

Organische Chemie

**Oligonitrile - verzweigt, komplexiert  
und funktionell !**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
im Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
**Henrik Behrens**  
aus Emsdetten

Dekan:	Prof. Dr. J. Leker
Erster Gutachter:	Prof. Dr. E.-U. Würthwein
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. D. Hoppe
Tag der mündlichen Prüfungen:	07., 15. und 19.10.2004
Tag der Promotion:	29.10.2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2000 bis April 2004 am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster angefertigt.

Herrn Prof. Dr. E.-U. Würthwein danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung, seine uneingeschränkte Unterstützung und die engagierte Betreuung dieser Arbeit.



*Meiner Familie*



## Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>B</b>	<b>Literaturübersicht</b> .....	<b>5</b>
<b>B.1</b>	<b>Oxadiaziniumsalze</b> .....	<b>5</b>
B.1.1	Allgemeines .....	5
B.1.2	Unverzweigte Oxadiaziniumsalze .....	5
B.1.3	Verzweigte Oxadiaziniumsalze .....	6
<b>B.2</b>	<b>Oligonitrile</b> .....	<b>7</b>
B.2.1	Unverzweigte Oligonitrile .....	7
B.2.2	Verzweigte Oligonitrile .....	8
<b>B.3</b>	<b>Metallkomplexe</b> .....	<b>9</b>
B.3.1	Metallkomplexe mit Oligonitrilen.....	9
B.3.2	„Pincer“-Metallkomplexe mit NNN-Liganden.....	12
B.3.3	„Pincer“-Metallkomplexe mit NNNNN-Liganden .....	15
B.3.4	„Pincer“-Metallkomplexe mit ONNNO-Liganden .....	16
B.3.5	Reaktionen von aktivierten Nitrilen an Metallzentren .....	17
<b>C</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	<b>20</b>
<b>C.1</b>	<b>Ligandensynthese</b> .....	<b>20</b>
C.1.1	N-Acyramidine .....	20
C.1.1.1	Einführung.....	20
C.1.1.2	Darstellung .....	20
C.1.1.3	Spektroskopische Eigenschaften von Verbindung <b>47</b> .....	22
C.1.2	Oxadiaziniumsalze .....	22
C.1.3	Oligocyanamide.....	26
C.1.3.1	Einführung.....	26
C.1.3.2	Einfache, unverzweigte Oligocyanamide .....	26
C.1.3.3	Verzweigte Oligocyanamide mit aliphatischem Zentrum .....	28
C.1.3.4	Verzweigte Oligocyanamide mit einem Benzolring als Zentrum.....	30
C.1.3.5	Verzweigte Oligonitrile mit einem Pyridinring als Zentrum .....	31
<b>C.2</b>	<b>Komplexsynthesen</b> .....	<b>33</b>
C.2.1	Einführung .....	33
C.2.2	Komplexe mit Ligand <b>57</b> .....	34
C.2.2.1	Komplex <b>K1</b> .....	34

C.2.2.2	Komplex <b>K2</b> .....	37
C.2.3	Komplexe mit Ligand <b>59</b> .....	40
C.2.3.1	Komplex <b>K3</b> .....	40
C.2.3.2	Komplex <b>K4</b> .....	44
C.2.4	Vergleich der Metall-Metall-Abstände der dinuklearen Komplexen.....	46
C.2.5	Komplexe mit Ligand <b>61</b> .....	47
C.2.5.1	Komplex <b>K5</b> .....	47
C.2.5.2	Komplex <b>K6</b> .....	52
C.2.5.3	Komplex <b>K7</b> .....	53
C.2.5.4	Quantenchemische Betrachtungen zu den Komplexen <b>K5</b> und <b>K7</b> .....	57
C.2.6	Komplexe mit Ligand <b>62</b> .....	61
C.2.6.1	Komplex <b>K8</b> .....	61
C.2.6.2	Komplex <b>K9</b> .....	65
C.2.7	Weitere Komplexsynthesen.....	67
<b>C.3</b>	<b>Oligonitrile mit funktionellen Gruppen</b> .....	<b>70</b>
C.3.1	Vorbemerkungen.....	70
C.3.2	Oligonitrile mit Nitrogruppen.....	70
C.3.2.1	Einführung.....	70
C.3.2.2	Darstellung.....	71
C.3.2.3	Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen <b>67</b> , <b>68</b> und <b>69</b> .....	72
C.3.2.4	Reduktionen der Nitrogruppen.....	73
C.3.3	Oligonitrile mit Brom-Substituenten.....	76
C.3.3.1	Einführung.....	76
C.3.3.2	Darstellung.....	77
C.3.3.3	Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen <b>72</b> , <b>73</b> und <b>74</b> .....	77
C.3.4	Oligonitrile mit Nitril-Substituenten.....	79
C.3.4.1	Einführung.....	79
C.3.4.2	Darstellung.....	81
C.3.4.3	Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen <b>77</b> , <b>78</b> und <b>79</b> .....	81
C.3.4.4	Umsetzungen der Nitrilgruppen.....	83
C.3.5	Oligonitrile mit Biphenyl-Substituenten.....	84
C.3.5.1	Einführung.....	84
C.3.5.2	Darstellung.....	85
C.3.5.3	Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen <b>80</b> , <b>81</b> und <b>82</b> .....	85



C.3.6	Umsetzungen mit substituierten Phenylboronsäuren .....	87
C.3.7	Oligonitrile mit Tolyresten .....	88
C.3.8	Zusammenfassung: Oligonitrile mit funktionellen Gruppen .....	90
<b>C.4</b>	<b>Nucleophile Ringöffnungen mit Di- und Polyaminen .....</b>	<b>91</b>
C.4.1	Di- und Polyamine.....	91
C.4.1.1	Einführung.....	91
C.4.1.2	Darstellung .....	91
C.4.2	Nucleophile Ringöffnungen mit Diaminen.....	92
C.4.2.1	Einführung.....	92
C.4.2.2	Darstellung .....	93
C.4.2.3	Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen <b>98</b> und <b>99</b> .....	93
<b>D</b>	<b>Katalyse.....</b>	<b>95</b>
<b>D.1</b>	<b>Allgemeine Anmerkungen.....</b>	<b>95</b>
<b>D.2</b>	<b>Catechol-Oxidasereaktion.....</b>	<b>96</b>
D.2.1	Vorbemerkungen .....	96
D.2.2	Kupfer in biologischen Systemen.....	96
D.2.3	Typ 1-Kupferproteine .....	97
D.2.4	Typ 2-Kupferproteine .....	97
D.2.5	Typ 3-Kupferproteine .....	98
D.2.6	Catecholoxidase.....	99
D.2.7	Catecholaseaktivität von Kupferkomplexen .....	100
D.2.8	Auswahl der Reaktionsbedingungen .....	101
D.2.9	Modellkomplex <b>K1</b> .....	102
D.2.10	Vorversuche mit Modellkomplex <b>K1</b> .....	103
D.2.11	Kinetische Messungen .....	105
<b>D.3</b>	<b>Polymerisationsreaktionen.....</b>	<b>106</b>
D.3.1	Anfänge der Polymerisationskatalyse .....	106
D.3.2	Katalyse mit Metallocenen .....	107
D.3.3	Katalyse mit Diimin-Komplexen .....	108
D.3.4	Katalyse mit Bis(imino)pyridin-Komplexen .....	108
D.3.5	Polymerisationsexperimente .....	109
<b>D.4</b>	<b>Suzuki-Miyaura-Kupplung.....</b>	<b>111</b>
D.4.1	Einleitung .....	111
D.4.2	Liganden auf Phosphinbasis.....	113

D.4.3	N-Heterocyclische Carbene als Liganden.....	114
D.4.4	Liganden mit Stickstoffdonoratomen.....	115
D.4.5	Reaktionsbedingungen der <i>Suzuki</i> -Reaktion mit Komplex <b>K8</b> .....	115
D.4.6	Aktivität von Komplex <b>K8</b> in der <i>Suzuki</i> -Reaktion.....	117
<b>E</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>120</b>
<b>E.1</b>	<b>Synthese verzweigter Oligonitrile.....</b>	<b>120</b>
<b>E.2</b>	<b>Komplexsynthese.....</b>	<b>122</b>
<b>E.3</b>	<b>Katalyse .....</b>	<b>125</b>
<b>E.4</b>	<b>Funktionalisierte Oligonitrile .....</b>	<b>126</b>
<b>F</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>129</b>
<b>F.1</b>	<b>Allgemeines.....</b>	<b>129</b>
F.1.1	Allgemeine Verfahren .....	129
F.1.2	Abkürzungsverzeichnis.....	132
<b>F.2</b>	<b>Synthese von Oxadiaziniumsalzen.....</b>	<b>133</b>
F.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	133
F.2.2	Oxadiaziniumsalze mit aromatischem Zentrum.....	133
F.2.2.1	2,4-Dimethylamino-6-phenyl-1-oxa-3,5-diazinium-hexachloroantimonat ( <b>48</b> ).....	133
F.2.2.2	2,4,6-Triphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat ( <b>1</b> ) .....	134
F.2.2.3	2,2'-(1,4-Phenylen)bis[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]- dipentachlorostannat ( <b>11</b> ).....	135
F.2.2.4	2,2',2''-(1,3,5-Phenylen)tris[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5- diazinium]-tripentachlorostannat ( <b>13</b> ) .....	135
F.2.2.5	2,2',2''-(1,3,5-Phenylen)tris[4,6-bis( <i>p</i> -tolyl)-1-oxa-3,5-diazinium]- trihexachloroantimonat ( <b>107</b> ).....	136
F.2.3	Oxadiaziniumsalze mit Pyridin als Zentrum.....	137
F.2.3.1	2,2'-(2,6-Pyridinylen)bis[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]- dipentachlorostannat ( <b>52</b> ).....	137
F.2.3.2	2-(6-Chlorcarbonyl-pyridin-2-yl)-4,6-bis(dimethylamino)-1-oxa-3,5- diazinium-pentachlorostannat ( <b>53</b> ).....	138
F.2.4	Oxadiaziniumsalze mit aliphatischem Zentrum.....	138
F.2.4.1	2,2'-(1,4-Butylen)bis[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]- dihexachloroantimonat ( <b>49</b> ) .....	138

F.2.4.2	2,2'-(1,8-Octylen)bis[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]- dihexachloroantimonat ( <b>50</b> ) .....	139
F.2.5	Oxadiaziniumsalze mit weiteren funktionellen Gruppen .....	140
F.2.5.1	6-(4-Cyanophenyl)-2,4-bis(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diazinium- pentachlorostannat ( <b>108</b> ).....	140
F.2.5.2	2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat ( <b>97</b> ) ..	141
F.2.5.3	2,4,6-Tris(4-nitrophenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat ( <b>70</b> ) ...	141
<b>F.3</b>	<b>Synthese von Oligonitrilen .....</b>	<b>142</b>
F.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift .....	142
F.3.2	Oligonitrile mit aromatischem Zentrum .....	142
F.3.2.1	2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenyl-6-propylamino-1-oxa-3,5-diaza- 1,3,5-hexatrien ( <b>54</b> ) und 2,6-Bis(dimethylamino)-4-phenyl-6-propyl- amino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>55</b> ) .....	142
F.3.2.2	1,4-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza- 1,3,5-hexatrienyl]-benzol ( <b>59</b> ).....	144
F.3.2.3	1,3,5-Tris[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza- -1,3,5-hexatrienyl]-benzol ( <b>60</b> ) .....	145
F.3.2.4	1,3,5-Tris[1-diethylamino-3,5-bis( <i>p</i> -tolyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5- hexatrienyl]-benzol ( <b>109</b> ).....	147
F.3.2.5	<i>N,N'</i> -[ 1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]- <i>N,N'</i> -diethyl- <i>p</i> -xylylendiamin ( <b>98</b> ).....	148
F.3.2.6	<i>N,N'</i> -[ 1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]- <i>N,N'</i> -dibenzyl- <i>p</i> -xylylendiamin ( <b>99</b> ) .....	149
F.3.3	Oligonitrile mit Pyridin als Zentrum .....	150
F.3.3.1	2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza- 1,3,5-hexatrienyl]-pyridin ( <b>61</b> ).....	150
F.3.3.2	2,4-Bis(dimethylamino)-6-propylamino-6-[6-( <i>N</i> -propylcarbamoyl)- pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>62</b> ).....	151
F.3.4	Oligonitrile mit aliphatischem Zentrum .....	152
F.3.4.1	1,4-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza- 1,3,5-hexatrienyl]-butan ( <b>57</b> ) .....	152
F.3.4.2	1,8-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza- 1,3,5-hexatrienyl]-octan ( <b>58</b> ).....	153
F.3.5	Oligonitrile mit weiteren funktionellen Gruppen.....	155

F.3.5.1	6-(4-Cyanphenyl)-6-diethylamino-2,4-bis(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>110</b> ) .....	155
F.3.5.2	2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-6-diethylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>74</b> ) .....	156
F.3.5.3	6-Diethylamino-2,4,6-tris(4-nitrophenyl)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>69</b> ) .....	157
<b>F.4</b>	<b>Synthese von Metallkomplexen.....</b>	<b>158</b>
F.4.1	Metallkomplexe mit aromatischem Zentrum.....	158
F.4.1.1	1,4-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol – bis(cobalt(II)-chlorid) ( <b>K3</b> ) .....	158
F.4.1.2	1,4-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol – bis(zink(II)-bromid) ( <b>K4</b> ) .....	159
F.4.2	Metallkomplexe mit Pyridin als Zentrum.....	160
F.4.2.1	2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – cobalt(II)-perchlorat ( <b>K5</b> ) .....	160
F.4.2.2	2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – cobalt(II)-chlorid ( <b>K7</b> ) .....	161
F.4.2.3	2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – nickel(II)-perchlorat ( <b>K6</b> ) .....	162
F.4.2.4	2,4-Bis(dimethylamino)-7-propyl-6-[6-( <i>N</i> -propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5,7-triaza-1,4,6-heptatrienyl – palladium(II)-acetat ( <b>K8</b> ) ....	164
F.4.2.5	2,4-Bis(dimethylamino)-7-propyl-6-[6-( <i>N</i> -propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5,7-triaza-1,4,6-heptatrien – kupfer(II)-chlorid ( <b>K9</b> ).....	165
F.4.3	Metallkomplexe mit aliphatischem Zentrum .....	166
F.4.3.1	1,4-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan – bis(zink(II)-bromid) ( <b>K2</b> ) .....	166
F.4.3.2	1,4-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan – bis(kupfer(II)-chlorid) ( <b>K1</b> ) .....	167
F.4.3.3	1,4-Bis[1-propylamino-3,5-bis(diisopropylamino)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan * Dihydrokupfer(II)-tetrachlorid ( <b>K10</b> ).....	168
<b>F.5</b>	<b>Synthese von Säurechloriden .....</b>	<b>168</b>
F.5.1	4-Brombenzoylchlorid ( <b>111</b> ).....	168
F.5.2	4-Iodbenzoylchlorid ( <b>112</b> ) .....	169
F.5.3	2,6-Pyridindicarbonsäurechlorid ( <b>51</b> ).....	170

<b>F.6</b>	<b>Suzuki-Kupplungen</b> .....	<b>170</b>
F.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	170
F.6.2	Kupplungen mit Phenylboronsäure .....	171
F.6.2.1	4-Phenyl- <i>N,N</i> -diethylbenzamid ( <b>80</b> ).....	171
F.6.2.2	4-Diethylamino-2,4-bis(4-phenylphenyl)-1-oxa-3-aza-1,3-butadien ( <b>81</b> )..	171
F.6.2.3	6-Diethylamino-2,4,6-tris(4-phenylphenyl)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>82</b> ) .....	173
F.6.3	Kupplungen mit 4-Methoxyphenylboronsäure .....	174
F.6.3.1	4-(4-Methoxyphenyl)- <i>N,N</i> -diethylbenzamid ( <b>83</b> ) .....	174
F.6.3.2	4-Diethylamino-2,4-bis[4-(4-methoxyphenyl)phenyl]-1-oxa-3-aza-1,3-butadien ( <b>84</b> ) .....	175
F.6.3.3	6-Diethylamino-2,4,6-tris[4-(4-methoxyphenyl)phenyl]-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>85</b> ) .....	177
F.6.4	Kupplungen mit 4-Trifluormethylphenylboronsäure .....	178
F.6.4.1	4-(4-Trifluormethylphenyl)- <i>N,N</i> -diethylbenzamid ( <b>86</b> ) .....	178
F.6.4.2	4-Diethylamino-2,4-bis[4-(4-trifluormethylphenyl)phenyl]-1-oxa-3-aza-1,3-butadien ( <b>87</b> ) .....	179
F.6.4.3	6-Diethylamino-2,4,6-tris[4-(4-trifluormethylphenyl)phenyl]-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>88</b> ) .....	180
F.6.5	Kupplungen mit 4-Octyldecoxyphenylboronsäure .....	182
F.6.5.1	4-(4-Octyldecoxyphenyl)- <i>N,N</i> -diethylbenzamid ( <b>89</b> ) .....	182
F.6.5.2	4-Diethylamino-2,4-bis[4-(4-octyldecoxyphenyl)phenyl]-1-oxa-3-aza-1,3-butadien ( <b>90</b> ) .....	183
F.6.5.3	6-Diethylamino-2,4,6-tris[4-(4-octyldecoxyphenyl)phenyl]-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>91</b> ) .....	184
<b>F.7</b>	<b>Rosenmund-von Braun Reaktionen</b> .....	<b>185</b>
F.7.1	2,4-Bis(4-cyanophenyl)-4-diethylamino-1-oxa-3-aza-1,3-butadien ( <b>77</b> ) .....	185
F.7.2	2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)-6-diethylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>78</b> ) .....	187
<b>F.8</b>	<b><i>N</i>-Acylamidine</b> .....	<b>188</b>
F.8.1	2,4-Bis(4-bromphenyl)-4-diethylamino-1-oxa-3-aza-1,3-butadien ( <b>73</b> ) .....	188
F.8.2	1,4-Bis[1-butylamino-3- <i>tert.</i> -butyl-4-oxa-2-aza-1,3-butadienyl]-benzol ( <b>47</b> ).....	189
F.8.3	4-Diethylamino-2-(4-iodphenyl)-4-phenyl-1-oxa-3-aza-1,3-butadien ( <b>113</b> ) .	190

F.8.4	4-Diethylamino-2,4-bis(4-nitrophenyl)-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (68).....	192
<b>F.9</b>	<b>Synthese von Säureamiden und -estern.....</b>	<b>193</b>
F.9.1	4-Brom- <i>N,N</i> -diethylbenzamid (72) .....	193
F.9.2	4-Brombenzoesäuremethylester (114).....	194
F.9.3	4-Cyan- <i>N,N</i> -diethylbenzamid (79).....	195
F.9.4	4-Nitro- <i>N,N</i> -diethylbenzamid (67).....	196
<b>F.10</b>	<b>Synthese von Di- und Polyaminen .....</b>	<b>197</b>
F.10.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	197
F.10.2	<i>N,N'</i> -Diethyl- <i>p</i> -xylylendiamin (92).....	197
F.10.3	<i>N,N'</i> -Dibenzyl- <i>p</i> -xylylendiamin (93).....	198
F.10.4	Bis- <i>p</i> -xylyl-bis- <i>m</i> -xylylendiamin (94).....	198
F.10.5	Bis- <i>p</i> -xylylBISDIEN (95).....	199
F.10.6	Tris- <i>p</i> -xylylBISTREN (96).....	200
<b>F.11</b>	<b>Synthese der Boronsäure .....</b>	<b>200</b>
F.11.1	1-Brom-4-octadecoxybenzol (115) .....	200
F.11.2	4-Octadecoxyphenylboronsäure (116).....	201
<b>G</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>202</b>
<b>G.1</b>	<b>2,4,6-Triphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (1).....</b>	<b>202</b>
<b>G.2</b>	<b>2,2',2''-(1,3,5-Phenylen)tris[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]-tripentachlorostannat (13) .....</b>	<b>204</b>
<b>G.3</b>	<b>2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenyl-6-propylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (54).....</b>	<b>207</b>
<b>G.4</b>	<b>2,6-Bis(dimethylamino)-4-phenyl-6-propylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (55).....</b>	<b>209</b>
<b>G.5</b>	<b>2,4-Bis(dimethylamino)-6-propylamino-6-[6-(<i>N</i>-propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (62).....</b>	<b>211</b>
<b>G.6</b>	<b>1,4-Bis[1-propylamino-3-diisopropylamino-2,4-diaza-1,3-butadienyl]-benzol * Bis(hydroperchlorat) (66).....</b>	<b>213</b>
<b>G.7</b>	<b>6-Diethylamino-2,4,6-tris(4-nitrophenyl)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (69).....</b>	<b>215</b>
<b>G.8</b>	<b>2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-6-diethylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (74).....</b>	<b>217</b>
<b>G.9</b>	<b>2,4-Bis(4-cyanophenyl)-4-diethylamino-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (77) .....</b>	<b>219</b>

G.10	2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)-6-diethylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (78).....	221
G.11	4-Diethylamino-2,4-bis(4-phenylphenyl)-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (81).....	223
G.12	6-Diethylamino-2,4,6-tris(4-phenylphenyl)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (82).....	225
G.13	<i>N,N'</i> -[1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]- <i>N,N'</i> -diethyl- <i>p</i> -xylylendiamin (98) .....	228
G.14	<i>N,N'</i> -[1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]- <i>N,N'</i> -dibenzyl- <i>p</i> -xylylendiamin (99).....	230
G.15	1,3,5-Tris[1-diethylamino-3,5-bis( <i>p</i> -tolyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol (109).....	232
G.16	1,4-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan – bis(kupfer(II)-chlorid) (K1).....	235
G.17	1,4-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan – bis(zink(II)-bromid) (K2) .....	237
G.18	1,4-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol – bis(cobalt(II)-chlorid) (K3).....	239
G.19	1,4-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol – bis(zink(II)-bromid) (K4) .....	241
G.20	2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – cobalt(II)-perchlorat (K5).....	243
G.21	2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – nickel(II)-perchlorat (K6) .....	245
G.22	2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – cobalt(II)-chlorid (K7) .....	248
G.23	2,4-Bis(dimethylamino)-7-propyl-6-[6-( <i>N</i> -propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5,7-triaza-1,4,6-heptatrien – palladium(II)-acetat (K8).....	251
G.24	2,4-Bis(dimethylamino)-7-propyl-6-[6-( <i>N</i> -propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5,7-triaza-1,4,6-heptatrien – kupfer(II)-chlorid (K9).....	254
G.25	1,4-Bis[1-propylamino-3,5-bis(diisopropylamino)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan * Dihydrokupfer(II)-tetrachlorid (K10) .....	256
G.26	Hexa( <i>N,N</i> -dimethylformamido)nickel(II)-tetrabromonickelat(II) (K11) .....	258
H	Literaturverzeichnis.....	261

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Formale Strukturen der Polyacetylene (oben), der Polyazine (Mitte) und der Oligonitrile (unten).....	1
<b>Abbildung 2:</b> Oligonitrilsynthese durch nucleophile Ringöffnung eines Oxadiaziniumsalzes	2
<b>Abbildung 3:</b> Verzweigtes Oligonitril.....	2
<b>Abbildung 4:</b> Palladiumkomplex mit einem 1-Oxa-3,5,7-triazaoctatetraen.....	3
<b>Abbildung 5:</b> Prinzip der Umwandlung der funktionellen Gruppen an den Seitenketten.....	3
<b>Abbildung 6:</b> Aktivierung von Nitrilen an einem Platinzentrum.....	18
<b>Abbildung 7:</b> Synthese von Amidinen und Triazapentadienen .....	19
<b>Abbildung 8:</b> Allgemeine Form primärer, sekundärer und tertiärer <i>N</i> -Acylamidine.....	20
<b>Abbildung 9:</b> Synthese von <i>N</i> -Acylamidinen .....	21
<b>Abbildung 10:</b> Röntgenstruktur von Verbindung <b>13</b> .....	26
<b>Abbildung 11:</b> Synthese der Verbindungen <b>61</b> und <b>62</b> .....	32
<b>Abbildung 12:</b> Röntgenstruktur von Komplex <b>K1</b> (ohne Wasserstoffatome).....	35
<b>Abbildung 13:</b> Bindungslängen im Komplex <b>K1</b> .....	36
<b>Abbildung 14:</b> UV/Vis-Spektrum von <b>K1</b> ( $c = 9.4 \cdot 10^{-5}$ mol/L in Acetonitril, Schichtdicke = 1 cm).....	37
<b>Abbildung 15:</b> Röntgenstruktur von Komplex <b>K2</b> (ohne Wasserstoffatome).....	38
<b>Abbildung 16:</b> Sechsgliedriger Chelatring von <b>K2</b> .....	38
<b>Abbildung 17:</b> Röntgenstruktur von Komplex <b>K3</b> (ohne Wasserstoffatome).....	41
<b>Abbildung 18:</b> IR-Spektrum des Liganden <b>59</b> .....	42
<b>Abbildung 19:</b> IR-Spektrum des Komplexes <b>K3</b> .....	43
<b>Abbildung 20:</b> Röntgenstruktur von <b>K4</b> (ohne Wasserstoffatome) .....	44
<b>Abbildung 21:</b> Vergleich der Röntgenstrukturen der Komplexe <b>K1</b> (rechts) und <b>K4</b> (links)	46
<b>Abbildung 22:</b> Röntgenstruktur von <b>K5</b> (ohne Wasserstoffatome und Gegenionen).....	48
<b>Abbildung 23:</b> Bindungslängenverhältnisse bei Komplex <b>K5</b> .....	49
<b>Abbildung 24:</b> IR-Spektrum des Liganden <b>61</b> .....	50
<b>Abbildung 25:</b> IR-Spektrum des Komplexes <b>K5</b> .....	50
<b>Abbildung 26:</b> Maldi-Massespektrum von Komplex <b>K5</b> .....	51
<b>Abbildung 27:</b> Maldi-Massespektrum vom Komplex <b>K6</b> .....	53
<b>Abbildung 28:</b> Röntgenstruktur von <b>K7</b> (ohne Wasserstoffatome und Gegenion) .....	54
<b>Abbildung 29:</b> Koordinationssphäre des Cobalts bei Komplex <b>K7</b> .....	55
<b>Abbildung 30:</b> Röntgenstruktur von <b>K8</b> (ohne Wasserstoffatome) .....	62
<b>Abbildung 31:</b> Bindungslängenverhältnisse bei Komplex <b>K8</b> .....	62



<b>Abbildung 32:</b> Nummerierung des unkomplexierten und komplexierten Liganden <b>62</b> .....	63
<b>Abbildung 33:</b> Ausschnitt des Maldi-Massenspektrum von Komplex <b>K8</b> .....	64
<b>Abbildung 34:</b> Röntgenstruktur von <b>K9</b> (ohne Wasserstoffatome und Lösungsmittel, mit Splitposition der Propylgruppe) .....	65
<b>Abbildung 35:</b> Röntgenstruktur eines Nickel(II)-(DMF) <sub>6</sub> -Komplexes <b>K11</b> .....	68
<b>Abbildung 36:</b> Umsetzung von Kupfer(II)-Chlorid mit <b>57</b> in verschiedenen Lösungsmitteln .....	69
<b>Abbildung 37:</b> Zersetzung von Ligand <b>59</b> unter Kupferkatalyse.....	69
<b>Abbildung 38:</b> Synthese von Verbindung <b>69</b> .....	71
<b>Abbildung 39:</b> Synthese der Verbindungen <b>67</b> und <b>68</b> .....	72
<b>Abbildung 40:</b> <sup>13</sup> C NMR-Spektrum der Verbindung <b>69</b> .....	73
<b>Abbildung 41:</b> ESI-Massenspektrum der Reduktion von <b>69</b> mit Raney-Nickel.....	74
<b>Abbildung 42:</b> Möglicher Reaktionsverlauf der Reduktion von <b>69</b> mit Raney-Nickel .....	74
<b>Abbildung 43:</b> Reduktion der Verbindung <b>67</b> mit Phenylmagnesiumchlorid .....	76
<b>Abbildung 44:</b> Oligonitrile mit Brom-Substituenten unterschiedlicher Kettenlänge .....	76
<b>Abbildung 45:</b> Aktivierung von 4-Brombenzonnitril mit einem Lithiumamid .....	77
<b>Abbildung 46:</b> <sup>13</sup> C NMR-Spektrum der Verbindung <b>74</b> .....	78
<b>Abbildung 47:</b> Röntgenstruktur von Verbindung <b>74</b> .....	79
<b>Abbildung 48:</b> Synthese von Nitrilen .....	80
<b>Abbildung 49:</b> <i>Rosenmund-von Braun</i> -Reaktion der Oligonitrile .....	80
<b>Abbildung 50:</b> <sup>13</sup> C NMR-Spektrum der Verbindung <b>78</b> .....	82
<b>Abbildung 51:</b> Röntgenstruktur der Verbindung <b>77</b> .....	83
<b>Abbildung 52:</b> Übersicht über die Umsetzungen der Nitrilgruppen .....	84
<b>Abbildung 53:</b> Übersicht über die synthetisierten Biphenyle .....	85
<b>Abbildung 54:</b> <sup>13</sup> C NMR-Spektrum der Verbindung <b>82</b> .....	86
<b>Abbildung 55:</b> Röntgenstruktur der Verbindung <b>82</b> .....	87
<b>Abbildung 56:</b> Übersicht über die verschiedenen Biphenyle .....	88
<b>Abbildung 57:</b> Synthese der Verbindung <b>109</b> .....	88
<b>Abbildung 58:</b> Röntgenstruktur der Verbindung <b>109</b> .....	89
<b>Abbildung 59:</b> Übersicht über die synthetisierten Di- und Polyamine .....	91
<b>Abbildung 60:</b> Verzweigte Oligonitrile aus Diaminen.....	92
<b>Abbildung 61:</b> chinesisches Ideogramm für Katalysator „tsoo mei“ .....	95
<b>Abbildung 62:</b> Struktur des aktiven Zentrums der Cu/Zn-Superoxid-Dismutase .....	98
<b>Abbildung 63:</b> Reaktionsabfolge zur Cresolase- bzw. Catecholaseaktivität .....	98

<b>Abbildung 64:</b> Möglicher Reaktionsmechanismus der Catecholoxidase .....	99
<b>Abbildung 65:</b> <i>o</i> -Diphenole in Catecholaseaktivitätsuntersuchungen .....	101
<b>Abbildung 66:</b> Modellkomplex <b>K1</b> .....	102
<b>Abbildung 67:</b> Umsetzung von <b>K1</b> mit 20 Äquivalenten 3,5-DTCB (2 - 20 min.) .....	103
<b>Abbildung 68:</b> Umsetzung von <b>K1</b> mit verschiedenen Mengen 3,5-DTBC (Absorption bei 400 nm) .....	104
<b>Abbildung 69:</b> $v_0$ gegen $c(3,5\text{-DTBC})$ -Diagramm .....	105
<b>Abbildung 70:</b> Synthese einer Butadien-Zirconocen- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Spezies .....	107
<b>Abbildung 71:</b> Aktivierung von Bis(imino)pyridin-Komplexen für die Olefinpolymerisation .....	108
<b>Abbildung 72:</b> Übersicht über die in Polymerisationsexperimenten getesteten Metallkomplexe .....	110
<b>Abbildung 73:</b> Katalysezyklus der <i>Suzuki</i> -Reaktion .....	112
<b>Abbildung 74:</b> Mechanismus der reduktiven Eliminierung .....	113
<b>Abbildung 75:</b> Übersicht über Komplexe auf Phosphinbasis .....	113
<b>Abbildung 76:</b> Palladium(II)-Komplex <b>K8</b> als Katalysator in der <i>Suzuki</i> -Reaktion .....	116
<b>Abbildung 77:</b> Modellreaktion für die Suzuki-Reaktion .....	116
<b>Abbildung 78:</b> Zeitlicher Verlauf der Produktbildung bei 85°C .....	119
<b>Abbildung 79:</b> Synthese von Oligonitrilen mit Brom- oder Nitrosubstituenten .....	127
<b>Abbildung 80:</b> Darstellung der Nitrile <b>77</b> und <b>78</b> mit Kupfercyanid .....	127
<b>Abbildung 81:</b> Synthese der unterschiedlichen Biphenyle .....	128

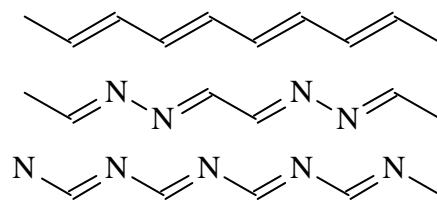
## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Synthesestrategien für amino-substituierte Oxadiaziniumsalze .....	23
<b>Tabelle 2:</b> IR-Daten der Verbindungen <b>54</b> und <b>55</b> [ $\text{cm}^{-1}$ ] .....	28
<b>Tabelle 3:</b> $^1\text{H}$ NMR-Daten der Verbindungen <b>54</b> und <b>55</b> [ppm] .....	28
<b>Tabelle 4:</b> $^{13}\text{C}$ NMR-Daten der Verbindungen <b>54</b> und <b>55</b> [ppm] .....	28
<b>Tabelle 5:</b> Masse-Daten der Verbindungen <b>54</b> und <b>55</b> [ $m/z$ (%)] .....	28
<b>Tabelle 6:</b> Bindungswinkel im Komplex <b>K3</b> .....	41
<b>Tabelle 7:</b> Bindungswinkel im Komplex <b>K4</b> .....	45
<b>Tabelle 8:</b> Übersicht über die Bindungswinkel bei Komplex <b>K5</b> .....	49
<b>Tabelle 9:</b> Übersicht über die Bindungswinkel bei Komplex <b>K7</b> .....	56
<b>Tabelle 10:</b> Vergleich von ausgewählten experimentellen und berechneten (BP) Bindungslängen und -winkeln .....	60
<b>Tabelle 11:</b> Vergleich der Bindungslängen Ligand <b>62</b> und Komplex <b>K8</b> in Å (E=Einfachbindung, D=Doppelbindung) .....	63
<b>Tabelle 12:</b> Übersicht über die Bindungswinkel bei Komplex <b>K9</b> .....	66
<b>Tabelle 13:</b> Übersicht über Oligonitrile mit funktionellen Gruppen .....	90
<b>Tabelle 14:</b> <i>Suzuki</i> -Reaktion von Brombenzol mit Phenylboronsäure unter Katalyse von <b>K8</b> .....	117
<b>Tabelle 15:</b> Vergleichende Katalysestudien .....	118
<b>Tabelle 16:</b> Übersicht über Oligonitrile mit funktionellen Gruppen .....	128



## A Einleitung und Problemstellung

Die Verbindungsklasse der Polyacetylene (Polyene) ist von fundamentaler theoretischer wie praktischer Bedeutung. Polyacetylene besitzen ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem, denn sie bestehen aus konjugierten C=C-Doppelbindungen. Die chemischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Polymere sind schon lange bekannt und gut untersucht.<sup>[1]</sup> Dagegen werden in der Literatur nur wenige Beispiele von Polyenen mit Heteroatomen beschrieben. Von *W. B. Euler et al.* wird die Stoffklasse der Polyazine beschrieben.<sup>[2]</sup> Bei Verbindungen dieser Art sind jeweils zwei von vier aufeinander folgenden Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt. Die Substanzklasse der Polynitrile ist im Unterschied zu den Polyacetylenen bislang weitgehend unerforscht. *D. Wöhrle* synthetisiert erstmalig Polynitrile durch Erhitzen des cyclischen Trimers, des Triazins, in Anwesenheit einer Lewis-Säure.<sup>[3]</sup> Bei dieser Thermolysereaktion entstehen Polymere undefinierten Aufbaus.



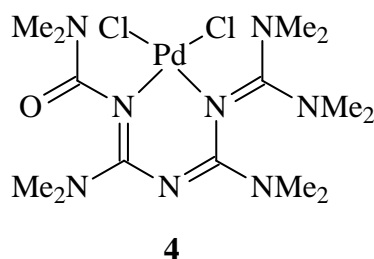
**Abbildung 1:** Formale Strukturen der Polyacetylene (oben), der Polyazine (Mitte) und der Oligonitrile (unten)

Durch Dotierung der Polyacetylene lassen sich elektrisch leitfähige Polymere erhalten. Die herausragende Bedeutung dieser Verbindungen wurde im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für *Shirakawa, Heeger* und *MacDiarmid* gewürdigt.<sup>[4]</sup>

Von besonderem Interesse für die Arbeitsgruppe von Prof. *Würthwein* sind Untersuchungen zu Darstellung und Eigenschaften von Oligonitrilen. Eine zielgerichtete Synthese von Oligomeren der Nitrile mit definierter Kettenlänge wurde von *M. Buhmann* entwickelt.<sup>[5]</sup> Ein Schlüsselschritt ist dabei eine nucleophile Ringöffnungsreaktion eines Oxadiaziniumsalzes (Abbildung 2).



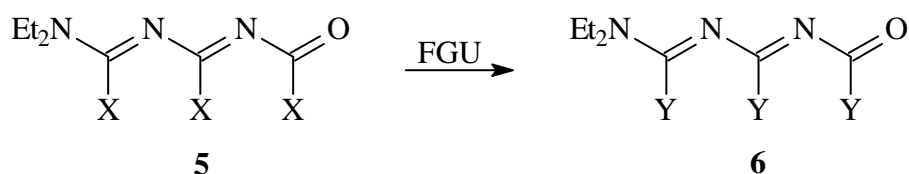
Der elektronische Aufbau und die große Strukturflexibilität lassen besondere Eigenschaften als Liganden für Übergangsmetallionen vermuten. Bis vor kurzem konnten nur vereinzelt Metallkomplexe mit Oligonitrilen als Liganden synthetisiert werden.<sup>[8]</sup> Einen systematischen Zugang zu Komplexen dieser Art konnte *J. K. Eberhardt* im Rahmen seiner Dissertation entwickeln.<sup>[9]</sup> Ihm gelang die Komplexierung verschiedener Metallionen, unter anderem von Palladium(II)-Ionen mit *N*-Acylamidinen und 1-Oxa-3,5,7-triazaoctatetraenen als Liganden.



**Abbildung 4:** Palladiumkomplex mit einem 1-Oxa-3,5,7-triazaoctatetraen<sup>[9]</sup>

Aufgrund der speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oligonitrile sind interessante Anwendungen in der Synthese sowie in der heterogenen und homogenen Katalyse zu erwarten und konnten von *J. K. Eberhardt* nachgewiesen werden (*Suzuki*-Kupplung, *Heck*-Reaktion, Modellreaktionen der Catecholoxidase). Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften verzweigter Oligonitrile. Sie bieten die Möglichkeit der Synthese von mehrkernigen Metallkomplexen. Denkbar sind auch kooperative Effekte zwischen den einzelnen Oligonitrilketten.

Außerdem sollen die katalytischen Eigenschaften der Komplexe genutzt werden, um funktionelle Gruppen an den Seitenketten der Oligonitrile umzuwandeln. Hierbei sollen speziell Umwandlungen zu Substituenten untersucht werden, welche den Aufbau von weiteren Oligonitrilseitenketten ermöglichen.



**Abbildung 5:** Prinzip der Umwandlung der funktionellen Gruppen an den Seitenketten

Ziel dieser Synthesen ist die Erzeugung dendrimerartiger Strukturen.

Begleitend zu den experimentellen Untersuchungen wurden quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Hierbei werden die ungewöhnlichen Strukturen einiger Komplexe miteinander verglichen.

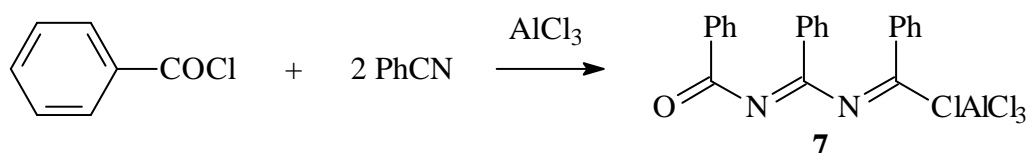


## B Literaturübersicht

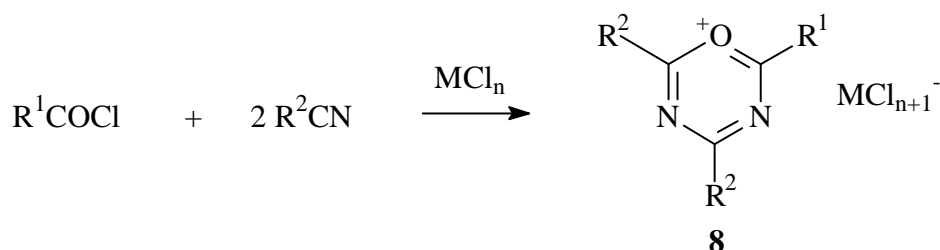
### B.1 Oxadiaziniumsalze

#### B.1.1 Allgemeines

Die Aktivierung von Säurechloriden durch Lewisäuren wird seit der Entdeckung von *Friedel* und *Crafts*<sup>[10]</sup> in verschiedensten Bereichen der Chemie genutzt.<sup>[11]</sup> Von *Eitner* und *Krafft*<sup>[12]</sup> wurde 1892 so bereits eine Verbindung **7** aus Benzoylchlorid, Benzonitril und Aluminiumchlorid postuliert, der sie damals eine offenkettige Struktur zuschrieben.



