z	z-Komponente des Spindrehimpulses
Schmp.	Schmelzpunkt
s.d.	siehe dort
Sdp.	Siedepunkt
sept	Septett (NMR)

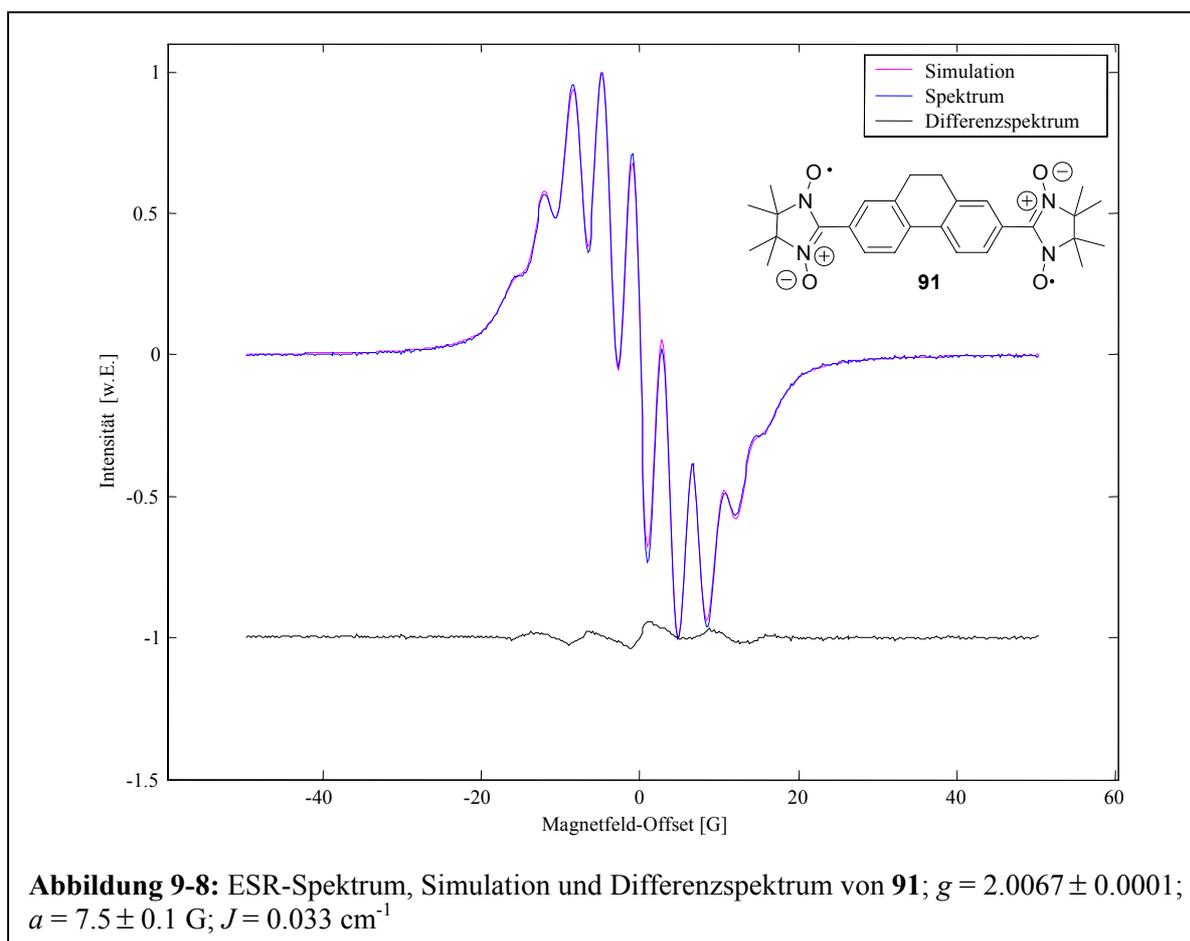
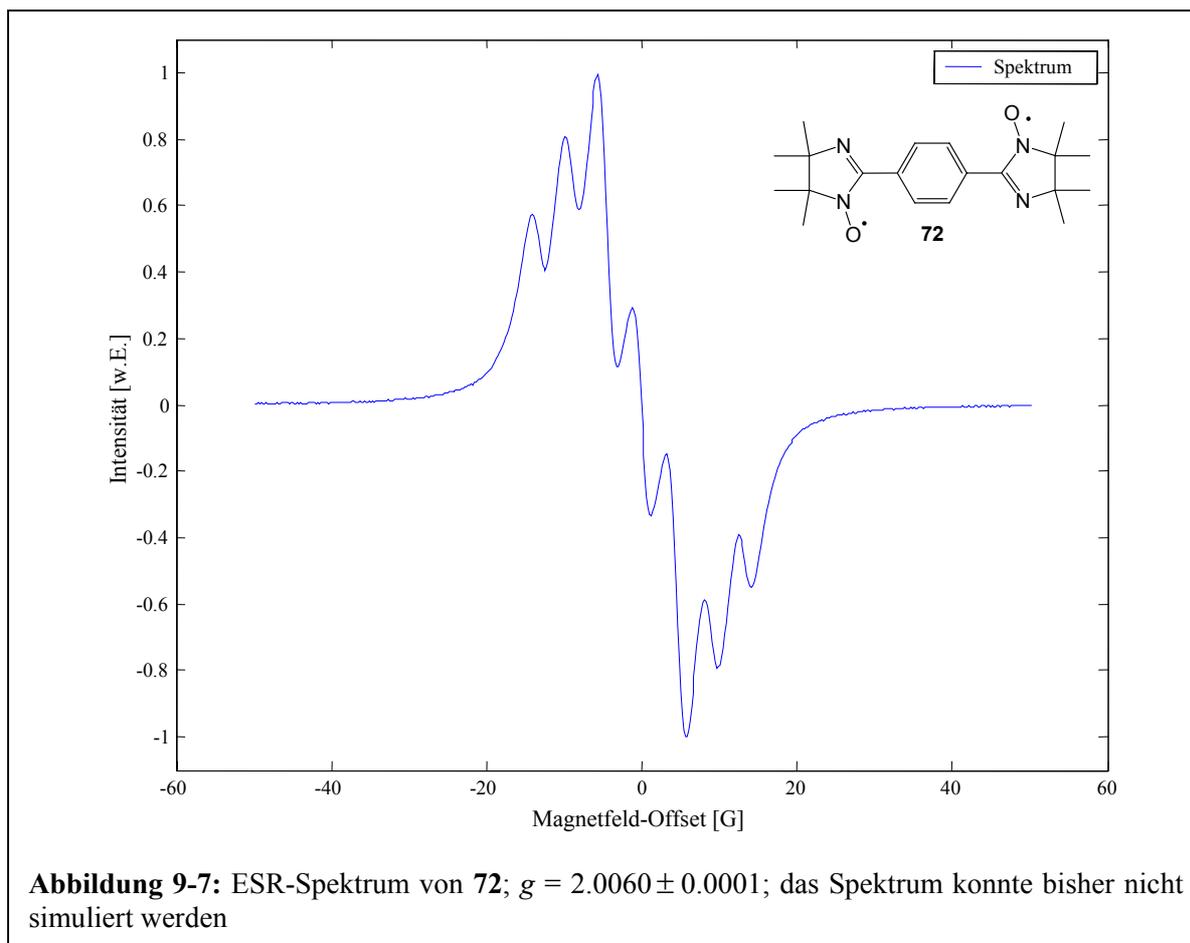
SET	Single Electron Tunneling
STM	Scanning Tunneling Microscopy
σ_v	vertikale Symmetrieebene
t	Triplett (NMR)
T	Tesla (Einheit der magnetischen Induktion)
T_c	Koaleszenztemperatur
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran, Tetrahydro-2 <i>H</i> -pyranyl-
Trityl	Triphenylmethyl-Radikal: $-C(C_6H_5)_3$
u.a.	unter anderem
UV	Ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
u.v.m.	und viele (vieles) mehr
V	Volt
vgl.	vergleiche, verglichen mit
VIS	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
v.l.n.r.	von links nach rechts (Aufzählung)
w	schwache Absorption (IR)
wässr.	wässrig
W-Band	Messfrequenz der ESR (≈ 94 GHz)
w/v	Weight Per Volume (Masse pro Volumen)
X-Band	Messfrequenz der ESR ($\approx 9,6$ GHz)
Z	zusammen (<i>cis,trans</i> -Nomenklatur)
z.B.	zum Beispiel