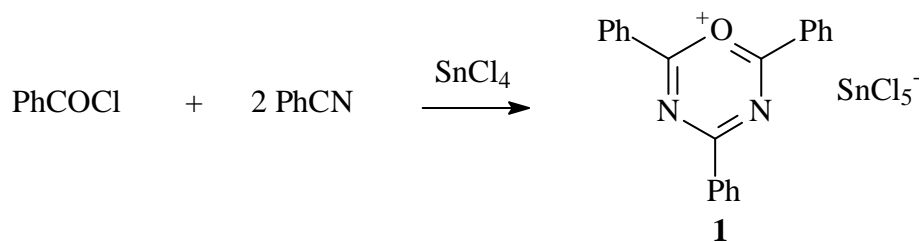
Die Anwendungsbreite dieser Reaktion wurde von *Meerwein et al.*<sup>[13]</sup> mit Säurechloriden, Nitrilen bzw. Rhodaniden untersucht. Für die mit verschiedenen Lewisäuren synthetisierten Verbindungen **8** wurde die cyclische Struktur der Oxadiaziniumsalze formuliert.



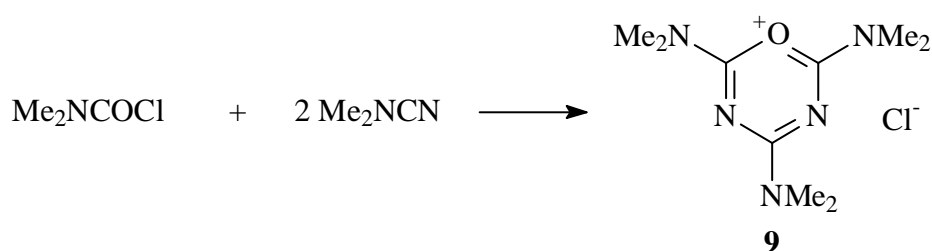
Über weitere Beispiele von Oxadiaziniumsalzen mit verschiedensten Resten berichteten *Schmidt*<sup>[14]</sup> und *Sumarokova et al.*<sup>[15]</sup>

#### B.1.2 Unverzweigte Oxadiaziniumsalze

In unserer Arbeitsgruppe wurden Oxadiaziniumsalze mit den verschiedenen Resten dargestellt. Die Synthese von vollständig aromatisch substituierten Oxadiaziniumsalzen **1** führt in der Regel zu intensiv, meist gelb gefärbten Salzen.<sup>[16]</sup>

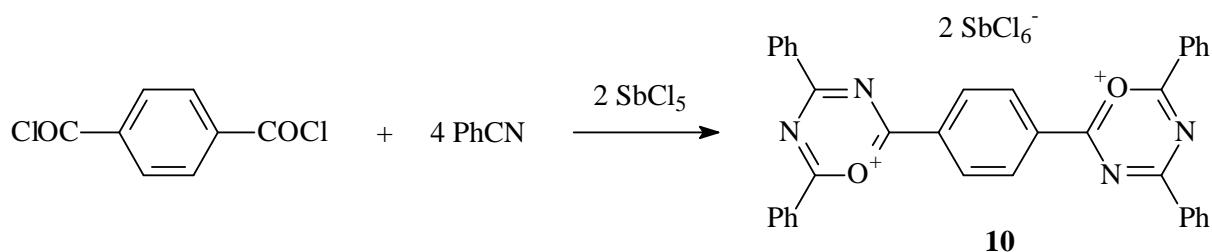


Anstelle der aromatischen Nitrile können auch Dialkylcyanamide eingesetzt werden, so daß amino-substituierte Oxadiaziniumsalze **9** erhalten werden.<sup>[8b]</sup> Dabei muß nicht einmal eine Lewissäure verwendet werden.

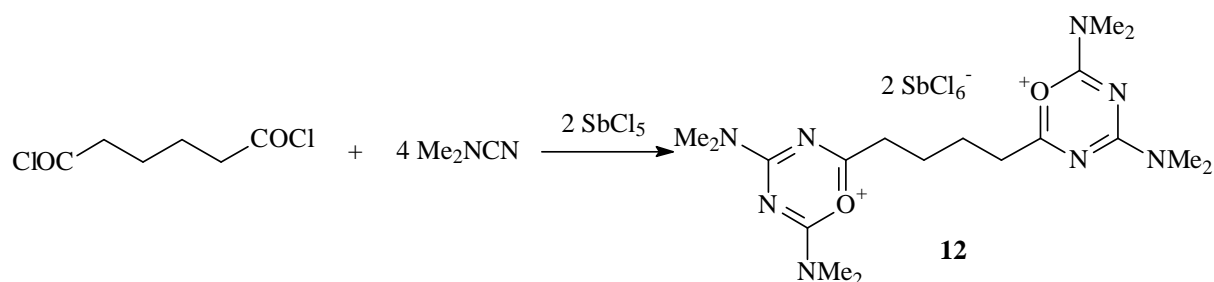
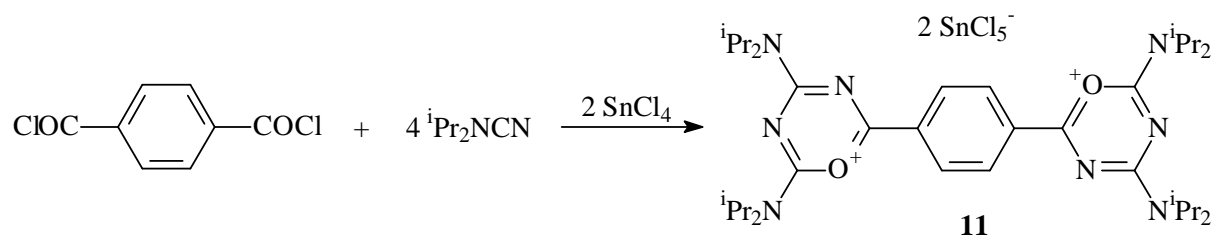


### B.1.3 Verzweigte Oxadiaziniumsalze

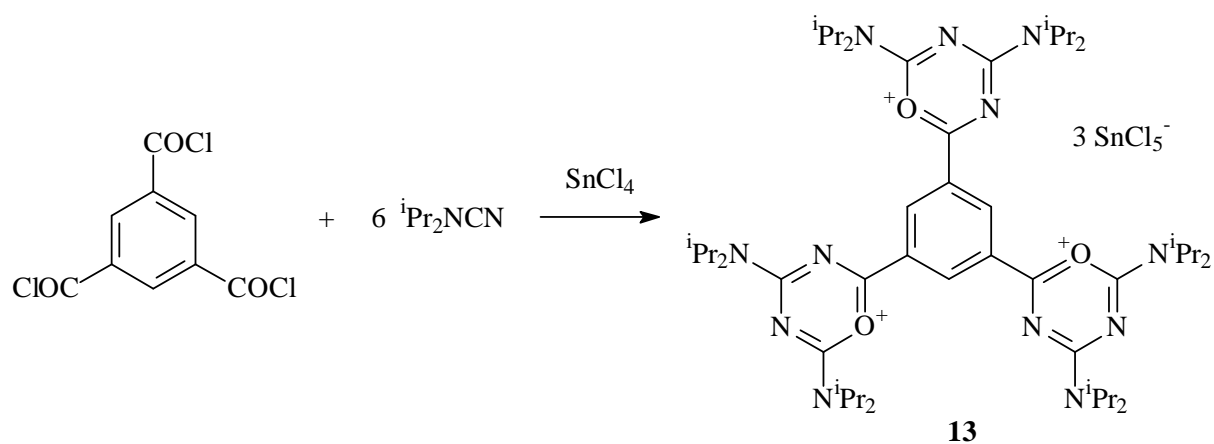
Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Synthese und Untersuchung von verzweigten oder höher funktionalisierten Oligonitrilen liegt, sind verzweigte Oxadiaziniumsalze von besonderem Interesse. Schon im Rahmen der Diplomarbeit konnte auf Arbeiten von *Herrmann et al.*<sup>[17]</sup> und *Al-Talib et al.*<sup>[18]</sup> zurückgegriffen werden. Sie setzten Dicarbonsäurechloride mit aromatischen Nitrilen um und erhielten so verzweigte Oxadiaziniumsalze **10**.



Neben aromatisch substituierten Oxadiaziniumsalzen gibt es in der Literatur auch einige Beispiele amino-substituierter Oxadiaziniumsalze. Dabei können sowohl aromatische (**11**) als auch aliphatische (**12**) Zentren verwendet werden.<sup>[19]</sup>



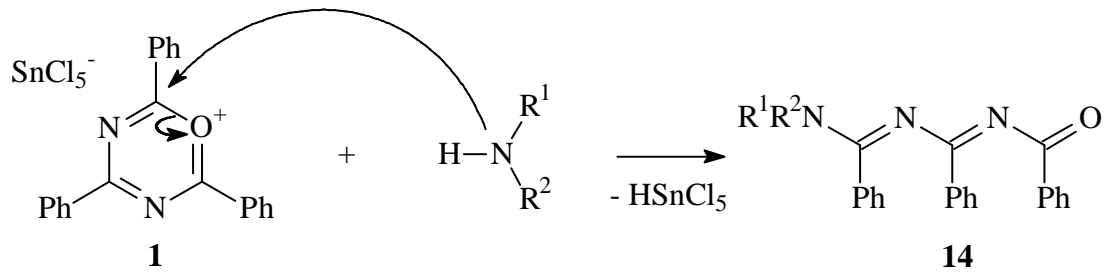
Ausgehend von Trimesinsäuretrichlorid erhielten *Tashtoush* und *Al-Talib* ein dreifach funktionalisiertes Oxadiaziniumsalz **13**.<sup>[20]</sup>



## B.2 Oligonitrile

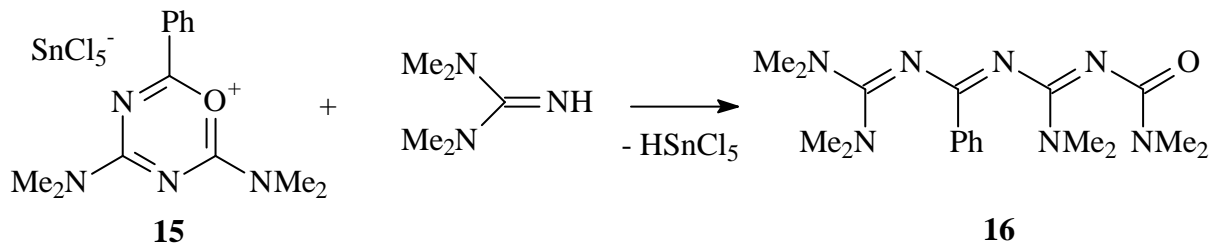
### B.2.1 Unverzweigte Oligonitrile

Bereits 1977 untersuchten *Fuks et al.*<sup>[21]</sup> die nucleophile Öffnung von Oxadiaziniumsalzen mit verschiedenen primären und sekundären Aminen. Die Reaktionsprodukte sind Oligonitrile **14** mit drei aufeinander folgenden Doppelbindungen.



Hierbei findet der nucleophile Angriff grundsätzlich an einem der beiden Kohlenstoffatome statt, die direkt neben dem Sauerstoffatom liegen.

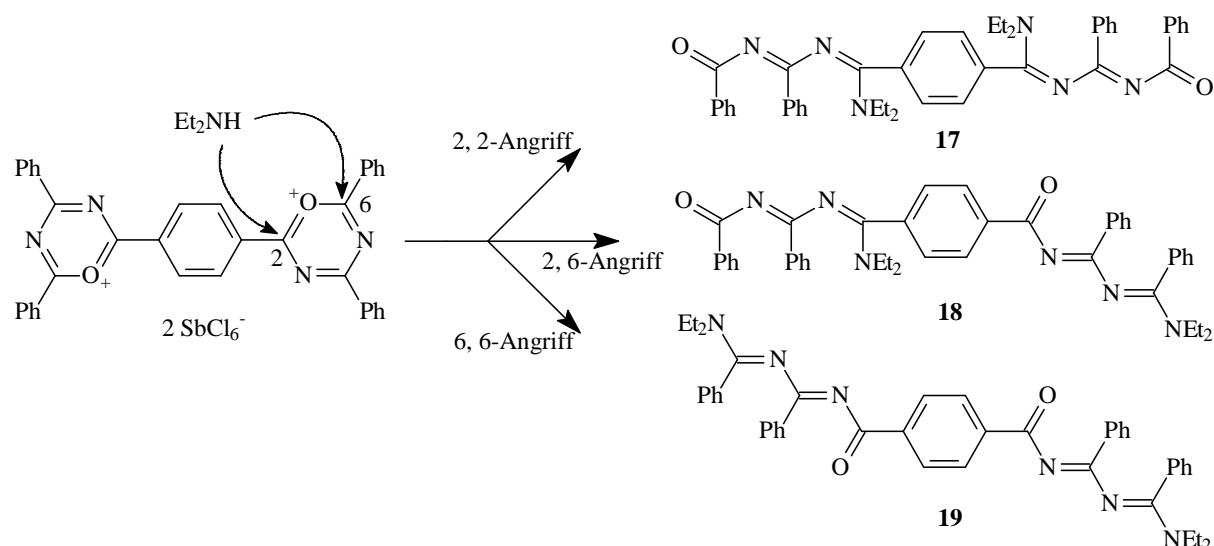
Unsere Gruppe konnte zeigen, daß durch Verwendung von länger-kettigen Nucleophilen (wie z.B. Guanidinen) auch Oligonitrile **16** mit mehr als drei aufeinander folgenden Doppelbindungen zugänglich sind. C. Möllers<sup>[8b]</sup> wies nach, daß für den Fall, daß die beiden Kohlenstoffatome unterschiedlich substituiert sind, ein Angriff ausschließlich an dem aromatisch substituierten Kohlenstoffatom erfolgt.



Durch diese Synthesestrategie sind Oligonitrile mit bis zu fünf aufeinander folgenden Doppelbindungen zugänglich.

### B.2.2 Verzweigte Oligonitrile

Die erste Synthese von verzweigten Oligonitrilen gelang bereits in der eigenen Diplomarbeit.<sup>[22]</sup> Zunächst wird ein vollständig aromatisch substituiertes Oxadiaziniumsalz mit einem aromatischem Zentrum synthetisiert und anschließend durch ein Amin nucleophil geöffnet. Da die beiden Kohlenstoffatome neben dem Sauerstoffatom sehr ähnlich substituiert sind, erfolgt ein nucleophiler Angriff an beiden Stellen und führt zu gemischten Öffnungsprodukten **17**, **18**, **19**.

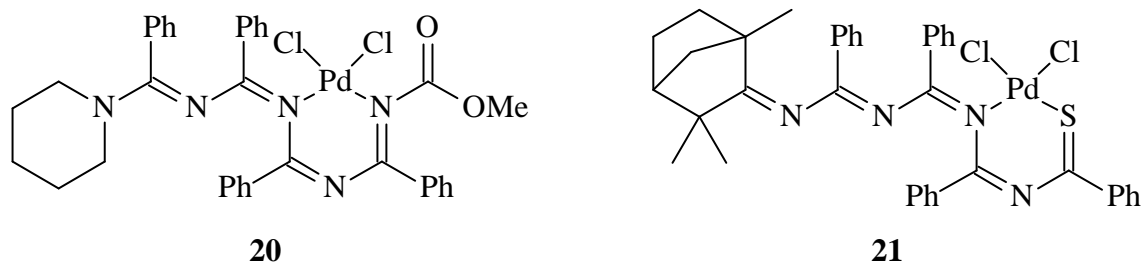


Die drei Produkte können in einem Verhältnis von 1:2:1 isoliert werden. Dies spricht für einen statistischen Angriff auf die beiden Kohlenstoffatome.

### B.3 Metallkomplexe

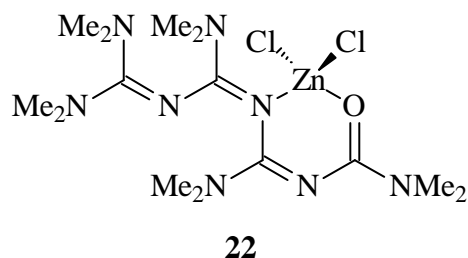
#### B.3.1 Metallkomplexe mit Oligonitrilen

*N. C. Aust* und *A. Beckmann*<sup>[8a]</sup> konnten 1999 die ersten Oligonitril-Metallkomplexe **20** und **21** mit Palladium(II) als Zentralion synthetisieren.



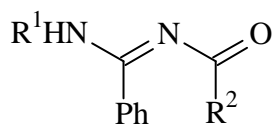
In den Strukturen spiegelt sich die wenig ausgeprägte Oxophilie des Palladium(II) wieder. Während bei Komplex **21** das Palladium(II)-Ion mit dem Schwefelatom und den benachbarten Stickstoffatomen der Oligonitrilkette einen sechsgliedrigen Chelatring bildet, wird bei Komplex **20** dieser Ring nicht über das Sauerstoffatom, sondern über zwei Stickstoffatome gebildet. In beiden Komplexen ist das Palladium-Zentralion quadratisch-planar koordiniert. Die Chloridionen stehen *cis* zueinander. Die weitere Kette des Liganden koordiniert nicht an das Metall.

Aus den Arbeiten von C. Möllers<sup>[8b]</sup> ist auch ein Zink(II)-Komplex **22** mit einem vollständig amino-substituierten Oligonitril mit vier Doppelbindungen als Liganden bekannt.



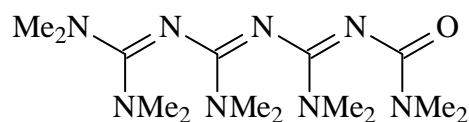
Das Zink(II)-Ion bildet durch Bindung an das Sauerstoffatom und ein Stickstoffatom einen sechsgliedrigen Chelatring. Das Zink wird tetragonal koordiniert. Auch bei diesem Komplex wird der Rest der Kette nicht für eine weitere Koordination verwendet.

Eine systematische Untersuchung von Metallkomplexen mit Oligonitrilen als Liganden wurde von J. K. Eberhardt vorgenommen.<sup>[9,23,24]</sup> Er konzentrierte sich dabei vor allem auf *N*-Acylamidine **23**, die einfach über die Acylierung von Amidinen zugänglich sind, und auf das Oktatetraen **24**.

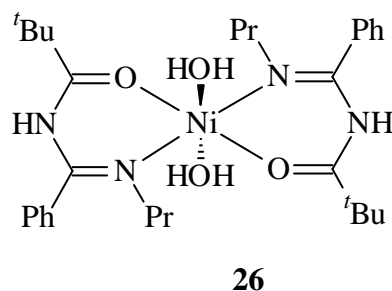
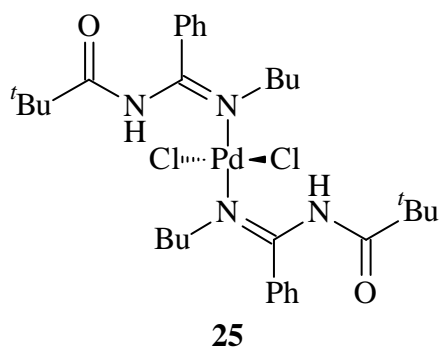
**23**

R<sup>1</sup>: Pr, Bu, <sup>t</sup>Bu

R<sup>2</sup>: <sup>t</sup>Bu, Tol, Ph

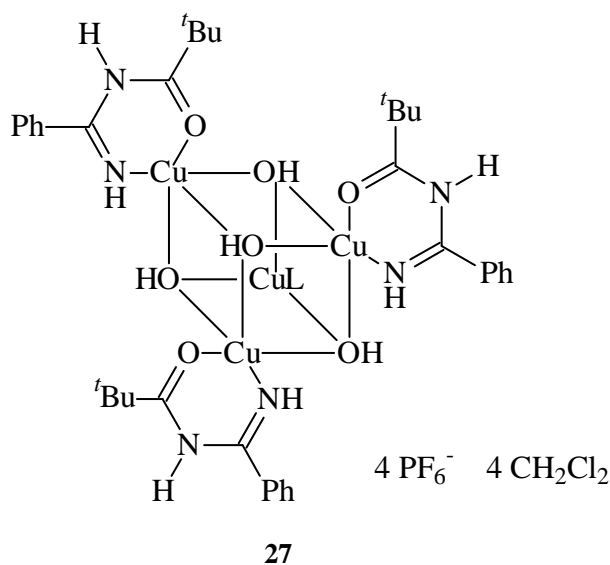
**24**

Mit den *N*-Acylamidinen als Liganden entstehen eine Reihe von Komplexen **25** mit Palladium(II). Die Komplexe bestehen aus einem Palladium(II)-Ion, das von zwei organischen Liganden jeweils monodentat über ein Stickstoffzentrum gebunden wird. Die zwei verbleibenden Chloridionen sind *trans* angeordnet und das Palladiumion ist quadratisch-planar koordiniert. Eine weitere Besonderheit der Komplexierung ist die Protonen-Wanderung und die Umlagerung der Doppelbindung. Die beiden Liganden sind *anti*-parallel angeordnet.



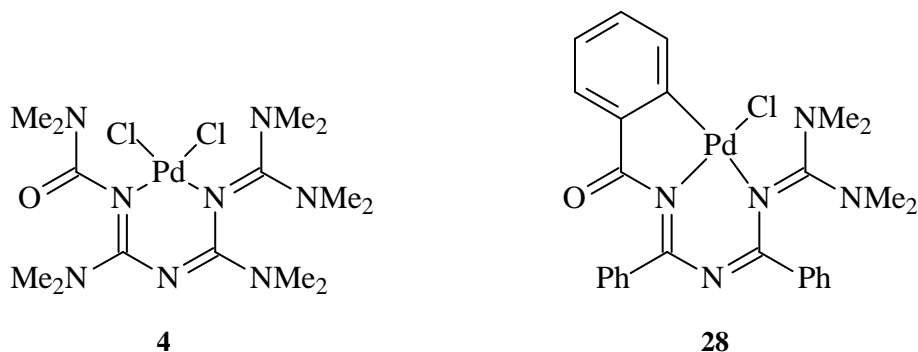
Eine andere Struktur **26** bildet sich mit einem Nickel(II)-Ion. Hierbei kommt es ebenfalls zu einer Protonen-Wanderung, doch koordinieren die acylierten Amidine das Zentralion als zweizählige Liganden an einem Stickstoff- und das Sauerstoffzentrum. Zusätzlich sind zwei Wassermoleküle an das Nickelion gebunden, so daß eine oktaedrische Koordinationssphäre resultiert.

Ein sehr ungewöhnlicher Strukturtyp **27** konnte bei der Umsetzung von Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-hexafluorophosphat mit *N*-Pivaloylbenzamidin charakterisiert werden.<sup>[9]</sup> Der Komplex besteht aus vier Kupfer(II)-Zentren, die über Hydroxidgruppen so verbrückt sind, daß ein kubusartiges Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>-Tetramer aufgebaut wird. Jedes Kupferion ist zusätzlich vom zweizähligen Liganden *N*-Pivaloylbenzamidin umgeben, so daß sich eine quadratisch-pyramidale Koordination ergibt.



Auch Octatetraene eignen sich als Komplexliganden für Palladium(II)-Ionen. Dabei bilden sich abhängig vom Substitutionsmuster verschiedene Strukturen (**4** und **28**) aus. In den

meisten Fällen koordiniert das Oligocyanamid als bidentater Chelatligand über zwei iminische Stickstoffzentren.<sup>[9]</sup> Zwei Chloridionen und das Oligonitril umgeben das Metallzentrum, wobei die *cis*-ständigen Chloride und die beiden Ligand-Stickstoffzentren eine quadratisch-planare Koordinationssphäre aufspannen.



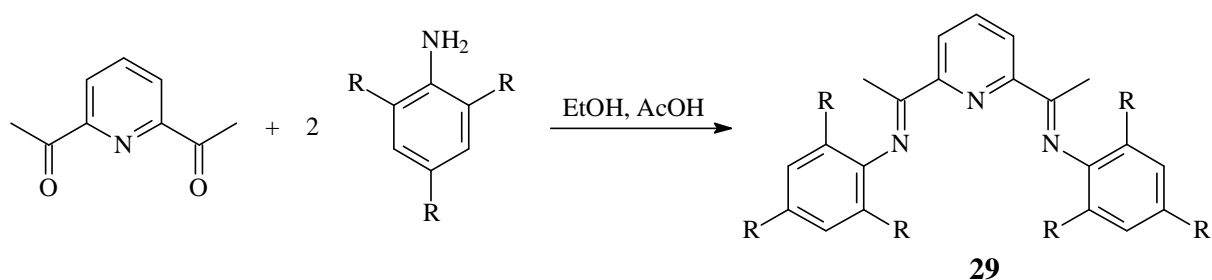
Eine besondere Struktur ergibt sich bei der Verwendung des triphenylsubstituierten Oligonitrils. Dabei entsteht der cyclometallierter Oligonitril-Palladium(II)-Komplex **28**.<sup>[9]</sup> Das Oligonitril fungiert als tridentater Ligand, der das Metallion über zwei Stickstoffzentren und ein aromatisches Kohlenstoffzentrum so koordiniert, daß eine bicyclische Struktur resultiert.

Bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität der Komplex-Verbindungen zeigt sich, daß die Palladium(II)-Komplexe besonders gute Eigenschaften für die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung aufweisen.<sup>[24]</sup> Die Vorteile dieser Liganden gegenüber Liganden auf Phosphinbasis liegen insbesondere in der unkomplizierten Handhabung (Reagenzien in Laborqualität können verwendet werden) und in den recht milden Reaktionstemperaturen (85°C) und in der hohen thermischen Stabilität des Komplexes.

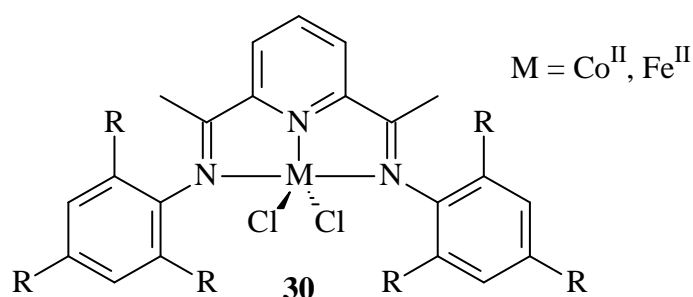
### B.3.2 „Pincer“-Metallkomplexe mit NNN-Liganden

Seit einiger Zeit werden Cobalt(II)- und Eisen(II/III)-Komplexe mit Bis(imino)pyridin-Liganden **29** von V. C. Gibson *et al.*<sup>[25]</sup>, M. Brookhart *et al.*<sup>[26]</sup> und T. Ziegler *et al.*<sup>[27]</sup> auf ihre Eigenschaften in der Olefinpolymerisation hin untersucht. Die Liganden werden in der Regel durch die Kondensation aromatischer Amine mit einem Diketon gewonnen.



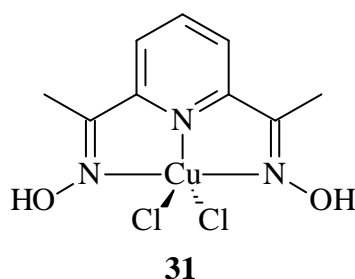


Danach werden diese Bis(imino)pyridine **29** mit Cobalt(II)-, Eisen(II)- oder Eisen(III)-Chlorid umgesetzt. Bei den resultierenden Strukturen **30** liegen die Pyridin- und Iminostickstoffatome mit dem Metallion in einer Ebene. Zusammen mit den Chloridionen läßt sich die Koordinationssphäre des Metalls am besten mit verzerrt pyramidal beschreiben.



Hierbei ist der  $M\text{-N}_{\text{imino}}$ -Abstand rund  $0.2 \text{ \AA}$  länger als der  $M\text{-N}_{\text{pyridin}}$ -Abstand. Mit diesen Cobalt(II)- und Eisen(II/III)-Komplexen können nach Aktivierung mit MAO sehr gute Ergebnisse in der Ethylen-Polymerisation erreicht werden.

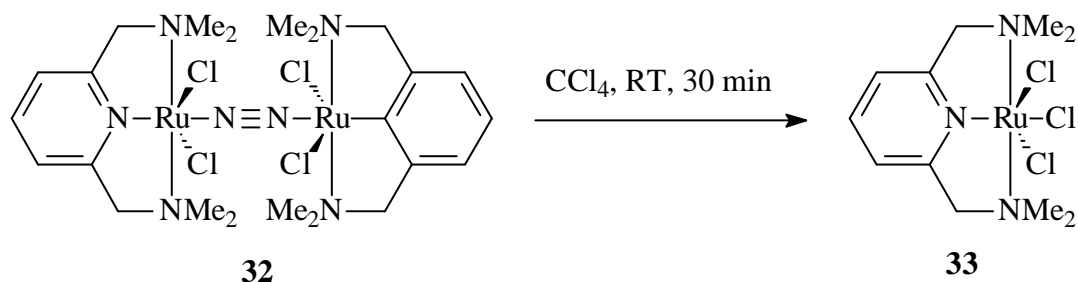
Von *McCormick et al.*<sup>[28]</sup> wurde 1982 ein Kupfer(II)-Komplex **31** mit einem Bis(oximo)pyridin beschrieben.



Auch bei diesem Komplex liegen die Stickstoff-Donoren und das Metall in einer Ebene, während die beiden Chloridionen jeweils über und unter dieser Ebene positioniert sind. Der

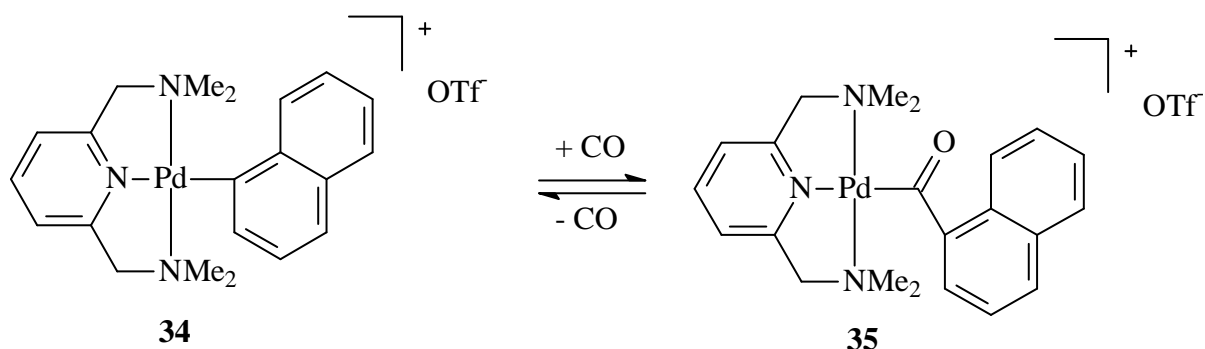
Cu-N<sub>Pyridin</sub>-Abstand ist mit 1.932 Å etwas kleiner als die Cu-N<sub>Imino</sub>-Abstände (2.037 und 2.062 Å).

Neben den Bis(imino)pyridin-Komplexen gibt es eine Reihe von Bis(amino)pyridin-Komplexen. *Van Koten et al.*<sup>[29]</sup> berichten von einem Ruthenium(III)-Komplex **32**, der bei Raumtemperatur mit Tetrachlorkohlenstoff reagiert.



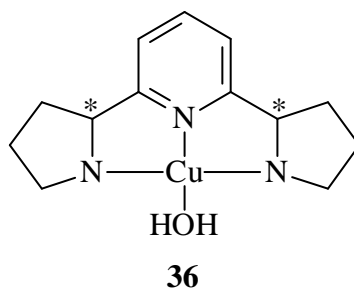
Das Intermediat **33** wird zur Polymerisation von Methylmethacrylat verwendet.

*Van Koten et al.* beschreiben auch die reversible Carbonylierung eines kationischen Palladium(II)-Komplexes und die erste Röntgenstruktur eines kationischen Aryl-Palladium(II)-Komplexes **35**.



Das Palladium(II)-Ion wird in diesen Strukturen quadratisch-planar von den drei Stickstoffzentren und dem vierten Liganden koordiniert.

Im Gegensatz zu den Bis(imino)pyridin-Liganden bieten die Bis(amino)pyridin-Liganden die Möglichkeit, chirale Informationen in unmittelbarer Nähe des Metallzentrums einzuführen. Dementsprechend werden von *Bernauer et al.*<sup>[30]</sup> die Synthese von Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexen mit Bis(pyrrolidin-2-yl)pyridin-Liganden vorgestellt.

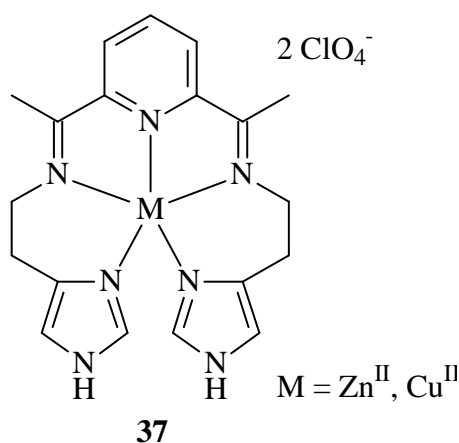


Ein Beispiel ist Komplex **36**. Er besitzt  $C_2$ -Symmetrie, das Kupfer(II)-Ion wird erwartungsgemäß quadratisch-planar von den vier Liganden koordiniert. Auffällig ist, daß die Bindung vom Kupfer(II)-Zentrum zum Pyridinstickstoffatom eine sehr ähnliche Länge aufweist wie die Bindungen zu den Aminstickstoffatomen.

### B.3.3 „Pincer“-Metallkomplexe mit NNNNN-Liganden

Ausgehend von den Metallkomplexen mit Bis(imino)pyridinen wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen Liganden synthetisiert, die an den Imino-Substituenten weitere Koordinationsstellen besitzen.

*Bernal* und *Wilson*<sup>[31]</sup> konnten durch Einführung zweier Imidazol-Reste weitere Koordinationsstellen an ihren Liganden etablieren. Es entstehen zwei isomorphe und isostrukturelle Zink(II)- und Kupfer(II)-Komplexe **37**.

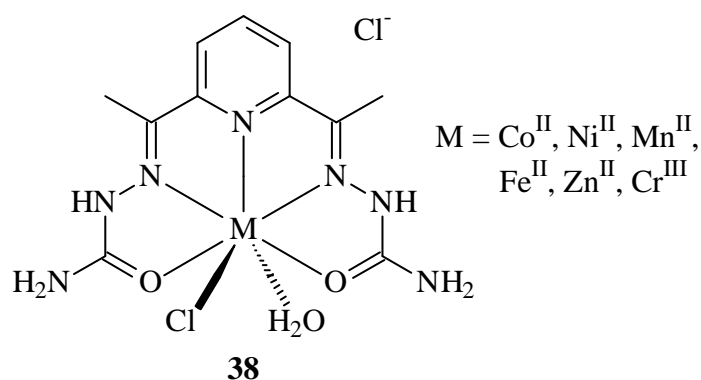


Die Koordination wird als ein Intermediat zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide beschrieben. Die Zn-N<sub>Imino</sub>-Bindungen weisen mit 2.18 Å die

längsten Abstände auf, gefolgt von der Zn-N<sub>Pyridin</sub>-Bindung (2.07 Å) und den Zn-N<sub>Imidazol</sub>-Bindungen (1.99 Å).

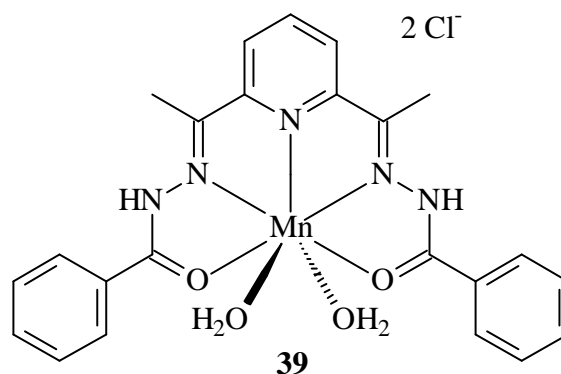
### B.3.4 „Pincer“-Metallkomplexe mit ONNNO-Liganden

Von *G. J. Palenik* und *R. C. Palenik et al.*<sup>[32]</sup> konnten Cobalt(II)-, Nickel(II)-, Mangan(II)-, Eisen(II)-, Zink(II)- und Chrom(III)-Komplexe **38** mit 2,6-Diacetylpyridin-bis(semicarbazon)-Liganden dargestellt und untersucht werden.



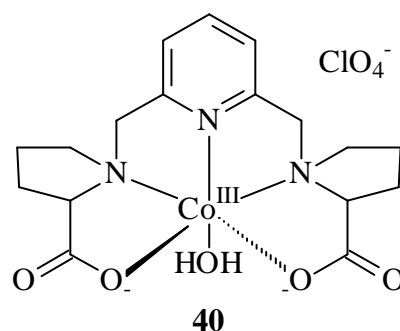
Die Koordinationssphäre des Metalls läßt sich mit einer nahezu perfekten pentagonalen Bipyramide beschreiben, bei der die MO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Untereinheit eine planare Ebene bildet und das Chloridion und das Wassermolekül mit einem Winkel von rund 90° jeweils über und unter der Ligand-Metall-Ebene stehen.

*G. Pelizzi et al.*<sup>[33]</sup> waren in der Lage, den Mangan(II)-Komplex **39** röntgenographisch zu untersuchen. Als Ligand dient ein 2,6-Diacetylpyridin-bis(picolinoylhydrazon). Auch hier ergibt sich eine pentagonal bipyramidale Koordination des Mangans, bei der die beiden Wassermoleküle jeweils senkrecht über und unter der Ligand-Metall-Ebene stehen.



Die Autoren postulieren weitere Komplexe des Ligands, unter anderem mit Cobalt(II), Nickel(II) und Zink(II), konnten aber bislang keine Röntgenstrukturen von diesen Komplexen erhalten. Eine Charakterisierung erfolgte lediglich durch spektroskopischen Vergleich mit dem Mangan-Komplex.

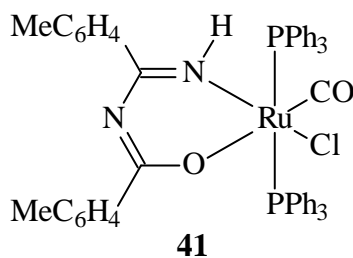
Von *Bernauer et al.*<sup>[34]</sup> wird eine andere Art der Koordination mit einem ONNNO-Liganden **40** beschrieben.



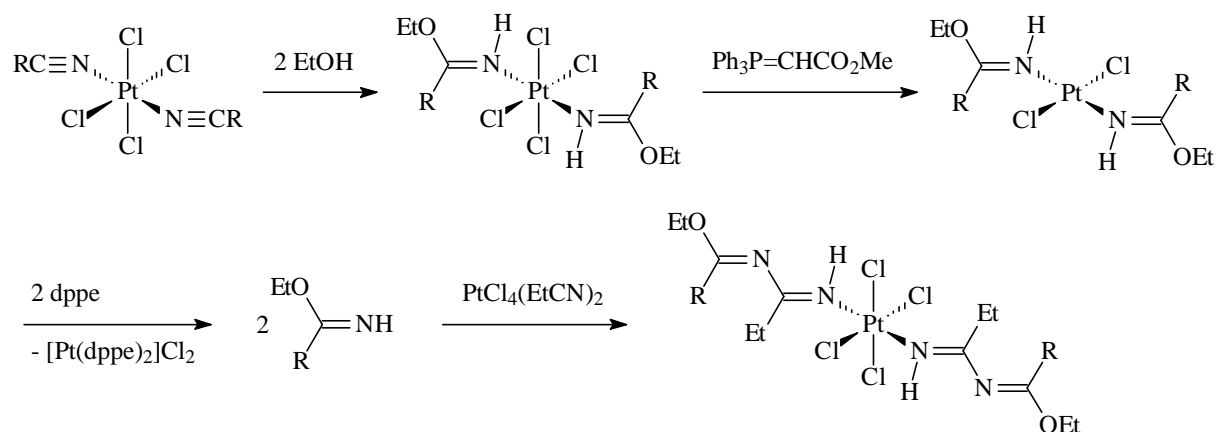
Die sechs Donoratome koordinieren das Cobalt(III)-Ion oktaedrisch, wobei die drei Stickstoffatome in einer Ebene liegen. Die beiden Ligandsauerstoffatome liegen jeweils nahezu senkrecht über und unter dieser Ebene, und ein Wassermolekül besetzt die letzte freie Koordinationsstelle des Cobalts. Der Co-N<sub>Pyridin</sub>-Abstand ist mit 1.84 Å relativ kurz, während bei dieser Struktur die Co-N<sub>Imino</sub>-Abstände mit rund 1.98 Å länger sind als in vergleichbaren Strukturen.

### B.3.5 Reaktionen von aktivierten Nitrilen an Metallzentren

Von *Hiraki et al.*<sup>[35]</sup> wird die Bildung eines Metallacyclus **41** durch die Reaktion des Hydridoruthenium(II)-Komplexes [RuCl(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit aromatischen Nitrilen in Anwesenheit von Wasser beschrieben. Hierzu wird beispielsweise ungetrocknetes *p*-Tolunitril zusammen mit dem Komplex für einige Stunden auf 120° C erhitzt. Durch Zugabe von Hexan wird der *N*-Imidoylimidat-Komplex in einer Ausbeute von 92 % ausgefällt. Die Autoren können zeigen, daß das Wasser essentiell für diese Reaktion ist, denn als erster Schritt für die Bildung des Metallacyclus wird die Hydrolyse des Nitrils postuliert, gefolgt von der Kupplung eines weiteren Nitrils.