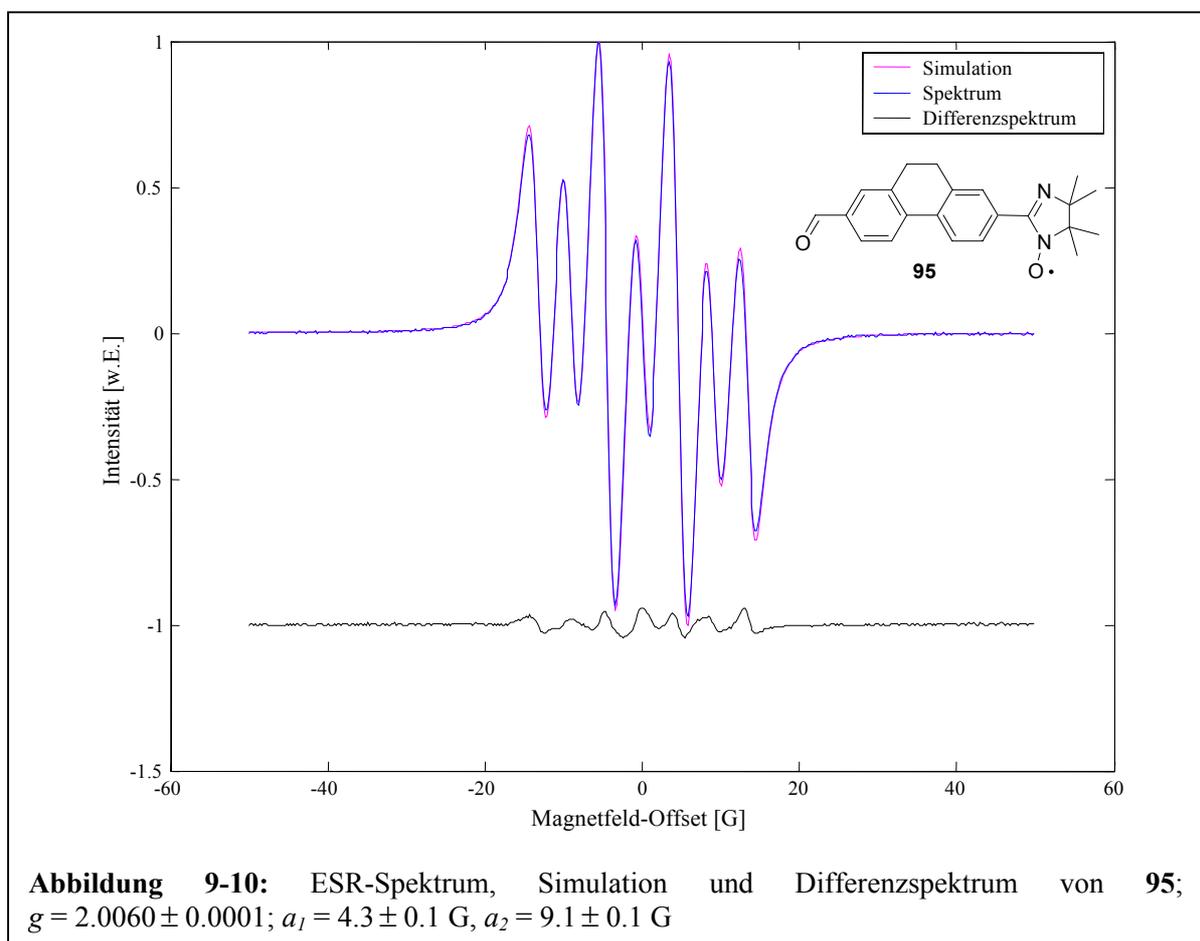
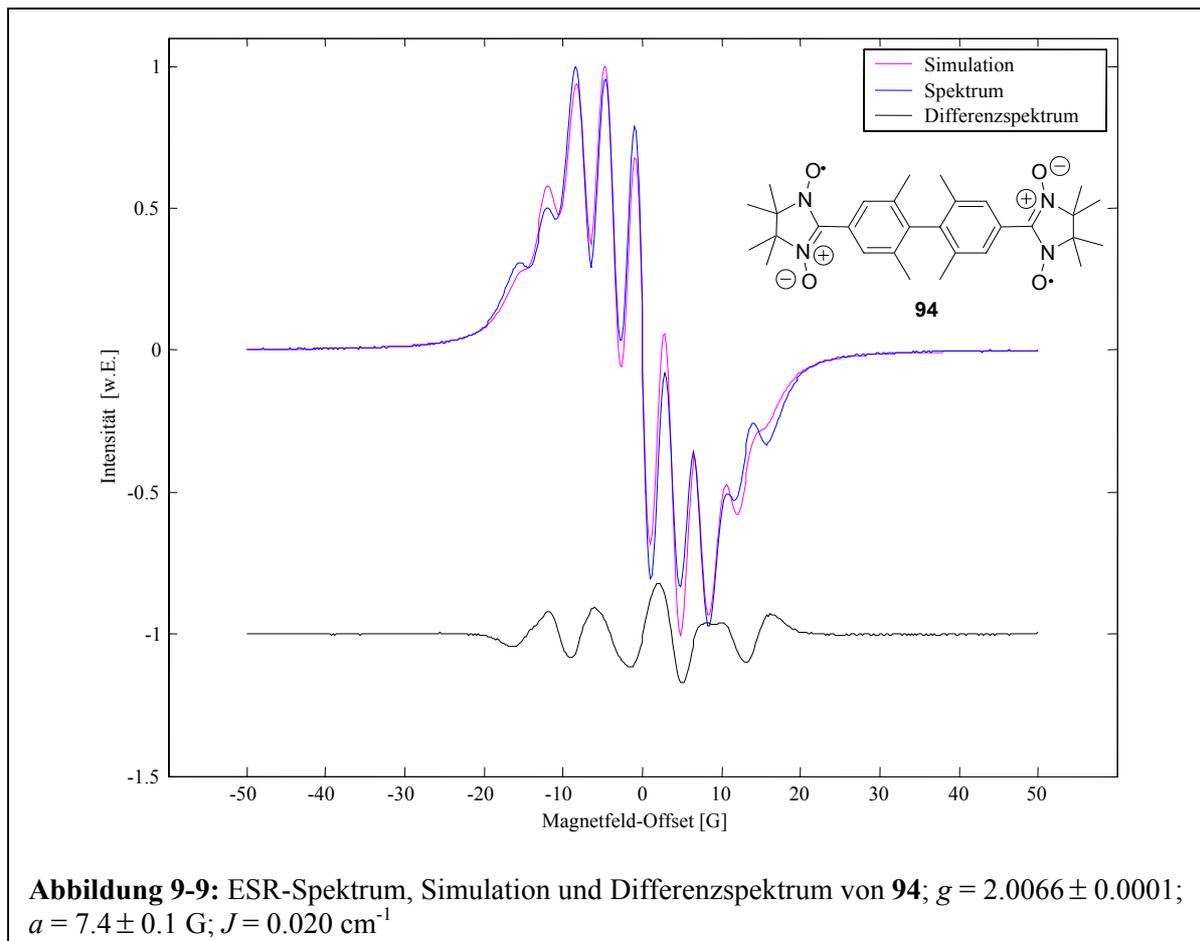
9.2 ESR-Spektren und Simulationen

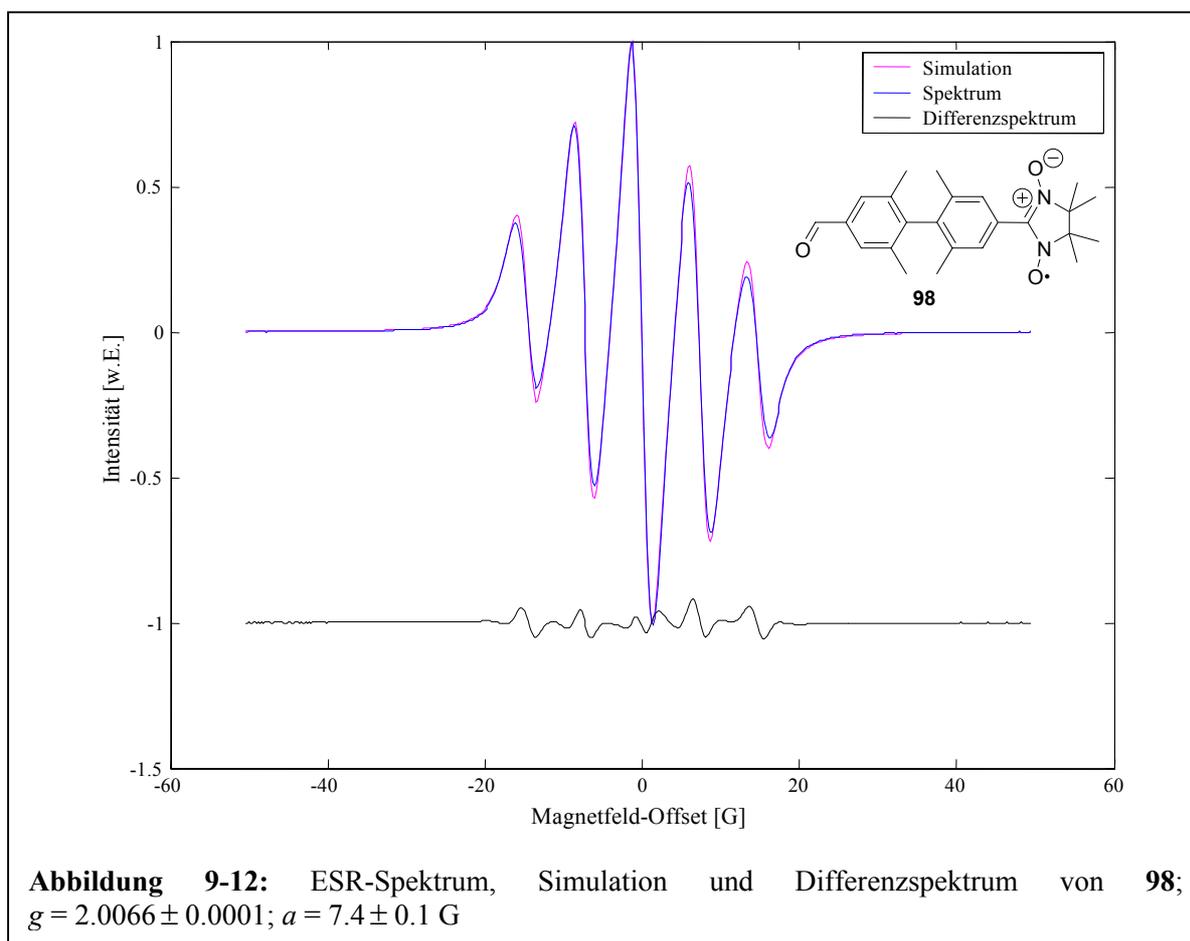
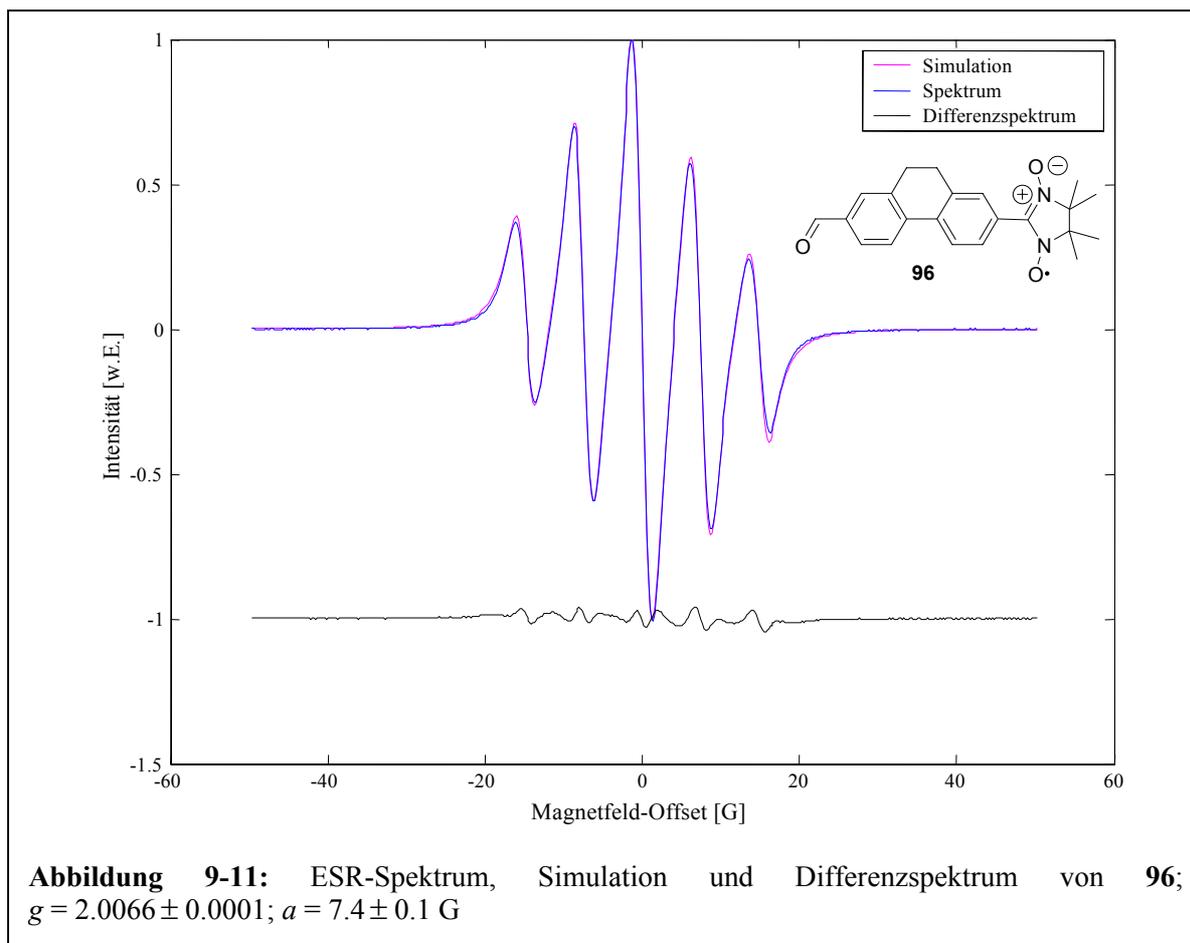


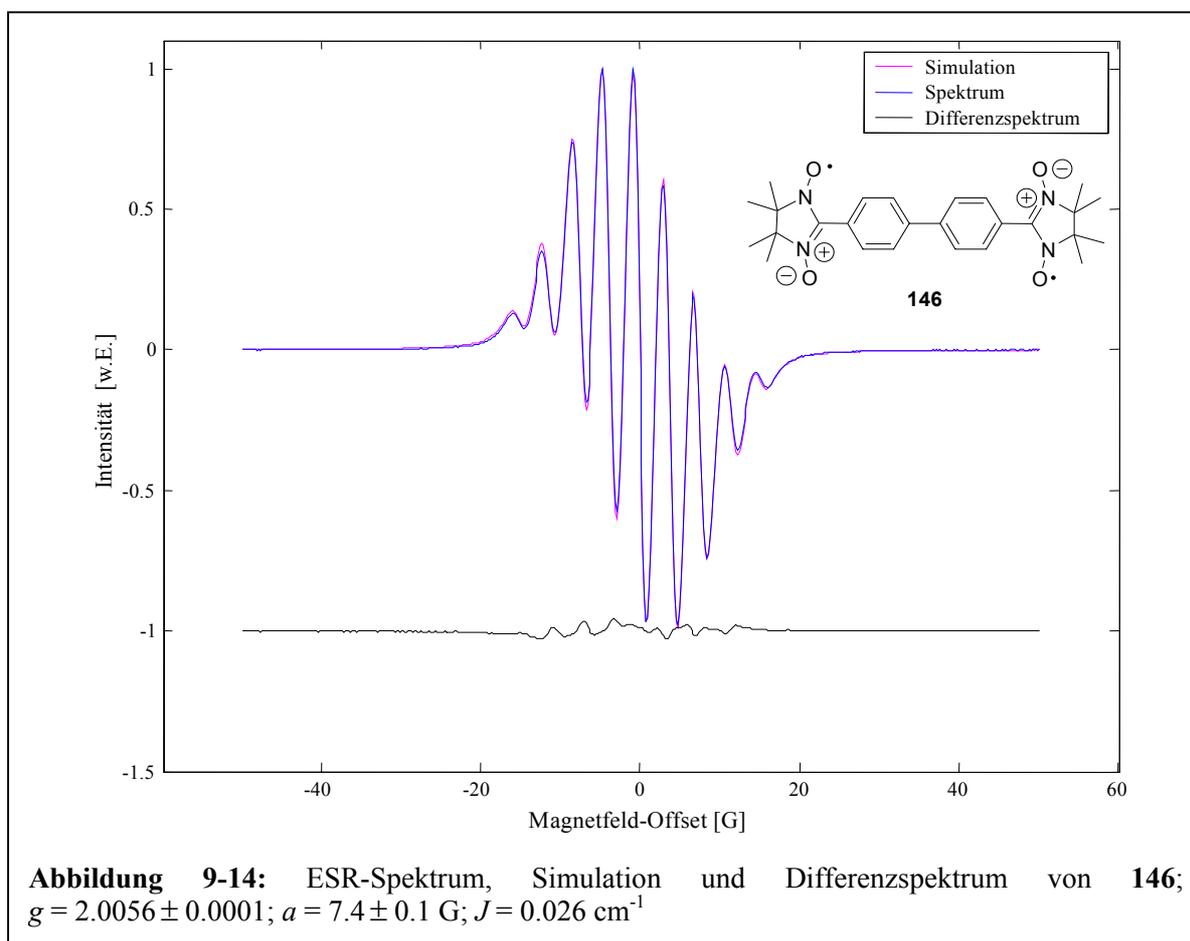
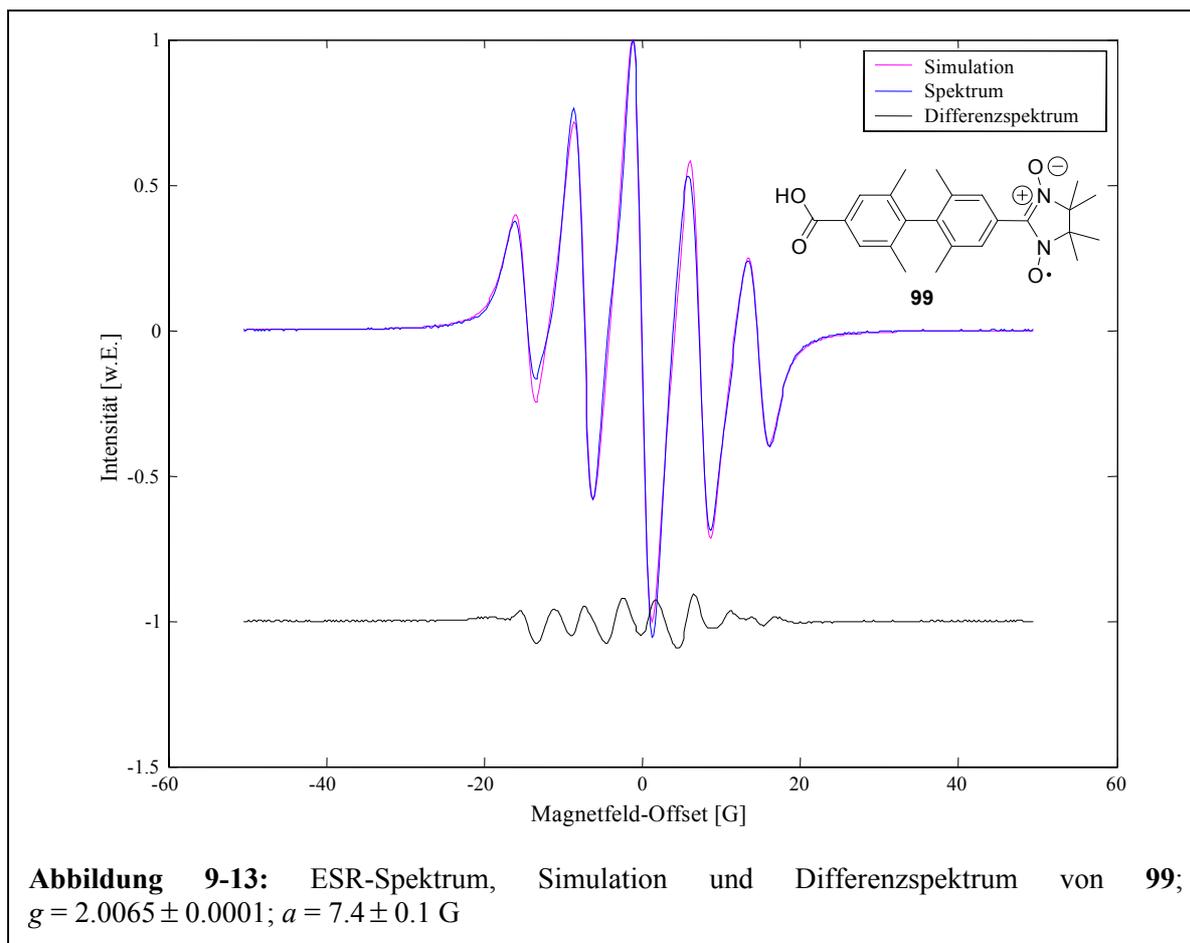