Weitere interessante Möglichkeiten der Aktivierung von Nitrilen (Abbildung 6) werden von *Pombeiro, Kukushkin und Haukka et al.*<sup>[36]</sup> diskutiert. Im ersten Schritt werden hierbei die an einem Platin(IV)-Zentrum aktivierten Nitrile mit einem Alkohol zu den entsprechenden Iminoestern umgesetzt. Nach Freisetzung dieser Iminoester greifen diese weitere aktivierte Nitrile nucleophil an, um 1,3-Diaza-1,3-diene zu bilden.



**Abbildung 6:** Aktivierung von Nitrilen an einem Platinzentrum

Die Autoren hoffen, durch repetitive Synthese zu Polynitrilen mit definierter Kettenlänge gelangen zu können.

Von den gleichen Autoren stammen die Synthesestrategien (Abbildung 7) zur Bildung von Amidinen und Triazapentadienen unter Verwendung von Nickel(II)-Salzen. Abhängig von der Anzahl der Kristallwassermoleküle wird entweder das Amidin gebildet oder ein Nickel(II)-Komplex erhalten, der von jeweils zwei Triazapentadienen koordiniert wird.



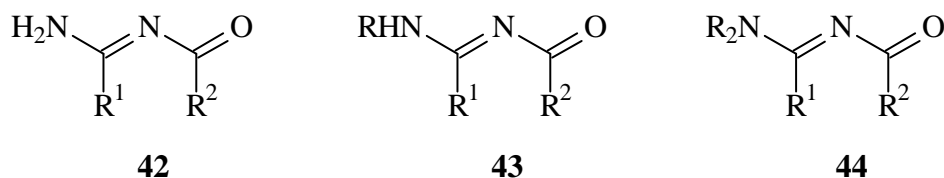
## C Allgemeiner Teil

### C.1 Ligandensynthese

#### C.1.1 N-Acylamidine

##### C.1.1.1 Einführung

4-Amino-1-oxa-3-azabutadiene (*N*-Acylamidine) lassen sich als kurz-kettige Modellverbindungen mit zwei aufeinander folgenden Doppelbindungen für länger-kettige Oligonitrile betrachten. Ein Vorteil gegenüber den länger-kettigen Oligonitrilen liegt in dem einfachen Zugang zu diesen Verbindungen. Die Stoffklasse der *N*-Acylamidine läßt sich nach der Anzahl der Substituenten, die die Amidinstickstoffe tragen, unterteilen (Abbildung 8). Bei den primären *N*-Acylamidinen **42** ist das Iminstickstoffatom einfach acyliert und das Aminstickstoffatom besitzt noch zwei Protonen. Durch Substitution eines dieser Aminprotonen, in der Regel durch einen Alkylrest, erhält man die sekundären *N*-Acylamidine **43**. Bei den tertiären *N*-Acylamidinen **44** sind schließlich alle Aminprotonen durch Reste substituiert. Die Strukturen **42** und **43** zeigen hierbei jeweils nur einen Teil eines tautomeren Gleichgewichts.



**Abbildung 8:** Allgemeine Form primärer, sekundärer und tertiärer *N*-Acylamidine

Die Komplexbildungseigenschaften der *N*-Acylamidine wurden von *J. K. Eberhardt* in seiner Diplomarbeit<sup>[23]</sup> und seiner Dissertation<sup>[9]</sup> untersucht. Es zeigt sich, daß primäre und sekundäre *N*-Acylamidine für Komplexbildungen sehr gut geeignet sind, während tertiäre *N*-Acylamidine keine stabilen Komplexverbindungen bilden.

##### C.1.1.2 Darstellung

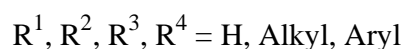
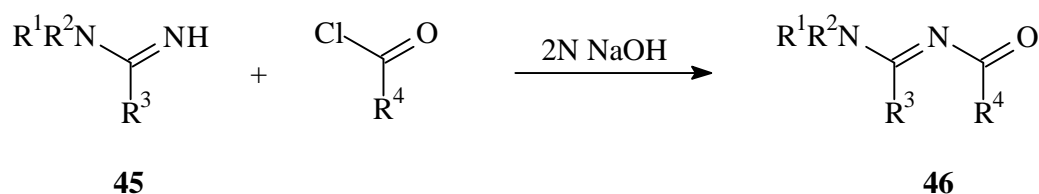
Zur Synthese der *N*-alkylierten Amidine gibt es in unserer Arbeitsgruppe zwei etablierte Synthesestrategien. In Anlehnung an *Oxley et al.*<sup>[37]</sup> können Amidine aus Nitrilen und Aminen erhalten werden. Die Reaktion verläuft über einen nucleophilen Angriff des Amins auf das



Kohlenstoffatom des durch eine Lewissäure aktivierten Nitrils. Als Lewissäure wird in der Regel Aluminiumtrichlorid verwendet.

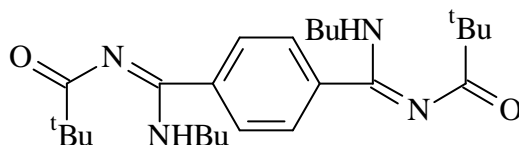
Einen etwas eleganteren Zugang zu den Amidinen bietet eine von *Konakahara et al.*<sup>[38]</sup> beobachtete Nebenreaktion bei der Umsetzung von Oximen unter Basenkatalyse. Hierbei wird zunächst aus einem primären oder sekundären Amin mit Butyllithium das entsprechende Lithiumamid synthetisiert, welches anschließend das Kohlenstoffatom des Nitrils nukleophil angreift. In unserer Arbeitsgruppe hat sich diese Art der Synthese von Amidinen durchgesetzt, da sie eine Reihe von Vorteilen bietet, wie gute Ausbeuten und relativ reine Rohprodukte. Für Nitrile mit funktionellen Gruppen, die ebenfalls von dem Lithiumamid angegriffen werden können (z.B. Brom-Lithium-Austausch), bietet die Methode mit Aluminiumtrichlorid einen adäquaten Ersatz.

Durch einfache Acylierung von Amidinen mit Säurechloriden erhalten *Katritzky et al.*<sup>[39]</sup> *N*-Acylamidine **46**. Das Amidin wird dabei in 2N Natronlauge vorgelegt und dann mit dem Säurechlorid, gelöst in Aceton, versetzt. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, daß das gebildete *N*-Acylamidin einfach abfiltriert werden kann. Außerdem ist es nicht notwendig das Amidin vorher zu reinigen, sondern das Rohprodukt liefert schon sehr gute Ausbeuten.



**Abbildung 9:** Synthese von *N*-Acylamidinen

Während von einfach funktionalisierten *N*-Acylamidinen sehr viele Derivate beschrieben werden, sind Beispiele für die Klasse der bis-funktionalisierten *N*-Acylamidine bisher nicht bekannt. In dieser Arbeit ist es erstmalig gelungen, ein verzweigtes *N*-Acylamidin **47** zu synthetisieren.



47

An dieser Stelle wird zunächst nur dieses *N*-Acylamidin **47** beschrieben. Andere *N*-Acylamide mit weiteren funktionellen Gruppen werden in Kapitel C.3 vorgestellt.

### C.1.1.3 Spektroskopische Eigenschaften von Verbindung 47

Die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften der unverzweigten *N*-Acylamide sind in mehreren Diplomarbeiten und Dissertationen unserer Arbeitsgruppe sowie in der Literatur bereits ausführlich diskutiert worden.<sup>[9,23,40]</sup> Die Eigenschaften der neu synthetisierten Verbindung **47** unterscheiden sich nur geringfügig, so daß an dieser Stelle nur kurz darauf eingegangen wird.

#### IR-Spektroskopie

Die (N-H)-Streckschwingungen der Verbindung **47** ergeben im IR-Spektrum erwartungsgemäß Banden starker Intensität bei  $3257\text{ cm}^{-1}$ . Die (C-H)-Valenzschwingungen der aromatischen und aliphatischen Protonen der Substituenten können im Wellenzahlenbereich zwischen  $2866$  und  $3099\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die (C=O)- und (C=N)-Bindungen absorbieren als starkes Signal bei  $1623\text{ cm}^{-1}$ . Die (C=C)-Absorption des Benzolrings liegt bei  $1575\text{ cm}^{-1}$ .

#### Massenspektrometrie

Das Elektronenstoß-Massenspektrum des *N*-Acylamidins **47** zeigt neben dem Molekülpeak der unzersetzten, ionisierten Verbindung bei  $m/z = 442$  als Basispeak, bei  $m/z = 385$  das durch Abspaltung einer Butylgruppe entstandene Fragment.

### C.1.2 Oxadiaziniumsalze

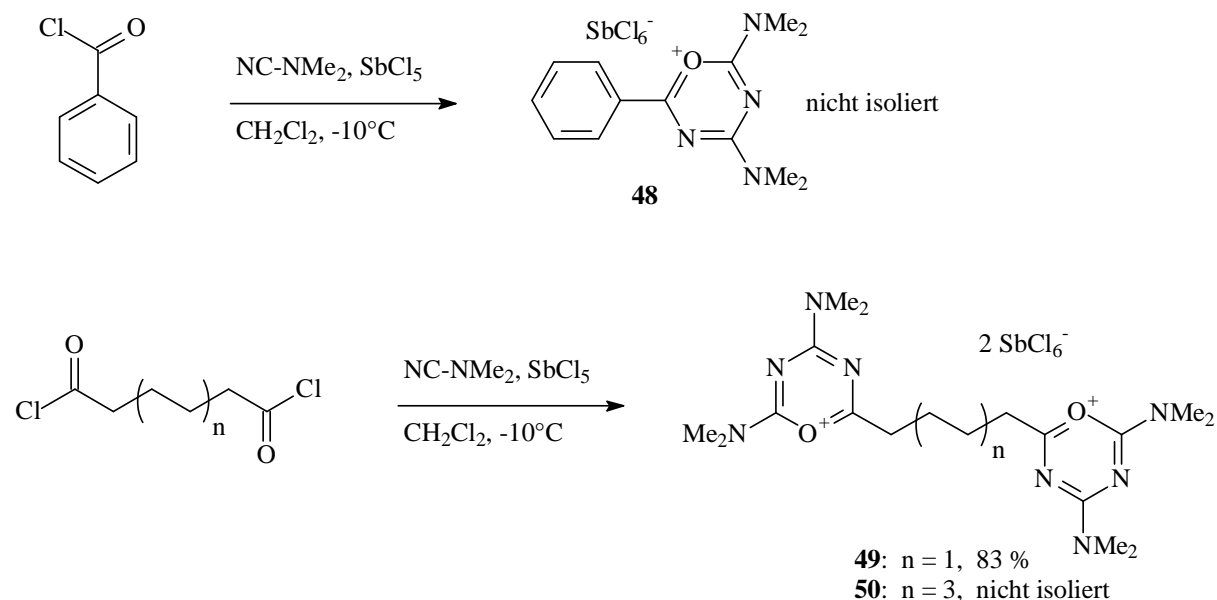
Zur Synthese der Oligocyanamide werden zunächst die entsprechenden Oxadiaziniumsalze synthetisiert. In Anlehnung an Literaturvorschriften konnten zwei Synthesestrategien erarbeitet werden.<sup>[19,20]</sup> Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die beiden Varianten.

**Tabelle 1:** Synthesestrategien für amino-substituierte Oxadiaziniumsalze

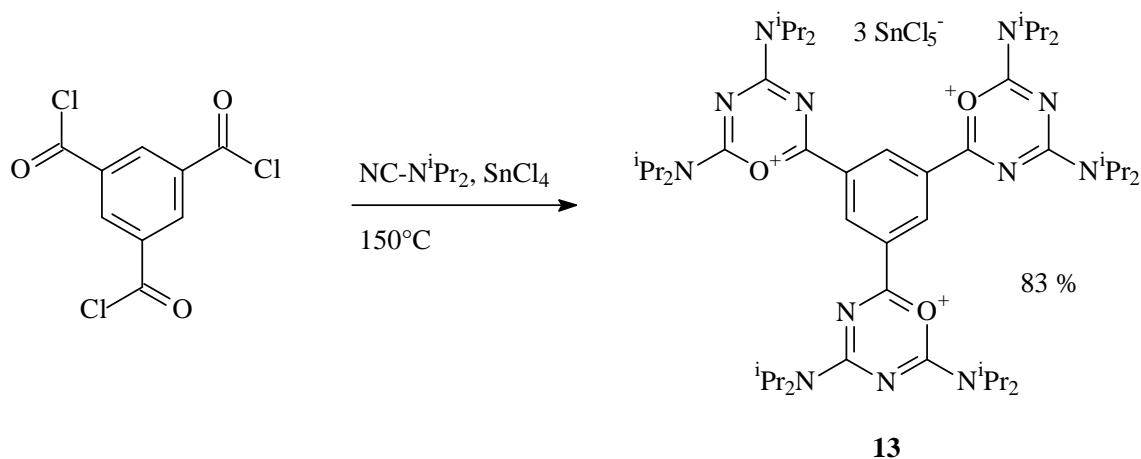
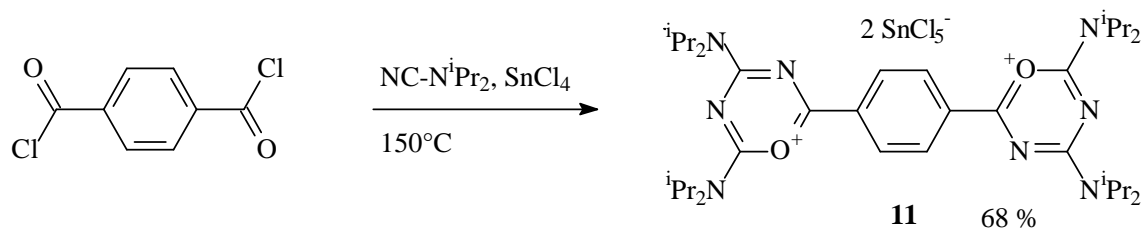
Methode	Cyanamid	Lewis-Säure	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur
1	NC-N <sup>1</sup> Pr <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	-	150°C
2	NC-NMe <sub>2</sub>	SbCl <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-10°C

Bei Verwendung von Diisopropylcyanamid wird das entsprechende Säurechlorid mit Zinntetrachlorid und dem Cyanamid ohne Lösungsmittel auf 150°C erhitzt. Für die zweite Synthesestrategie wird das Säurechlorid bei -10°C in Dichlormethan vorgelegt und dann mit Antimonpentachlorid und Dimethylcyanamid versetzt.

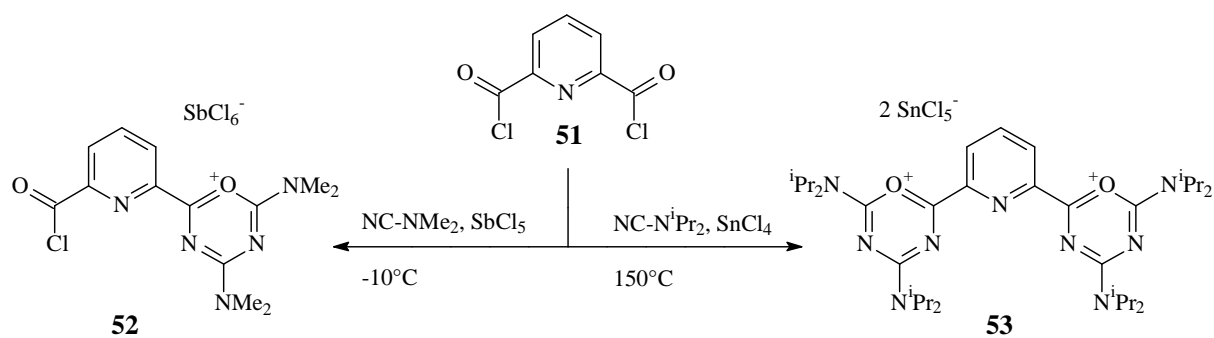
Nach Methode 2 lassen sich die drei Oxadiaziniumsalze **48**, **49** und **50** synthetisieren.



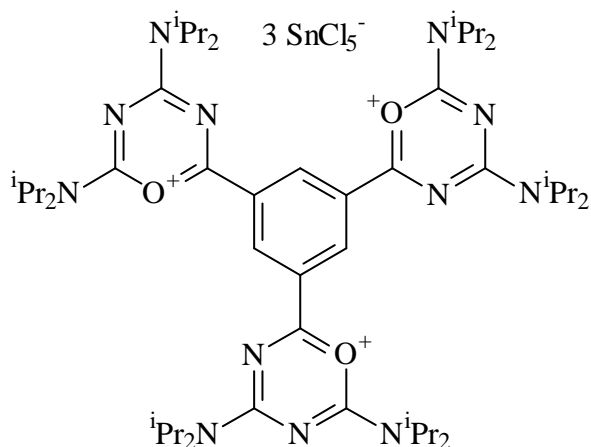
Aromatische Di- oder Trisäurechloride werden nach Methode 1 zu den Oxadiaziniumsalzen **11** und **13** umgesetzt.



2,6-Pyridindicarbonyldichlorid **51** läßt sich je nach verwendeter Methode in zwei verschiedene Oxadiaziniumsalze **52** und **53** überführen.



Da diese Oxadiaziniumsalze entweder schon bekannt sind oder sich nicht in Reinsubstanz isolieren ließen und daher *in situ* weiter zu den Oligocyanamiden umgesetzt wurden, wird an dieser Stelle exemplarisch nur kurz auf die literaturbekannte Verbindung **13** näher eingegangen, da es möglich war, von dieser Verbindung erstmals eine Röntgenstruktur anzufertigen.



13

### Spektroskopische Eigenschaften von Verbindung 13

#### IR-Spektroskopie

Die starken Banden der aromatischen und aliphatischen (C-H)-Valenzschwingungen liegen erwartungsgemäß zwischen 2854 und 3085  $\text{cm}^{-1}$ . Die starken Absorptionen der (C=O)- und (C=N)-Banden sind bei 1610 und 1670  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Die (C=C)-Absorption des Benzolrings liegt bei 1587  $\text{cm}^{-1}$ .

#### $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

Die Protonen der Diisopropylaminogruppe bilden zwei breite Signale im Hochfeldbereich bei 1.54 – 1.75 ppm und bei 4.65 – 4.85 ppm. Die drei Protonen des zentralen Benzolrings ergeben ein leicht verbreitertes Signal bei 9.31 ppm.

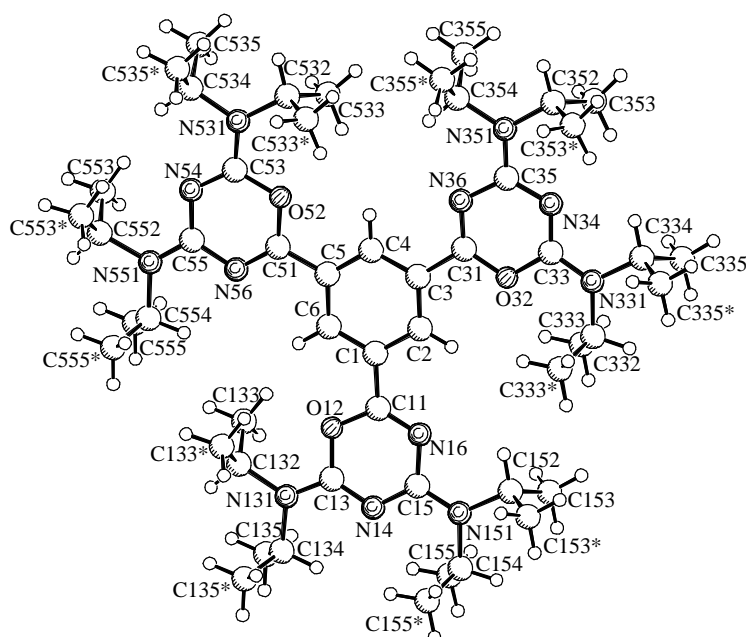
#### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

Die Methylgruppen ergeben ein verbreitertes Signal zwischen 18.1 und 20.4 ppm. Im Bereich von 48.2 bis 52.2 ppm liegen die verbreiterten Signale der Methingruppen. Die beiden Signale bei 130.5 ppm ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) und 134.0 ppm ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ) gehören zu dem aromatischen Zentrum. Die drei quartären Signale bei 153.8, 156.0 und 161.2 ppm werden durch die (C=N)- und (C=O)-Doppelbindungen hervorgerufen.

#### Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur (Abbildung 10) von **13** zeigt die planare Anordnung der vier aromatischen Ringe und ihrer Aminoreste. Insgesamt liegen in dieser ungewöhnlichen Struktur 42 der 66 Schweratome in einer Ebene. Einzig die Methylkohlenstoffatome der

Endgruppen liegen jeweils über und unter der Ebene. Es formt sich so ein nahezu perfektes Rad. Mehrere Räder bilden mit den Gegenionen ( $\text{SnCl}_5\text{OH}_2$ ) eine Schichtstruktur.



**Abbildung 10:** Röntgenstruktur von Verbindung **13**

## C.1.3 Oligocyanamide

### C.1.3.1 Einführung

Oligocyanamide lassen sich formal als Oligomere der Dialkylcyanamide ( $\text{R}_2\text{N-CN}$ ) betrachten. Diese Oligomere sind aus einer Kette von ( $\text{C=N}$ )-Einheiten aufgebaut, die weitere Aminofunktionen an den Kohlenstoffatomen tragen. Die nucleophile Ringöffnungsreaktion von amino-substituierten Oxadiaziniumsalzen führt zu den Oligocyanamiden. Im Vergleich zu phenylsubstituierten Oligonitrilen sind die Oligocyanamide als potentielle Liganden für Komplexierungsreaktionen besonders interessant, da die elektronenschiebenden Dialkylaminogruppen für eine größere Elektronendichte an der ( $\text{C=N}$ )-Kette sorgen.

### C.1.3.2 Einfache, unverzweigte Oligocyanamide

Neben den verzweigten Oligocyanamiden wurden auch zwei unverzweigte Oligocyanamide **54** und **55** synthetisiert. Mit diesen Liganden sollten Komplexverbindungen dargestellt und untersucht werden, um sie mit denen der verzweigten Oligocyanamide vergleichen zu können. So sollte geklärt werden, ob die strukturellen Eigenschaften der verzweigten



## IR-Spektroskopie

**Tabelle 2:** IR-Daten der Verbindungen **54** und **55** [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Verbindung	N-H	$\text{CH}_{\text{arom.}}$	$\text{CH}_{\text{aliph.}}$	C=O	C=N	C=C
<b>54</b>	3181	3073, 3046	2973, 2929, 2879	1670	1639	1592
<b>55</b>	3178	3046	2952, 2906, 2856	1683	1666	1542

## $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

**Tabelle 3:**  $^1\text{H}$  NMR-Daten der Verbindungen **54** und **55** [ppm]

Verbindung	$\text{CH}_{\text{arom.}}$	N-H	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
<b>54</b>	7.34-7.40	5.05	3.40-3.47	1.64-1.71	0.95-1.00
<b>55</b>	7.33-7.37	5.00	3.12-3.20	1.52-1.59	0.88-0.93

## $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

**Tabelle 4:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten der Verbindungen **54** und **55** [ppm]

Verbindung	C=O	C=N	<i>i</i> - $\text{C}_{\text{arom.}}$
<b>54</b>	163.4	160.4, 159.2	135.7
<b>55</b>	164.7	160.5, 159.9	139.4

## Massenspektrometrie

**Tabelle 5:** Massenspektrometrische Daten der Verbindungen **54** und **55** [ $m/z$  (%)]

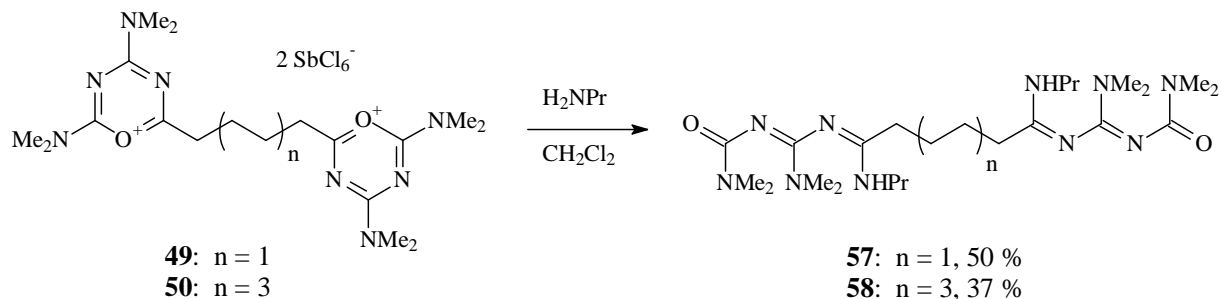
Verbindung	$\text{M}^+$	$\text{M}^+ - \text{NMe}_2$	$\text{M}^+ - \text{NHPr}$	Unterschiede
<b>54</b>	303 (3)	259 (100)	245 (3)	213 (6), 189 (5)
<b>55</b>	303 (3)	259 (100)	245 (9)	216 (4), 172 (14)

### C.1.3.3 Verzweigte Oligocyanamide mit aliphatischem Zentrum

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zum ersten Mal verzweigte Oligocyanamide synthetisiert werden. Hierbei konnten neben aliphatischen Zentren auch aromatische Zentren wie Benzol und Pyridin eingeführt werden. Zunächst werden aus den Di- oder Trisäurechloriden, den Cyanamiden und einer Lewis-Säure die verzweigten Oxadiaziniumsalze synthetisiert. Diese Oxadiaziniumsalze werden dann mit einem Amin in einer nucleophilen Öffnungsreaktion zu den entsprechenden Oligocyanamiden umgesetzt. Es zeigt sich, daß primäre Amine



(Propylamin) weitaus bessere Ausbeuten und sauberere Rohprodukte liefern als sekundäre Amine (Diethylamin). Aus den beiden Oxadiaziniumsalzen **49** und **50** wurden so die beiden Oligocyanamide **57** und **58** erhalten.



### IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen **57** und **58** sind die Absorptionen der (N-H)-Gruppen um  $3240\text{ cm}^{-1}$  zu messen. Die Absorptionen der aliphatischen (C-H)-Gruppen liegen bei den üblichen Wellenzahlen zwischen  $2842$  und  $2963\text{ cm}^{-1}$ . Die Carbonylfunktion sowie die Iminogruppen sind als intensitätsstarke Signale zwischen  $1606$  und  $1623\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Im IR-Spektrum erkennt man die Banden der aromatischen (C=C)-Valenzschwingungen bei  $1550\text{ cm}^{-1}$ .

### $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

Die zum Teil stark verbreiterten Signale der Zentral-, der Dimethylamino- und Propylamino-Gruppen der Oligonitrile liegen im erwarteten Hochfeldbereich des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums zwischen  $0.80 - 3.20\text{ ppm}$ .

### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

Die aliphatischen End- und Zentralgruppen der Verbindungen ergeben in den  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren verbreiterte Signale zwischen  $11.3$  und  $43.1\text{ ppm}$ . Die Signale der (C=N)-Gruppen liegen bei Verschiebungen von  $159.8$  bis  $161.3\text{ ppm}$ . Die beiden Signale der (C=O)-Gruppen liegen im erwarteten Bereich bei  $163.2\text{ ppm}$  für **58** und bei  $164.0\text{ ppm}$  für **57**.

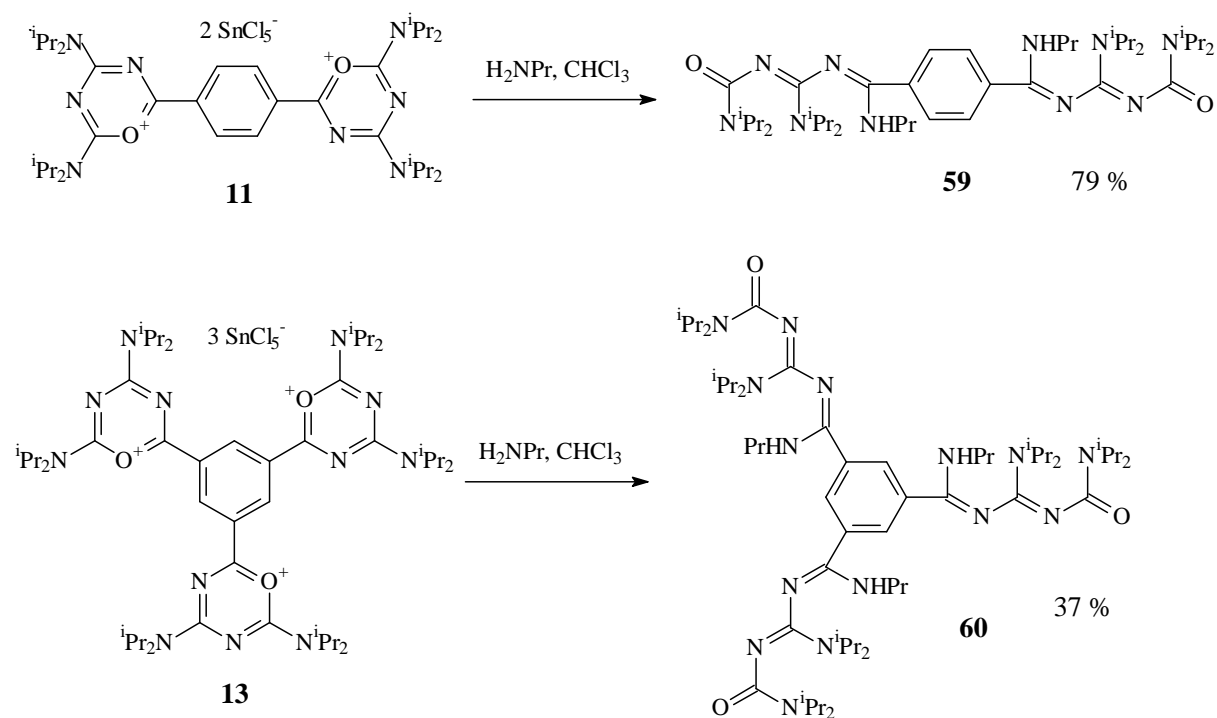
### Massenspektrometrie

In dem Elektronenstoß-Massenspektrum der Verbindung **57** läßt sich bei  $m/z = 508$  der Molekülpeak der unzersetzten, ionisierten Verbindungen beobachten. Bei beiden

Verbindungen resultieren Tochterionenpeaks aus der Abspaltung von zwei Dimethylamino-Gruppen.

### C.1.3.4 Verzweigte Oligocyanamide mit einem Benzolring als Zentrum

Neben den Liganden mit aliphatischem Zentrum können auch verzweigte Oligocyanamide mit einem Benzolring als Zentrum synthetisiert werden. Ausgehend von den beiden Oxadiaziniumsalzen **11** und **13** werden die Oligocyanamide **59** und **60** durch eine nucleophile Ringöffnungsreaktion mit Propylamin erhalten.



### IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum der Verbindungen **59** und **60** sind die Absorptionen der (N-H)-Gruppen um  $3300\text{ cm}^{-1}$  zu messen. Die Absorptionen der aromatischen und aliphatischen (C-H)-Gruppen liegen bei den üblichen Wellenzahlen um  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Die Carbonylfunktion sowie die Iminogruppen sind als intensitätsstarke Signale zwischen  $1579$  und  $1631\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Weitere charakteristische Signale sind die Absorptionen der aromatischen (C=C)-Valenzschwingungen zwischen  $1552$  und  $1569\text{ cm}^{-1}$ .

### **<sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie**

Die stark verbreiterten Signale der Propyl- und Isopropylgruppen befinden sich im Hochfeldbereich des <sup>1</sup>H NMR-Spektrums zwischen 1.00 und 4.20 ppm. Die Aminprotonen lassen sich bei 5.00 ppm messen. Die aromatischen Protonen der Zentren bilden Singulets mit typischen Verschiebungen um 7.50 ppm.

### **<sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie**

Die aliphatischen Kohlenstoffatome ergeben verbreiterte Signale zwischen 10.0 und 50.0 ppm. Die *ipso*-Kohlenstoffatome erfahren den größten Tieffeldshift und liegen bei 137.0 ppm. Die restlichen aromatischen Signale liegen im für sie typischen Bereich. Die jeweils drei quartären Signale der (C=O)- und (C=N)-Gruppen lassen sich zwischen 155.0 und 162.0 ppm messen.

### **Massenspektrometrie**

In den Massenspektren der Verbindungen lassen sich die Molekülionenpeaks der unzersetzten Verbindung erkennen. Die Tochterionenspektren zeigen als relevante Fragmentierungsschritte die Abspaltung von einer oder mehrerer Diisopropylaminogruppen.

#### **C.1.3.5 Verzweigte Oligonitrile mit einem Pyridinring als Zentrum**

Verzweigte Oligocyanamide mit einem geringeren Abstand der beiden Ketten lassen sich aus Pyridin-2,6-dicarbon säuredichlorid herstellen. Durch zwei unterschiedliche Synthesestrategien (Tabelle 1) lassen sich verschiedene Substitutionsmuster des Pyridinrings erhalten. Abbildung 11 gibt einen Überblick über die Synthese von **61** und **62**.

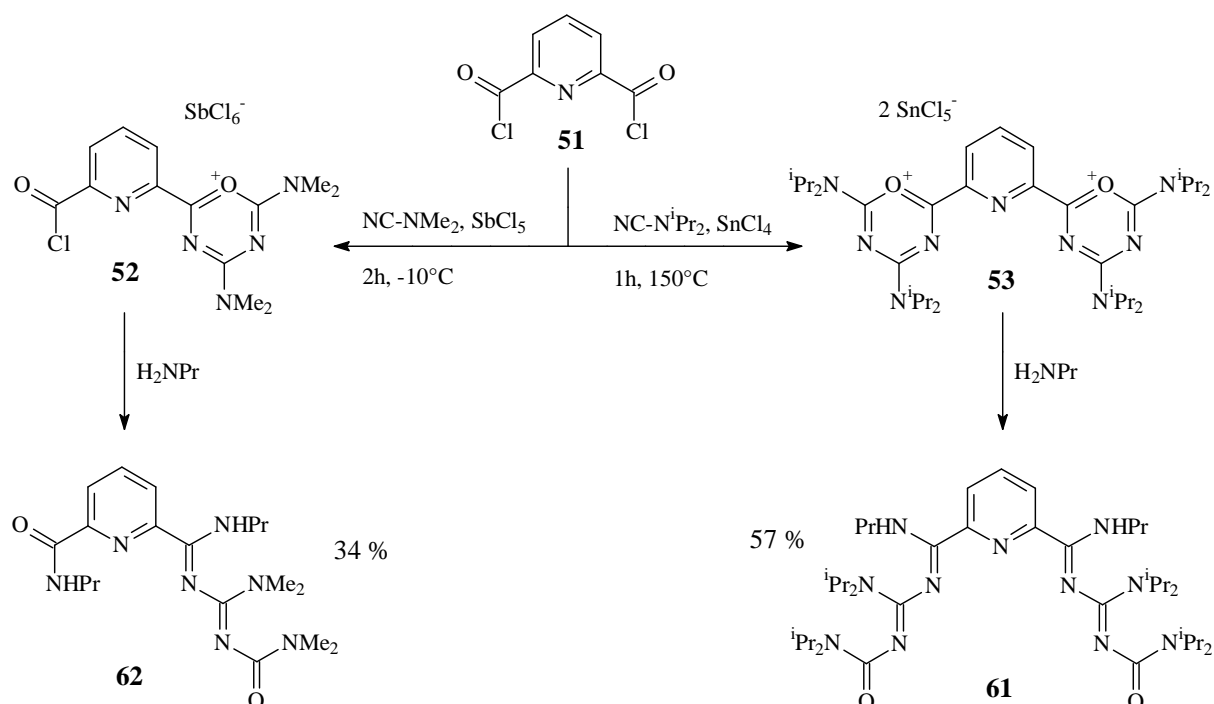


Abbildung 11: Synthese der Verbindungen **61** und **62**

### IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum der Verbindungen **61** und **62** sind die Absorptionen der (N-H)-Gruppen um  $3300\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Absorptionen der aromatischen und aliphatischen (C-H)-Gruppen lassen sich bei den üblichen Wellenzahlen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  messen. Die Carbonylfunktion sowie die Imino- und Amidgruppen verursachen intensitätsstarke Signale zwischen  $1637$  und  $1676\text{ cm}^{-1}$ . Weitere charakteristische Signale sind die Absorptionen der aromatischen (C=C)-Valenzschwingungen zwischen  $1577$  und  $1587\text{ cm}^{-1}$ .

### $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der beiden Verbindungen führen die aliphatischen Protonen zu breiten Signalen zwischen  $0.79$  und  $4.19\text{ ppm}$ . Die Absorptionen der Aminprotonen lassen sich für Verbindung **61** bei  $6.69\text{ ppm}$  und für **62** bei  $7.80$  und  $8.57\text{ ppm}$  messen. Die aromatischen Protonen liegen im typischen Bereich.

### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

Die aliphatischen Kohlenstoffatome ergeben verbreiterte Signale zwischen  $11.4$  und  $46.6\text{ ppm}$ . Die aromatischen Kohlenstoffatome liegen zwischen  $123.1$  und  $149.4\text{ ppm}$ . Die jeweils drei quartären Signale der (C=O)- und (C=N)-Gruppen lassen sich zwischen  $149.7$

und 162.8 ppm messen. Aus der Amidgruppe resultiert zusätzlich noch ein Signal bei 163.5 ppm.

### Massenspektrometrie

In den Massenspektren der Verbindungen lassen sich die Molekülionenpeaks der unzersetzten Verbindung feststellen. Die Tochterionenspektren zeigen als relevante Fragmentierungsschritte die Abspaltung von einer oder mehrerer Dialkylaminogruppen.

## C.2 Komplexsynthesen

### C.2.1 Einführung

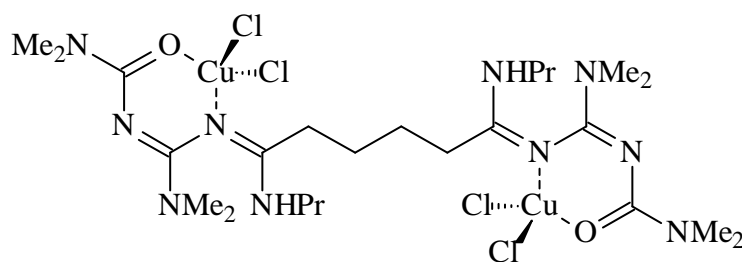
In unserer Arbeitsgruppe konnten schon eine Reihe von Metallkomplexen mit Oligonitrilen bzw. Oligocyanamiden unterschiedlicher Länge synthetisiert werden (B.3.1). *J. K. Eberhardt*<sup>[9,23]</sup> beschreibt in seiner Diplomarbeit und seiner Dissertation verschiedene Palladium- und Kupfer-Komplexe mit primären und sekundären *N*-Acylamidinen. Komplexe mit länger-kettigen Oligonitrilen werden von *J. K. Eberhardt*<sup>[9]</sup>, *C. Möllers*<sup>[8b]</sup> und *N. C. Aust*<sup>[8a]</sup> beschrieben. Neben diesen Koordinationsverbindungen von Oligonitrilen mit zwei, vier oder fünf aufeinander folgenden Doppelbindungen sind Metallkomplexe von Oligonitrilen mit drei aufeinander folgenden Doppelbindungen in der Literatur bisher nicht bekannt. In dieser Arbeit konnten zum ersten Mal Komplexverbindungen von diesen Hexatrienen synthetisiert und röntgenographisch vermessen werden. Eine Vielzahl von Metallsalzen wurde für die Komplexbildung mit Oligonitrilen eingesetzt. So konnten Koordinationsverbindungen mit  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Ionen erhalten werden.

Als besonders hilfreiche Methode zur Aufklärung der Zusammensetzung der Komplexverbindungen hat sich die IR-Spektroskopie erwiesen. Da gut koordinierende Lösungsmittel (DMF oder Acetonitril) verwendet werden, werden häufig Komplexe der Metallsalze mit Lösungsmittelmolekülen als Liganden erhalten. Diese „Fehlversuche“ können durch Vergleich der IR-Spektren der Liganden und der synthetisierten Komplexverbindungen identifiziert werden. Die in dieser Arbeit synthetisierten Komplexverbindungen sind ausnahmslos sehr schwer löslich, so daß sie nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden können. Aufgrund dieser Schwerlöslichkeit kommt als massenspektrometrisches Verfahren nur Maldi in Frage.

## C.2.2 Komplexe mit Ligand 57

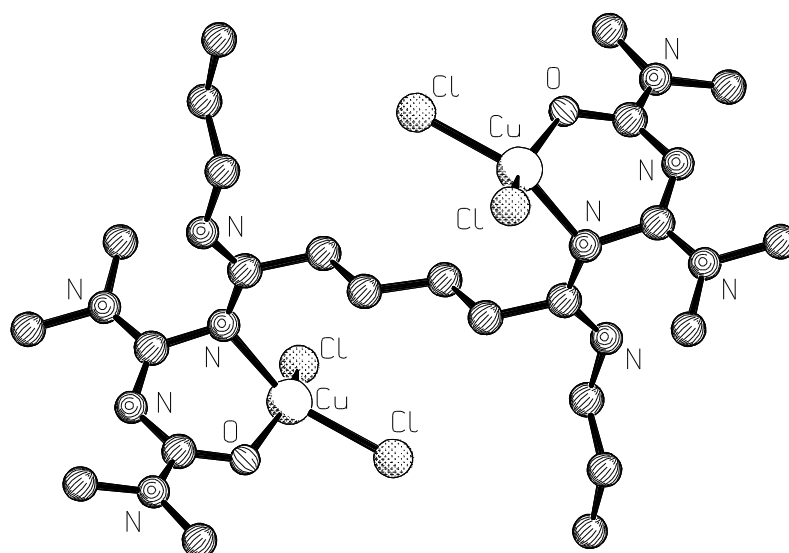
### C.2.2.1 Komplex K1

Zur Darstellung von **K1** wird ein 2:1 Gemisch des Liganden **57** und Kupfer(II)-Chlorid in DMF gelöst. Nach Zentrifugation läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich kleine, grüne Kristalle. Die Kristallisation von **K1** wird nach einer Woche abgebrochen, die Ausbeute an **K1** liegt bei 87 %.