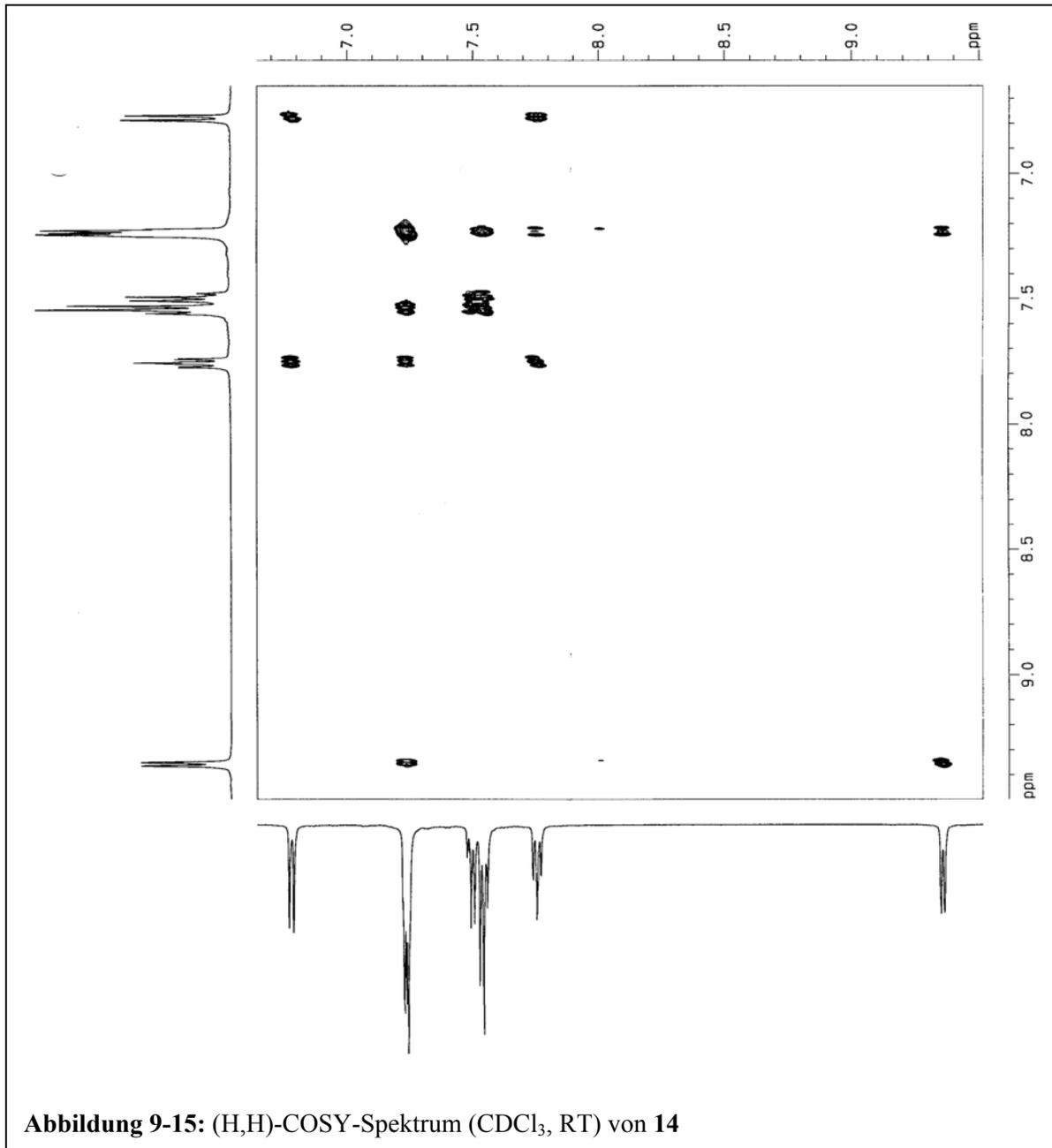








9.3 IR- und NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen



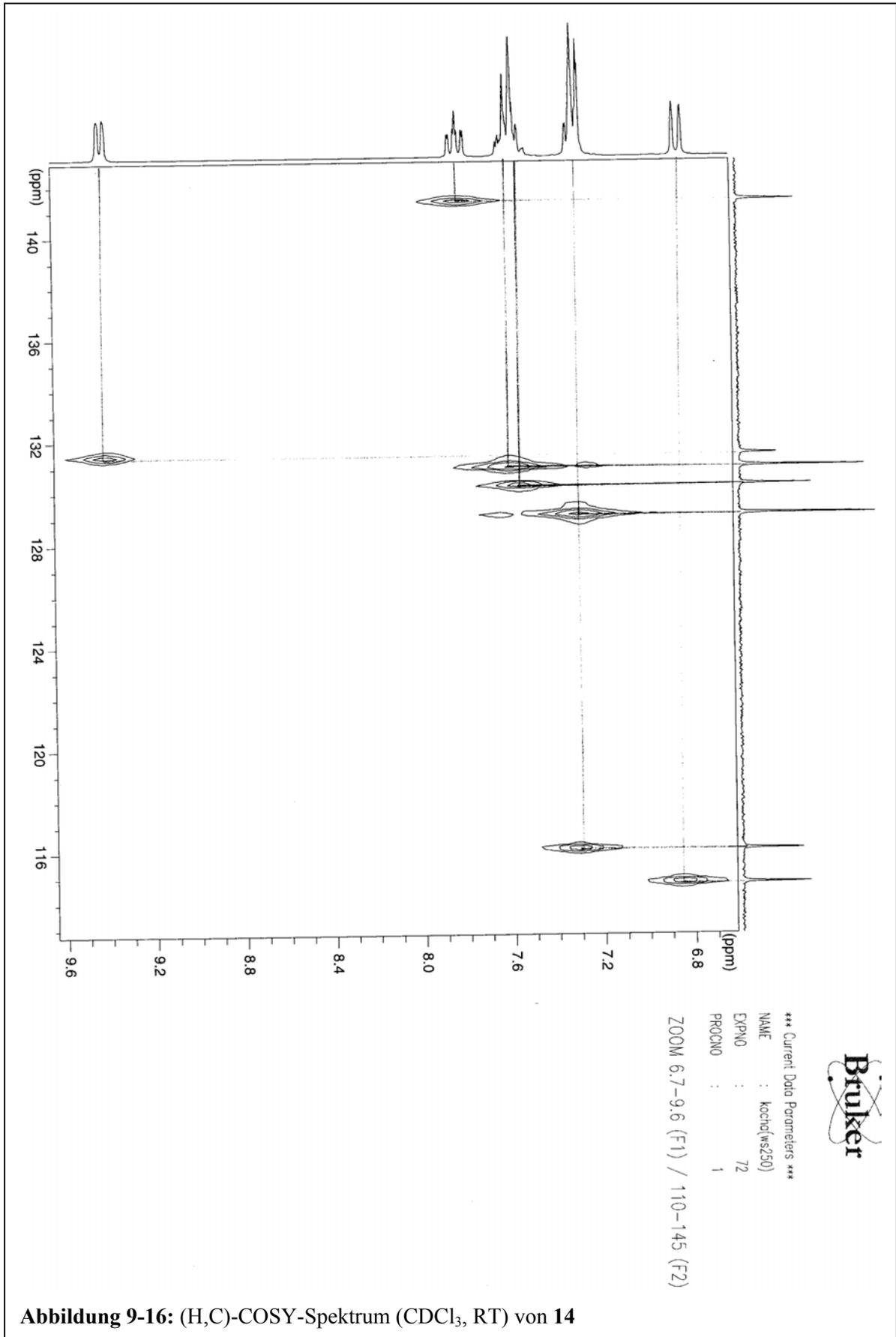


Abbildung 9-16: (H,C)-COSY-Spektrum (CDCl₃, RT) von **14**