### Strukturbeschreibung

Die Verbindung **K1** ist ein dinuklearer 2:1 Komplex mit zwei koordinierten Kupfer(II)-Einheiten, die sich am besten als Mischung aus tetragonaler und quadratisch planarer Koordination beschreiben lassen. **K1** kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung und Verfeinerung ergibt für den Komplex die Raumgruppe P-1 (Nr. 2), in der asymmetrischen Einheit sind ein halbes Molekül und ein Molekül DMF enthalten. Die abschließende Verfeinerung ergibt Residualwerte von  $R = 0.066$  bzw.  $R_w^2 = 0.141$ , der „Goodness of Fit“-Wert beträgt 1.070. Die Elementarzelle von **K1** enthält zwei Kupfer(II)-Zentren, ein Äquivalent **57** und vier Chloridionen. Zwei Moleküle DMF sind zusätzlich eingelagert. Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 12 dargestellt, in der Darstellung sind die Wasserstoffatome und das Lösungsmittel nicht abgebildet.



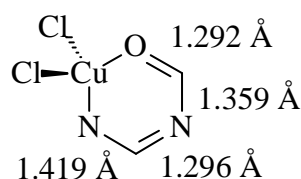
**Abbildung 12:** Röntgenstruktur von Komplex **K1** (ohne Wasserstoffatome)

Das Oligocyanamid fungiert als zweizähliger Ligand, die Sauerstoff- und Stickstoffatome an Position 1 und 5 der Kette koordinieren das Metall so, daß ein sechsgliedriger Chelatring gebildet wird. Der Chelatring ist nicht planar, sondern liegt in einer verzerrten Wannen-Konformation vor, wobei das Kupferion und das Sauerstoffatom jeweils über der Ebene der restlichen Atome liegen. Die weiteren Stickstoffzentren des Liganden werden für eine Koordination des Metallions nicht verwendet.

Die Verbindung ist im Kristall zentrosymmetrisch. Die Bindungslängen der Bindungen zum Kupferion liegen bei **K1** im üblichen Längenbereich und betragen 1.949 Å für die Cu-O-Bindung, 1.980 Å für die Cu-N-Bindung und 2.220 Å bzw. 2.235 Å für die Cu-Cl-Bindungen. Die Bindungswinkel liegen zwischen den erwarteten für eine tetragonale oder quadratisch planare Koordination und messen für den Cl-Cu-Cl-Bindungswinkel 97.9°, für die Cl-Cu-O-Bindungswinkel 93.4° bzw. 151.5°, für den O-Cu-N-Bindungswinkel 86.2° und für die N-Cu-Cl-Bindungswinkel 95.9° bzw. 151.2°. Besonders gering ist der Cu-Cu-Abstand mit 7.686 Å im Vergleich zu den anderen dinuklearen Komplexen dieser Arbeit.

Die Bindungslängen innerhalb des Oligocyanamids werden durch die Komplexbildung beeinflusst. Während *J. K. Eberhardt*<sup>[9]</sup> bei seinen Komplexen einen Bindungslängenausgleich fand, so daß er nicht mehr zwischen Einfach- und Doppelbindungen unterscheiden konnte, zeigen die Bindungslängen bei Komplex **K1** zwar auch die Tendenz zum Längenausgleich,

aber dieser Effekt ist bei weitem nicht so ausgeprägt. Abbildung 13 gibt eine Übersicht über die Bindungslängenverhältnisse im Komplex **K1**



**Abbildung 13:** Bindungslängen im Komplex **K1**

Der Metallkomplex wird durch eine partielle Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindungen stabilisiert, weshalb die Doppelbindungen länger und die Einfachbindungen kürzer werden.

Die weiteren Daten des Komplexes **K1** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

### IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Komplex **K1** entspricht weitgehend dem des freien Liganden **57**. Der überwiegende Teil der funktionellen Gruppen des Liganden ist von der Metallkoordinierung nicht betroffen. Allerdings sollten sich Elektronenverteilung und Bindungsstärken an den Metall-komplexierenden Atomen unterscheiden. Die (C=O)- und (C=N)-Banden sind in den IR-Spektren jedoch nicht eindeutig zu identifizieren, da sie sich mit hoher Intensität im gleichen Wellenzahlbereich überlagern.

### Massenspektrometrie

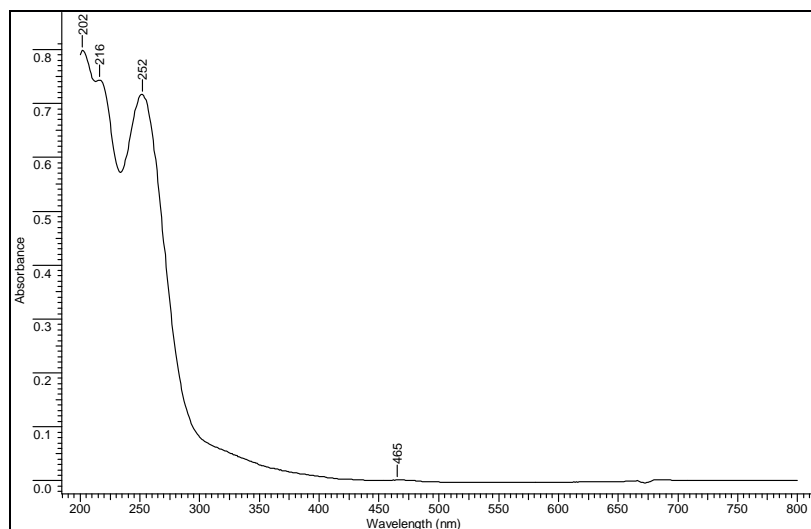
Das Maldi-Massenspektrum von Komplex **K1** zeigt neben dem charakteristischen Signal für den freien Liganden ( $m/z = 509$ ) noch eine Reihe weiterer Signale für verschiedene Anlagerungen von Cu- und Cl-Ionen.

### UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum von **K1** ist in Abbildung 14 gezeigt. Bei 465 nm ist ein intensitätsschwacher  $d \rightarrow d$ -Übergang zu finden; der Absorptionskoeffizient beträgt  $101 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die Banden der *Charge-Transfer*-Übergänge sind im UV-Bereich bei 202, 216 und 252 nm zu messen; die Absorptionskoeffizienten liegen zwischen 7600 und



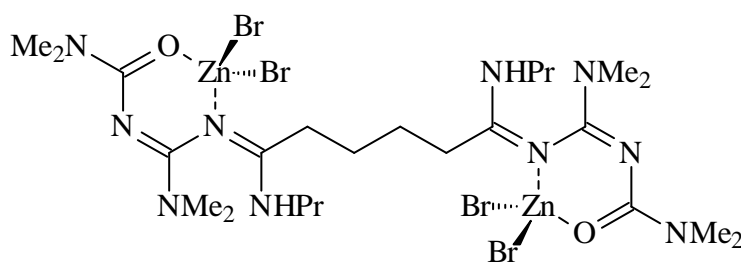
$8500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbande bei  $202 \text{ nm}$  kann dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der (C=N)-Doppelbindungen zugeordnet werden.



**Abbildung 14:** UV/Vis-Spektrum von **K1** ( $c = 9.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  in Acetonitril, Schichtdicke =  $1 \text{ cm}$ )

### C.2.2.2 Komplex **K2**

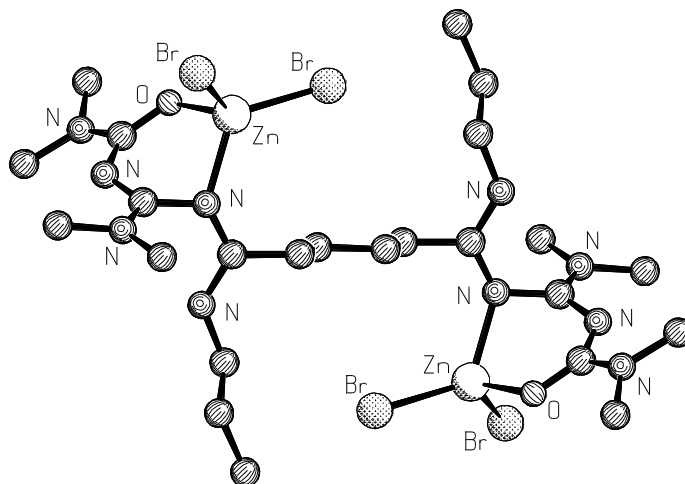
Zur Darstellung von **K2** wird ein 2:1 Gemisch des Liganden **57** und Zink(II)-Bromid in DMF gelöst. Nach Zentrifugation läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich kleine, farblose Kristalle. Die Kristallisation von **K2** wird nach einer Woche abgebrochen, die Ausbeute an **K2** liegt bei 58 %.



#### Strukturbeschreibung

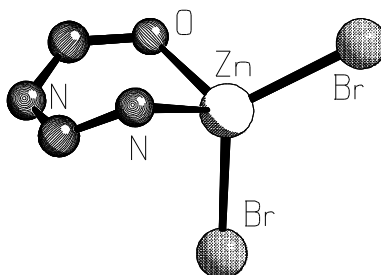
Der Zink(II)-Komplex **K2** ist ähnlich aufgebaut wie der Kupfer(II)-Komplex **K1**. Im Vergleich zu **K1**, bei dem sich die Umgebung des Kupfer(II)-Ions am besten als Mischung aus tetragonaler und quadratisch planarer Koordination beschreiben läßt, wird bei **K2** das Zink(II)-Ion von einem Stickstoff-, einem Sauerstoff- und zwei Bromatomen nahezu ideal tetragonal umgeben. **K2** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung und

Verfeinerung ergibt für den Komplex die Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14), in der asymmetrischen Einheit ist ein halbes Molekül enthalten. Die abschließende Verfeinerung ergibt Residualwerte von  $R = 0.047$  bzw.  $R_w^2 = 0.088$ , der „Goodness of Fit“-Wert beträgt 1.023. Die Elementarzelle von **K2** enthält zwei Moleküle des Komplexes. Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 15 abgebildet, in der Darstellung sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



**Abbildung 15:** Röntgenstruktur von Komplex **K2** (ohne Wasserstoffatome)

Die Zink(II)-Ionen sind jeweils von zwei Bromidionen und einem Oligocyanamid umgeben, es resultiert erwartungsgemäß eine tetragonale Koordinationsgeometrie. Der zweizählige Ligand koordiniert das Metall über das Sauerstoff- und das Stickstoffatom in Position 1 und 5 der Kette, so daß ein sechsgliedriger Chelatring gebildet wird. Wie Abbildung 16 zeigt, ist dieser Ring nicht planar, sondern liegt in einer verzerrten Wannen-Konformation vor.



**Abbildung 16:** Sechsgliedriger Chelatring von **K2**

Das Zinkion und das Sauerstoffatom liegen jeweils über der Ebene, die die restlichen Ringatome aufspannen. Die Koordination erfolgt ausschließlich über das Sauerstoff- und das Stickstoffatom, andere Stickstoffdonatoren des Liganden werden nicht mit einbezogen.

Der Komplex **K2** ist im Kristall zentrosymmetrisch aufgebaut. Die beiden Zn-Br-Bindungen weisen mit 2.354 und 2.357 Å fast identische Längen auf. Die Bindungslängen betragen 1.993 Å für die Zn-O-Bindung und 2.056 Å für die Zn-N-Bindung. Die Bindungswinkel sind im Vergleich zum Tetraederwinkel von 109° leicht aufgeweitet und betragen 119.0° für den Br-Zn-Br-Bindungswinkel, 103.9 bzw. 121.3° für die Br-Zn-N-Bindungswinkel, 109.8 bzw. 110.2° für die Br-Zn-O-Bindungswinkel und 88.3° für den O-Zn-N-Bindungswinkel. Der Zink-Zink-Abstand beträgt 8.959 Å und ist damit um rund 1.3 Å länger als der Kupfer-Kupfer-Abstand im Komplex **K1** (7.686 Å).

Ebenso wie bei Komplex **K1** tritt auch hier ein Bindungslängenausgleich auf. Der Metallkomplex wird durch eine partielle Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindungen stabilisiert, wodurch die Doppelbindungen länger und die Einfachbindungen kürzer werden.

Die weiteren Daten des Komplexes **K2** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

### IR-Spektroskopie

Die Absorptionen im IR-Spektrum von Komplex **K2** entsprechen weitgehend denen, die beim freien Liganden **57** zu messen sind. Die Banden, die an der Komplexierung beteiligten Imino- und Carbonylfunktionen, sind allerdings nebeneinander nicht eindeutig zu identifizieren.

### Massenspektrometrie

Das Maldi-Massenspektrum von Komplex **K2** ist dem des Komplexes **K1** sehr ähnlich und wird deshalb an dieser Stelle nicht diskutiert.

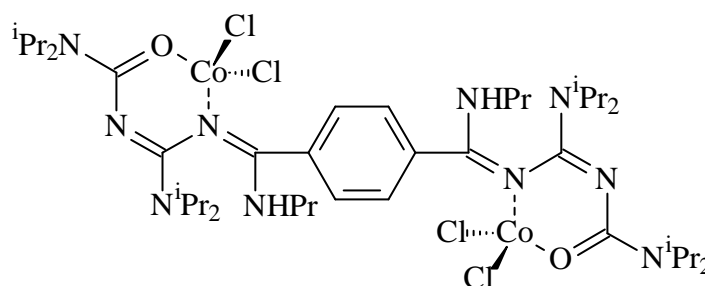
### UV/Vis-Spektroskopie

Die Signale im Elektronenspektrum vom **K2** sind den intensitätsstarken *Charge-Transfer*- und Inner-Ligand-Übergängen zuzuordnen. Diese Elektronenübergänge bewirken Absorptionsbanden bei 217 und 255 nm mit sehr großen Absorptionskoeffizienten von 25000 bis 27000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>.

## C.2.3 Komplexe mit Ligand 59

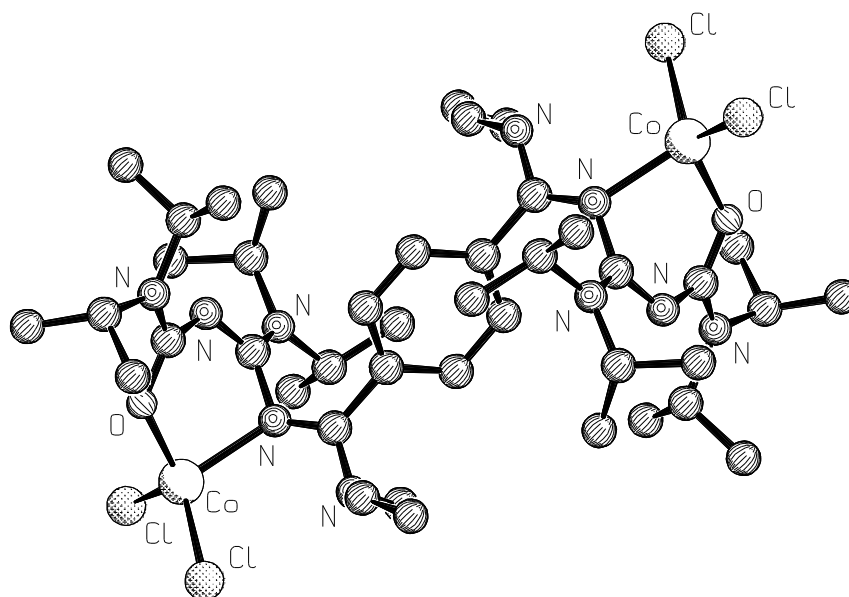
### C.2.3.1 Komplex K3

Zur Darstellung von **K3** wird ein 2:1 Gemisch des Liganden **59** und Cobalt(II)-Chlorid in DMF gelöst. Nach Zentrifugation läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich kleine, dunkelblaue Kristalle. Die Kristallisation von **K3** wird nach einer Woche abgebrochen, die Ausbeute an **K3** liegt bei 60 %.



### Strukturbeschreibung

Die Verbindung **K3** ist ein dinuklearer 2:1 Komplex mit zwei tetragonalen Cobalt(II)-Chlorid-Einheiten. Die Strukturlösung und Verfeinerung ergibt für den Komplex die Raumgruppe P1bar (Nr. 2) und ein triklinen Kristallsystem. Die abschließende Verfeinerung ergibt Residualwerte von  $R = 0.035$  bzw  $R_w^2 = 0.079$  mit einem „Goodness of Fit“-Wert von 1.020. In der Elementarzelle ist nur ein Molekül **K3** mit einem Liganden, zwei Cobalt(II)-Ionen und vier Chloridionen enthalten, Lösungsmittelmoleküle werden nicht eingelagert. Die Röntgenstruktur von **K3** ist in Abbildung 17 gezeigt; in der Darstellung sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.



**Abbildung 17:** Röntgenstruktur von Komplex **K3** (ohne Wasserstoffatome)

Das Cobalt(II)-Ion ist von vier Atomen umgeben und weist eine nahezu ideale tetragonale Koordinationsgeometrie auf. Ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom des Oligocyanamids **59** koordinieren über die freien Elektronenpaare das Metallion. Der zweizählige Ligand spannt so mit dem Cobalt(II)-Zentrum einen sechsgliedrigen Chelatring auf, der, die von den Komplexen **K1** und **K2** bekannte, verzerrte Wannen-Konformation aufweist. Neben den beiden Sauerstoff- und Stickstoffatomen sind keine weiteren Stickstoffzentren an der Metallkomplexierung beteiligt. Im Chelatring werden alternierende Einfach- und Doppelbindungen mit Längen von 1.368 und 1.423 Å bzw. 1.278 und 1.307 Å mit nur geringem Bindungslängenausgleich gefunden.

Für die im Kristall zentrosymmetrische Verbindung **K3** liegen die Bindungslängen der Bindungen zum Cobaltion im üblichen Längenbereich und betragen 1.962 Å für die Co-O-Bindung, 2.085 Å für die Co-N-Bindung und 2.211 bzw. 2.259 Å für die Co-Cl-Bindung. Die Bindungswinkel entsprechen nahezu dem idealen Tetraederwinkel; Tabelle 6 gibt eine Übersicht über diese Winkel.

**Tabelle 6:** Bindungswinkel im Komplex **K3**

Cl-Co-Cl	Cl <sub>a</sub> -Co-O	Cl <sub>b</sub> -Co-O	Cl <sub>a</sub> -Co-N	Cl <sub>b</sub> -Co-N	O-Co-N
113.5°	111.4°	117.2°	110.2°	113.9°	88.0°

Einzig der O-Co-N-Bindungswinkel weicht mit  $88.0^\circ$  stark vom erwarteten Winkel der tetragonalen Koordination des Cobaltions ab.

Der Metall-Metall-Abstand ist mit  $11.487 \text{ \AA}$  im Vergleich zu den Komplexen **K1** und **K2** mit dem Liganden **57** relativ groß.

Die weiteren Daten des Komplexes **K3** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

### IR-Spektroskopie

Die Lage der IR-Banden des freien Liganden **59** und des Komplexes **K3** unterscheiden sich kaum. Die IR-Spektren von **59** und **K3** sind in Abbildung 18 und Abbildung 19 dargestellt.

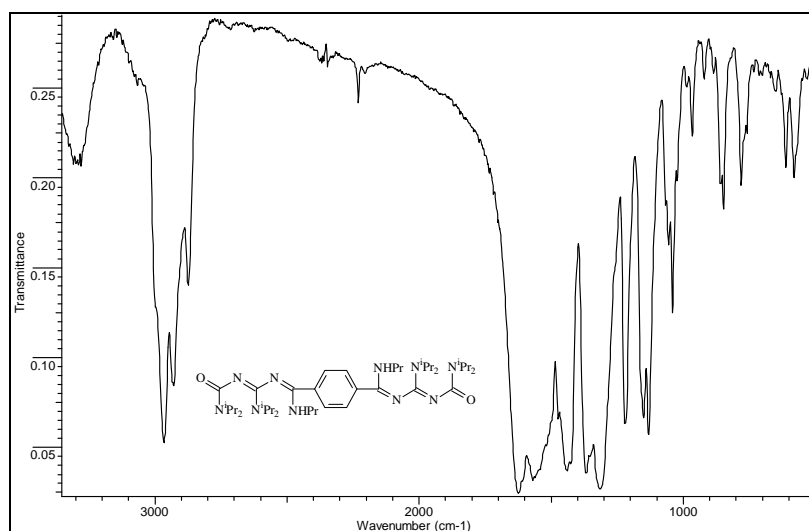


Abbildung 18: IR-Spektrum des Liganden **59**

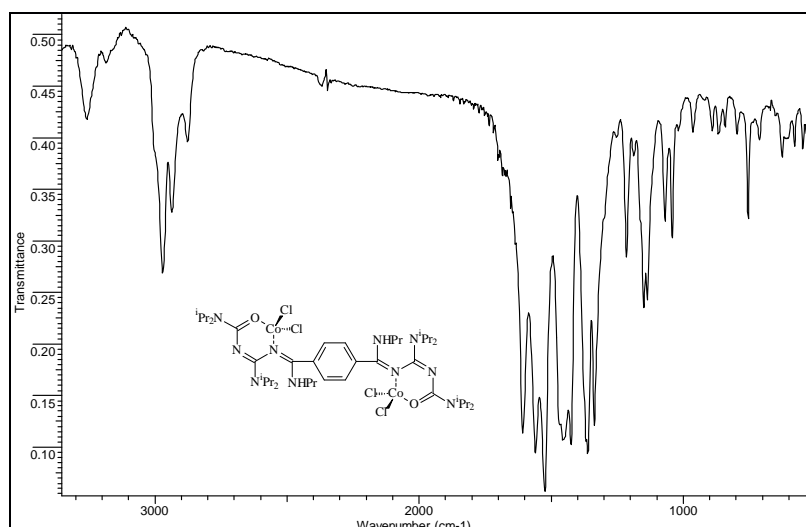


Abbildung 19: IR-Spektrum des Komplexes **K3**

Der überwiegende Teil der Bindungen im Oligocyanamid werden durch die Koordinierung des Cobalt(II)-Chlorids nicht beeinflusst. Selbst die IR-Absorptionen der an der Komplexbildung beteiligten (C=O)- und (C=N)-Gruppen unterscheiden sich nur um wenige Wellenzahlen. Beim Komplex sind die Banden zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben, was sich durch die Komplexbildung des Metallkations erklären lässt, da die Elektronendichte in den koordinierenden Imino- und Carbonylfunktionen verringert wird und dadurch die Bindungen schwächt.

### Massenspektrometrie

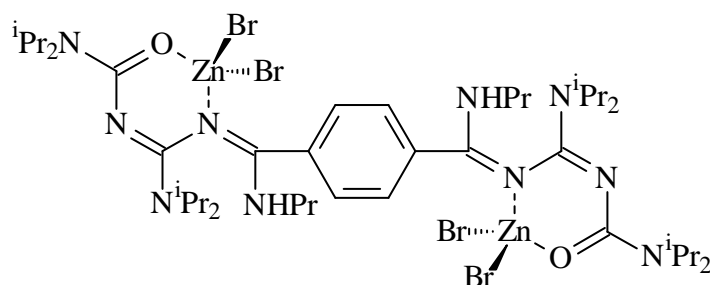
Das Maldi-Massenspektrum von Komplex **K3** zeigt neben dem charakteristischen Signal für den freien Liganden ( $m/z = 752$ ) noch eine Reihe weiterer Signale für verschiedene Anlagerungen von Co- und Cl-Ionen, wie  $m/z = 974$  ( $M^+ - Cl$ ),  $939$  ( $M^+ - 2Cl$ ),  $881$  ( $M^+ - CoCl_2$ ),  $846$  ( $M^+ - CoCl_3$ ) und  $810$  ( $M^+ - CoCl_4$ ).

### UV/Vis-Spektroskopie

Im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums von **K3** sind die Absorptionsbanden der d→d-Übergänge bei 587 und 685 nm zu finden. Die Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  sind mit 180 und 231  $M^{-1}cm^{-1}$  sehr klein. Die intensitätsstarke Absorptionsbande eines *Charge-Transfer*-Übergangs liegt im kurzwelligen Bereich des Spektrums bei 233 nm, der Absorptionskoeffizient beträgt 17828  $M^{-1}cm^{-1}$ .

### C.2.3.2 Komplex **K4**

Zur Darstellung von **K4** wird ein 2:1 Gemisch des Liganden **59** und Zink(II)-Bromid in DMF gelöst. Nach Zentrifugation läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich kleine, farblose Kristalle. Die Kristallisation von **K4** wird nach einer Woche abgebrochen, die Ausbeute an **K4** liegt bei 53 %.



#### Strukturbeschreibung

Der Komplex **K4** ist eine dinuklearer 2:1 Verbindung mit zwei Zink(II)-Bromiden. Das Zinkion wird nahezu tetragonal von zwei Bromidionen, einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom koordiniert. Ein triklines Kristallsystem und die Raumgruppe P-1 (Nr. 2) ergibt sich für die Verbindung **K4** nach der Strukturlösung und Verfeinerung. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül. Die abschließende Verfeinerung ergibt Residualwerte von  $R = 0.044$  bzw.  $R_w^2 = 0.075$ , der „Goodness of Fit“-Wert beträgt 1.011. Die Elementarzelle enthält ein Molekül des Komplexes. Abbildung 20 zeigt die Röntgenstruktur der Verbindung **K4**; in der Darstellung sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

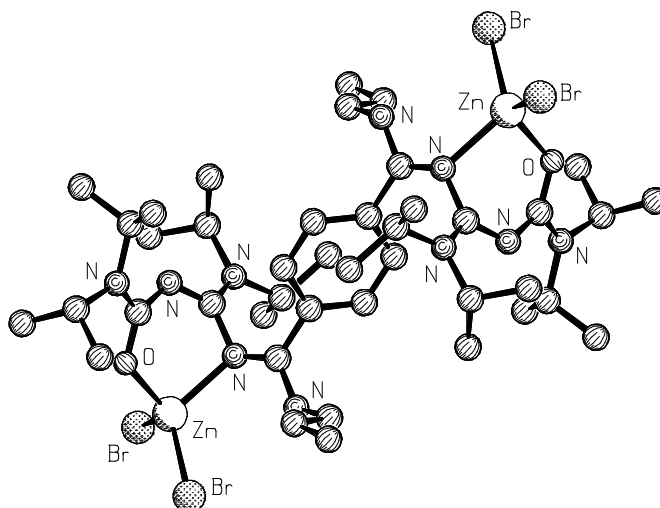


Abbildung 20: Röntgenstruktur von **K4** (ohne Wasserstoffatome)



Die Zink(II)-Zentren sind jeweils von einem Oligocyanamid und zwei Bromidionen umgeben, es resultiert erwartungsgemäß eine tetragonale Koordinationsgeometrie. Der zweizählige Ligand koordiniert das Metall über das Sauerstoff- und das Stickstoffatom in Position 1 und 5 der Kette, so daß ein sechsgliedriger Chelatingring gebildet wird. Der Ring liegt in der von den anderen Komplexen **K1** – **K3** bekannten verzerrten Wannens-Konformation vor. Der Komplex **K4** ist im Kristall zentrosymmetrisch aufgebaut. Die beiden Zn-Br-Bindungen weisen mit 2.332 und 2.376 Å ähnliche Längen auf. Die Bindungslängen der anderen Bindungen zum Zink(II)-Zentrum betragen 1.975 Å für die Zn-O-Bindung und 2.111 Å für die Zn-N-Bindung. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die Verhältnisse der Bindungswinkel im Komplex **K4**.

**Tabelle 7:** Bindungswinkel im Komplex **K4**

Br-Zn-Br	Br <sub>a</sub> -Zn-O	Br <sub>b</sub> -Zn-O	Br <sub>a</sub> -Zn-N	Br <sub>b</sub> -Zn-N	O-Zn-N
115.6°	109.3°	115.5°	112.0°	113.6°	87.5°

Einzig der O-Zn-N-Bindungswinkel ist mit rund 88° etwas zu klein für einen Tetraederwinkel und führt dadurch zu einer leicht verzerrten Struktur. Der Metall-Metall-Abstand von 11.561 Å ist nahezu identisch mit dem Metall-Metall-Abstand im Komplex **K3** von 11.487 Å und liegt damit rund 4 Å über dem Cu-Cu-Abstand im Komplex **K1**.

Die weiteren Daten des Komplexes **K4** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

### IR-Spektroskopie

Aufgrund der großen Ähnlichkeiten der Strukturen und der spektroskopischen Eigenschaften von Komplex **K3** und **K4** wird an dieser Stelle auf eine Diskussion der IR-Spektren verzichtet.

### Massenspektrometrie

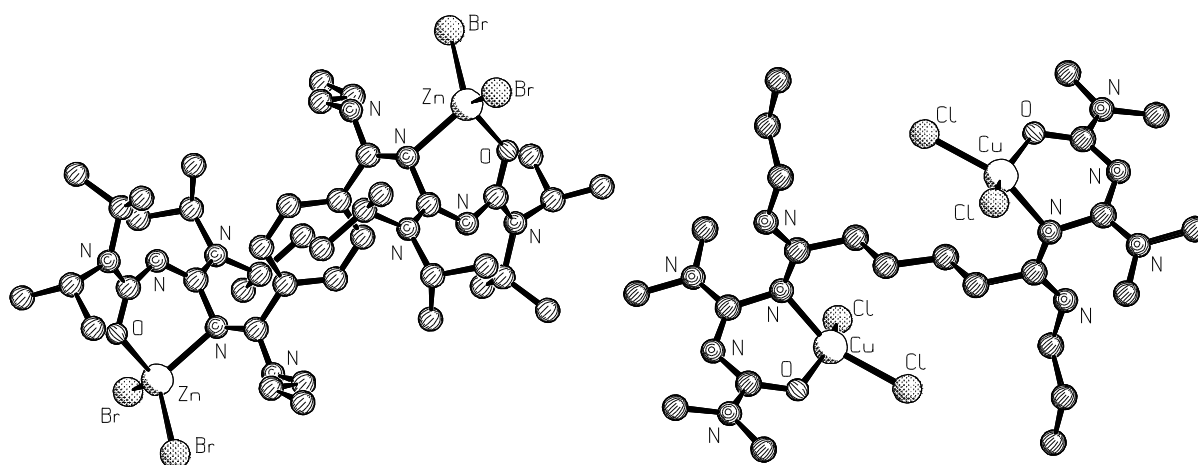
Aufgrund der großen Ähnlichkeiten der Strukturen und der spektroskopischen Eigenschaften von Komplex **K3** und **K4** wird an dieser Stelle auf eine Diskussion der Massen-Spektren verzichtet.

## UV/Vis-Spektroskopie

Im UV/VIS-Spektrum von **K4** sind keine Banden für  $d \rightarrow d$ -Übergänge zu finden, es resultiert eine farblose Lösung des Komplexes. Die Bande des *Charge-Transfer*-Übergangs sind im UV-Bereich bei 249 nm zu finden, der Absorptionskoeffizient beträgt  $40933 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbande bei 202 nm ( $61000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) kann dem relativ intensitätsstarken  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der (C=N)-Doppelbindungen zugeordnet werden (Inner-Ligand-Bande).

### C.2.4 Vergleich der Metall-Metall-Abstände der dinuklearen Komplexen

Beim Betrachten der Röntgenstrukturen der verschiedenen Komplexe **K1** – **K4** fällt auf, daß die Koordinationsverbindungen des Liganden **57** einen sehr geringen Metall-Metall-Abstand aufweisen, während dieser Abstand bei den Komplexen des Liganden **59** relativ groß ist. Abbildung 21 zeigt die beiden Komplexe **K1** mit Ligand **57** und **K4** mit Ligand **59** im Vergleich.



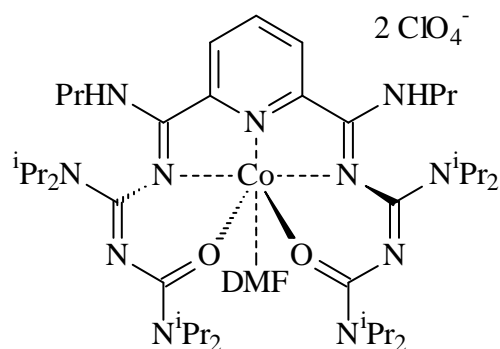
**Abbildung 21:** Vergleich der Röntgenstrukturen der Komplexe **K1** (rechts) und **K4** (links)

Obwohl bei dem Oligocyanamid **57** der Abstand der ersten Kohlenstoffatome der Kette aufgrund des längeren Zentrums größer ist als bei dem Liganden **59**, sind die Metall-Metall-Abstände mit  $7.686 \text{ \AA}$  (Cu-Cu-Abstand bei **K1**) bzw.  $8.959 \text{ \AA}$  (Zn-Zn-Abstand bei **K2**) deutlich kleiner als bei dem Cobaltkomplex **K3** ( $11.487 \text{ \AA}$ ) oder dem Zinkkomplex **K4** ( $11.561 \text{ \AA}$ ). Diese Unterschiede resultieren daraus, daß die Metalle bei Koordinationsverbindungen mit Ligand **57** eher im Inneren zueinander orientiert liegen, während die Metalle bei Komplexen mit **59** in der äußeren Sphäre von einander entfernt orientiert liegen.

## C.2.5 Komplexe mit Ligand 61

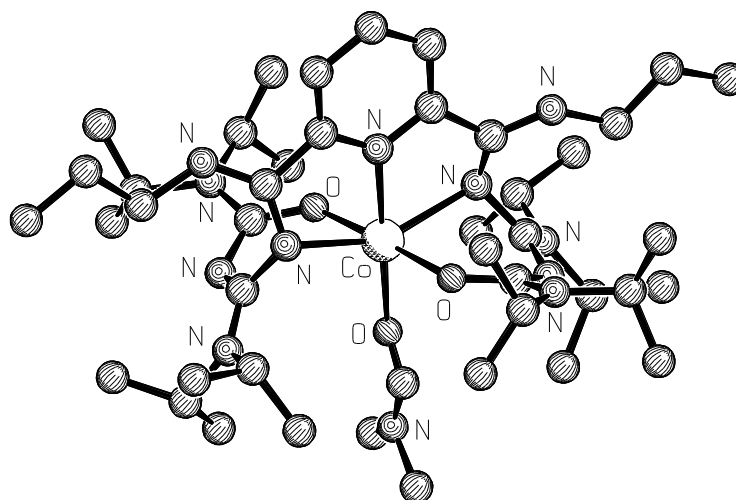
### C.2.5.1 Komplex K5

Zur Darstellung von **K5** wird ein 1:1 Gemisch des Liganden **61** und Cobalt(II)-Perchlorat in DMF gelöst. Nach Zentrifugation läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich rosa Prismen. Die Kristallisation von **K5** wird nach einer Woche abgebrochen, die Ausbeute an **K5** liegt bei 42 %.



### Strukturbeschreibung

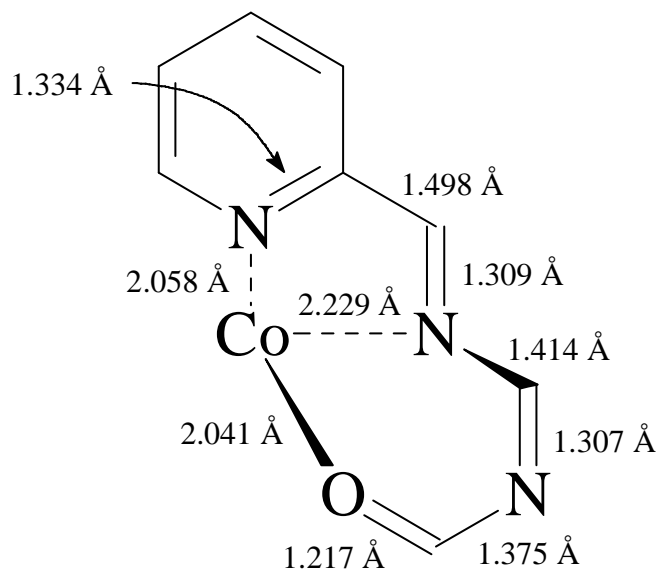
Die Verbindung **K5** ist ein mononuklearer 1:1 Komplex mit einer oktaedrischen Cobalt(II)-Einheit. Nach Strukturlösung und Verfeinerung ergibt sich ein monoklines Kristallsystem und die Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül. Die abschließende Verfeinerung ergibt Residualwerte von  $R = 0.044$  bzw.  $R_w^2 = 0.110$ , der „Goodness of Fit“-Wert beträgt 1.025. Die Elementarzelle besteht aus vier Molekülen; die letzte freie Koordinationsstelle des Cobalt(II)-Ions besetzt ein Molekül DMF. Die Struktur des Komplexes **K5** ist in Abbildung 22 dargestellt, wobei die Wasserstoffatome und die beiden Perchlorat-Gegenionen nicht abgebildet sind.



**Abbildung 22:** Röntgenstruktur von **K5** (ohne Wasserstoffatome und Gegenionen)

Das Cobaltion ist sechsfach koordiniert, es resultiert eine oktaedrische Koordinationsgeometrie. Das Metallzentrum ist von drei Stickstoff- und drei Sauerstoffatomen umgeben, wobei in der zentralen Ebene die Sauerstoff- und Stickstoffatome jeweils *trans* angeordnet sind. Das Oligocyanamid fungiert als fünfzähliger Ligand, wobei mit den drei Stickstoffatomen und dem Cobalt(II)-Zentrum zwei fast planare fünfgliedrige Chelatringe entstehen. Zwei sechsgliedrige Chelatringe, die in einer verzerrten Wannenkongformation vorliegen, entstehen durch die Koordination mit den beiden Sauerstoffatomen. Die sechste Koordinationsstelle wird durch ein Molekül DMF, welches über das Sauerstoffatom an das Metallzentrum gebunden ist, eingenommen.

Für die Längen der koordinativen Bindungen der Stickstoffatome zum Cobaltion ergeben sich deutlich verschiedene Werte. Die Länge der Co-N<sub>Pyridin</sub>-Bindung beträgt 2.058 Å, die der Co-N<sub>Imino</sub>-Bindung beträgt 2.229 Å. Dies liegt im üblichen Längenbereich für Komplexe mit Bis(imino)pyridin-Liganden<sup>[25,26,27]</sup>. Für die Längen der Bindung vom Metall zu den Sauerstoffatomen ergeben sich nahezu identische Werte von 2.041 Å, für die Bindung zum Ligand-Sauerstoff, und 2.050 Å für die Bindung zu dem Sauerstoffatom des Lösungsmittels. Abbildung 23 gibt einen Überblick über die Bindungslängenverhältnisse in den zwei verschiedenen Chelatringen.



**Abbildung 23:** Bindungslängenverhältnisse bei Komplex **K5**

Bei beiden Chelatringen kommt es nur bedingt zu einem Bindungslängenausgleich der Einfach- und Doppelbindungen.

Die Bindungswinkel liegen im Bereich eines leicht verzerrten Oktaeders und werden in Tabelle 8 dargestellt.

**Tabelle 8:** Übersicht über die Bindungswinkel bei Komplex **K5**

$N_{\text{Pyridin}}\text{-Co-}N_{\text{Imino}}$	$75.2^\circ$	$O_{\text{LM}}\text{-Co-}O_{\text{Ligand}}$	$88.5^\circ$
$N_{\text{Pyridin}}\text{-Co-}O_{\text{Ligand}}$	$91.5^\circ$	$N_{\text{Imino}}\text{-Co-}N_{\text{Imino}}$	$150.4^\circ$
$N_{\text{Imino}}\text{-Co-}O_{\text{Ligand}}$	$79.1^\circ / 101.7^\circ$	$O_{\text{Ligand}}\text{-Co-}O_{\text{Ligand}}$	$177.0^\circ$
$N_{\text{Imino}}\text{-Co-}O_{\text{LM}}$	$104.8^\circ$	$N_{\text{Pyridin}}\text{-Co-}O_{\text{LM}}$	$180.0^\circ$

Während die meisten Atome die Oktaederecken besetzen, liegen die beiden Iminostickstoffatome etwas über der zentralen Ebene und führen so zu etwas kleineren ( $75.2^\circ$ ) bzw. größeren Bindungswinkeln ( $104.8^\circ$ ). Der  $N_{\text{Imino}}\text{-Co-}N_{\text{Imino}}$ -Bindungswinkel von  $150.4^\circ$  zeigt ebenfalls, daß die beiden Stickstoffatome nicht auf den Oktaederecken liegen, sondern leicht oberhalb der Ebene stehen.

Die weiteren Daten des Komplexes **K5** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

### IR-Spektroskopie

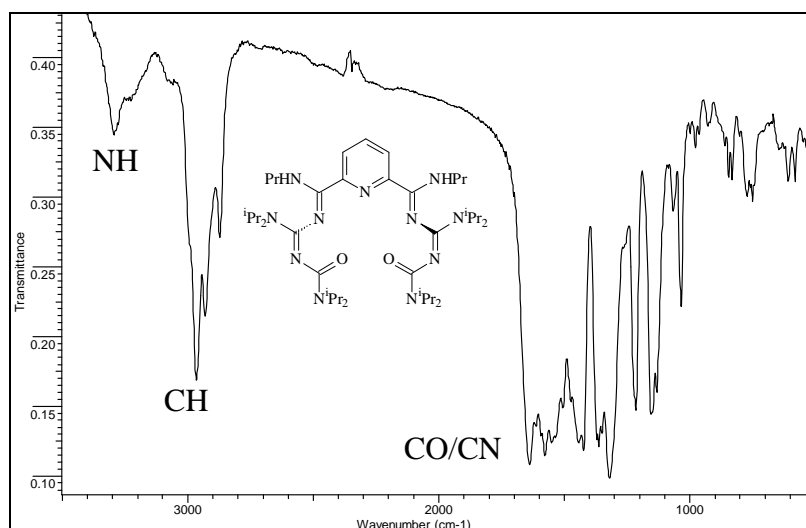


Abbildung 24: IR-Spektrum des Liganden **61**

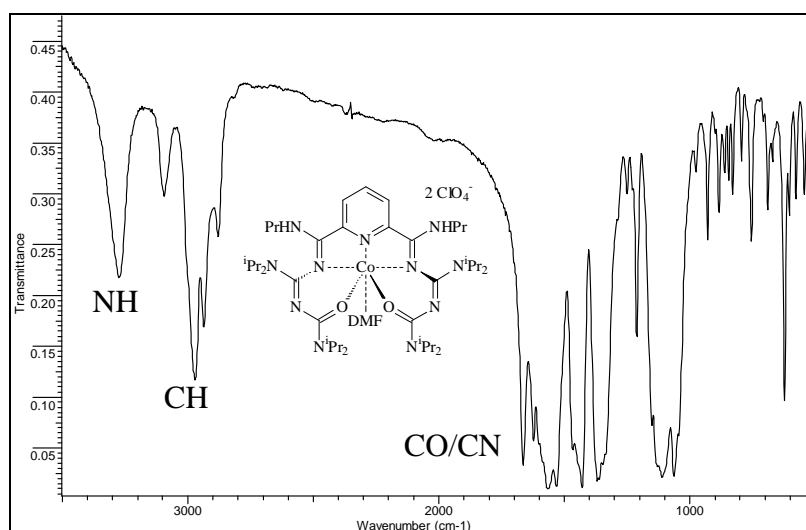


Abbildung 25: IR-Spektrum des Komplexes **K5**

Die meisten Bindungen des Oligocyanamids werden durch die Koordinierung des Cobalt(II)-Ions nicht beeinflusst. Selbst die IR-Absorptionen der an der Komplexbildung beteiligten (C=O)- und (C=N)-Gruppen unterscheiden sich nur um wenige Wellenzahlen.

## Massenspektrometrie

Das Maldi-Massespektrum von Komplex **K5** ist in Abbildung 26 gezeigt.

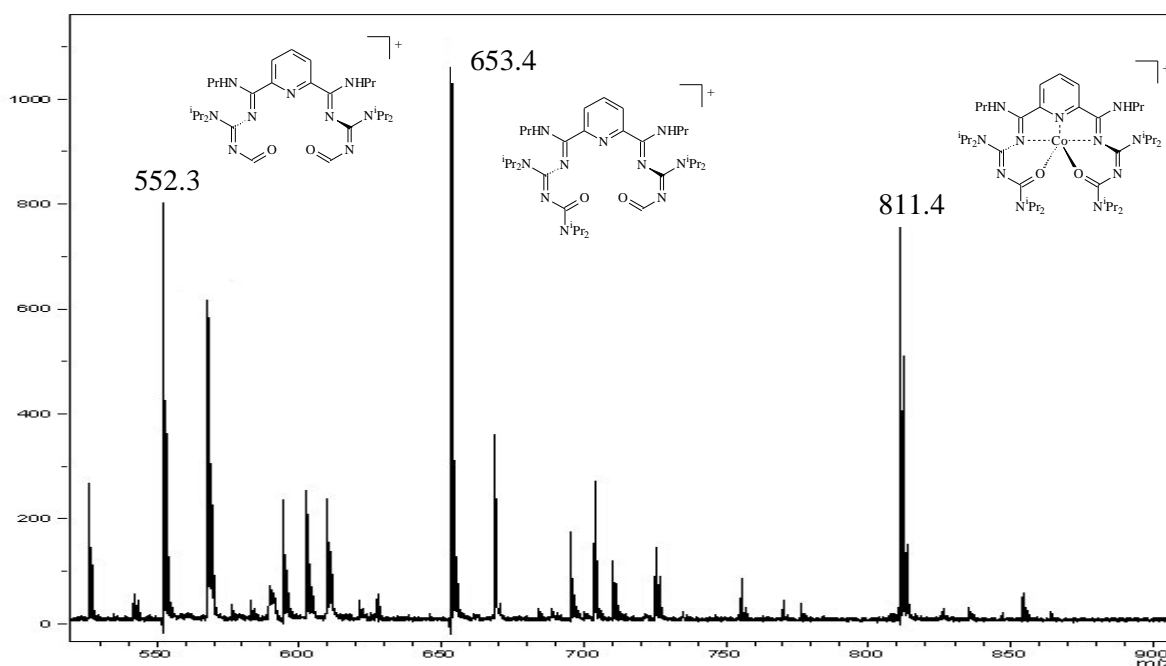


Abbildung 26: Maldi-Massespektrum von Komplex **K5**

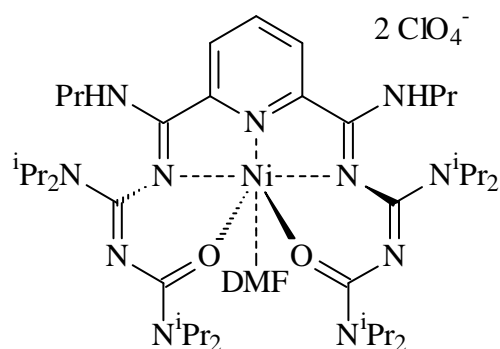
Drei charakteristische Signale sind zu erkennen. Bei  $m/z = 811.4$  ist der Komplex ohne die Gegenionen oder ein angelagertes Molekül DMF zu messen. Weitere Signale bei  $m/z = 653.4$  bzw.  $552.3$  lassen sich den in Abbildung 26 gezeigten Fragmenten des Liganden zuordnen. Die kleineren Signale werden durch Abspaltungen von weiteren Fragmenten erhalten und werden im experimentellen Teil aufgeführt.

## UV/Vis-Spektroskopie

Im sichtbaren Bereich des UV/Vis-Spektrums von **K5** sind bei 490 und 565 nm die Absorptionen der  $d \rightarrow d$ -Übergänge zu messen. Die Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  betragen 44 und  $51 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und sind damit sehr klein. Die Bande des *Charge-Transfer*-Übergangs ist im UV-Bereich bei 246 nm zu finden, der Absorptionskoeffizient beträgt  $39082 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbande bei 202 nm ( $49246 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) kann dem relativ intensitätsstarken  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der (C=N)-Doppelbindungen zugeordnet werden (Inner-Ligand-Bande).

### C.2.5.2 Komplex **K6**

Zur Darstellung von **K6** wird ein 1:1 Gemisch des Liganden **61** und Nickel(II)-Perchlorat in DMF gelöst. Nach Zentrifugation läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich große, grüne Nadeln. Die Kristallisation von **K6** wird nach einer Woche abgebrochen, die Ausbeute an **K6** liegt bei 49 %.



#### Strukturbeschreibung

Die Struktur und die Geometrie der Komplexverbindung **K6** entspricht der des Komplexes **K5**, wobei das Cobalt(II)-Ion gegen ein Nickel(II)-Ion ausgetauscht ist. Die Verbindung **K6** ist ebenfalls ein mononuklearer 1:1 Komplex mit einer oktaedrischen Nickel(II)-Einheit, wobei die letzte freie Koordinationsstelle des Nickels von einem Molekül DMF besetzt ist. **K6** kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung und Verfeinerung ergibt für die Koordinationsverbindung die Raumgruppe  $P1\bar{1}$  (Nr. 2). Nach abschließender Verfeinerung werden Residualwerte von  $R = 0.051$  bzw.  $R_w^2 = 0.113$  und ein „Goodness of Fit“-Wert von 1.029 erhalten. Zwei Moleküle **K6** bilden eine Elementarzelle. Aufgrund der strukturellen Übereinstimmung mit dem Komplex **K5** wird an dieser Stelle auf eine ausführliche Diskussion der Struktur verzichtet. Die Daten des Komplexes **K6** wie Bindungslängen, -winkel, Meßparameter und Gitterkonstanten sind im Anhang aufgeführt.

#### IR-Spektroskopie

Für die IR-Spektroskopie ergibt sich die gleiche Diskussion wie für Komplex **K5**.

#### Massenspektrometrie

Abbildung 27 zeigt das Maldi-Massenspektrum der Verbindung **K6**.



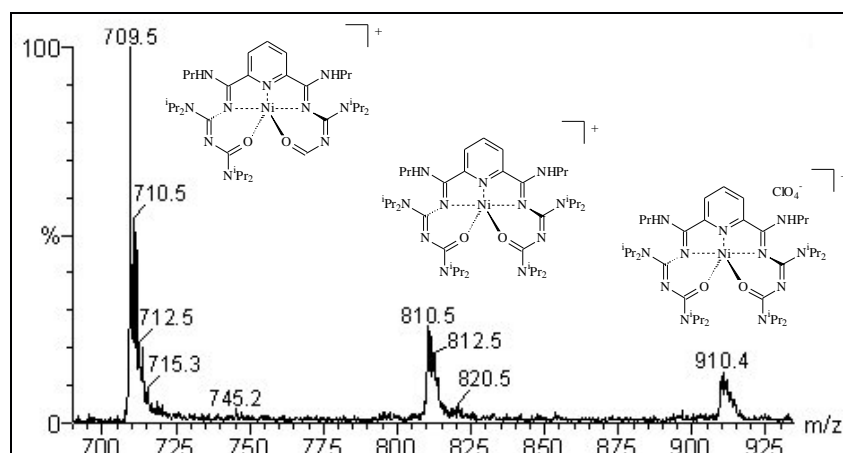


Abbildung 27: Maldi-Massenspektrum vom Komplex **K6**

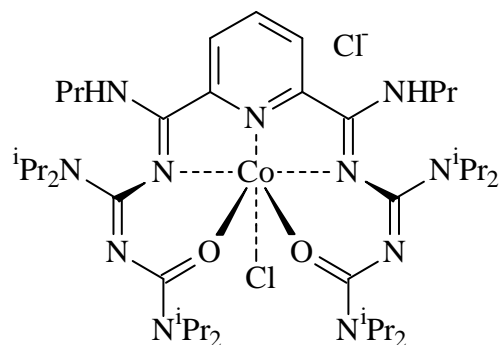
Der Peak bei  $m/z = 910.4$  wird durch den Liganden mit dem Nickel(II)-Ion und einem angelagertem Perchlorat verursacht. Ohne das angelagerte Perchlorat ergibt sich ein Signal bei  $m/z = 810.5$ . Durch die Abspaltung eines Diisopropylaminrestes läßt sich das intensitätsstärkste Signal bei  $m/z = 709.5$  messen.

### UV/Vis-Spektroskopie

Im UV/Vis-Spektrum von **K6** ist bei 586 nm ein intensitätsschwacher  $d \rightarrow d$ -Übergang zu finden, dessen Absorptionskoeffizient  $13 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  beträgt. Die Banden der *Charge-Transfer*-Übergänge sind im UV-Bereich bei 203 und 243 nm zu messen; die Absorptionskoeffizienten liegen zwischen  $43000$  und  $52000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbande bei 202 nm kann dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der (C=N)-Doppelbindungen zugeordnet werden.

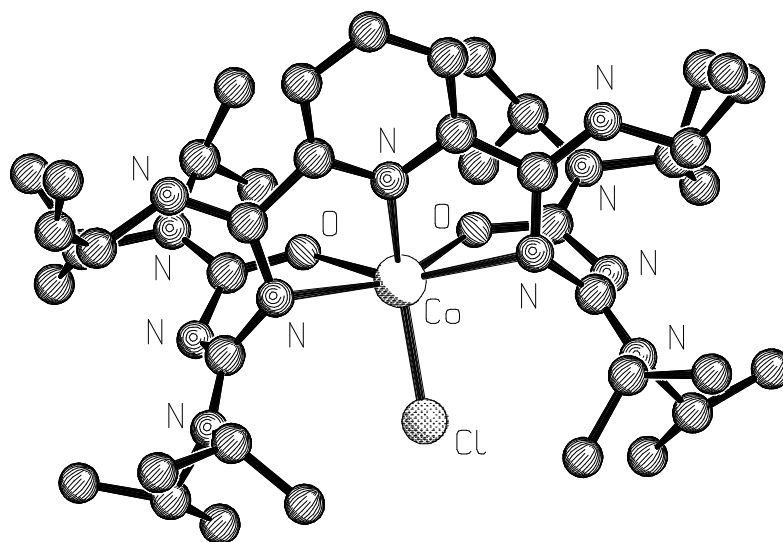
### C.2.5.3 Komplex **K7**

Zur Darstellung von **K7** wird ein 1:1 Gemisch des Liganden **61** und Cobalt(II)-Chlorid in DMF gelöst. Nach Zentrifugation läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich kleine, violette Kristalle. Die Kristallisation von **K7** wird nach einer Woche abgebrochen, die Ausbeute an **K7** liegt bei 32 %.



### Strukturbeschreibung

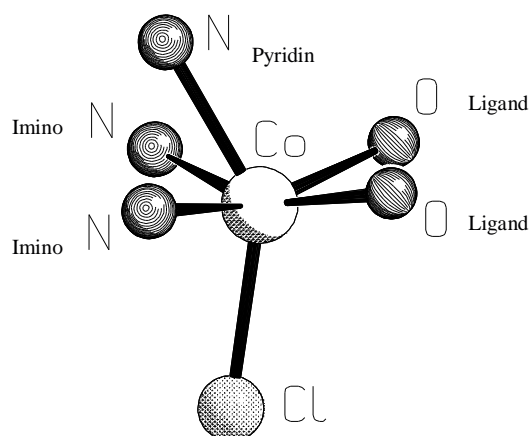
Der Komplex **K7** besteht aus einem Cobalt(II)-Zentrum, einem Liganden **61** und zwei Chloridionen. Ein Chloridion ist direkt an das Metall koordiniert, das zweite Chloridion wird außerhalb des Komplexes als Gegenion in die Struktur eingebaut. Die Elementarzelle besteht aus vier Molekülen des Komplexes **K7** mit vier Chloriden als Gegenionen und einem Äquivalent DMF. Nach Strukturlösung und Verfeinerung ergibt sich ein monoklines Kristallsystem und die Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14). Die abschließende Verfeinerung ergibt Residualwerte von  $R = 0.060$  bzw.  $R_w^2 = 0.116$ , der „Goodness of Fit“-Wert beträgt 1.011. Die Röntgenstruktur von **K7** ist in Abbildung 28 dargestellt, wobei die Wasserstoffatome, das Chlorid-Gegenion und das Lösungsmittel nicht abgebildet sind.



**Abbildung 28:** Röntgenstruktur von **K7** (ohne Wasserstoffatome und Gegenion)

Wie bei Komplex **K5** ist hier das Cobalt(II)-Ion verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Ligand **61** fungiert als fünfzähliger Ligand und koordiniert das Metallzentrum mit drei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen. Die letzte freie Koordinationsstelle wird durch ein Chloridion

besetzt. Durch die *cis*-Anordnung der beiden Sauerstoffatome ergibt sich eine sehr stark verzerrte Koordinationsgeometrie. Hieraus resultieren auch stark verzerrte Chelatringe, sehr lange Bindungslängen zum Metall und aufgeweitete Bindungswinkel. Aufgrund der unsymmetrischen Einlagerung des Gegenions und des Lösungsmittelmoleküls ist die Verbindung **K7** im Kristall nicht zentrosymmetrisch aufgebaut, wodurch zwei verschiedene Hälften für das Molekül resultieren. Für die Längen der koordinativen Bindungen der Stickstoffatome zum Cobalt(II)-Zentrum ergeben sich sehr große Unterschiede. Die Länge der Co-N<sub>Pyridin</sub>-Bindung liegt mit 2.085 Å noch im üblichen Längenbereich, während die beiden Co-N<sub>Imino</sub>-Abstände mit 2.413 bzw. 2.466 Å weitaus länger als bei vergleichbaren Bis(imino)pyridin-Liganden<sup>[25,26,27]</sup> sind. Eine übersichtlichere Darstellung der Koordination des Cobalts zeigt Abbildung 29.



**Abbildung 29:** Koordinationssphäre des Cobalts bei Komplex **K7**

Die Bindungslängen zwischen Metall und Sauerstoffatomen liegen mit 2.050 bzw 2.064 Å im üblichen Längenbereich. Die Bindungslänge vom Chloridion zum Cobaltzentrum beträgt 2.283 Å. Die zwei fünfgliedrigen und zwei sechsgliedrigen Chelatringe liegen wegen der stark veränderten Geometrie in einer sehr verzerrten Wannen-Konformation vor.

Der Koordinationspolyeder, der von den Liganden und dem Metall aufgespannt wird, lässt sich am besten mit einem stark verzerrten Oktaeder beschreiben. Die hieraus resultierenden Bindungswinkel sind in Tabelle 9 aufgeführt.

**Tabelle 9:** Übersicht über die Bindungswinkel bei Komplex **K7**

N <sub>Pyridin</sub> -Co-N <sub>Imino</sub>	69.6° / 71.0°	O <sub>LM</sub> -Co-O <sub>Ligand</sub>	105.6° / 109.2°
N <sub>Pyridin</sub> -Co-O <sub>Ligand</sub>	99.0° / 100.8°	N <sub>Imino</sub> -Co-N <sub>Imino</sub>	120.5°
N <sub>Imino</sub> -Co-O <sub>Ligand</sub>	74.3° / 74.6°	O <sub>Ligand</sub> -Co-O <sub>Ligand</sub>	85.1°
N <sub>Imino</sub> -Co-O <sub>LM</sub>	92.4° / 92.9°	N <sub>Pyridin</sub> -Co-O <sub>LM</sub>	142.5°

Die weiteren Daten des Komplexes **K7** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

### IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Komplex **K7** entspricht weitgehend dem des freien Liganden **61**. Der überwiegende Teil der funktionellen Gruppen des Liganden ist von der Metallkoordinierung nicht betroffen. Allerdings sollten sich Elektronenverteilung und Bindungsstärken an den Metall-komplexierenden Atomen unterscheiden. Die (C=O)- und (C=N)-Banden sind in den IR-Spektren jedoch nicht eindeutig zu identifizieren, da sie sich mit hoher Intensität im gleichen Wellenzahlenbereich überlagern.

### Massenspektrometrie

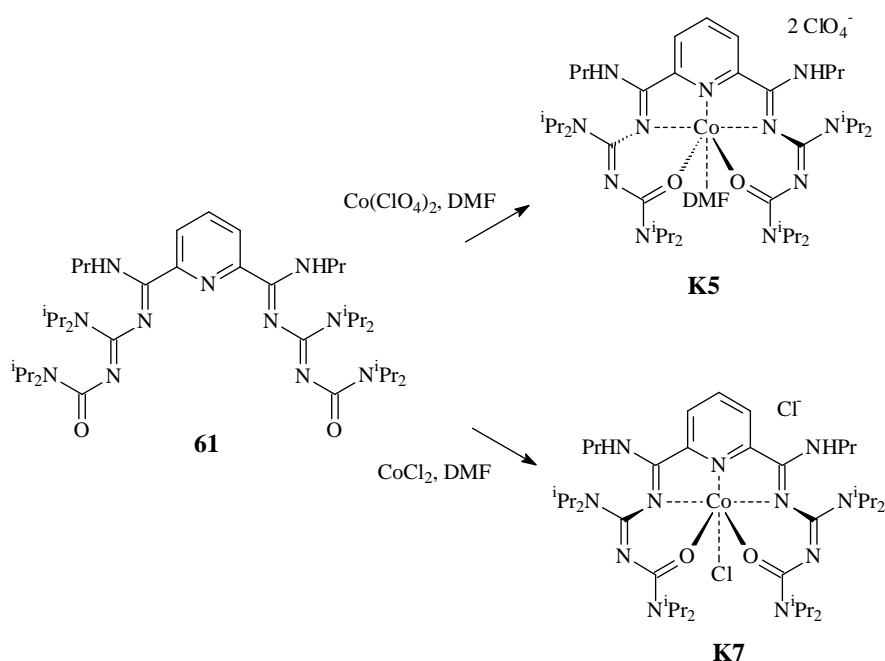
Im Maldi-Massenspektrum der Verbindung **K7** ist dem höchsten Signal mit  $m/z = 811.4$  der Komplex ohne ein Chloridion zuzuordnen. Weitere Signale entsprechen dem Liganden mit angelagertem Natriumion oder Fragmenten des Liganden nach Abspaltung verschiedener Diisopropylaminreste.

### UV/Vis-Spektroskopie

Im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums von **K7** sind die Absorptionsbanden der d→d-Übergänge bei 588, 666 und 684 nm zu finden. Die Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  sind mit 99, 31 und 35 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> sehr klein. Die intensitätsstarke Absorptionsbande eines *Charge-Transfer*-Übergangs liegt im kurzwelligen Bereich des Spektrums bei 248 nm; der Absorptionskoeffizient beträgt 38394 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Eine Absorptionsbande bei 201 nm läßt sich einem intensitätsstarken  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der (C=N)-Doppelbindungen zuordnen.

### C.2.5.4 Quantenchemische Betrachtungen zu den Komplexen **K5** und **K7**

Quantenchemische Berechnungen sind ein wichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung von Struktur, Energie und Reaktivität von Molekülen, besonders dort, wo spektroskopische Methoden versagen oder nicht eingesetzt werden können. Der Ligand **61** koordiniert abhängig vom eingesetzten Cobalt(II)-Salz unterschiedlich an das Metallzentrum. Mit Cobalt(II)-Perchlorat (**K5**) kommt es zu einer oktaedrischen *trans*-Orientierung der beiden Sauerstoffatome. Im Falle von Cobalt(II)-Chlorid (**K7**) gelangt man zu einer gespannten, oktaedrischen Koordination mit einer *cis*-Orientierung der beiden Sauerstoffatome.

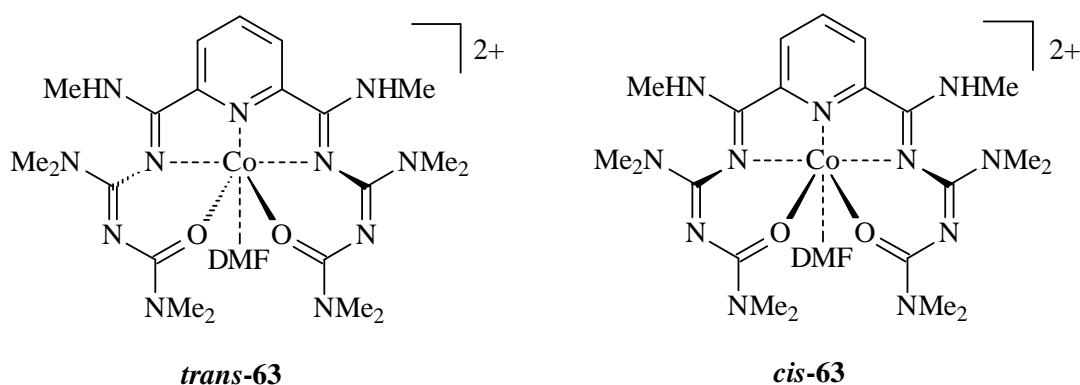


Quantenchemische Berechnungen für die Gasphase sollen Aufschluß darüber geben, ob es sich bei der *cis*- oder *trans*-Orientierung der Sauerstoffatome um das jeweils stabilste Konformer handelt. Andernfalls wären die unterschiedlichen Strukturen auf die in den Rechnungen nicht berücksichtigten Packungseffekte im Kristallgitter zurück zuführen. Die DFT-Berechnungen (P86 – Perdew-Funktional<sup>[41]</sup>, B3LYP – Beckes 3 Parameter-Hybrid-Methode, unter Verwendung der Korrelationsfunktionen von Lee, Yang und Parr<sup>[42]</sup>) wurden mit dem Programmpaket Turbomole durchgeführt. Standardmäßig wurde der Basissatz SVP verwendet. Um die Berechnungen in einem angemessenen Zeitraum durchführen zu können, wurden zunächst die *n*-Propyl- und Isopropylgruppen durch Methylgruppen

ersetzt.<sup>[i]</sup> Für die Berechnungen wurden nur die direkt an das Metall koordinierten Liganden, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen betrachtet. Gegenionen, die in größerer Entfernung vom Metall in das Kristallgitter eingebaut sind, wurden nicht berücksichtigt.

### Komplex K5

In der Röntgenstruktur liegt bei Komplex **K5** das *trans*-Konformer vor. Denkbar ist aber auch – in Analogie zu **K7** – eine *cis*-Koordination der beiden Sauerstoffatome.

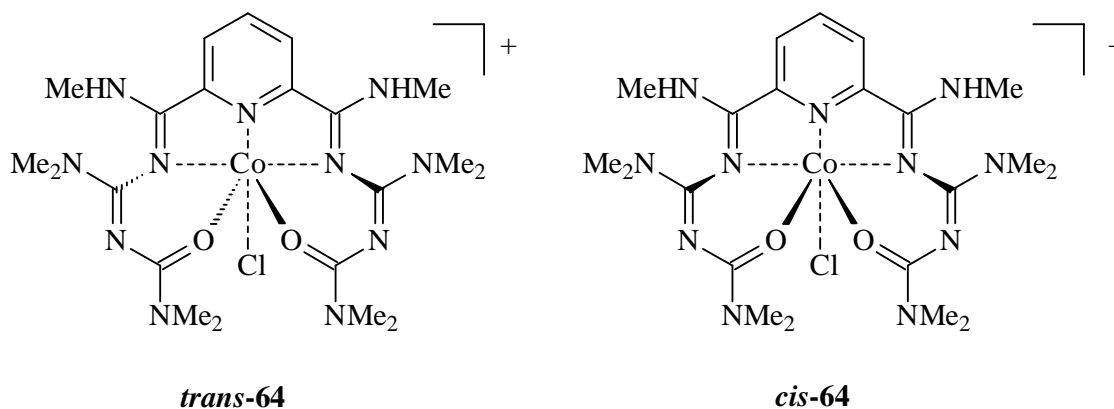


Die Berechnung der jeweiligen Bildungsenthalpie ergibt, daß das *trans*-Konformer (***trans*-63**) um 39.8 kcal/mol (P86) energetisch günstiger als das entsprechende *cis*-Konformer (***cis*-63**) ist. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden; sowohl in quantenmechanischen Berechnungen als auch im Kristallgitter wird die *trans*-Koordination der Sauerstoffatome als stabilstes Konformer gefunden.

### Komplex K7

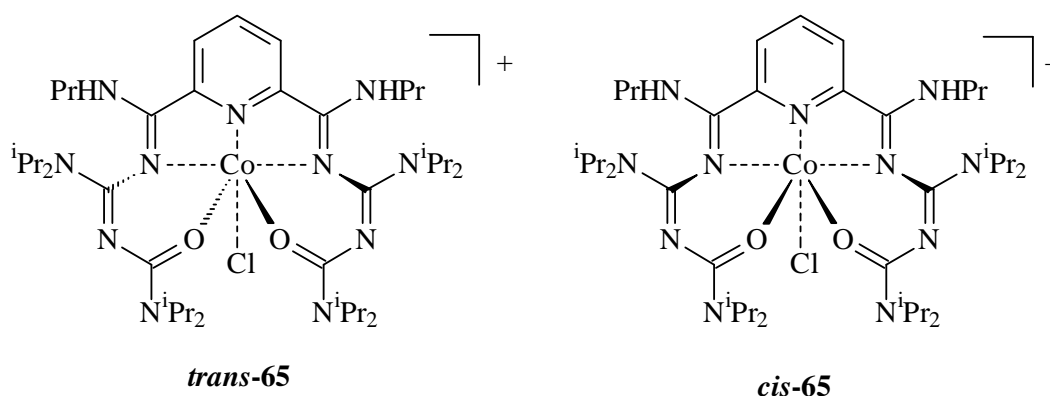
Durch Austausch des Moleküls DMF gegen ein Chloridion gelangt man zur Struktur von Komplex **K7**. Im Gegensatz zur *trans*-Koordination von **K5** liegt bei **K7** eine *cis*-Koordination im Kristallgitter vor. Um zu klären, ob es sich bei dem *cis*-Konformer tatsächlich um das stabilere Konformer handelt, oder ob die Struktur durch Packungseffekte im Kristallgitter bedingt wird, wurden die beiden Strukturen *trans*- und *cis*-**64** sowohl mit P86 als auch mit B3LYP berechnet.

<sup>[i]</sup> Die quantenchemischen Berechnungen wurden in Zusammenarbeit mit *Mareike Gerenkamp* im Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität durchgeführt.



Mit beiden Methoden wird das *trans*-Konformer (***trans-64***) um 7.8 kcal/mol (P86) bzw. 5.3 kcal/mol (B3LYP) stabiler berechnet. Auffällig ist, daß der Energieunterschied zwischen *trans*- und *cis-64* deutlich geringer ist als der Unterschied zwischen *trans*- und *cis-63* (39.8 kcal/mol (P86)). Diese geringere Differenz wird möglicherweise durch Packungseffekte im Kristallgitter überkompensiert, so daß das thermodynamisch ungünstigere *cis*-Konformer in der Röntgenstruktur gefunden wird.

Um auszuschließen, daß dieser Befund nur durch die „Vereinfachung“, d.h. durch Ersatz der Propylgruppen durch Methylgruppen bedingt wird, wurden auch die etwas aufwendigeren Strukturen *trans*- und *cis-65* berechnet. Hierbei lassen sich auch die Röntgenstruktur und die berechnete Struktur direkt miteinander vergleichen.

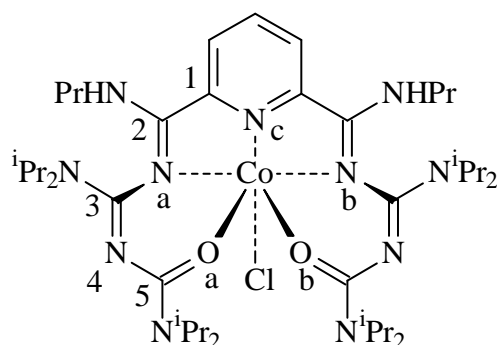


Trotz genauerer Anpassung an die Molekül- bzw. Röntgenstruktur, wird wiederum das *trans*-Konformer mit 13.2 kcal/mol (P86) gegenüber dem *cis*-Konformer begünstigt.

Es zeigt sich, daß das *trans*-Konformer in allen Fällen unabhängig vom Koordinationsmuster (Chlorid oder DMF) theoretisch bevorzugt wird. Im Falle des Chlorids sind die

Energieunterschiede allerdings weitaus geringer und führen – wohl durch Packungseffekte bedingt – zu einer Bevorzugung der *cis*-Konformation im Kristallgitter.

Im Vergleich der berechneten und experimentellen Strukturen (Tabelle 10) zeigt sich, daß insbesondere die Bindungslängen innerhalb der Oligonitrilkette sehr gut durch die Berechnungen wiedergegeben werden, während sich bei den Abständen und Winkeln zu den Metallatomen größere Abweichungen ergeben..



**Tabelle 10:** Vergleich von ausgewählten experimentellen und berechneten (P86) Bindungslängen und -winkeln

Bindung	K7 (X-Ray) [Å]	<i>cis</i> -65 [Å]	Winkel	K7 (X-Ray) [°]	<i>cis</i> -65 [°]
Co-N <sub>c</sub>	2.085	1.874	N <sub>c</sub> -Co-N <sub>a</sub>	69.6	77.5
Co-N <sub>a</sub>	2.466	2.197	N <sub>c</sub> -Co-N <sub>b</sub>	71.0	77.5
Co-N <sub>b</sub>	2.413	2.197	N <sub>c</sub> -Co-O <sub>a</sub>	100.8	97.9
Co-O <sub>a</sub>	2.050	2.151	N <sub>c</sub> -Co-O <sub>b</sub>	99.0	97.9
Co-O <sub>b</sub>	2.064	2.151	Cl-Co-N <sub>a</sub>	92.4	95.8
Co-Cl	2.283	2.232	Cl-Co-N <sub>b</sub>	92.9	95.8
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.490	1.480	Cl-Co-O <sub>a</sub>	105.6	93.6
C <sub>2</sub> -N <sub>a</sub>	1.307	1.326	Cl-Co-O <sub>b</sub>	109.2	93.6
N <sub>a</sub> -C <sub>3</sub>	1.407	1.420	N <sub>a</sub> -Co-N <sub>b</sub>	120.5	125.2
C <sub>3</sub> -N <sub>4</sub>	1.303	1.315	N <sub>a</sub> -Co-O <sub>a</sub>	74.3	74.7
N <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.377	1.378	N <sub>b</sub> -Co-O <sub>b</sub>	74.6	74.7
C <sub>5</sub> -O <sub>a</sub>	1.268	1.274	O <sub>a</sub> -Co-O <sub>b</sub>	85.1	83.5
			N <sub>c</sub> -Co-Cl	142.5	164.6

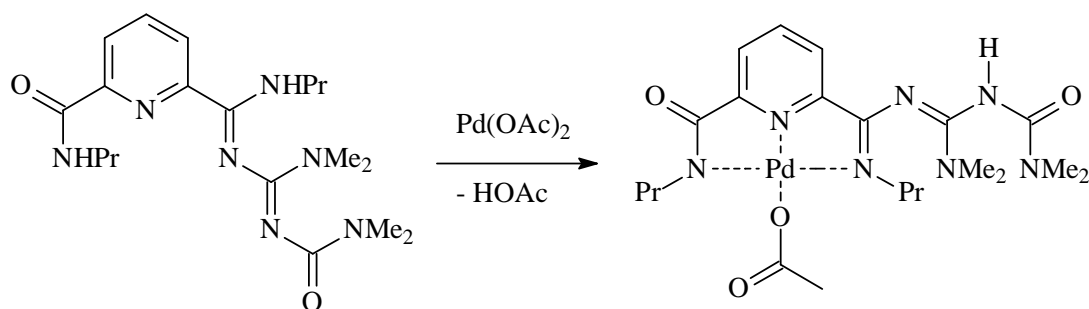


Die Bindungslängen vom Cobaltzentrum zu den Donoratomen weichen von den in der Röntgenstruktur gefundenen Werten um 0.1 – 0.2 Å ab, bis auf die Co-Cl-Bindung, die relativ gut berechnet wird. Die Bindungswinkel vom Zentralatom zu den verschiedenen Donoratomen werden von der berechneten Struktur in der Regel gut wiedergegeben. Nur der berechnete Bindungswinkel  $N_c$ -Co-Cl entspricht mit  $164.6^\circ$  eher dem idealen Oktaederwinkel von  $180.0^\circ$  als dem in der Röntgenstruktur gefundenen Winkel von  $142.5^\circ$ .

## C.2.6 Komplexe mit Ligand 62

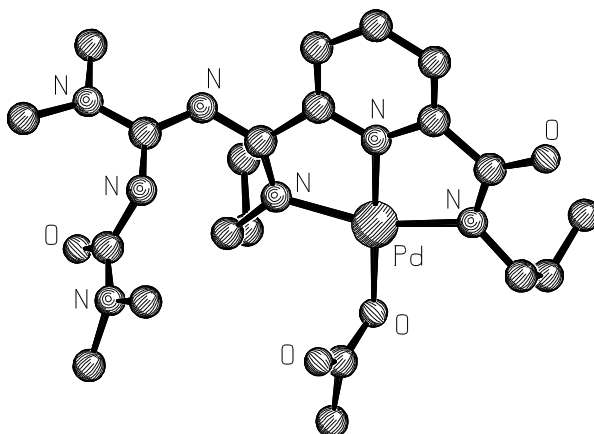
### C.2.6.1 Komplex K8

Zur Darstellung von **K8** wird ein 1:1 Gemisch des Liganden **62** und Palladium(II)-Acetat in Acetonitril gelöst. Nach Zentrifugation läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich kleine, gelbe Kristalle. Die Kristallisation von **K8** wird nach einer Woche abgebrochen, die Ausbeute an **K8** liegt bei 93 %.



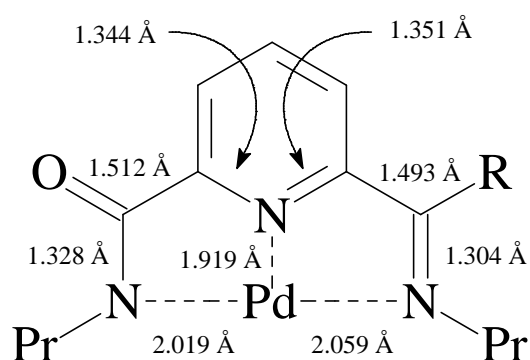
### Strukturbeschreibung

Die Verbindung **K8** ist eine mononukleare 1:1 Komplexverbindung mit einer quadratisch planaren Palladium(II)-Einheit. **K8** kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Nach Strukturlösung und Verfeinerung ergibt sich für den Komplex die Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Die Elementarzelle enthält vier Moleküle, die asymmetrische Einheit zwei Moleküle. Die abschließende Verfeinerung ergibt Residualwerte von  $R = 0.041$  bzw.  $R_w^2 = 0.081$ , der „Goodness of Fit“-Wert beträgt 1.026. Die Struktur des Komplexes **K8** ist in Abbildung 30 dargestellt, die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.



**Abbildung 30:** Röntgenstruktur von **K8** (ohne Wasserstoffatome)

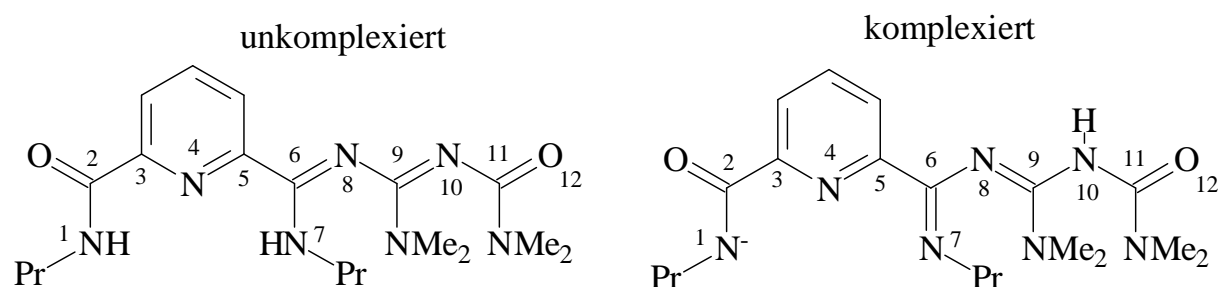
Das zentrale Palladium(II)-Zentrum ist vierfach koordiniert, es resultiert erwartungsgemäß eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie. Das Oligocyanamid und ein Äquivalent Acetat umgeben das Metall. Der dreizählige Ligand koordiniert das Palladiumion mit drei verschiedenen Arten von Stickstoffatomen. Das erste Stickstoffatom ist das des zentralen Pyridinrings, das zweite ist ein deprotoniertes Stickstoffatom der Amidfunktion. Beim dritten, koordinierenden Stickstoffatom kommt es vorher zu einer Protonenwanderung zu einem Stickstoffatom der Kette des Oligocyanamids und zu einer Verschiebung der Doppelbindungen. Von dem Liganden und dem Palladium(II)-Zentrum werden zwei fünfgliedrige, planare Chelatringe gebildet. Abbildung 31 gibt einen Überblick über die Bindungslängenverhältnisse bei Komplex **K8**.



**Abbildung 31:** Bindungslängenverhältnisse bei Komplex **K8**

Die Bindungslängen der Bindungen der Stickstoffatome zum Palladium(II)-Ion liegen im üblichen Bereich und betragen zwischen 1.919 und 2.059 Å. Die beiden Bindungen des Pyridinrings mit 1.344 und 1.351 Å und die Einfachbindung des Amids mit 1.328 Å liegen ebenfalls im normalen Bereich. Die Bindungslängen der neu gebildeten

(C=N)-Doppelbindung mit 1.304 Å und die beiden (C-C)-Einfachbindungen mit 1.493 und 1.512 Å liegen auch im typischen Längenbereich für Bindungen dieses Typs. Da es auch möglich war, von dem freien Liganden eine Röntgenstruktur zu erhalten, lassen sich die Bindungslängen sehr gut vergleichen. Abbildung 32 und Tabelle 11 geben einen Überblick über die Bindungslängenverhältnisse des Komplexes **K8** im Vergleich zum freien Liganden **62**.



**Abbildung 32:** Nummerierung des unkomplexierten und komplexierten Liganden **62**

**Tabelle 11:** Vergleich der Bindungslängen Ligand **62** und Komplex **K8** in Å (E=Einfachbindung, D=Doppelbindung)

	N1-C2	C2-C3	C5-C6	C6-N7	C6-N8
<b>Ligand 62</b>	1.329 (E)	1.507 (E)	1.502 (E)	1.334 (E)	1.302 (D)
<b>Komplex K8</b>	1.328 (E)	1.512 (E)	1.493 (E)	1.304 (D)	1.367 (E)

Verbindung	N8-C9	C9-N10	N10-C11	C11-O12
<b>Ligand 62</b>	1.363 (E)	1.324 (D)	1.373 (E)	1.251 (D)
<b>Komplex K8</b>	1.306 (D)	1.386 (E)	1.400 (E)	1.222 (D)

Es fällt auf, daß die Komplexierung des Palladium(II)-Zentrums kaum Einfluß auf die Länge der nicht umgelagerten Bindungen hat (N1-C2, C2-C3, C5-C6). Die umgelagerten Bindungen weisen Bindungslängen im typischen Längenbereich auf und sind eindeutig als Einfach- und Doppelbindungen zu unterscheiden.