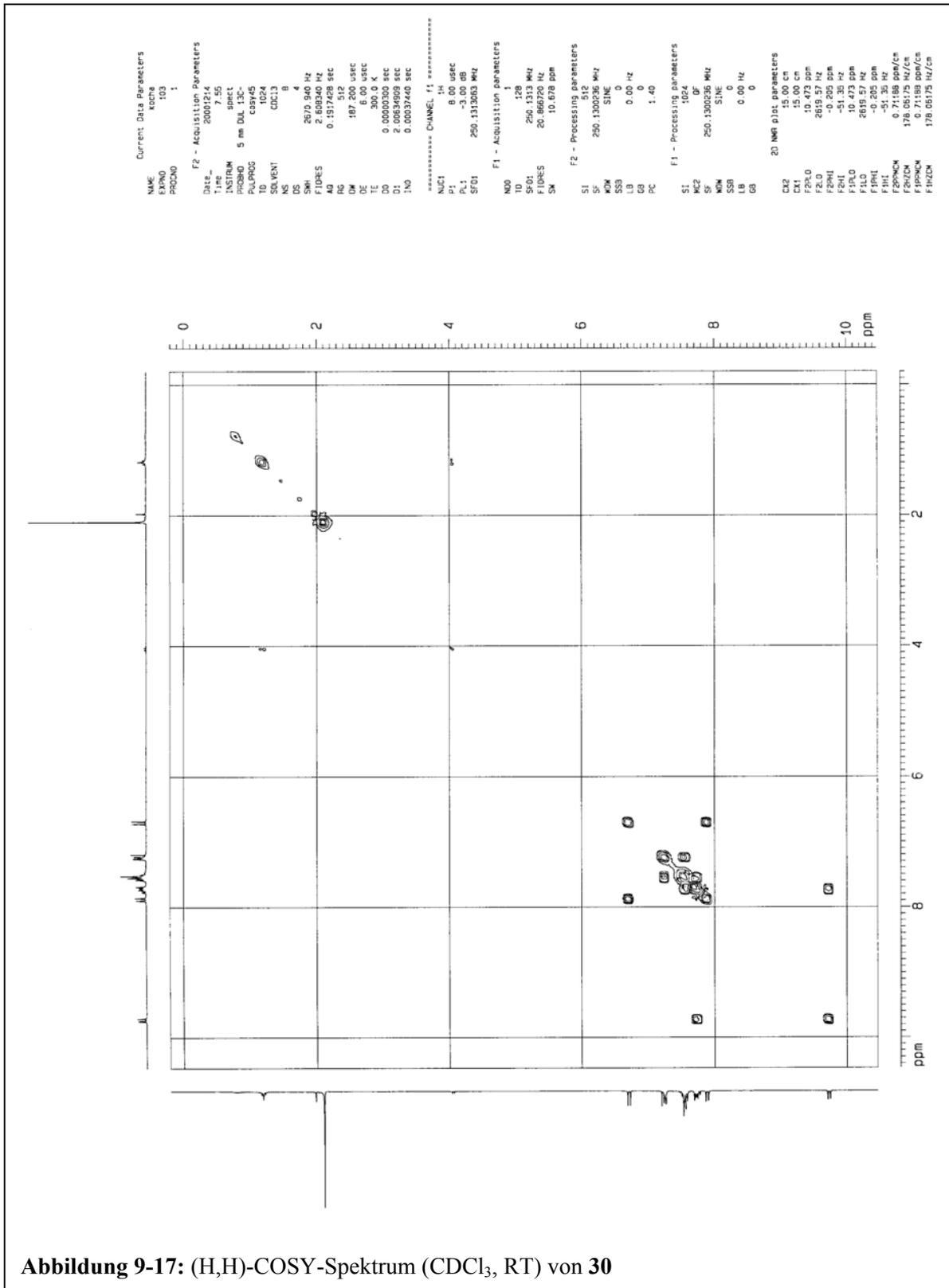


Abbildung 9-17: (H,H)-COSY-Spektrum (CDCl₃, RT) von 30

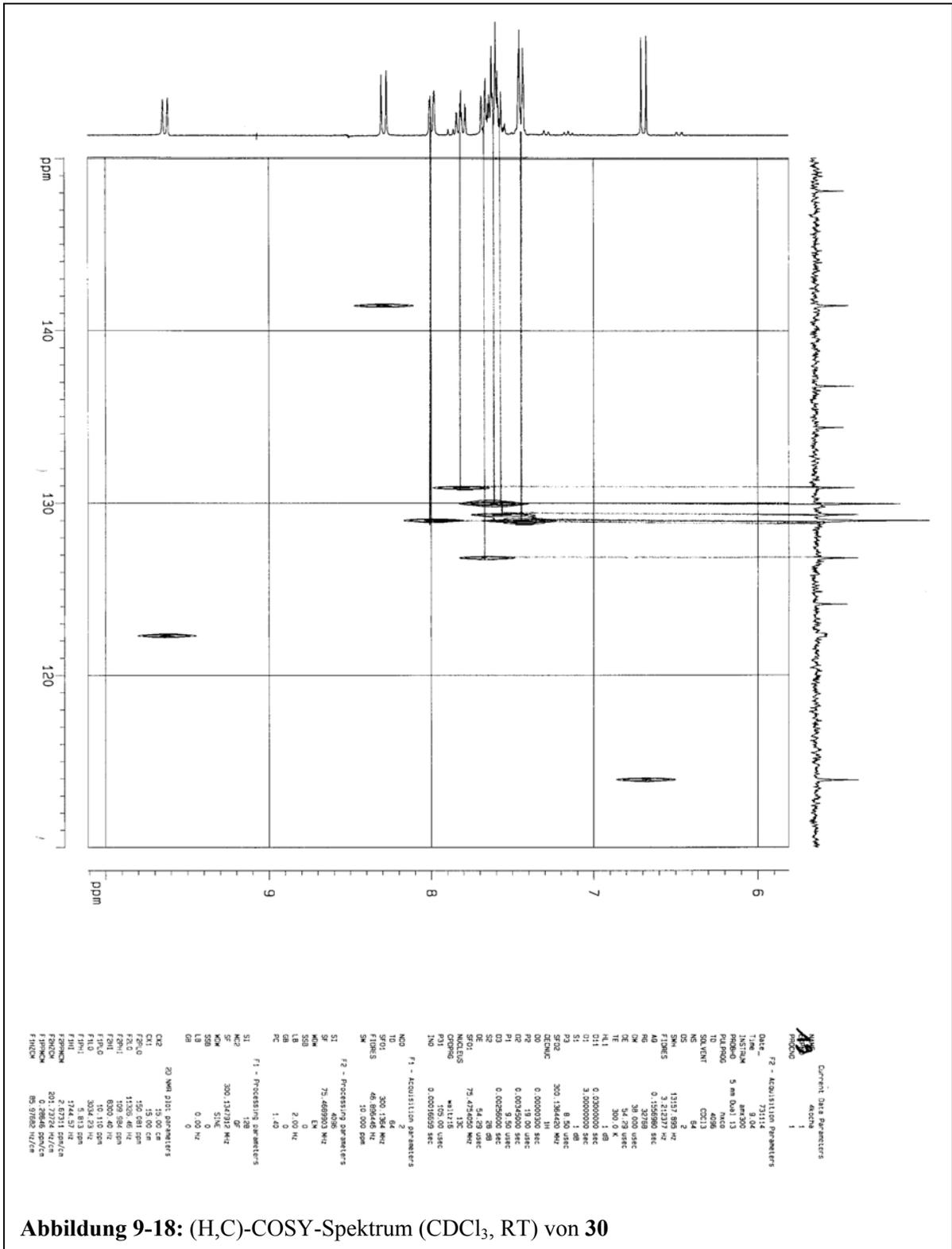


Abbildung 9-18: (H,C)-COSY-Spektrum (CDCl₃, RT) von 30