Die  $N_{\text{Amino}}\text{-Pd-N}_{\text{Pyridin}}$ - und  $N_{\text{Imino}}\text{-Pd-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungswinkel sind mit  $80.6^\circ$  und  $80.1^\circ$  nicht ganz rechtwinklig, die  $N_{\text{Amino}}\text{-Pd-O}$ - und  $N_{\text{Imino}}\text{-Pd-O}$ -Bindungswinkel sind mit  $97.2^\circ$  und  $102.0^\circ$  etwas größer als rechtwinklig. Die Winkelsumme der Bindungen zum Palladiumzentrum beträgt  $359.9^\circ$ .

Die weiteren Daten des Komplexes **K8** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

### IR-Spektroskopie

Die Absorptionsbanden im IR-Spektrum von Komplex **K8** entsprechen weitgehend denen, die beim freien Liganden **62** zu messen sind, obwohl es bei der Bildung des Komplexes zu einer drastischen Strukturänderung des Liganden kommt. Einzig die Banden für die (N-H)-Bindungen sind beim Komplex **K8** aufgrund der Protonenwanderung um rund 220 Wellenzahlen zu kleineren Werten verschoben.

### Massenspektrometrie

Abbildung 33 zeigt einen Ausschnitt des Maldi-Massenspektrum der Verbindung **K8**. Ein charakteristisches Signal ist zu erkennen. Bei  $m/z = 494.1$  ist ein Komplexfragment nach Abspaltung des angelagerten Acetations zu erkennen. Es zeigt außerdem die für Palladiumverbindungen typische Isotopenverteilung.

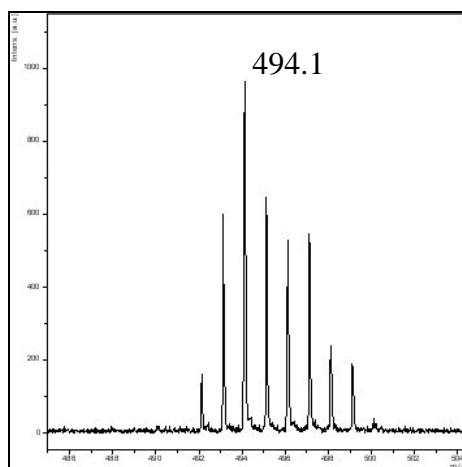


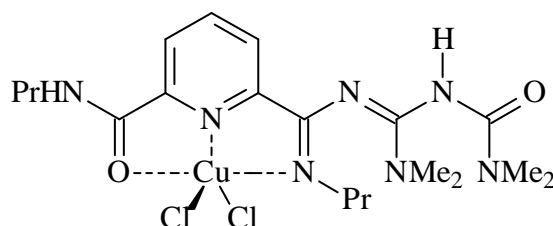
Abbildung 33: Ausschnitt des Maldi-Massenspektrum von Komplex **K8**

### UV/Vis-Spektroskopie

Im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums von **K8** ist eine Absorptionsbande des d→d-Übergangs bei 419 nm zu finden. Der Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  ist mit  $2061 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  relativ groß. Die intensitätsstarken Absorptionsbanden der *Charge-Transfer*-Übergänge liegen im kurzwelligen Bereich des Spektrums bei 331 und 219 nm, die Absorptionskoeffizienten liegen zwischen  $10000$  und  $50000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

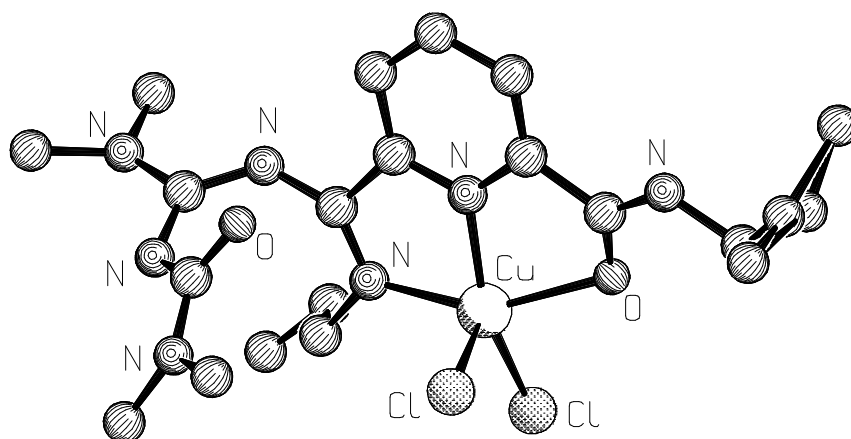
### C.2.6.2 Komplex K9

Zur Darstellung von **K9** wird ein 1:1 Gemisch des Liganden **62** und Kupfer(II)-Chlorid in Acetonitril gelöst. Nach Zentrifugation läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich kleine, grüne Kristalle. Die Kristallisation von **K9** wird nach einer Woche abgebrochen, die Ausbeute an **K9** liegt bei 85 %.



#### Strukturbeschreibung

Die Verbindung **K9** ist ein mononuklearer 1:1 Komplex mit einer Kupfer(II)-Einheit, die eine leicht verzerrte, quadratisch pyramidale Koordination aufweist. **K9** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung und Verfeinerung ergibt für den Komplex die Raumgruppe C2/c (Nr. 15), pro Molekül des Komplexes ist ein halbes Äquivalent des Lösungsmittels Acetonitril enthalten. Bei dem Propylrest der Amidfunktion kommt es zu einer Fehlordnung, die mit Splitpositionen verfeinert wurde. Die abschließende Verfeinerung ergibt Residualwerte von  $R = 0.047$  bzw.  $R_w^2 = 0.100$ , der „Goodness of Fit“-Wert beträgt 1.001. Die Elementarzelle von **K9** enthält acht Komplexmoleküle und vier Moleküle Acetonitril. Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 34 dargestellt, in der Darstellung sind die Wasserstoffatome und das Lösungsmittel nicht abgebildet.



**Abbildung 34:** Röntgenstruktur von **K9** (ohne Wasserstoffatome und Lösungsmittel, mit Splitposition der Propylgruppe)

Das Kupfer(II)-Ion wird fünffach von zwei Stickstoff-, zwei Chlor- und einem Sauerstoffatom koordiniert. Es resultiert eine quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie. Ebenso wie bei dem Palladium-Komplex **K8** kommt es auf der Seite des Oligocyanamids zu einer Protonenwanderung entlang der Kette und das Kupferion wird durch die neu gebildete Iminfunktion koordiniert. Im Gegensatz zu Komplex **K8** wird auf der gegenüberliegenden Seite des Metalls dieses nicht durch eine deprotonierte Aminfunktion des Amids komplexiert, sondern das Kupfer(II)-Ion wird über das Sauerstoffatom des Amids koordiniert. Neben dem dreizähligen Liganden werden die letzten freien Koordinationsstellen des Metalls von zwei unterschiedlichen Chloridionen besetzt, wobei eines die Spitze der Pyramide und das andere eine freie Position in der Grundfläche einnimmt. Der Ligand und das Metallzentrum schließen zwei fünfgliedrige, fast planare Chelatringe ein.

Für die Längen der koordinativen Bindungen der Chloridionen zum Kupfer(II)-Zentrum ergeben sich große Unterschiede. Der Abstand vom Metallzentrum zum Chloridion, welches die Spitze der Pyramide besetzt, ist mit 2.428 Å deutlich länger als der Abstand zum Chloridion in der Grundfläche der Pyramide mit 2.216 Å. Die Bindungen zu den beiden Stickstoffatomen unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Länge, liegen aber mit 1.947 Å für die Cu-N<sub>Pyridin</sub>-Bindung und 2.030 Å für die Cu-N<sub>Imino</sub>-Bindung im üblichen Längenbereich. Der Abstand vom Metallzentrum zum Sauerstoffatom beträgt 2.222 Å.

Tabelle 12 gibt einen Überblick über die Bindungswinkel für die Koordination des Kupfer(II)-Ions.

**Tabelle 12:** Übersicht über die Bindungswinkel bei Komplex **K9**

N <sub>Pyridin</sub> -Cu-N <sub>Imino</sub>	80.5°	N <sub>Imino</sub> -Cu-O	153.2°
N <sub>Pyridin</sub> -Cu-O	75.5°	N <sub>Pyridin</sub> -Cu-Cl <sub>Spitze</sub>	98.2°
N <sub>Imino</sub> -Cu-Cl <sub>Grund</sub>	100.1°	N <sub>Imino</sub> -Cu-Cl <sub>Spitze</sub>	106.8°
O-Cu-Cl <sub>Grund</sub>	97.4°	O-Cu-Cl <sub>Spitze</sub>	88.4°
N <sub>Pyridin</sub> -Cu-Cl <sub>Grund</sub>	157.1°	Cl <sub>Grund</sub> -Cu-Cl <sub>Spitze</sub>	103.4°

Die weiteren Daten des Komplexes **K9** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

### IR-Spektroskopie

Die Absorptionsbanden im IR-Spektrum von Komplex **K9** entsprechen weitgehend denen, die beim freien Liganden **62** zu messen sind, obwohl es bei der Bildung des Komplexes zu einer drastischen Strukturänderung des Liganden kommt.

### Massenspektrometrie

Im Maldi-Massenspektrum der Verbindung **K9** lassen sich drei Peaks bei  $m/z = 390$ , 451 und 486 als Fragmente, die aus der Abspaltung eines Chlorids, eines Kupferchlorid-Fragments und eines Kupferdichlorid-Fragments resultieren, identifizieren.

### UV/Vis-Spektroskopie

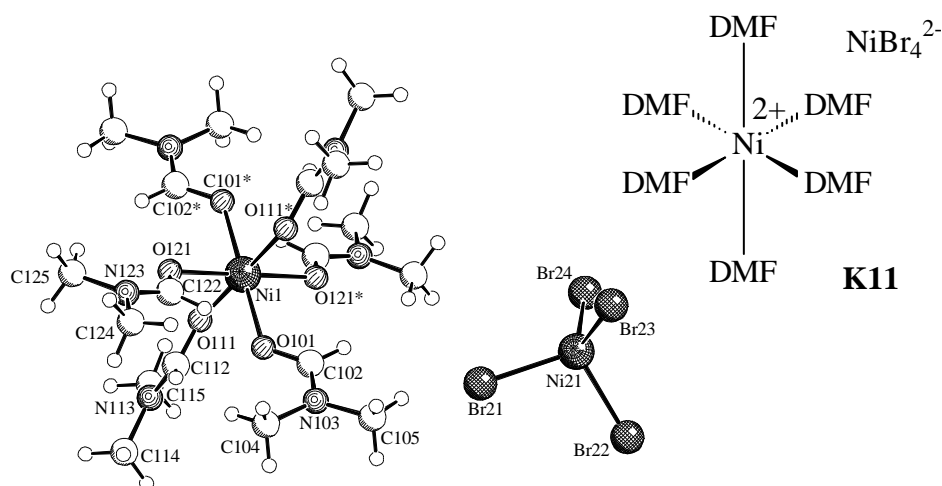
Im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums von **K9** ist eine Absorptionsbande des  $d \rightarrow d$ -Übergangs bei 462 nm zu messen. Der Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  ist mit  $375 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  relativ groß. Die intensitätsstarken Absorptionsbanden der *Charge-Transfer*-Übergänge liegen im kurzwelligen Bereich des Spektrums bei 219 und 238 nm, der Absorptionskoeffizient liegt bei rund  $21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Eine Absorptionsbande bei 202 nm läßt sich einem intensitätsstarken  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der (C=N)-Doppelbindungen zuordnen.

### C.2.7 Weitere Komplexsynthesen

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten verzweigten Oligocyanamide wurden mit einer Vielzahl von verschiedenen Metallsalzen umgesetzt. Hierbei konnten Komplexverbindungen u.a. mit folgenden Ionen erhalten werden: Co(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Zn(II). Für die Bildung weiterer Komplexe wurden folgende Metallzentren eingesetzt: Ag(I), Cu(I), Eu(III), Fe(II), Fe(III), Gd(III), La(III), Mn(II), Nd(II), Pt(II), Sn(IV). Die Resultate dieser Umsetzungen waren uneinheitlich. Zwar wurden in vielen Fällen Kristalle erhalten, diese erwiesen sich allerdings häufig als die eingesetzten Edukte oder Komplexverbindungen, die ausschließlich Lösungsmittelmoleküle als Liganden besaßen. Dies resultierte aus der Tatsache, daß nur sehr polare Lösungsmittel in der Lage sind, sowohl den Liganden als auch das Metallsalz zu lösen. So wurden fast ausschliesslich die stark koordinierenden Lösungsmittel Dimethylformamid und Acetonitril für die Komplexsynthesen verwendet. In einigen Fällen konnten zwar Verbindungen erhalten werden, deren IR-Spektrum eine Koordinationsverbindung nahelegten, doch konnten keine geeigneten Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung erhalten werden.

Durch Variation verschiedener Parameter wie Stöchiometrie, Konzentrationsverhältnisse, Art des Lösungsmittels und Reaktionstemperaturen konnten neben den bisher beschriebenen Komplexverbindungen **K1** – **K9** weitere Verbindungen röntgenographisch untersucht werden. Viele dieser Komplexe bestehen aus den Metallsalzen und angelagerten Fragmenten (Amine) der Liganden. Im folgenden werden drei besonders interessante Beispiele kurz beschrieben.

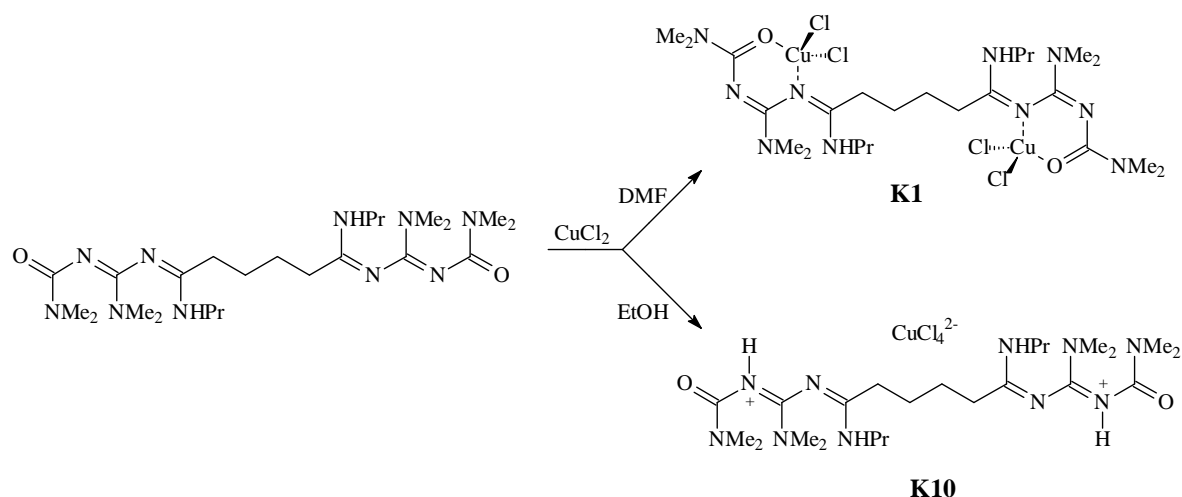
Bei der Umsetzung von Nickel(II)-Bromid-Diethylglykoldimethylether-Komplex mit verschiedenen Liganden in DMF werden kleine, blaue Kristalle erhalten. Die röntgenographische Untersuchung zeigt ein Nickel(II)-Zentrum, welches oktaedrisch von sechs DMF-Molekülen umgeben ist, als Gegenion wird ein tetragonal von vier Bromidionen koordiniertes Nickel(II)-Ion gefunden. Die weiteren Daten der Verbindung **K11** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.



**Abbildung 35:** Röntgenstruktur eines Nickel(II)-(DMF)<sub>6</sub>-Komplexes **K11**

Wird die Umsetzung von Kupfer(II)-Chlorid und dem Liganden **57** nicht in DMF, sondern in Ethanol durchgeführt, so wird nicht Komplex **K1** erhalten. Die Umsetzung in Ethanol führt, wie Abbildung 36 zeigt, zu einer Protonierung einer Imin-Funktion der Oligocyanamidkette.

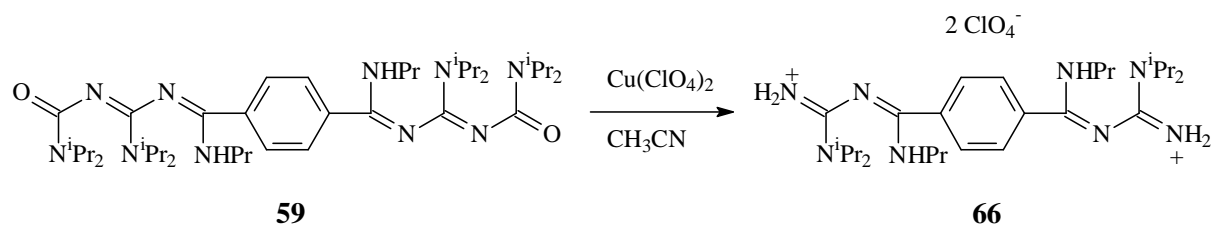




**Abbildung 36:** Umsetzung von Kupfer(II)-Chlorid mit **57** in verschiedenen Lösungsmitteln

Als Gegenion zu dem zweifach positiv geladenen Liganden wird in der Röntgenstruktur ein von vier Chloridionen koordiniertes Kupfer(II)-Ion gefunden. Die weiteren Daten der Verbindung **K10** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

Lewis-saure Metallsalze können die Zersetzung des Liganden katalysieren. Abbildung 37 zeigt ein Beispiel für solch eine Zersetzung.



**Abbildung 37:** Zersetzung von Ligand **59** unter Kupferkatalyse

Die Umsetzung von Kupfer(II)-Perchlorat und dem Liganden **59** führt – wie die Röntgenstruktur zeigt – zu einer Abspaltung der beiden äußeren Acylgruppen und zu einer zweifachen Protonierung der Imingruppen. Die beiden resultierenden positiven Ladungen werden durch zwei Perchlorationen ausgeglichen. Die weiteren Daten der Verbindung **66** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

Insgesamt zeigt sich, daß Oligocyanamide als Liganden für Komplexbildungsreaktionen sehr gut geeignet sind. Neben einer Reihe von Komplexen, bei denen der Ligand das

Metallzentrum direkt koordiniert, wurden auch viele Verbindungen erhalten, deren Bildung auf der Wahl der „falschen“ Reaktionsbedingungen resultierte.

### **C.3 Oligonitrile mit funktionellen Gruppen**

#### **C.3.1 Vorbemerkungen**

Neben der Synthese von Liganden, Komplexen und der Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften liegt ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Synthese und der Untersuchung von Oligonitrilen mit funktionellen Gruppen an den Arylsubstituenten. In weiteren Reaktionen sollen diese funktionellen Gruppen die Möglichkeit bieten, weitere Oligonitrilketten aufzubauen, um so z.B. zu dendritischen Strukturen zu gelangen.

Ein großes Problem bei der Synthese von Oligonitrilen mit funktionellen Gruppen sind die relativ drastischen Reaktionsbedingungen bei der Synthese von Oligonitrilen durch nucleophile Ringöffnung von Oxadiaziniumsalzen. Viele der untersuchten Gruppen werden bei der Umsetzung mit starken Lewissäuren selber angegriffen oder beeinflussen die Reaktivität der Säurechloride und Nitrile derart negativ, daß eine Reaktion zu einem Oxadiaziniumsalz nicht mehr möglich ist. Dennoch konnte eine Reihe von verschiedenen funktionellen Gruppen gefunden werden, die einen Zugang zu Oligonitrilen mit weiteren Funktionalitäten bieten. Bei der weiteren Umwandlung dieser Gruppen liegt die Schwierigkeit in der Aktivierung dieser funktionellen Gruppen in Gegenwart der C=N-Doppelbindungen der Oligonitrilkette, die bei einer Reihe von Umsetzungen ebenfalls angegriffen werden.

Auf die allgemeine Synthese der *N*-Acylamide und der Oligonitrile ist bereits in früheren Kapiteln eingegangen worden (C.1.1 und C.1.3), deshalb wird die Synthese der Ausgangsverbindungen an dieser Stelle nur kurz beschrieben.

#### **C.3.2 Oligonitrile mit Nitrogruppen**

##### **C.3.2.1 Einführung**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die drei Nitroverbindungen **67**, **68** und **69** als Modellverbindungen für funktionalisierte Oligonitrile hergestellt. Nitroaromaten sollten zwei große Vorteile für Folgereaktionen aufweisen. Zum einen sind sie gegenüber einer Reihe von

verschiedenen Reaktionsbedingungen stabil (Bildung des Oxadiaziniumsalzes), auf der anderen Seite sind sie sehr gut für Reduktionen zu Aminen geeignet. Diese Amine könnten die Ausgangsbasis für weitere nucleophile Ringöffnungsreaktionen von Oxadiaziniumsalzen sein, um so weitere Oligonitrilketten aufzubauen. Die Reduktion der Nitrogruppen wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht (Reduktion mit Raney-Nickel/Hydrazinhydrat, Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium/Kohle und einer Reduktion mit Eisen(II)-Chlorid/Natriumborhydrid). Da die bei der Reduktion gebildeten Amine zwar stabil gegenüber Wasser, aber sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff sind, wurde nach der Reduktion verdünnte Salzsäure zugesetzt, um die weniger empfindlichen Hydrochloride zu erhalten.

### C.3.2.2 Darstellung

Die Darstellung des 1-Oxa-3,5-diazahexatriens **69** gelingt durch die nukleophile Ringöffnung des entsprechenden Oxadiaziniumsalzes **70** mit Diethylamin. Abbildung 38 zeigt den Syntheseweg für **69**.

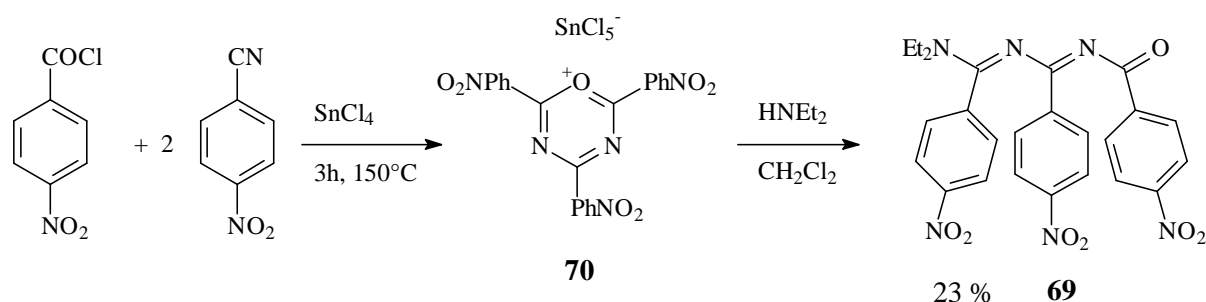


Abbildung 38: Synthese von Verbindung **69**

Die relativ geringe Ausbeute von 23 % an **69** wird durch die schlechte Durchmischung der Reaktionspartner bei der Bildung des Oxadiaziniumsalzes bedingt, da sich die beiden Nitroverbindungen trotz der hohen Temperatur nicht vollständig in der Lewisäure lösen. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf über drei Stunden führt zu keiner höheren Ausbeute. Die beiden kürzeren „Oligonitrile“ **67** und **68** werden erhalten, indem Diethylamin oder das entsprechende Amidin, welches aus mit Aluminium(III)-Chlorid aktiviertem 4-Nitrobenzonitril und Diethylamin erhalten wird, in wässriger Natronlauge vorgelegt und anschließend mit 4-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt werden. Die entstehenden Produkte können in der Regel ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden. Abbildung 39 zeigt eine Übersicht über die Synthese.

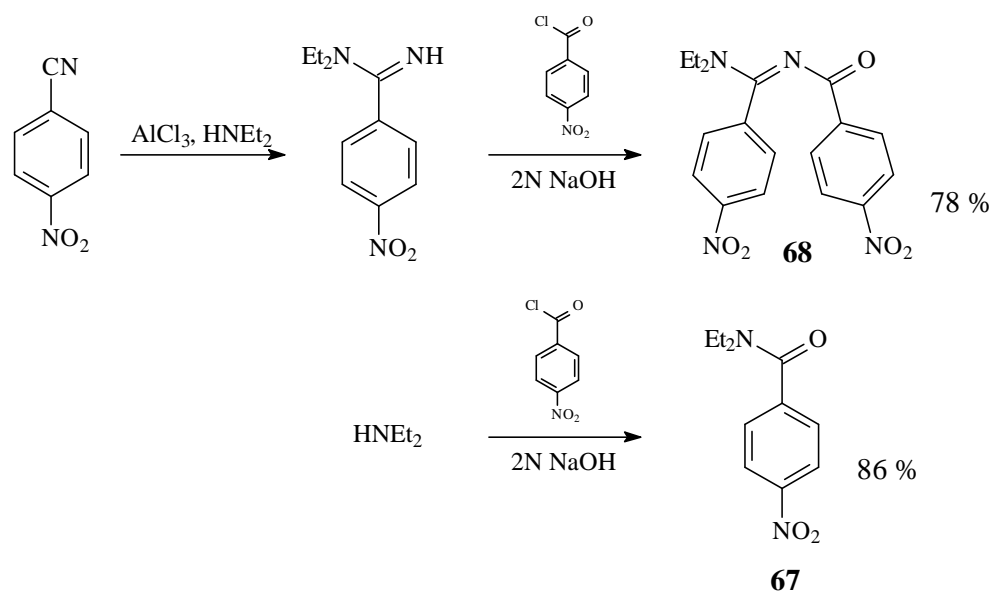


Abbildung 39: Synthese der Verbindungen **67** und **68**

### C.3.2.3 Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **67**, **68** und **69**

#### IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen sind die Absorptionen der aromatischen und aliphatischen (C-H)-Gruppen bei den üblichen Wellenzahlen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Carbonylfunktion sowie die Iminogruppen sind als intensitätsstarke Signale zwischen  $1621$  und  $1635\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Weitere charakteristische Signale sind die Absorptionen der aromatischen (C=C)-Valenzschwingungen zwischen  $1575$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

#### $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

Die verbreiterten Signale der Diethylamino-Endgruppen sind im Hochfeldbereich des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums bei  $1.07 - 1.41\text{ ppm}$  und bei  $3.15 - 3.77\text{ ppm}$  zu messen. Die aromatischen Protonen der Phenylgruppen weisen typische Signallagen mit Verschiebungen zwischen  $7.31$  und  $8.41\text{ ppm}$  auf.

#### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum ergeben die aliphatischen Endgruppen der Oligonitrile verbreiterte Signale bei  $13.0$  und  $44.0\text{ ppm}$ . Im Bereich von  $123.0\text{ ppm}$  sind die Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Nitrogruppen zu messen. Die Signale der anderen *ipso*-Kohlenstoffatome liegen zwischen  $148.0$  und  $149.9\text{ ppm}$ . Die Absorptionen der restlichen Phenylsignale lassen sich zwischen  $127.2$  und  $143.3\text{ ppm}$

detektieren. Die quartären Signale der (C=N)- und (C=O)-Gruppen liegen bei Verschiebungen zwischen 160.1 und 164.4 ppm (C=N) und zwischen 168.8 und 175.4 ppm (C=O). Das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von **69** ist in Abbildung 40 gezeigt.

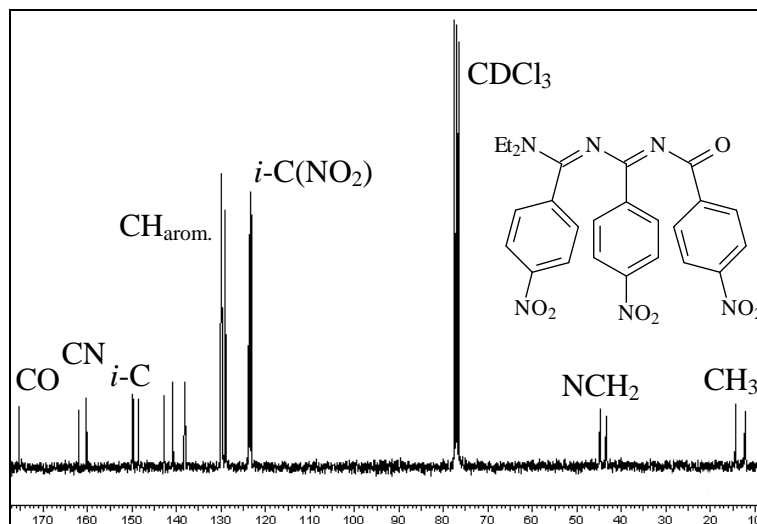


Abbildung 40:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung **69**

### Massenspektrometrie

Im Elektronenstoß-Massenspektrum der Verbindung **69** ist bei  $m/z = 518$  der Molekülpeak der unzersetzten, ionisierten Verbindung zu finden. Weitere Tochterionenpeaks werden durch die Abspaltungen eines Diethylamin-Fragmentes bei  $m/z = 446$ , eines Nitrophenyl-Fragmentes bei  $m/z = 396$  und eines Nitrobenzoyl-Fragmentes bei  $m/z = 368$  hervorgerufen. Der Basispeak des Spektrums bei  $m/z = 150$  entspricht einem Nitrobenzimidoyl-Fragment. Für die beiden anderen Verbindungen ergeben sich ähnliche Fragmentierungsschritte.

#### C.3.2.4 Reduktionen der Nitrogruppen

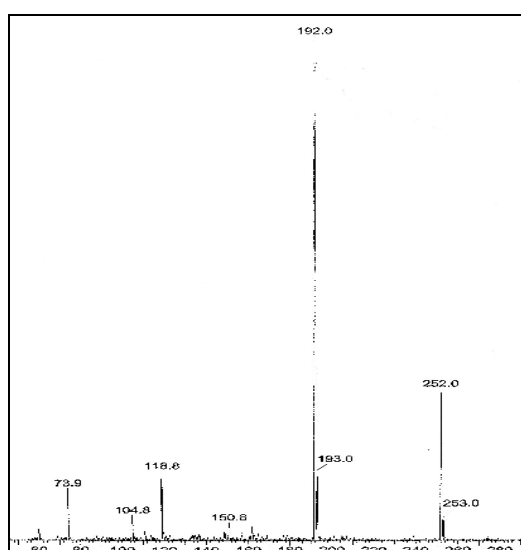
##### Reduktion mit Raney-Nickel und Hydrazinhydrat

Eine Möglichkeit zur Reduktion von Nitrogruppen besteht in der Verwendung von Raney-Nickel und Hydrazinhydrat als Wasserstoffquelle. Hierzu wird in einem ausgeheizten Kolben die Nitroverbindung in entgastem Methanol vorgelegt.<sup>[iii]</sup> Nach Zugabe von Raney-Nickel-Lösung und Hydrazinhydrat wird die Mischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

<sup>[iii]</sup> Die Reduktion mit Raney-Nickel wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. E. F. Hahn in Zusammenarbeit mit Dr. Thorsten von Fehren im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität durchgeführt.

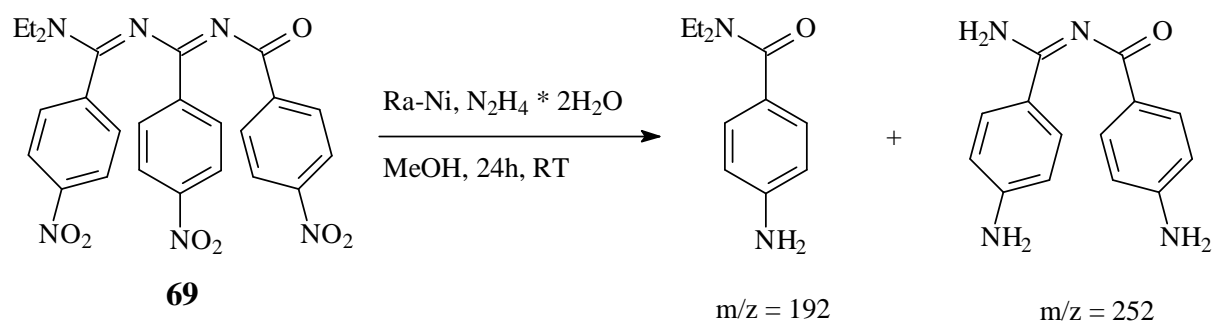
Nachdem das überschüssige Nickel abfiltriert wurde, wird die Lösung bis zur Trockene eingengt und mit einer Mischung aus entgastem Wasser und rauchender Salzsäure versetzt. Der erhaltene Feststoff wird dann spektroskopisch untersucht.

NMR-spektroskopische Befunde belegen, daß alle Nitrogruppen zu Aminfunktionen reduziert worden sind, allerdings zeigen sie nicht eindeutig, ob dabei auch die Oligonitrilkette angegriffen worden ist. Erst massenspektrometrische Untersuchungen vermitteln eine genauere Vorstellung von den entstandenen Produkten. Abbildung 41 zeigt das Elektronensprayionisations-Spektrum der Umsetzung der Nitroverbindung **69**.



**Abbildung 41:** ESI-Massenspektrum der Reduktion von **69** mit Raney-Nickel

Die beiden intensitätsstarken Signale bei  $m/z = 252$  und  $m/z = 192$  lassen sich zwei Fragmenten des Oligonitrils zuordnen. Abbildung 42 zeigt eine Übersicht über den möglichen Reaktionsverlauf.



**Abbildung 42:** Möglicher Reaktionsverlauf der Reduktion von **69** mit Raney-Nickel

Neben der glatt verlaufenden Reduktion der drei Nitrogruppen kommt es auch selektiv zu einer nickelkatalysierten Spaltung einer Imindoppelbindung mit Wasser. Obwohl nur relativ wenige Produkte gebildet worden sind, gelang deren Trennung und eine weiterführende Untersuchung nicht.

### **Reduktion mit Palladium/Kohle und Wasserstoff**

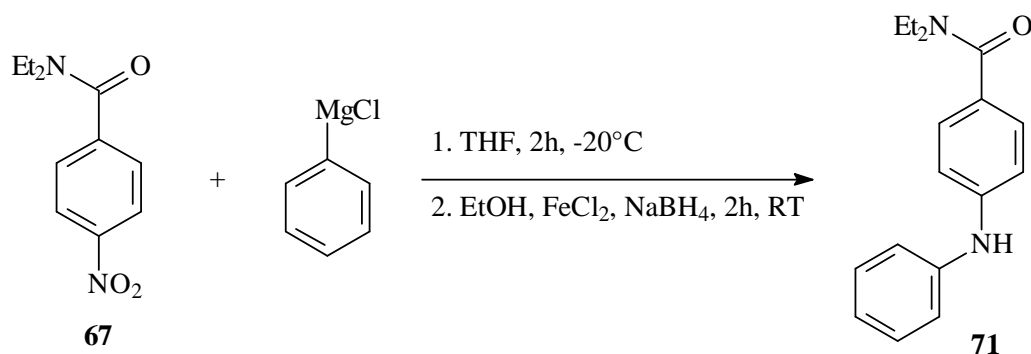
Eine weitere Möglichkeit für die Reduktion von Nitroverbindungen ist die Reduktion direkt mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Kohle. Hierzu wird die Nitroverbindung **69** mit Palladium auf Kohle in getrocknetem Ethanol vorgelegt. Diese Reaktionsmischung wird dann in einer Wasserstoffatmosphäre vier Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt.<sup>[iii]</sup> Der Verbrauch an Wasserstoff entspricht ungefähr der erwarteten Menge für die vorgelegten Nitrogruppen. Das entstandene Reaktionsgemisch wurde dann massenspektrometrisch untersucht. Eine Anzahl von Signalen können Fragmenten der reduzierten Nitroverbindung zugeordnet werden, sie legen nahe, daß alle Nitrogruppen zwar zu Aminfunktionen reduziert worden sind, doch daß ebenfalls die Kette des Oligonitrils an verschiedenen Stellen gespalten wurde. Im Gegensatz zum Versuch der Reduktion mit Raney-Nickel, bei dem das Zielmolekül nicht identifiziert werden konnte, läßt sich beim Versuch mit molekularem Wasserstoff ein intensitätsschwacher Peak bei  $m/z = 431$ , der sich dem vollständig reduzierten Oligonitril zuordnen läßt, erkennen. Eine Isolierung dieser Verbindung von den Nebenprodukten gelingt leider nicht.

### **Reduktion mit Eisen(II)-Chlorid und Natriumborhydrid**

Von *P. Knochel et al.*<sup>[43]</sup> wird eine Methode zur Synthese von polyfunktionalisierten Diarylaminen durch Addition von Arylmagnesium-Verbindungen an Nitroaromaten beschrieben. Während frühere Arbeiten zur Addition von Grignard-Verbindungen an Nitroaromaten zu sehr oxidationsempfindlichen Diarylhydroxylaminen führten<sup>[44]</sup>, werden diese von *P. Knochel* bei sehr milden Reaktionsbedingungen mit Eisen(II)-Chlorid und Natriumborhydrid zu den weniger empfindlichen Diarylaminen reduziert. Diese Reaktion verläuft mit dem Säureamid **67** und Phenylmagnesiumchlorid glatt zu dem gewünschten Diarylamin. Abbildung 43 zeigt eine Übersicht über diese Reaktion.

---

<sup>[iii]</sup> Die Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium/Kohle wurde in Zusammenarbeit mit *Herrn Peter Eggert* im Organisch Chemischen-Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität durchgeführt.



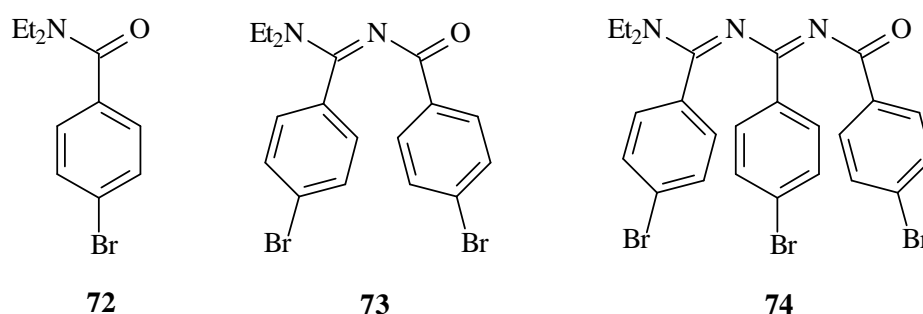
**Abbildung 43:** Reduktion der Verbindung **67** mit Phenylmagnesiumchlorid

Diese Reaktion führte mit den „längeren“ Nitro-Verbindungen **68** und **69** zwar auch zu einer Reduktion der Nitrogruppen, doch wurden leider ebenfalls die C=N-Doppelbindungen angegriffen, woraus eine Fragmentierung der Oligonitrile resultierte.

### C.3.3 Oligonitrile mit Brom-Substituenten

#### C.3.3.1 Einführung

Neben der Nitrogruppe haben sich auch Halogene als besonders nützliche Gruppen für Funktionsgruppenumwandlungen erwiesen. In dieser Arbeit wurde eine Reihe an Oligonitrilen mit Brom-Substituenten mit unterschiedlicher Kettenlänge synthetisiert (Abbildung 44).



**Abbildung 44:** Oligonitrile mit Brom-Substituenten unterschiedlicher Kettenlänge

Diese Bromide zeichnen sich durch ihre guten Zugänglichkeit für weitere Umsetzungen an den Seitenketten der Oligonitrile aus. Dabei hat sich gezeigt, daß sich die Halogene selektiv gegenüber den anderen funktionellen Gruppen der Oligonitrile aktivieren lassen (C.3.4, C.3.5 und C.3.6).



### C.3.3.2 Darstellung

Das „längste“ Oligonitril **74** kann nach der schon mehrfach beschriebenen Darstellungsmethode über die nucleophile Ringöffnung eines Oxadiaziniumsalzes mit Diethylamin synthetisiert werden. Das Oxadiaziniumsalz wird aus 4-Brombenzonitril, 4-Brombenzoylchlorid und Zinn(IV)-Chlorid erhalten.

Die beiden kürzeren „Oligonitrile“ **72** und **73** werden analog zu den entsprechenden Nitroverbindungen erhalten, indem Diethylamin oder das entsprechende Amidin, welches aus mit Aluminium(III)-Chlorid aktiviertem 4-Brombenzonitril und Diethylamin erhalten wird, in wässriger Natronlauge vorgelegt und anschließend mit 4-Brombenzoylchlorid versetzt werden. Das entstehende Produkt kann in der Regel ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden.

Eine Umsetzung des 4-Brombenzonitrils mit einem Lithiumamid erweist sich als nicht sehr erfolgreich, da dies teilweise zu einem Brom-Lithium-Austausch und so zu zwei Produkten führt.