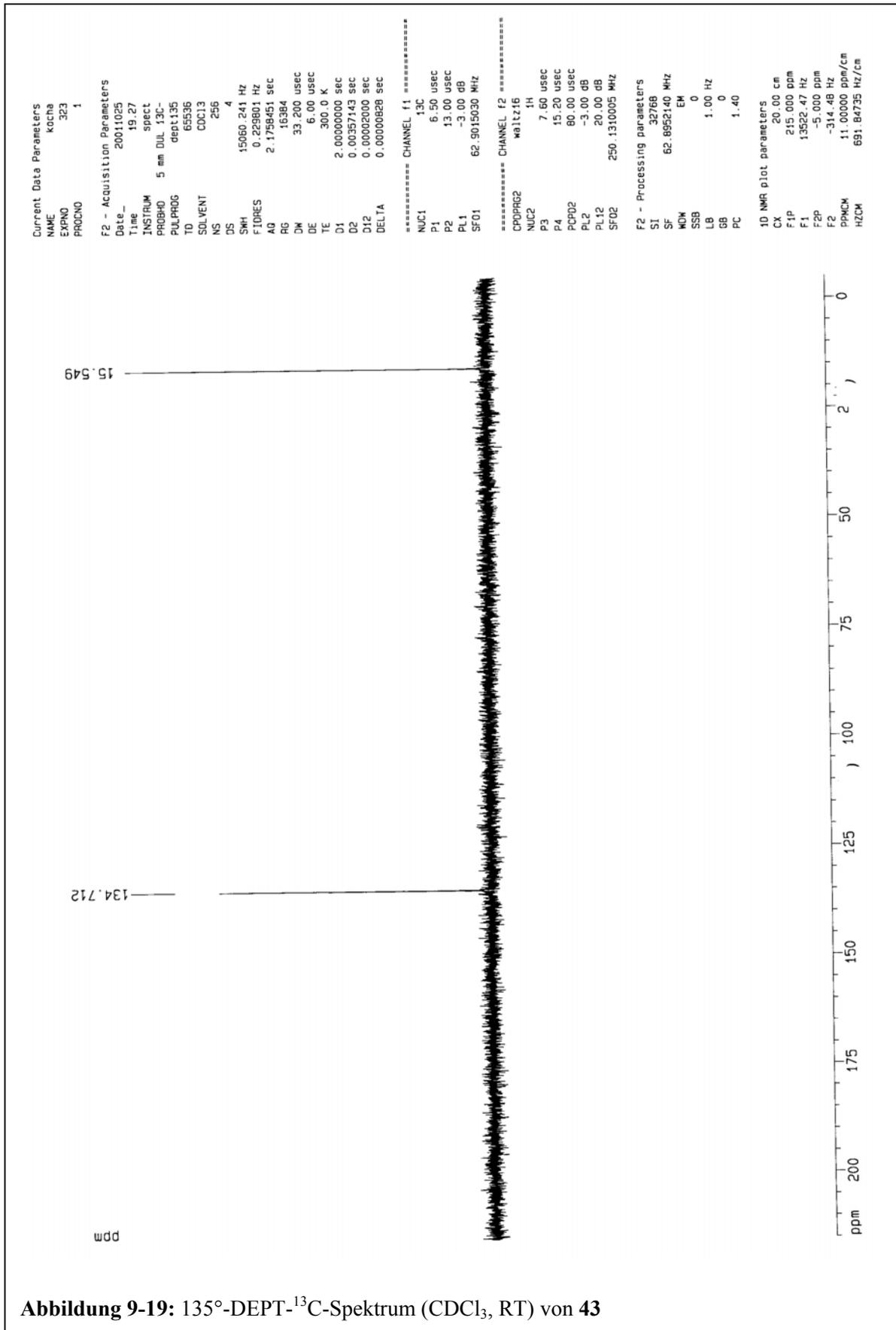


Abbildung 9-19: 135° -DEPT- ^{13}C -Spektrum (CDCl_3 , RT) von 43

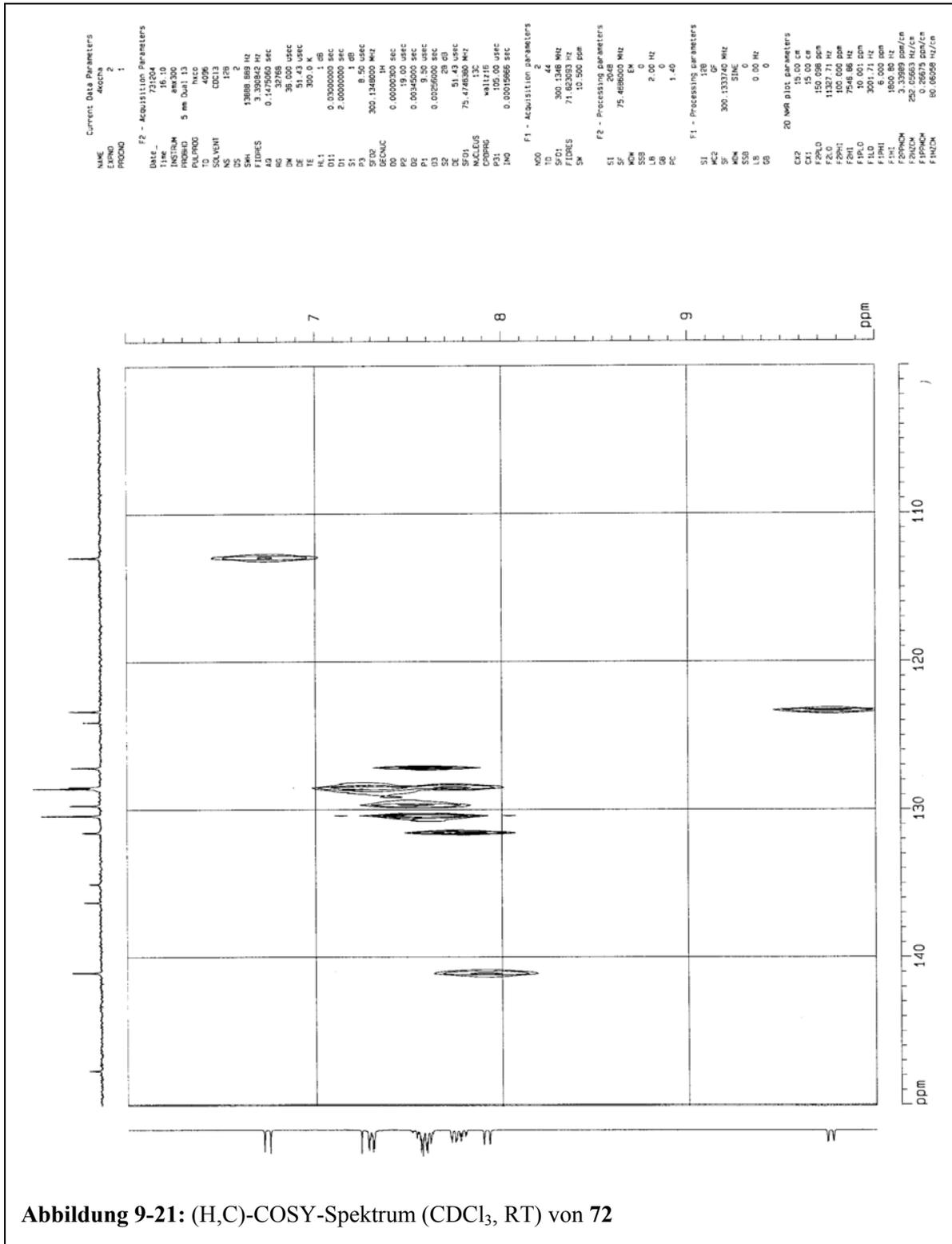


Abbildung 9-21: (H,C)-COSY-Spektrum (CDCl₃, RT) von 72

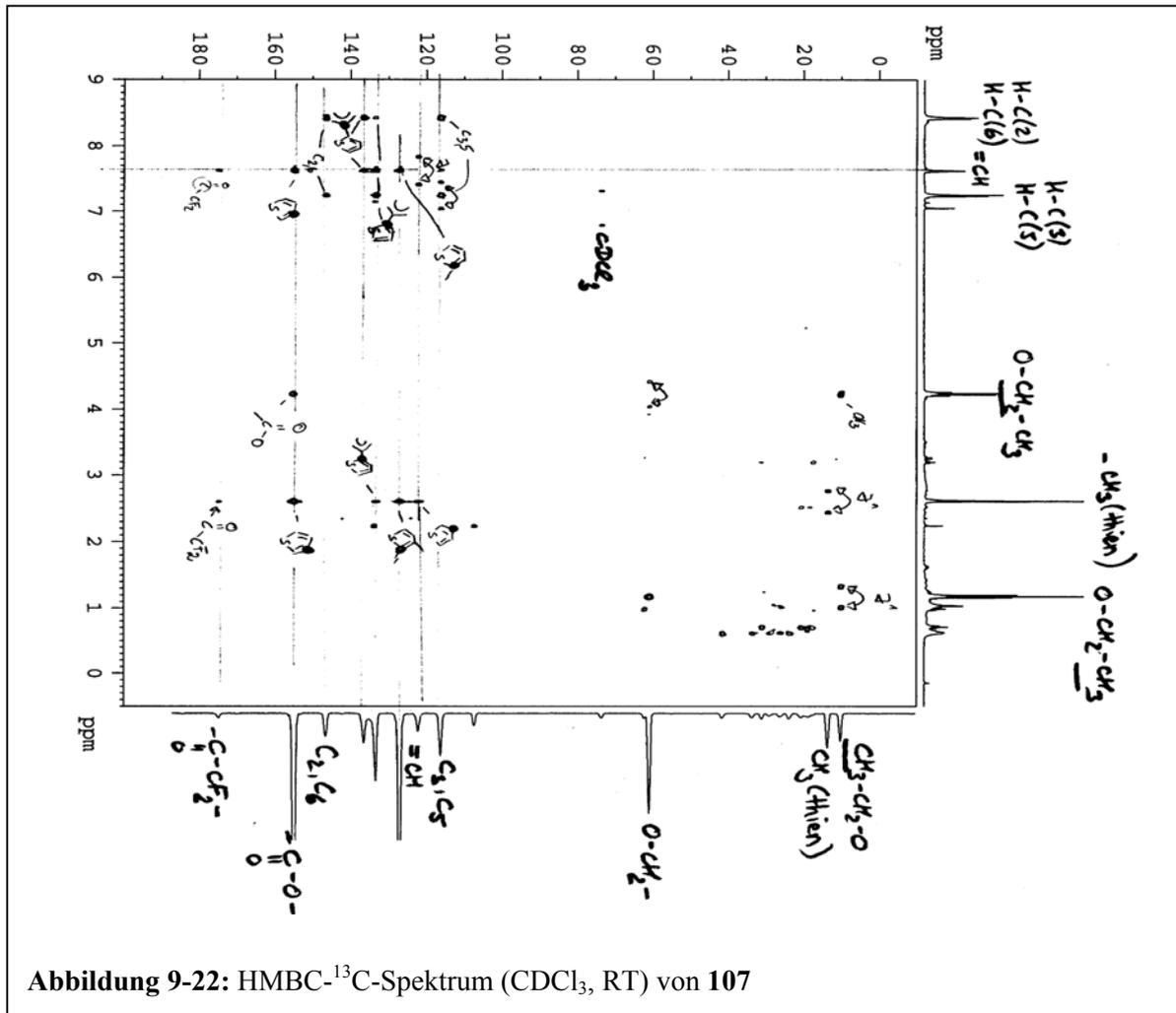


Abbildung 9-22: HMBC-¹³C-Spektrum (CDCl₃, RT) von 107

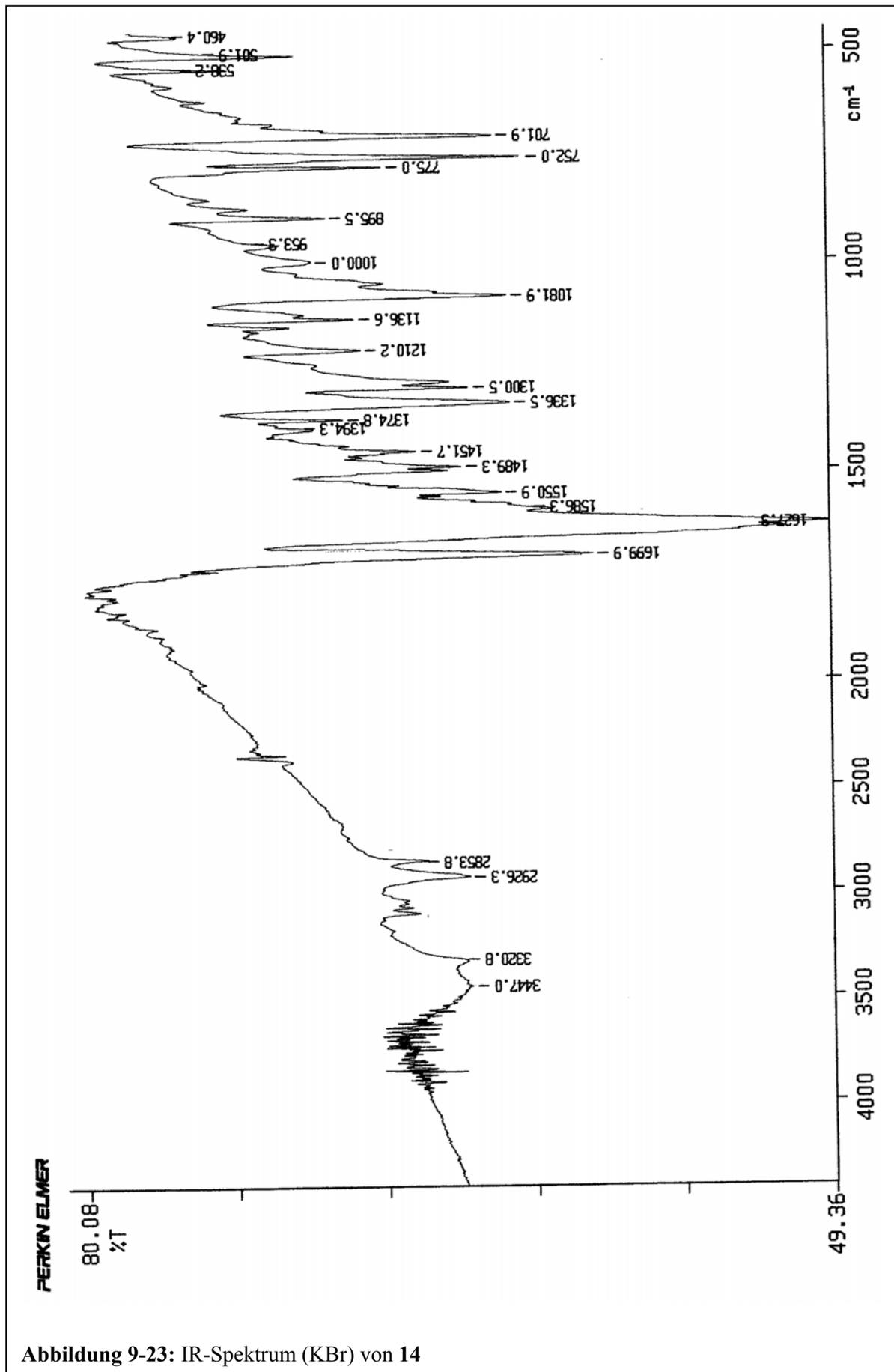
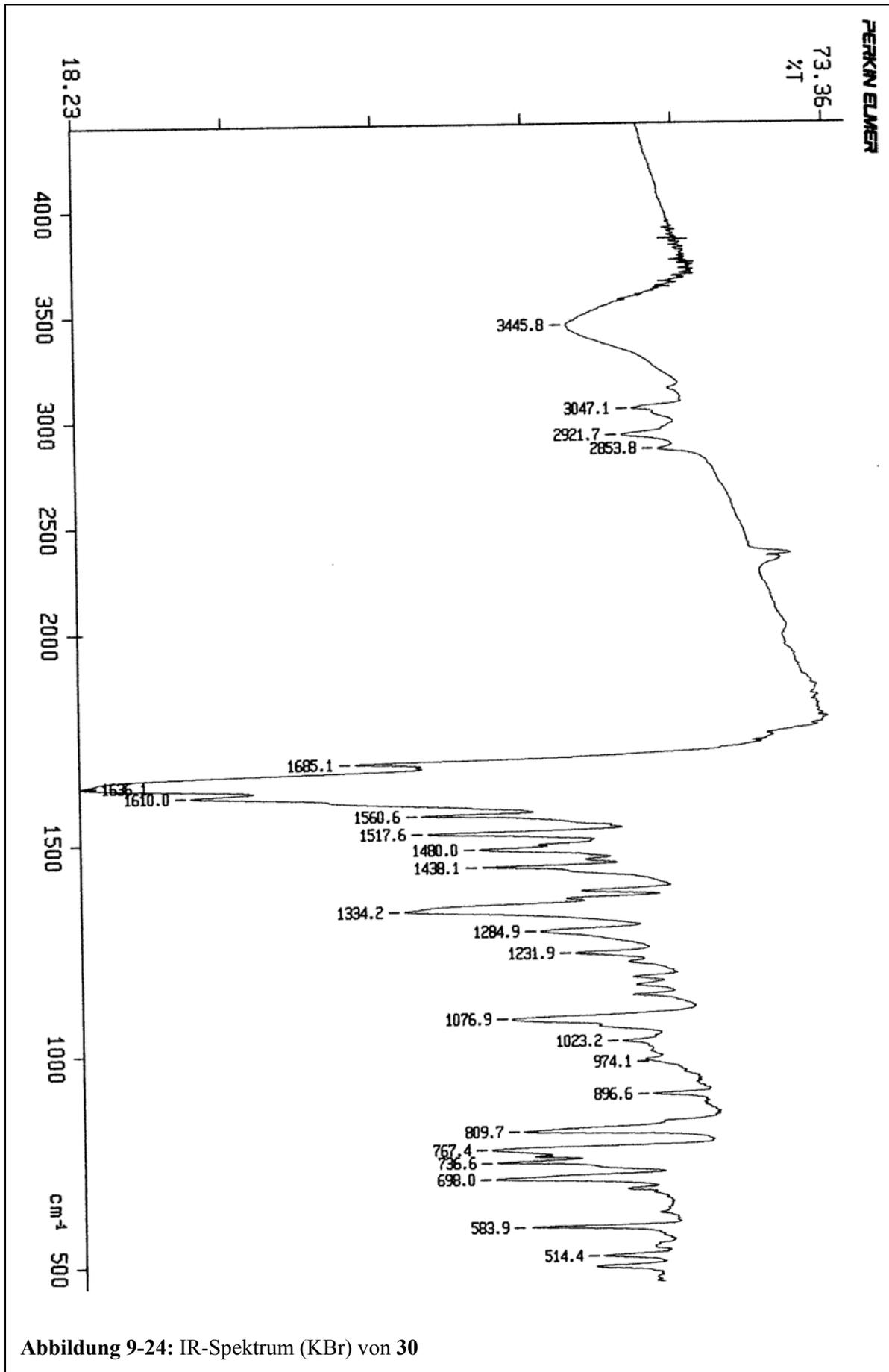
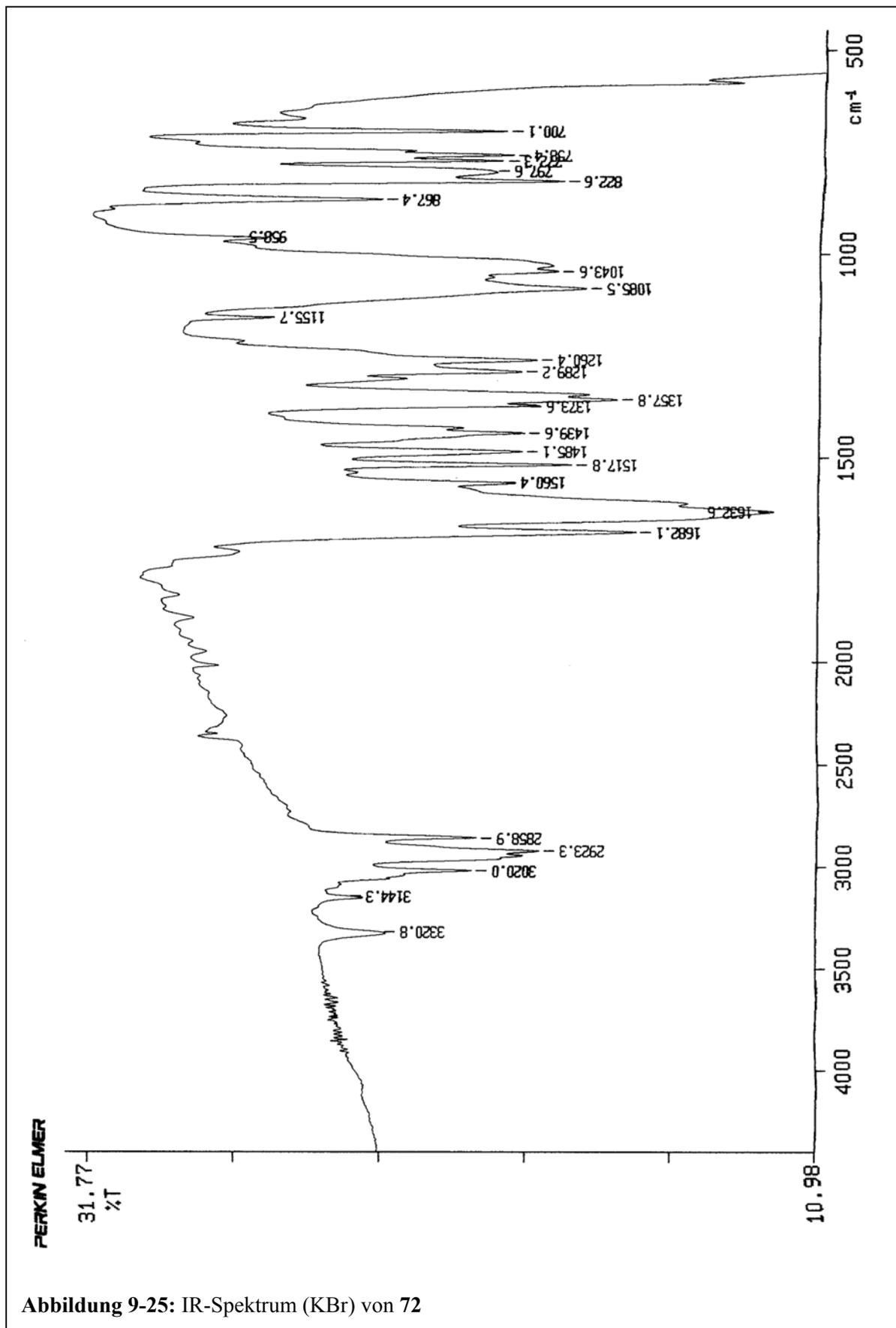