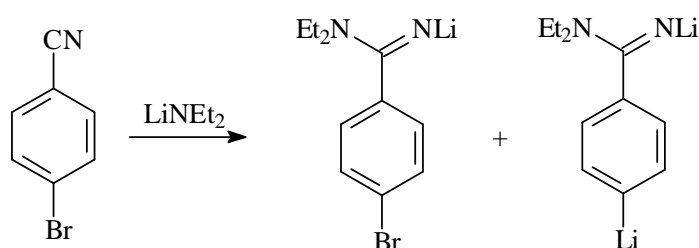


Abbildung 45: Aktivierung von 4-Brombenzonitril mit einem Lithiumamid

### C.3.3.3 Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **72**, **73** und **74**

#### IR-Spektroskopie

Die (C-H)-Valenzschwingungen der aromatischen und aliphatischen Protonen der Substituenten sind im üblichen Wellenzahlenbereich von  $2846$  bis  $3060\text{ cm}^{-1}$  zu messen. Die Carbonylfunktionen der Oligonitrile ist anhand ihrer sehr starken Absorption um etwa  $1680\text{ cm}^{-1}$  zu identifizieren. Die Signale der (C=N)-Banden sind im Bereich von etwa  $1620\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Weitere charakteristische Signale sind die Absorptionen der aromatischen (C=C)-Valenzschwingungen bei rund  $1570\text{ cm}^{-1}$ .

### $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

Die stark verbreiterten Signale der Diethylamino-Endgruppen der drei Verbindungen liegen im erwarteten Hochfeldbereich des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums zwischen 1.28 – 1.50 ppm und 3.32 – 3.82 ppm. Die aromatischen Protonen der Phenylgruppen weisen typische Signallagen mit Verschiebungen zwischen 7.07 und 8.06 ppm auf.

### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

Die aliphatischen Endgruppen der Verbindungen ergeben in den  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren zwei verbreiterte Signale zwischen 12.3 und 44.3 ppm. Im Bereich von 123.2 und 126.5 ppm sind die Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft zum Bromatom zu messen. Die Signale der anderen *ipso*-Kohlenstoffatome liegen zwischen 133.2 und 136.4 ppm. Die Absorptionen der restlichen Phenylsignale lassen sich zwischen 127.9 und 131.5 ppm detektieren. Die Signale der (C=N)-Gruppen liegen bei Verschiebungen von 160.1 bis 163.9 ppm. Das Signal der (C=O)-Gruppe liegt im erwarteten Bereich bei 170.0 ppm für das Amid, bei 174.8 ppm für das *N*-Acylamidin und bei 176.9 ppm für das Hexatrien. Das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von Verbindung **74** ist in Abbildung 46 gezeigt.

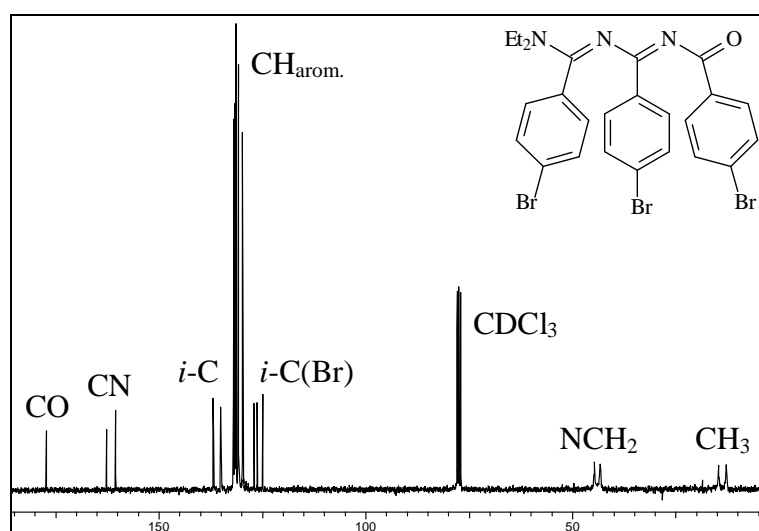


Abbildung 46:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung **74**

### Massenspektrometrie

In den Elektronenstoß-Massenspektren der Verbindungen **72**, **73** und **74** sind bei  $m/z = 617$ , 438 und 256 die Molekülpeaks der jeweils unzersetzten, ionisierten Verbindung mit einem für Bromverbindungen typischen Aufspaltungsmuster zu finden. Weitere Tochterionenpeaks werden jeweils durch die Abspaltungen eines Diethylamin-Fragmentes

hervorgehoben. Weitere Fragmente bei  $m/z = 181$  ( $\text{BrPhCO}^+$ , Basispeak),  $m/z = 155$  ( $\text{PhBr}^+$ ) und  $m/z = 72$  ( $\text{Et}_2\text{N}^+$ ) können identifiziert werden.

### Strukturbeschreibung der Verbindung 74

Die Kristallstruktur (Abbildung 47) von **74** zeigt die für viele Oligonitrile typische helicale Anordnung der Doppelbindungskette. Hierdurch werden die beiden äußeren Bromphenylsubstituenten fast parallel übereinander mit Abständen zwischen 3.334 (C26-C66) und 4.285 Å (C23-C63) angeordnet. Der mittlere Phenylsubstituent steht durch die helicale Anordnung nahezu senkrecht zu den beiden anderen. Die Doppelbindungen mit 1.316 Å (C6-N5), 1.305 Å (C4-N3) und 1.229 Å (C2-O1) lassen sich eindeutig von den Einfachbindungen mit 1.349 Å (N5-C4) und 1.377 Å (N3-C2) unterscheiden.

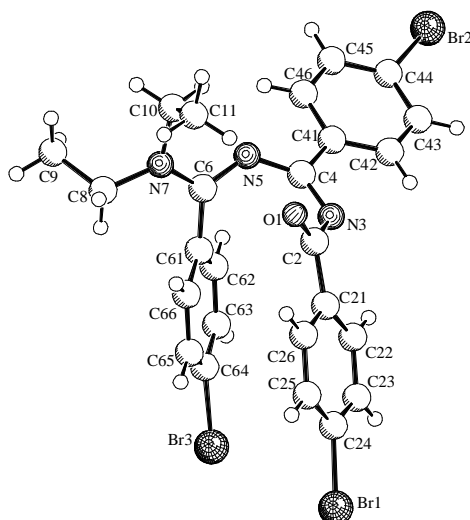


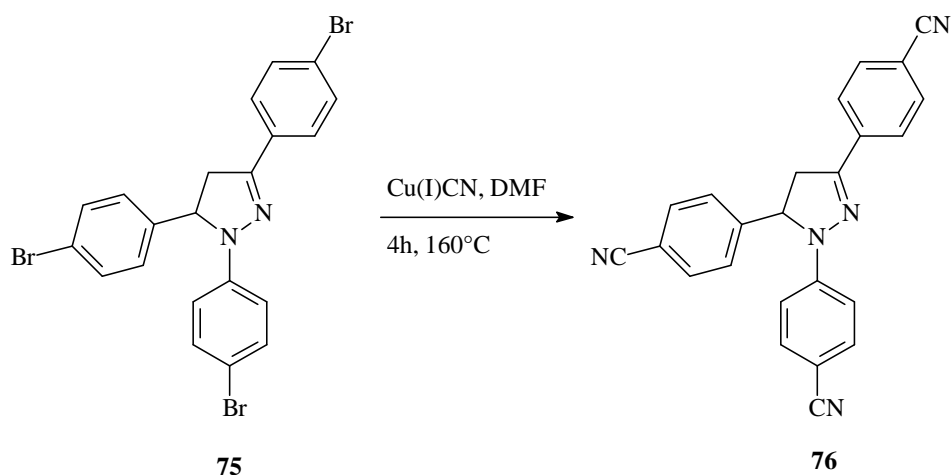
Abbildung 47: Röntgenstruktur von Verbindung 74

## C.3.4 Oligonitrile mit Nitril-Substituenten

### C.3.4.1 Einführung

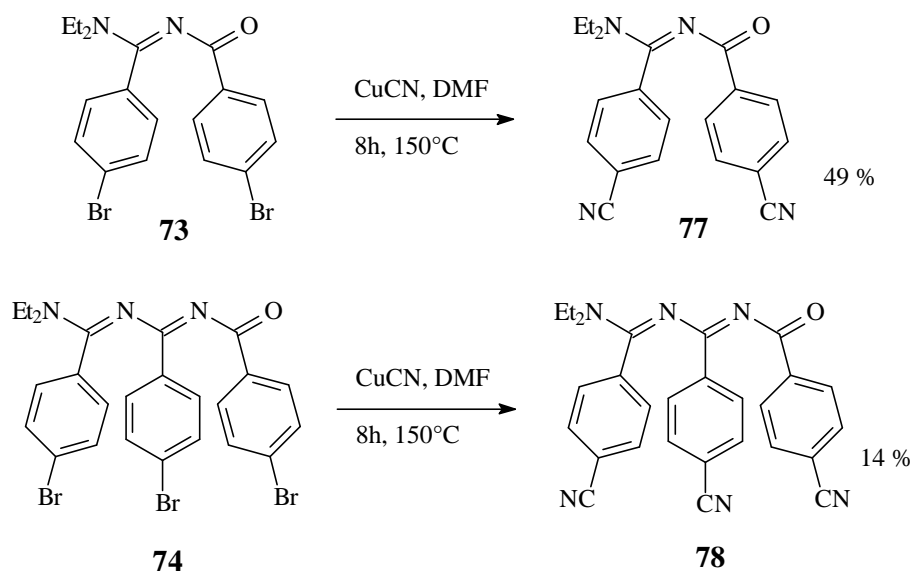
In der Literatur sind seit einiger Zeit übergangsmetallkatalysierte Cyanierungen von Arylbromiden bekannt.<sup>[45,46]</sup> Diese so genannte *Rosenmund-von Braun*-Reaktion wird mit Kupfer(I) oder Chrom(I)-Cyanid durchgeführt.<sup>[47]</sup> Es werden aber auch eine Reihe von Beispielen geschildert, bei denen Alkalicyanide mit einer katalytischen Menge an Palladium, Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.<sup>[48]</sup> Als direkte Vorlage für die eigenen Arbeiten dient die Vorschrift von *J. F. K. Wilshire et al.*<sup>[47]</sup>. Dort wurden 1,3,5-Tris-(4-bromphenyl)-2-

pyrazoline mit Kupfer(I)-Cyanid zu den entsprechenden Nitrilen umgesetzt. Abbildung 48 zeigt ein Beispiel dieser Umsetzungen.



**Abbildung 48:** Synthese von Nitrilen

In enger Anlehnung an die Vorschrift konnten so die beiden Verbindungen **77** und **78** dargestellt werden. Abbildung 49 zeigt eine Übersicht über diese Umsetzungen.



**Abbildung 49:** Rosenmund-von Braun-Reaktion der Oligonitrile

Nitrile bieten allgemein den Vorteil, daß sie für weitere Umsetzungen sehr gut zugänglich sind. Probleme bereitet allerdings die Aktivierung der (C≡N)-Dreifachbindungen in Gegenwart der (C=N)-Doppelbindungen der Oligonitrilkette. In der Regel werden neben den

Nitrilen, deren Umsetzungen meistens glatt verlaufen, auch die anderen funktionellen Gruppen angegriffen (s. C.3.4.4).

### C.3.4.2 Darstellung

Die beiden Bromide **73** und **74** werden mit 1.5 Äquivalenten Kupfer(I)-Cyanid pro Bromid versetzt und in absoluten DMF acht Stunden bei 150°C gerührt. Es muß in beiden Fällen absolut wasserfrei gearbeitet werden, da es sonst zu einer kupferkatalysierten Hydroxylierung der (C=N)-Doppelbindungen kommt. Die Reaktionsmischung wird dann mit Wasser verdünnt und das Produkt mit Chloroform extrahiert.

Das Amid **79** wird entsprechend der Nitro- und Brom-Verbindungen **67** und **72** aus 4-Cyanobenzoylchlorid und Diethylamin synthetisiert.

### C.3.4.3 Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **77**, **78** und **79**

#### IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen **77**, **78** und **79** sind die aromatischen und aliphatischen (C-H)-Valenzschwingungen im üblichen Bereich zwischen 2852 und 3056  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Die jeweils zwei Signale der (C $\equiv$ N)-Banden liegen zwischen 2208 und 2356  $\text{cm}^{-1}$ . Im Bereich von 1602 bis 1623 sind die (C=O)- und (C=N)-Valenzschwingungen, die sich teilweise überlagern, zu messen. Die Absorptionen der aromatischen (C=C)-Valenzschwingungen sind bei rund 1550  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten.

#### $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

Die stark verbreiterten Signale der Diethylamino-Endgruppen der drei Oligonitrile liegen im erwarteten Hochfeldbereich des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums zwischen 1.04 – 1.56 ppm und 3.10 – 3.97 ppm. Die aromatischen Protonen der Phenylgruppen weisen typische Signallagen mit Verschiebungen zwischen 7.14 und 8.29 ppm auf.

#### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

In den  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren (Abbildung 50 zeigt das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung **78**) erkennt man die für die aliphatischen Endgruppen typischen verbreiterten Signale zwischen 13.1 und 43.8 ppm. Im Bereich von 113.2 und 115.3 ppm liegen die Absorptionen der Kohlenstoffatome der Nitrilgruppen. Neben den Signalen für die *ipso*-Kohlenstoffatome, die

direkt an die Nitrile gebunden sind, zwischen 117.2 und 118.4 ppm lassen sich auch die Signale der restlichen *ipso*-Kohlenstoffatome zwischen 136.4 und 141.1 ppm beobachten. Die Absorptionen der anderen Phenylsignale werden zwischen 127.1 und 133.1 ppm detektiert. Die Signale der (C=N)-Gruppen liegen bei Verschiebungen von 160.2 bis 164.3 ppm. Für die Carbonylkohlenstoffatome ergibt sich jeweils ein Signal bei 169.0 ppm (**79**), 173.2 ppm (**77**) und 175.8 ppm (**78**).

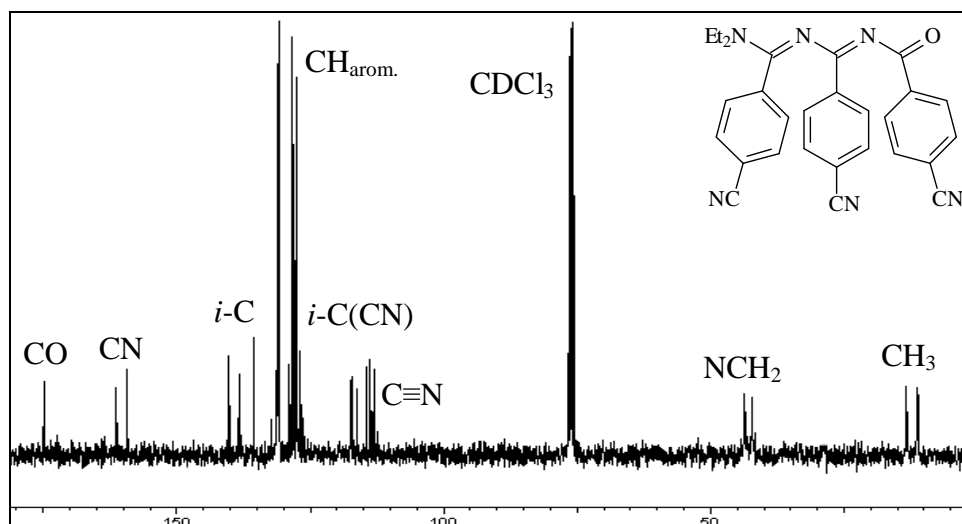


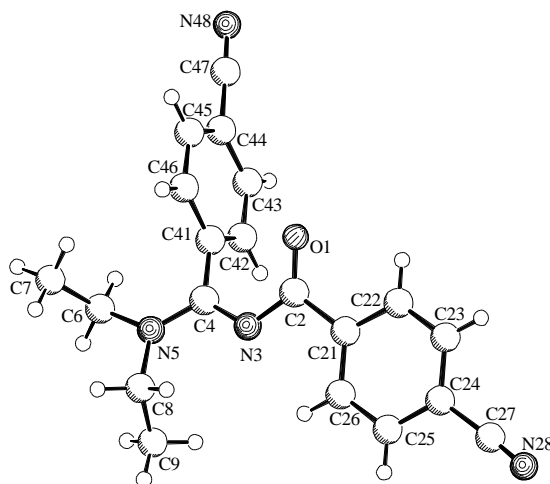
Abbildung 50:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung **78**

### Massenspektrometrie

In den Elektronenstoß-Massenspektren der Verbindungen **77**, **78** und **79** lassen sich bei  $m/z = 202$ ,  $330$  und  $458$  jeweils die Molekülpeaks der unzersetzten, ionisierten Verbindungen beobachten. Bei allen Verbindungen resultieren Tochterionenpeaks aus der Abspaltung einer Diethylamino-Gruppe und eines Phenylnitril-Fragmentes. Der Basispeak ist für alle Nitrile bei  $m/z = 130$  zu finden und kann als Benzoylnitril-Fragment identifiziert werden. Weiteres gemeinsames Fragment ist das Diethylamin-Kation.

### Strukturbeschreibung der Verbindung **77**

Die Kristallstruktur (Abbildung 51) zeigt das *N*-Acylamidin **77**. Die beiden Bindungen des Amidins (N5-C4 und C4-N3) unterscheiden sich in ihrer Länge kaum. Die beiden weiteren Bindungen lassen sich aber mit  $1.374 \text{ \AA}$  als (N-C)-Einfach- und mit  $1.223 \text{ \AA}$  als (C=O)-Doppelbindung unterscheiden. Die Amidineinheit ist mit einem Diederwinkel von  $4.9^\circ$  (C8-N5-C4-N3) als planar zu bezeichnen, der aromatische Rest steht mit einem Winkel von  $76.7^\circ$  (C42-C41-C4-N3) nahezu senkrecht zu dieser Ebene.



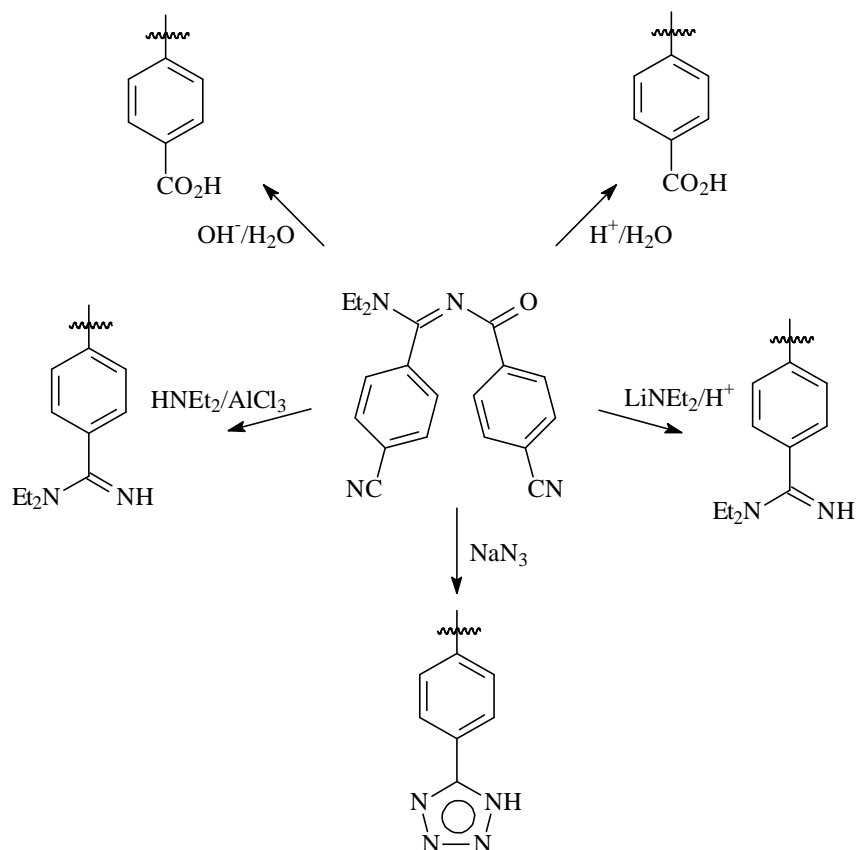
**Abbildung 51:** Röntgenstruktur der Verbindung **77**

Die (C4-N3-C2-O1)-Einheit ist mit einem Winkel von  $14.6^\circ$  nicht vollständig planar, während der aromatische Ring mit einem Winkel von  $9.6^\circ$  (O1-C2-C21-C22) in Konjugation mit der (C=O)-Doppelbindung steht.

#### C.3.4.4 Umsetzungen der Nitrilgruppen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe von Umwandlungen der Nitrilgruppen untersucht. Hierbei konnte in allen Fällen die Umwandlung der funktionellen Gruppe spektroskopisch belegt werden. Leider wird aber auch in allen Fällen eine Zersetzung der Doppelbindungen in der Kette festgestellt. Abbildung 52 zeigt eine Übersicht über die untersuchten Umsetzungen.

Sowohl die basisch als auch die sauer katalysierte Hydroxylierung der Nitrile führte zu der Bildung von Säurefunktionen. Die massenspektrometrische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt aber auch eine vollständige Spaltung der (C=N)-Doppelbindung, so daß man nur verschiedene Fragmente beobachtet. Die Verwendung von Aminen oder Lithiumamiden führte zur Ausbildung von Amidinen. Neben einem Angriff auf das Nitril wird teilweise ebenfalls die (C=N)-Doppelbindung angegriffen und man erhält eine Reihe von verschiedenen Umsetzungs- und Fragmentierungsprodukten.



**Abbildung 52:** Übersicht über die Umsetzungen der Nitrilgruppen

Das Massenspektrum der Umsetzung der Nitrile mit Natriumazid zeigt zwar Fragmente, die die Bildung von Tetrazolen nahelegen, doch konnten sie aufgrund ihrer Vielzahl nicht isoliert und näher untersucht werden.

Insgesamt zeigt sich, daß es bei der Umsetzung der Nitrile Probleme bereitet, die  $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Dreifachbindungen neben den  $(\text{C}=\text{N})$ -Doppelbindungen zu aktivieren, ohne die Doppelbindungen gleichzeitig anzugreifen.

### C.3.5 Oligonitrile mit Biphenyl-Substituenten

#### C.3.5.1 Einführung

Eine der mildesten Methoden zur Synthese von Biphenylen ist die *Suzuki*-Reaktion. Hierzu wird in der Regel ein Palladium-Katalysator benötigt, der die Kupplung eines Bromids mit einer Boronsäure beschleunigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Palladiumkomplex **K8** für diese Umsetzungen verwendet. Nähere Reaktionsbedingungen und der Mechanismus der *Suzuki*-Reaktion können dem Katalyseabschnitt dieser Arbeit entnommen werden (D.4).



Neben der Untersuchung der Aktivität des Komplexes **K8** in einfachen Modellreaktionen wurde diese Palladiumverbindung auch für die Umsetzung der Bromide **72**, **73** und **74** mit Phenylboronsäuren verwendet. Abbildung 53 gibt eine Übersicht über die synthetisierten Biphenyle.

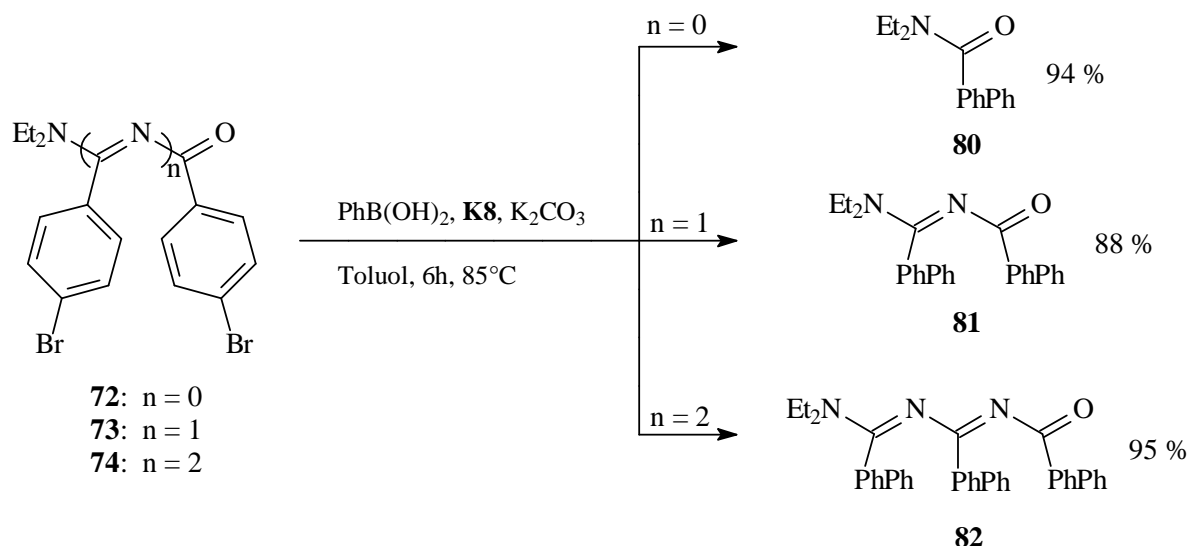


Abbildung 53: Übersicht über die synthetisierten Biphenyle

Ein Vorteil dieser Reaktion ist, daß praktisch keine Nebenprodukte gebildet werden und sie mit sehr guten Ausbeuten zu den jeweiligen Produkten führt.

### C.3.5.2 Darstellung

Die jeweilige Bromverbindung wird mit Phenylboronsäure (1.2 Äquivalente pro Bromid), Kaliumcarbonat und der Palladiumverbindung **K8** in Toluol suspendiert. Die Reaktionsmischung wird dann sechs Stunden bei 85°C gerührt. Nach Zusatz von Wasser wird das jeweilige Produkt mit Chloroform extrahiert und durch eine Säulenfiltration gereinigt.

### C.3.5.3 Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **80**, **81** und **82**

#### IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen **80**, **81** und **82** sind die Absorptionen der aromatischen und aliphatischen (C-H)-Gruppen bei den üblichen Wellenzahlen um 3000 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Die Carbonylfunktion sowie die Iminogruppen sind als intensitätsstarke Signale zwischen

1592 und 1614  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Weitere charakteristische Signale sind die Absorptionen der aromatischen (C=C)-Valenzschwingungen zwischen 1513 und 1580  $\text{cm}^{-1}$ .

### $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

Die Signale der stark verbreiterten Alkylreste sind zwischen 1.18 und 1.53 ppm und zwischen 3.21 und 3.83 ppm zu messen. Die aromatischen Protonen der zahlreichen Phenylgruppen weisen typische Signallagen mit Verschiebungen zwischen 7.24 und 8.33 ppm auf.

### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

In den  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren (Abbildung 54 zeigt beispielhaft das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung **82**) resultieren aus den aliphatischen Endgruppen der Verbindungen zwei verbreiterte Signale zwischen 13.2 und 43.9 ppm. Im Bereich von 126.6 bis 129.9 ppm sind die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome zu messen. Die Absorptionen der zahlreichen *ipso*-Kohlenstoffe lassen sich zwischen 131.7 und 144.3 ppm detektieren. Die quartären Signale der (C=N)- und (C=O)-Gruppen liegen bei Verschiebungen zwischen 161.3 und 178.1 ppm.

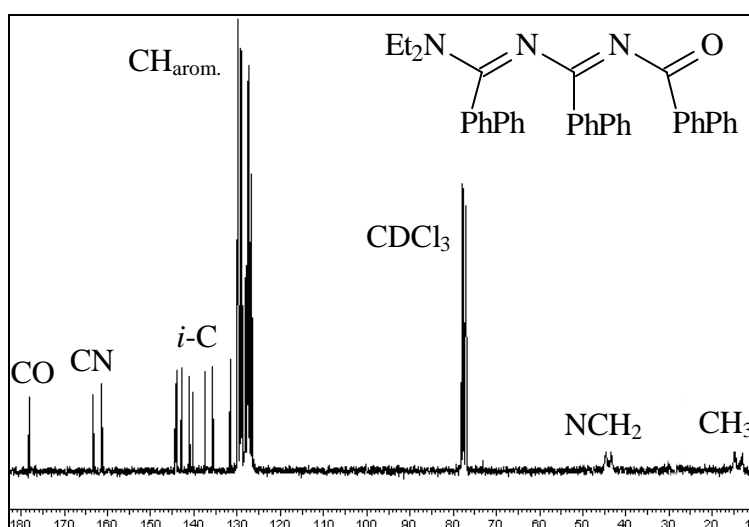


Abbildung 54:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung **82**

### Massenspektrometrie

Im Elektronenspray-Massenspektrum der Verbindung **80** lassen sich neben den beiden Molekülpeaks bei  $m/z = 253$  (mit angelagertem Proton) und  $m/z = 276$  (mit angelagertem Natriumion) auch ein Peak für ein System aus zwei Molekülen **80** mit einem angelagerten Natriumion bei  $m/z = 529$  erkennen.

In den Elektronenstoß-Massenspektren der Verbindungen **81** und **82** sind bei  $m/z = 611$  und  $432$  die Molekülpeaks der jeweils unzersetzten, ionisierten Verbindung zu finden. Weitere Fragmente ergeben sich aus der Abspaltung eines Ethylrestes und eines Diethylaminrestes. Weitere Peaks bei  $m/z = 181$  ( $\text{PhPhCO}^+$ , Basispeak),  $m/z = 153$  ( $\text{PhPh}^+$ ) und  $m/z = 72$  ( $\text{Et}_2\text{N}^+$ ) können identifiziert werden.

### Strukturbeschreibung der Verbindung **82**

Die Kristallstruktur (Abbildung 55) von **82** zeigt die für viele Oligonitrile typische helicale Anordnung der Doppelbindungskette. Die drei Biphenyl-Einheiten sind nicht planar angeordnet, sondern jeweils gegeneinander verdreht. Die Winkel reichen von  $26.8^\circ$  (C2) über  $-30.3^\circ$  (C4) bis  $-40.1^\circ$  (C6).

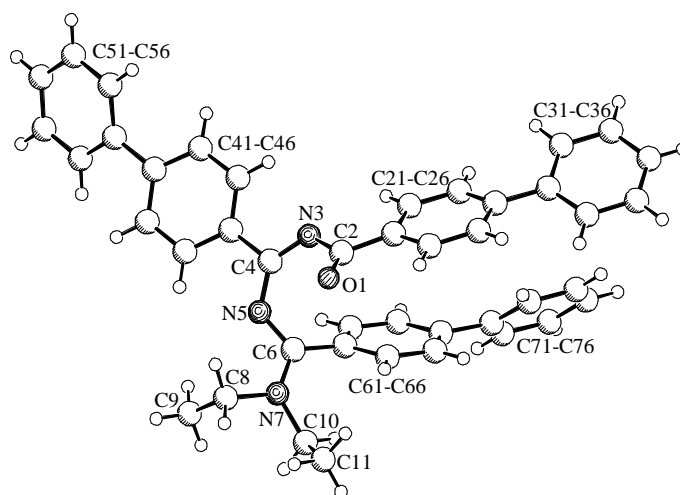


Abbildung 55: Röntgenstruktur der Verbindung **82**

### C.3.6 Umsetzungen mit substituierten Phenylboronsäuren

Neben den Umsetzungen der drei Brom-Verbindungen mit Phenylboronsäure wurden auch unterschiedlich substituierte Phenylboronsäuren wie 4-Methoxyphenylboronsäure, 4-Trifluormethylphenylboronsäure und 4-Octadecoxyphenylboronsäure verwendet. Da sich die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen von denen der unsubstituierten Biphenyle nur unwesentlich unterscheiden, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Diskussion verzichtet. Die Daten können dem experimentellen Teil und der Tabelle 13 (C.3.8) entnommen werden. Abbildung 56 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Produkte der *Suzuki*-Kupplungen.

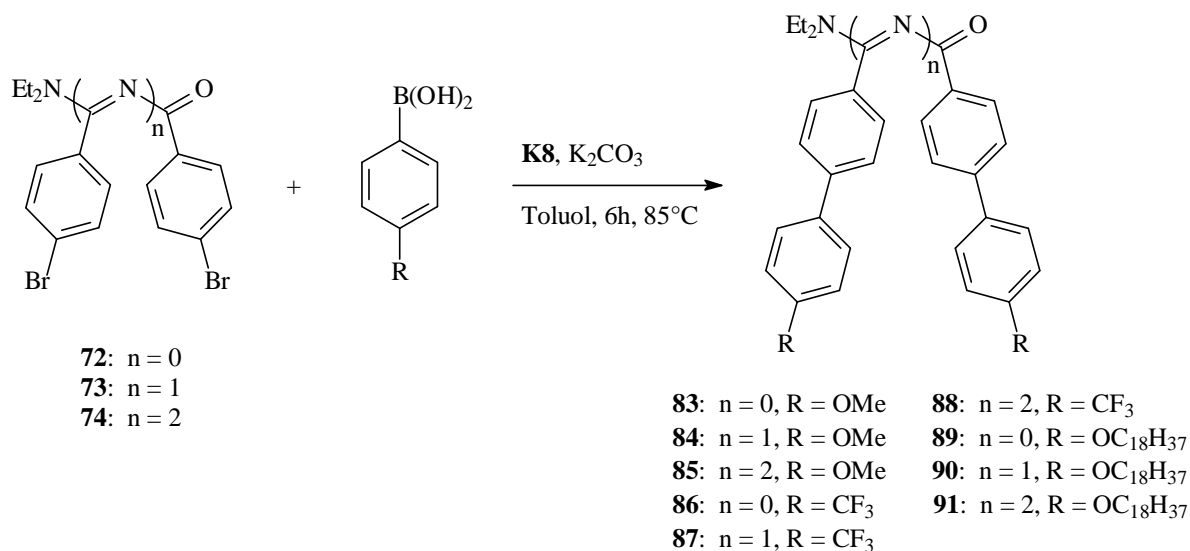


Abbildung 56: Übersicht über die verschiedenen Biphenyle

### C.3.7 Oligonitrile mit Tolyresten

Ausgehend von Trimesinsäurechlorid gelingt auch die Synthese eines dreifach verzweigten Oligonitrils mit Tolygruppen (Abbildung 58). Im ersten Schritt wird zunächst aus dem Trimesinsäurechlorid mit Tolunitril und Antimon(V)-Chlorid das entsprechende Oxadiaziniumsalz gebildet, im zweiten Schritt wird dieses Oxadiaziniumsalz mit Diethylamin nucleophil zum Oligonitril geöffnet.

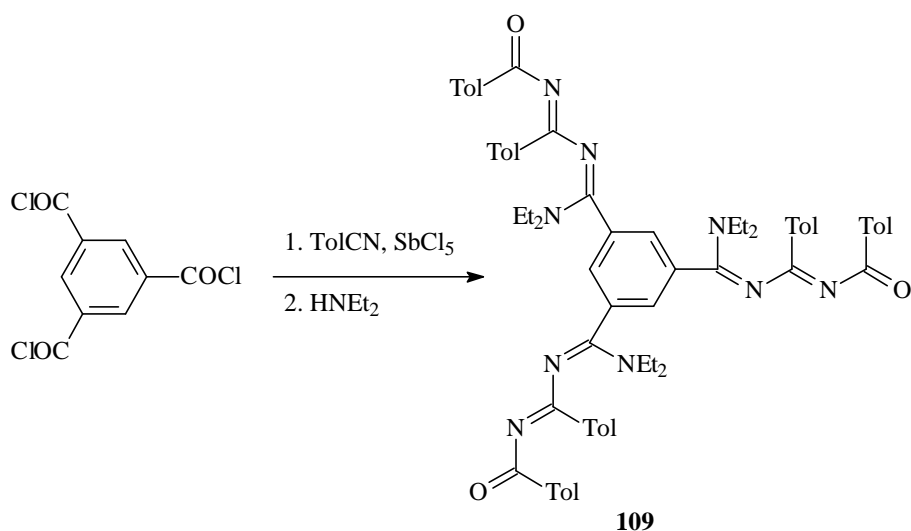
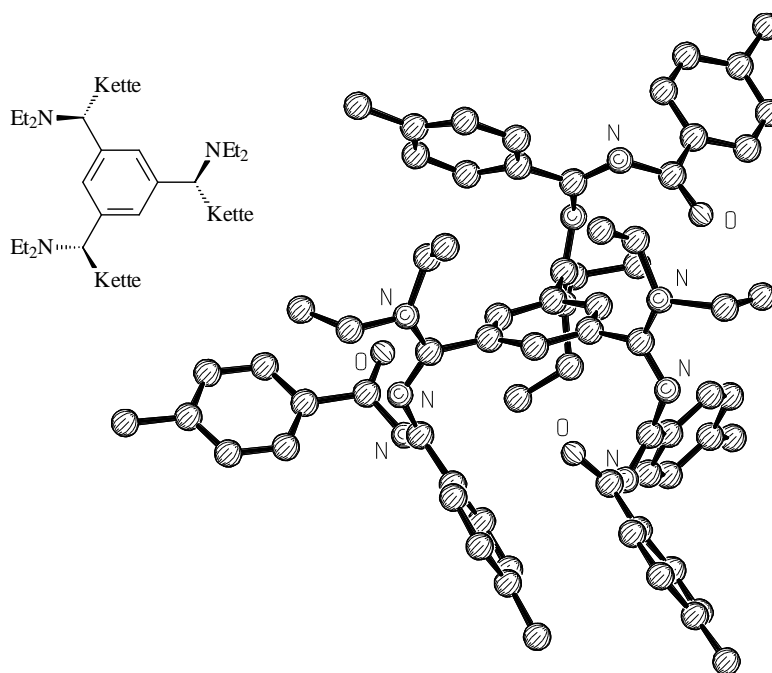


Abbildung 57: Synthese der Verbindung **109**

Trotz aufwendiger säulenchromatographischer Trennungsversuche konnte nur ein Produktgemisch isoliert werden. Nur geringe Mengen konnten durch Kristallisation rein erhalten werden. Aus diesem Grund liegen nur massenspektrometrische und röntgenographische Befunde vor. Das Elektronenspray-Spektrum zeigt einen Peak bei  $m/z = 1079$ , der von dem Molekül mit angelagertem Proton hervorgerufen wird. Tochterionen ergeben sich bei  $m/z = 961$  und  $888$  aus der Abspaltung eines TolCO-Fragmentes und eines weiteren  $\text{NEt}_2$ -Fragmentes.

Abbildung 58 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung **109**. Wie die Strukturformel zeigt, kann es zu zwei verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Kette und des Diethylaminrestes kommen. Die Oligonitrilkette kann oberhalb oder unterhalb der Ebene des Zentralringes liegen.

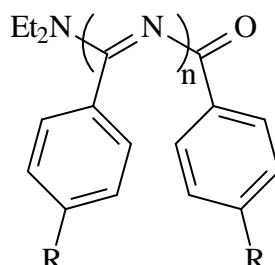


**Abbildung 58:** Röntgenstruktur der Verbindung **109**

Hierdurch kommt es dazu, daß in **109** nicht alle drei Reste des zentralen Benzolringes identisch sind. Während zwei der Ketten unterhalb der Ebene liegen, orientiert sich die dritte Kette auf die andere Seite des Zentrums.

### C.3.8 Zusammenfassung: Oligonitrile mit funktionellen Gruppen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten eine Reihe von Oligonitrilen und kürzerer Modellverbindungen mit weiteren funktionellen Gruppen an den Seitenketten synthetisiert werden. Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Produkte.



**Tabelle 13:** Übersicht über Oligonitrile mit funktionellen Gruppen

Verbindung	R	n	Ausbeute	Verbindung	R	n	Ausbeute
67	$\text{NO}_2$	0	86 %	83	PhOMe	0	96 %
68	$\text{NO}_2$	1	78 %	84	PhOMe	1	93 %
69	$\text{NO}_2$	2	23 %	85	PhOMe	2	94 %
72	Br	0	73 %	86	PhCF <sub>3</sub>	0	93 %
73	Br	1	81 %	87	PhCF <sub>3</sub>	1	91 %
74	Br	2	86 %	88	PhCF <sub>3</sub>	2	89 %
79	CN	0	77 %	89	PhOC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	0	81 %
77	CN	1	49 %	90	PhOC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	1	90 %
78	CN	2	14 %	91	PhOC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	2	85 %
80	Ph	0	94 %				
81	Ph	1	88 %				
82	Ph	2	95 %				

Da erste Versuche, diese funktionellen Gruppen ( $\text{NO}_2$ , CN) zum Aufbau weiterer Oligonitrilketten zu nutzen, bislang nur zu Fragmentierungen der Doppelbindungsketten führten, wäre es für die Zukunft sinnvoller, die sehr guten Ausbeuten der *Suzuki*-Reaktion in Verbindung mit substituierten Boronsäuren mit geschützten funktionellen Gruppen wie Aminen oder Carbonylverbindungen zu nutzen.

## C.4 Nucleophile Ringöffnungen mit Di- und Polyaminen

### C.4.1 Di- und Polyamine

#### C.4.1.1 Einführung

Neben der Synthesestrategie zum Aufbau von verzweigten Oligonitrilen aus Di- oder Trisäurechloriden ist auch die Verwendung von Di- oder Polyaminen als Nucleophile bei Ringöffnungsreaktionen von einfachen Oxadiaziniumsalzen denkbar, um so zu verzweigten Oligonitrilen zu gelangen. Da zu Beginn dieser Arbeit die Verwendung von sekundären Aminen bei der Ringöffnungsreaktion sinnvoller erschien, um weitere Reaktionen eines zweiten Protons primärer Amine auszuschließen, wurden zunächst verschiedene Diamine und makrocyclische Polyamine durch Kondensation und anschließende Reduktion von Terephthalaldehyd mit verschiedenen Aminen synthetisiert. Hierbei konnte auf eine Reihe von Literaturstellen zurückgegriffen werden.<sup>[49]</sup>

#### C.4.1.2 Darstellung

Die Darstellung gelingt durch Kondensation von Terephthalaldehyd mit verschiedenen Aminen zu Di- oder Polyaminen. Die Verwendung des Lösungsmittels Acetonitril bietet hierbei den Vorteil, daß die Imine in der Regel ausfallen und durch einfache Filtration isoliert werden können.