Abbildung 9-23: IR-Spektrum (KBr) von 14





9.4 Danksagung

Den Menschen, die mich während der letzten drei Jahre begleitet und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bin ich tief verbunden. Ich danke

- Prof. Dr. H.W. S. für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen, die große gestalterische Freiheit, sein stetes Interesse und die motivierenden Anregungen
- Dr. U. J. für seine Betreuung, Ansprechbarkeit, die geduldigen Antworten auf meine bisweilen anstrengenden Fragen, seine Flexibilität und das Korrekturlesen der Arbeit
- PD Dr. G. J. und D. H. für die Zusammenarbeit, die vielen durchgeführten Messungen und die Einführung in und die Hilfe rund um die ESR
- S. S. und P. S. für die Zusammenarbeit im Rahmen des Arbeitsprojektes „Schalter-Ventil-Konjugate“
- V. M. für die Synthesen und unzähligen Massenspektren
- M. D. und N. B. für ihre Unterstützung beim „Nachkochen“ und Reinigen von Substanzen
- M. N. für die erstklassige Zusammenarbeit im MSL-Labor, sowie bei der Planung und Organisation der Arbeitskreis-Filmabende und der wöchentlichen Mittwochskaffee-Treffs
- PD Dr. M. W. für die Hilfe bei organisatorischen Problemen, die philosophischen Denkansätze und den hauseigenen Sekt, der seinesgleichen sucht
- Der Laborbesatzung von 0.105 / 0.106 für den Zusammenhalt, die vielen „Krebbel“, den Kaffee und die netten Unterhaltungen
- Dr. D. B., A. H., A. R., Dr. S. R. und S. S. für die angenehme Arbeitsatmosphäre in 1.106, den Tee und die durchweg interessanten und lehrreichen Gespräche über Themen des täglichen Lebens
- F. K. und T. R. für die Hilfe bei Hard- und Softwareproblemen

- Dr. D. S. (1.107) für das Benutzen seiner Espressomaschine und die Hilfsbereitschaft nicht nur bezüglich *molecular modeling*
- C. K. für seine widerspruchslose Zusage, die Verwaltung der Mittwochskaffee-Kasse zu übernehmen, sowie der unnachahmlich guten Arbeitsatmosphäre im MSL-Labor
- Dr. A. D.-C. und T. N. für ein offenes Ohr in persönlichen Angelegenheiten
- H.-B. K. für seine Unterstützung beim „spear ribs“-Essen, Schnapstrinken und für die Einsicht in die Unterschiede zwischen saarländischer und rheinhessischer Mundart
- T. D. für seinen Kurzauftritt in 1.106 und das damit verbundene, wenn auch kurze Anheben der Männerquote
- B. D.-S. für das Engagement bei der Betreuung der Doktoranden und für ihre motivierende Herzlichkeit
- Frau K., der Leiterin der Cafeteria-Gastronomie, für die großen Portionen beim Mittagessen
- Den Mitgliedern des AK, die namentlich nicht genannt wurden, deshalb aber nicht weniger wichtig sind, für das ausgezeichnete Arbeitsklima
- Meinen lieben Eltern für ihre nicht nur finanzielle Unterstützung während des langen Studiums
- Meiner Frau M. D. für das Akzeptieren meiner Eigenheiten, die Liebe und gnadenlose Motivation während der gesamten Zeit

Jetzt ist aber Schluss!