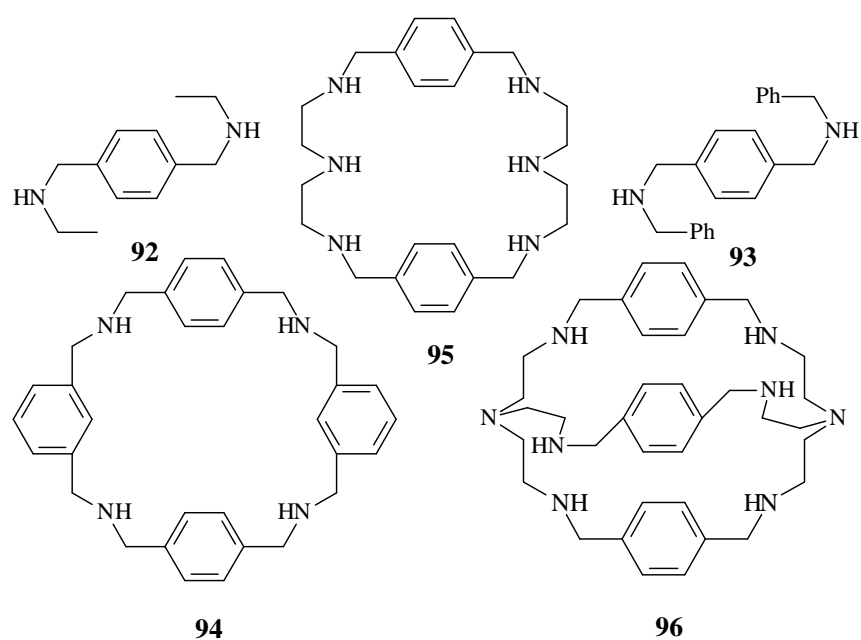


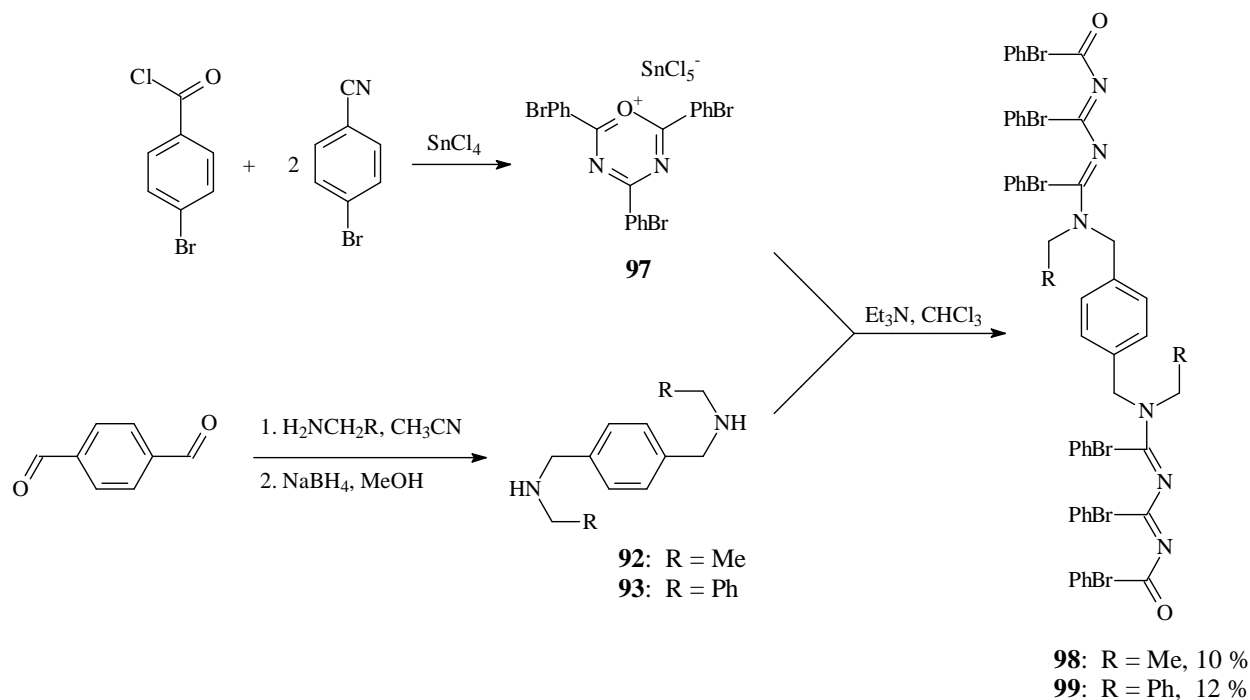
Abbildung 59: Übersicht über die synthetisierten Di- und Polyamine

Diese Imine werden dann mit Natriumborhydrid in Methanol zu den Aminen reduziert. Auf die Reinigung der Amine durch Fällung mit Salzsäure als Hydrochloride wurde verzichtet, da die anschließende Freisetzung der Amine aus den Hydrochloriden Schwierigkeiten bereitet. Abbildung 59 bietet eine Übersicht über die so erhaltenen Di- und Polyamine **92** – **96**.

## C.4.2 Nucleophile Ringöffnungen mit Diaminen

### C.4.2.1 Einführung

Zunächst werden die beiden Diamine **92** und **93** mit dem Oxadiaziniumsalz **97** umgesetzt. Hierbei erhält man nur sehr geringe Ausbeuten (ca. 10%) an Dioligonitrilen. Abbildung 60 zeigt die beiden dargestellten verzweigten Oligonitrile **98** und **99**.



**Abbildung 60:** Verzweigte Oligonitrile aus Diaminen

Spätere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigen, daß die Verwendung von primären Aminen anstelle von sekundären zu weitaus besseren Ausbeuten und weniger Nebenprodukten führen. Dieses Prinzip konnte von *Jan Bernd Greving* im Rahmen seiner Diplomarbeit auf die Umsetzung von primären Diaminen mit einfachen Oxadiaziniumsalzen ausgeweitet werden.<sup>[50]</sup> Hierbei konnten durchweg gute Ausbeuten erzielt werden.



### C.4.2.2 Darstellung

Die Amine werden zusammen mit Triethylamin als Hilfsbase in Chloroform vorgelegt. Das entsprechende Oxadiaziniumsalz wird zugegeben, und die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wird das Oligonitril säulenchromatographisch an Kieselgel isoliert.

### C.4.2.3 Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 98 und 99

#### IR-Spektroskopie

Die (C-H)-Valenzschwingungen der aromatischen und aliphatischen (C-H)-Bindungen der Substituenten sind im üblichen Wellenzahlenbereich von 2854 bis 3085  $\text{cm}^{-1}$  zu messen. Die Carbonylfunktionen der Oligonitrile sind anhand ihrer sehr starken Absorption um etwa 1660  $\text{cm}^{-1}$  zu identifizieren. Die Signale der (C=N)-Banden sind im Bereich von etwa 1630  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Absorptionen der aromatischen (C=C)-Valenzschwingungen lassen sich bei rund 1560  $\text{cm}^{-1}$  beobachten.

#### $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

Die stark verbreiterten Signale der Alkylamino-Endgruppen der beiden Verbindungen liegen im erwarteten Hochfeldbereich des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums zwischen 1.05 – 1.29 ppm und 3.13 – 4.79 ppm. Die aromatischen Protonen der Phenylgruppen weisen typische Signallagen mit Verschiebungen zwischen 6.97 und 7.93 ppm auf.

#### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

Die aliphatischen Endgruppen der Verbindungen ergeben in den  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren verbreiterte Signale zwischen 13.8 und 52.1 ppm. Im Bereich von 124.8 und 126.9 ppm sind die Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft zum Bromatom zu messen. Die Signale der anderen *ipso*-Kohlenstoffatome liegen zwischen 134.2 und 136.2 ppm. Die Absorptionen der restlichen Phenylsignale lassen sich zwischen 127.0 und 131.7 ppm detektieren. Die Signale der (C=N)-Gruppen liegen bei Verschiebungen von 160.9 bis 162.0 ppm. Die beiden Signale der (C=O)-Gruppen liegen im erwarteten Bereich bei 174.1 ppm für **99** und bei 178.0 ppm für **98**.

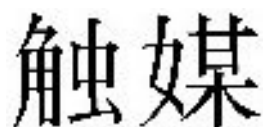
**Massenspektrometrie**

In den Elektronenspray-Massenspektren der Verbindungen sind bei  $m/z = 1286$  und  $1411$  die Molekülpeaks der jeweils unzersetzten, protonierten Verbindung zu identifizieren.

## D Katalyse

### D.1 Allgemeine Anmerkungen

Berzelius formulierte 1835 als erster das grundlegende Prinzip der katalytischen Reaktion und leitete den Begriff Katalyse von dem griechischen Wort „katalysis“ ab, was „Auflösung“ bedeutet. Ein sehr treffender Ausdruck wird von den Chinesen verwendet, denn das chinesische Ideogramm für Katalysator („tsoo mei“) bedeutet „Heiratsvermittler“.<sup>[51]</sup>



**Abbildung 61:** chinesisches Ideogramm für Katalysator „tsoo mei“

Bei vielen katalytischen Reaktionen werden zunächst Bindungen gebrochen, dann aber anschließend neue Bindungen unter Bildung neuer Moleküle geknüpft; die Moleküle werden miteinander „verheiratet“.

Als Katalysatoren werden unter anderem Komplexverbindungen verwendet. Deren Verwendung bietet eine Reihe von Vorteilen in der organischen Synthese: unter anderem höhere Produktreinheit, weniger Nebenprodukte, geringeren Rohstoffeinsatz und verminderten Energieverbrauch. Palladium-Komplexe katalysieren eine Reihe von Kreuzkupplungsreaktionen wie *Suzuki*-, *Heck*-, *Stille*-, *Sonogashira*-, *Kumada*-, *Negishi*-, *Hiyama*-Kupplung, sowie eine Reihe anderer Reaktionen wie z.B. C-N-, C-S-, und C-O-Kupplungen. Doch die größte synthetische Bedeutung haben die Palladium-Komplexe in Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfungen. Deshalb wird in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk auf der Anwendbarkeit des hier erstmals dargestellten Palladium-Komplexes **K8** in der *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion (D.4) liegen. Neben diesem Palladium-Komplex sollen auch einige Cobalt- und Nickel-Komplexe auf ihre Wirksamkeit in der Ethen-Polymerisation hin untersucht werden.

Da es im Rahmen dieser Arbeit auch gelingt, Kupfer-Komplexe zu synthetisieren, und von diesen allgemein bekannt ist, daß sie in der Lage sind, verschiedenste Oxidationsreaktionen zu beschleunigen oder gar erst zu ermöglichen, soll einer dieser Komplexe in einem Modell der Catechol-Oxidase eingesetzt werden.

## D.2 Catechol-Oxidase-Reaktion

### D.2.1 Vorbemerkungen

Dinukleare Kupferenzyme haben vielfältige Aufgaben in der Natur, wie z.B. die reversible O<sub>2</sub>-Bindung (Hämocyanin) oder sauerstoffaktivierende Funktionen (Catecholoxidase und Tyrosinase). Weiterhin spielen kupferhaltige Proteine entscheidende Rollen bei der Photosynthese, bei Elektronentransferreaktionen und der Zerstörung von zellschädigenden Sauerstoff-Produkten. Anhand von niedermolekularen Modellverbindungen können Erkenntnisse über die strukturellen Eigenschaften und Wirkungsmechanismen dieser Metalloproteine gewonnen werden. Außerdem können die Struktur-Wirkungsbeziehungen für die Wechselwirkungen des Enzyms mit dem jeweiligen Substrat sowie für die Mechanismen der enzymatischen Katalysezyklen abgeleitet werden.

Im Fall des Enzyms Catecholoxidase werden *o*-Diphenole mit molekularem Sauerstoff durch dinukleare Kupferenzyme zu *o*-Chinonen oxidiert. Eine große Vielfalt von Substitutionsmustern der möglichen Reste wird von dem Enzym toleriert, wie beispielsweise Brenzcatechin oder Kaffeesäure. Die resultierenden *o*-Chinone können in nichtenzymatischen Folgereaktionen zu polyphenolischen Melaninen polymerisieren. Dieses Phänomen läßt sich im Alltag bei der Braunfärbung von alternden Früchten beobachten.<sup>[52]</sup> Als Modellverbindung für die Catecholoxidase wird in dieser Arbeit der zweikernige Kupfer-Komplex **K1** eingesetzt.

### D.2.2 Kupfer in biologischen Systemen

Seit 1925 ist die essentielle Bedeutung des Kupfers bekannt.<sup>[53]</sup> Dennoch wurde erst in den siebziger Jahren die volle biologische Bedeutung dieses Spurenelementes erkannt. Nach Eisen und Zink ist Kupfer das dritthäufigste Übergangsmetall in vielen Organismen. Der optimale Konzentrationsbereich ist – wie für die meisten Spurenelemente – sehr eng gefaßt. Sowohl ein Mangel als auch ein Überschuß können zu schwerwiegenden Erkrankungen führen.<sup>[54]</sup>

- Die *Wilsonsche* Krankheit ist eine erbliche Störung der Kupferspeicherfunktion, die zu einer Anreicherung des Metalls in Leber und Gehirn führt und durch Gabe von komplexierenden Chelatliganden behandelt wird.
- Defekte des Enzyms Cu/Zn-Super-Oxid-Dismutase führen zur Lähmung der motorischen Nerven.

- Eine schwerwiegende Störung des Kupfertransportes liegt beim *Menkeschen* Kraushaar-Syndrom vor. Die hieraus resultierenden Kupfer-Mangelercheinungen führen bei Kleinkindern zu einer erheblichen Störung der körperlichen und geistigen Entwicklung, sowie zu sprödem Kraushaar. Zur Behandlung werden hier Kupfer-Histidin-Komplex-Lösungen verabreicht.

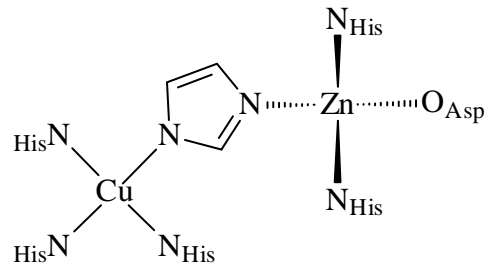
Anhand der unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften der aktiven Zentren werden Kupferproteine in die drei Gruppen der Typ 1-, Typ 2 und Typ 3-Kupferproteine eingeteilt.<sup>[55]</sup> Mit dieser klassischen Einteilung lassen sich aber bei weitem nicht alle biologischen Kupferzentren erfassen.<sup>[56]</sup>

### D.2.3 Typ 1-Kupferproteine

Durch eine starke Absorption bei 600 nm ( $\epsilon > 3000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) wird bei den Typ 1-Kupferproteinen eine intensive Blaufärbung hervorgerufen, weshalb diese auch „blaue Kupferproteine“ genannt werden. *Colman et al.*<sup>[57]</sup> gelang 1978 die Aufklärung der Struktur dieser Proteine anhand einer Einkristallröntgenstrukturanalyse des Enzyms Plastocyanin aus Pappelblättern. Das Kupfer(II)-Ion ist in dieser Struktur tetraedrisch von einem Methionin- und zwei Histidinresten koordiniert. Eine besonders starke Koordination erfolgt durch den vierten Liganden, einen Cysteinrest, der an das Kupferzentrum gebunden ist. Durch Wechsel der Oxidationsstufe zwischen Cu(I) und Cu(II) besteht die Hauptfunktion der Typ 1-Kupferproteine im reversiblen Elektronentransfer.

### D.2.4 Typ 2-Kupferproteine

Typ 2-Kupferproteine enthalten ebenfalls nur ein Kupfer(II)-Zentrum, welches keine Wechselwirkungen mit anderen eventuell im Enzym vorhandenen Metallzentren eingeht. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Proteine entsprechen weitestgehend denen normaler Kupfer(II)-Verbindungen im Gegensatz zu Typ 1-Proteinen. Anhand der Cu/Zn-Superoxid-Dismutase, welche die Disproportionierung von zelltoxischem Superoxid zu Sauerstoff und Wasserstoff katalysiert, konnte 1982 mittels Röntgenstrukturanalyse zum ersten Mal die Struktur eines Typ 2-Kupferproteins ermittelt werden.<sup>[58]</sup>



100

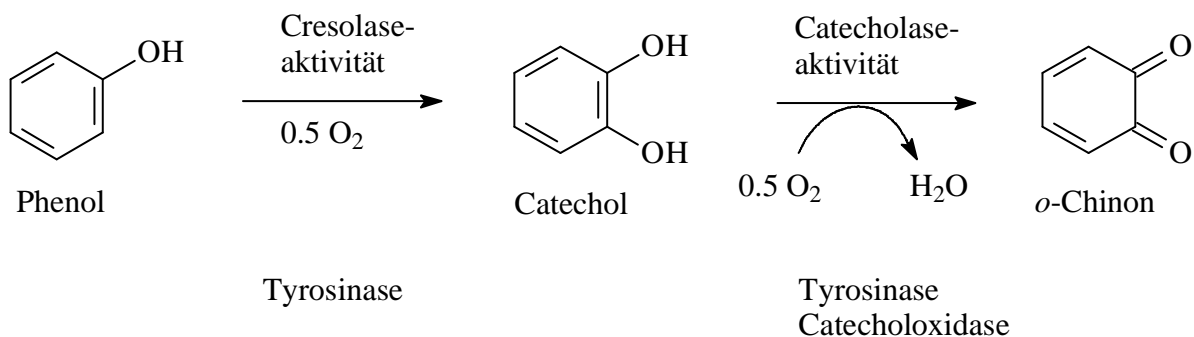
**Abbildung 62:** Struktur des aktiven Zentrums der Cu/Zn-Superoxid-Dismutase

Das Kupfer(II)-Zentrum ist von vier Histidin-Stickstoffatomen quadratisch-planar umgeben und über einen deprotonierten Histidinrest mit einem tetraedrisch koordinierten Zink(II)-Zentrum verbrückt.

### D.2.5 Typ 3-Kupferproteine

Typ 3-Kupferproteine besitzen als aktive Stelle ein zweikerniges Kupferzentrum, in dem die Kupferatome im oxidierten Zustand antiferromagnetisch koppeln und somit ESR-inaktiv sind. Sowohl Sauerstofftransport (Hämocyanin) als auch Sauerstoffaktivierung (Tyrosinase, Catecholoxidase) sind die Hauptaufgaben der Typ 3-Kupferproteine.

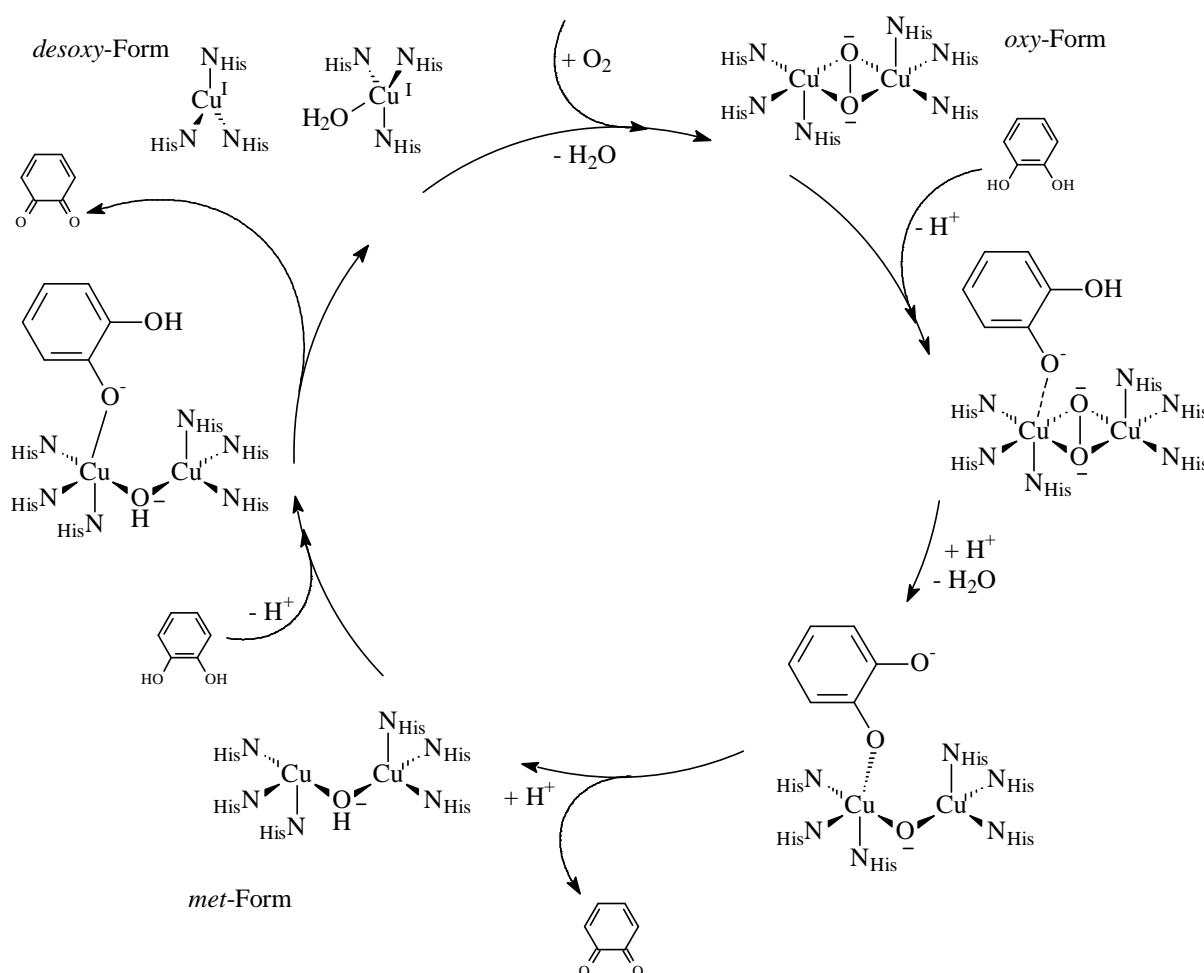
Die Tyrosinase ist die am längsten bekannte Monooxygenase und besitzt ein zweikerniges Kupferzentrum, mit welchem es die Hydroxylierung von verschiedenen Phenolen zu *o*-Catecholen katalysiert (Cresolaseaktivität). Diese *o*-Catechole werden anschließend von der Tyrosinase oder der Catecholoxidase zu den *o*-Chinonen oxidiert (Catecholaseaktivität).



**Abbildung 63:** Reaktionsabfolge zur Cresolase- bzw. Catecholaseaktivität

## D.2.6 Catecholoxidase

Im Gegensatz zur Tyrosinase, die sowohl die Hydroxylierung von Phenolen zu *o*-Catecholen als auch die Oxidation der *o*-Catechole zu *o*-Chinonen katalysieren kann, zeigt die Catecholoxidase ausschließlich Catecholaseaktivität und zählt damit zur Gruppe der Oxidasen. Das Enzym kann aus einer Reihe von Bakterien, Pilzen und den meisten Pflanzen isoliert werden<sup>[59]</sup>, so gelang z.B. 1998 *Krebs et al.*<sup>[60]</sup> die dreidimensionale Strukturbestimmung der monomeren 39 kDa Catecholoxidase aus der Süßkartoffel (*Ipomoea batatas*) in der oxidierten nativen *met*-Form und der reduzierten *desoxy*-Form. Der Wirkungsmechanismus der Catecholoxidase konnte noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Einen möglichen Reaktionsmechanismus zeigt Abbildung 64.<sup>[60]</sup>



**Abbildung 64:** Möglicher Reaktionsmechanismus der Catecholoxidase

In der oxidierten *met*-Form werden die zwei Kupfer(II)-Zentren von jeweils drei Histidinresten umgeben, der Metall-Metall-Abstand beträgt 2.9 Å. Die Zentralatome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre, die durch ein verbrückendes

Hydroxid vervollständigt wird. Nach Reduktion des Enzyms liegt die *desoxy*-Form mit einem Cu(I) – Cu(I)-Abstand mit 4.4 Å vor. In dieser Form sind die beiden Kupferatome trigonalplanar von drei Histidinresten umgeben. Eines der beiden Zentren wird zusätzlich von einem Wassermolekül koordiniert, somit sind die beiden Kupferzentren nicht äquivalent. Molekularer Sauerstoff verdrängt das Wassermolekül und bindet  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$  als Peroxid zwischen den beiden Kupferzentren. Deren Abstand von einander beträgt in dieser *oxy*-Form 3.8 Å. Nachdem das Substrat monodentat an eines der Kupfer-Zentren gebunden wurde, wird es deprotoniert. Nach einem Elektronentransfer vom Substrat zum Peroxid wird die O-O-Bindung gespalten. Die Eliminierung eines Wassermoleküls und die Abgabe des *o*-Chinons führen zur Bildung der *met*-Form, dem vermuteten Grundzustand der Catecholoxidase. Ein weiteres Catecholkolekül fungiert als Cosubstrat und schließt den Cyclus durch Reduktion des hydroxo-verbrückten Zustands zur *desoxy*-Form.<sup>[60]</sup>

### D.2.7 Catecholaseaktivität von Kupferkomplexen

Seit 1980 werden von der Arbeitsgruppe *Nishida* systematisch Kupfer-Komplexe auf ihre Catecholaseaktivität hin untersucht. Dabei weisen quadratisch-planare, mononukleare Kupfer(II)-Komplexe nur eine geringe katalytische Aktivität auf, wohingegen nicht planare, mononukleare Komplexe eine hohe katalytische Aktivität besitzen.<sup>[61]</sup> Auch dinukleare Kupfer(II)-Komplexen mit einem Metall-Metall-Abstand von weniger als 5 Å zeigen gute Katalyseeigenschaften. Ein Grund für diese Tatsache ist die Notwendigkeit eines *steric match* zwischen dem Substrat und dem Komplex, wobei die Metalle einen Abstand einnehmen müssen, der die Anbindung der beiden Sauerstoffe des Catechols erlaubt. Diese Erkenntnisse konnten von anderen Arbeitsgruppen experimentell belegt werden, denn dinukleare Kupfer-Komplexe sind im allgemeinen aktiver als vergleichbare mononukleare.<sup>[62]</sup> Trotz einer großen Anzahl an synthetisierten und untersuchten dinuklearen Modellkomplexen ist es bisher noch nicht gelungen eine Struktur-Aktivitäts-Beziehung abzuleiten, d.h. es ist bis heute nicht möglich, Voraussagen über die Aktivität bzw. optimale Struktur zu machen.<sup>[63]</sup> Die Möglichkeit zur Aufstellung eines Reaktivitäts-Wirkungsprinzips ist gegenwärtig nicht gegeben.

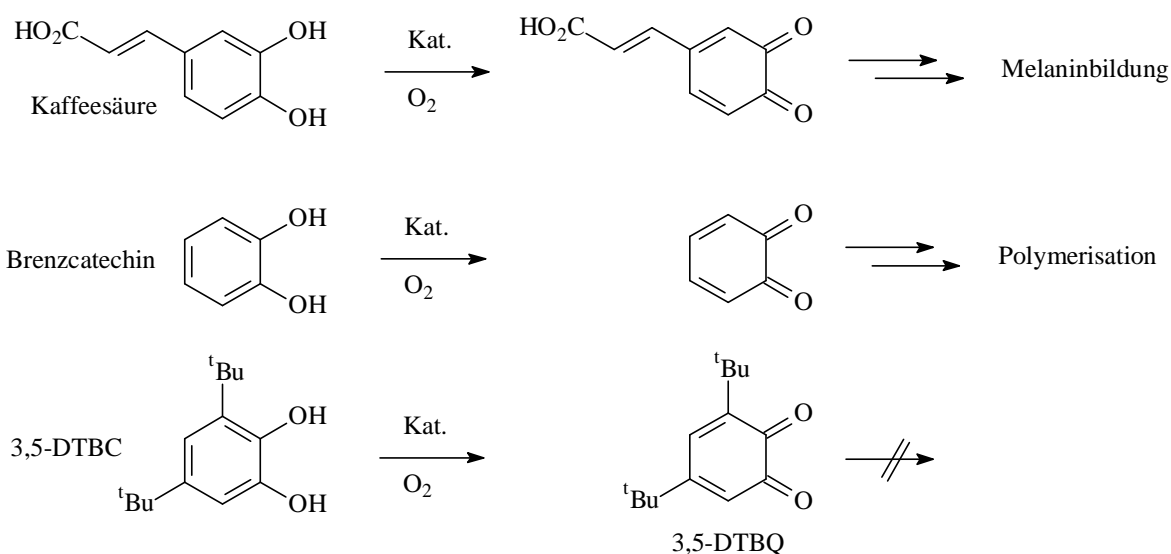
Voraussetzung für eine hohe katalytische Aktivität der Kupferkomplexe ist ein mittleres Redoxpotential.<sup>[64]</sup> Zum einen müssen die Kupferzentren leicht vom Catechol zu reduzieren sein (positives Redoxpotential), zum anderen aber auch durch Sauerstoff leicht wieder zu Kupfer(II)-Zentren oxidierbar sein (negatives Redoxpotential). Dies bedeutet, daß die



Modellkomplexe ein Fenster mit geeignetem Redoxpotential für eine effiziente Katalyse benötigen. Die elektrochemischen Eigenschaften der Kupferzentren selbst sind abhängig von der Koordinationsgeometrie, der Basizität der Donoratome, weiteren exogenen Liganden und sterischen Einflüssen des Liganden. Ein komplexes Zusammenspiel von elektrochemischen Parametern und sterischen Faktoren bestimmt die Aktivität eines Komplexes, bei denen man neben dem *steric match* zwischen Substrat und Komplex auch die hydrophoben Eigenschaften des Komplexes und die Zugänglichkeit des Substrats zum Metallzentrum berücksichtigen muß.

### D.2.8 Auswahl der Reaktionsbedingungen

In bisherigen Catecholaseaktivitätsuntersuchungen kommen verschiedene Substrate wie Brenzcatechin, Kaffeesäure (die natürlichen Substrate der Catecholoxidase), Dopamin, 4-*tert*-Butylcatechol und 3,5-Di-*tert*-butylcatechol zum Einsatz. Da sich die gebildeten *o*-Chinone in Folgereaktionen zu Polymeren umsetzen, die die Messungen verfälschen können, hat sich in den meisten Modellkomplexstudien die Verwendung von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (3,5-DTBC) durchgesetzt. Das Oxidationsprodukt 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-chinon (3,5-DTBQ) ist stabil und läßt sich außerdem durch eine starke Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1900 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gut detektieren. Zur Bestimmung der Aktivitäten und Reaktionsgeschwindigkeiten ist also die UV/Vis-Spektroskopie die Methode der Wahl.



**Abbildung 65:** *o*-Diphenole in Catecholaseaktivitätsuntersuchungen

Das Substrat (3,5-DTBC) und das Oxidationsprodukt (3,5-DTBQ) sind praktisch unlöslich in Wasser. Da sie jedoch in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich sind, werden in dieser Arbeit die Catecholaseaktivitätsmessungen in Methanol durchgeführt, da sowohl die Komplexverbindung **K1** als auch das Substrat darin gut löslich sind.

### D.2.9 Modellkomplex **K1**

Von den beiden im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupferkomplexen wurde der dinukleare Kupferkomplex **K1** auf seine Aktivität zur Katalyse der Catecholoxidation untersucht.<sup>[iv]</sup>

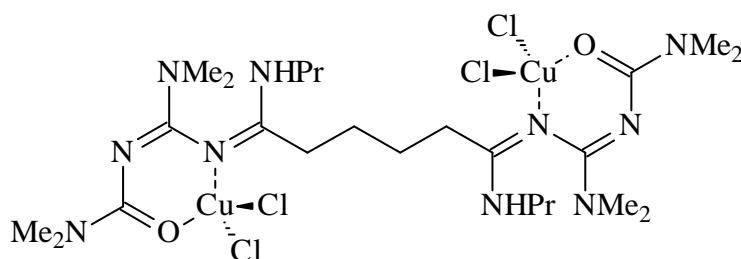


Abbildung 66: Modellkomplex **K1**

Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes zeigt einen Cu(II) – Cu(II)-Abstand von 7.6 Å im Festkörper. Aufgrund der Strukturflexibilität des Liganden ist ein Metall-Metall-Abstand von unter 5 Å, der normalerweise besonders günstig für hohe Aktivitäten ist, in Lösung sehr gut denkbar.

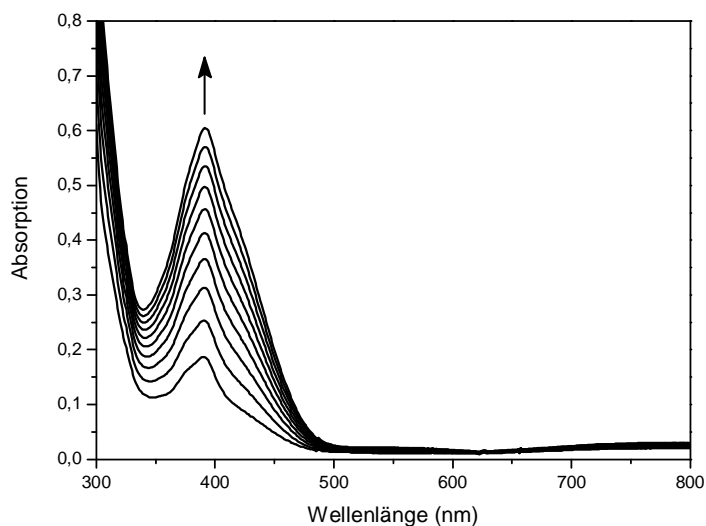
Der Modellkomplex wird in verschiedenen Messreihen mit dem Substrat 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (3,5-DTBC) umgesetzt. Hierzu werden  $1 \cdot 10^{-4}$  M Lösungen von **K1** in Methanol mit mehreren Äquivalenten 3,5-DTBC versetzt. Die Reaktion zum 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-chinon (3,5-DTBQ) wird mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Die UV/Vis-Spektren werden im Wellenbereich von 300 bis 800 nm zeitlich verfolgt. Die Bildung des Oxidationsprodukts zeigt sich durch die Intensitätszunahme der charakteristischen Absorptionsbande bei 400 nm.

<sup>[iv]</sup> Die Aktivitätsmessungen zur Catecholoxidation wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Krebs in Zusammenarbeit mit Dr. Matthias Lüken im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität durchgeführt.

Blindmessungen mit Lösungen von verschiedenen, unkomplexierten Kupfer(II)-Salzen und 3,5-DTBC unter vergleichbaren Katalysebedingungen ergeben keine nennenswerte Oxidation des Catechols<sup>[67]</sup>. Da auch Lösungen von reinem 3,5-DTBC in Methanol über mehrere Stunden stabil gegenüber einer Oxidation sind, kann man sowohl eine Autoxidation als auch eine Oxidation durch unkomplezierte Kupferionen gegenüber der komplexkatalysierten Reaktion vernachlässigen.

### D.2.10 Vorversuche mit Modellkomplex K1

Vor der Durchführung kinetischer Messungen mußte in Vorversuchen geklärt werden, ob der Komplex hinsichtlich der Oxidation von Catecholen überhaupt eine Aktivität zeigt, und wenn ja, ob die Reaktion katalytisch oder stöchiometrisch verläuft und in welchen Größenordnungen die Reaktionsgeschwindigkeiten liegen. Hierzu wird eine  $1 \cdot 10^{-4}$  M Lösung des Komplexes in luftgesättigtem Methanol hergestellt und mit 20 Äquivalenten 3,5-DTBC versetzt. Der Reaktionsverlauf wird UV/Vis-spektroskopisch im Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm während der ersten 20 Minuten zeitlich verfolgt und ist der Abbildung 67 zu entnehmen.

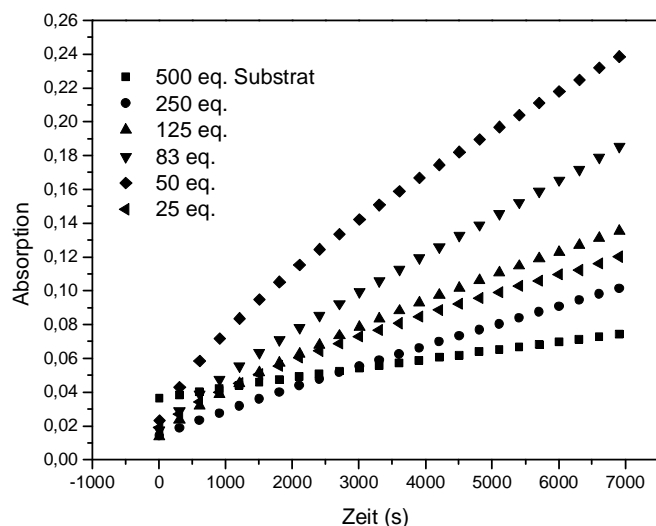


**Abbildung 67:** Umsetzung von **K1** mit 20 Äquivalenten 3,5-DTCB (2 - 20 min.)

Man erkennt, daß der Komplex **K1** die Oxidation von 3,5-DTBC zu 3,5-DTBQ ( $\lambda_{\text{max}} = 400$  nm) mit guten Aktivitäten katalysieren kann. Die Intensität der Absorptionsbande steigt um 0,6 Einheiten an. Bei genauer Betrachtung des Spektrums läßt sich erkennen, daß die Produktbande zu kleineren Wellenlängen verschoben ist. Das Absorptionsmaximum liegt

bei einer Wellenlänge von ungefähr 390 nm, was für die Bildung von 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzosemichinon (3,5-DTBSQ,  $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$ ) spricht. Dieser Befund erklärt auch die breite Bande geringer Intensität bei einer Wellenlänge von 750 nm. Da die Intensität dieser Bande schon nach kurzer Zeit einen Endwert erreicht, kann man davon ausgehen, daß kein weiteres 3,5-DTBSQ mehr gebildet wird. Es ist aber nicht ersichtlich, ob es sich bei dem 3,5-DTBSQ um eine Zwischenstufe, ein Nebenprodukt oder ob es sich um das einzige durch den Komplex gebildete Produkt handelt, welches in einer Folgereaktion durch Luftsauerstoff weiter zum 3,5-DTBQ oxidiert wird. In der Literatur wird häufig von dem Phänomen einer Verschiebung des Absorptionsmaximums bei der Catecholoxidation unter Katalyse von Modellkomplexen berichtet.<sup>[65]</sup>

Zusätzlich zu diesen Versuchen wurden auch die Produktbildungseigenschaften des Modellkomplexes in Abhängigkeit von der Substratkonzentration verfolgt. Hierzu wurden verschiedene Mengen an 3,5-DTBC zu dem Katalysator gegeben und der Anstieg der Absorption bei 400 nm über 2 Stunden verfolgt. In Abbildung 68 ist diese Auftragung zu sehen. Es zeigt sich, daß eine Verringerung der Substratkonzentration zu einer besseren Ausbeute an 3,5-DTBQ führt. Einzig die Kurve mit 25 Äquivalenten Substrat fällt aus diesem Trend heraus. Der Grund für diese Tatsache könnte ein Meßfehler sein oder die Reaktion durchläuft im Bereich von 25 bis 83 Äquivalenten ein Maximum.

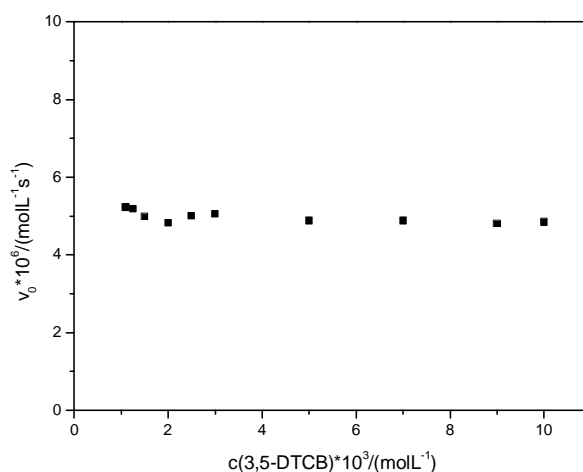


**Abbildung 68:** Umsetzung von **K1** mit verschiedenen Mengen 3,5-DTBC (Absorption bei 400 nm)

Dieses Phänomen wird auch von *J. K. Eberhardt* im Rahmen seiner Dissertation beschrieben.<sup>[9]</sup> Bei weiterer Verringerung der Substratkonzentration verliert die Absorptionsbande bei 400 nm an Intensität. Dies führt er darauf zurück, daß das Catechol zwar schnell zum Chinon oxidiert wird, die zur Verfügung stehende Gesamtmenge an Substrat aber sehr klein ist und folglich nur eine kleine Menge an 3,5-DTBQ gebildet wird.

### D.2.11 Kinetische Messungen

In ersten Voruntersuchungen zeigt der Kupferkomplex **K1** katalytische Aktivität bei der Catecholoxidation. Weitere Untersuchungen sollen Aufschluß über die Reaktionsgeschwindigkeit geben. Zur kinetischen Analyse werden die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten nach der differentiellen Methode bestimmt. Die Geschwindigkeitsbestimmung zu Beginn der Reaktion hat den Vorteil, daß Gewißheit über die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches herrscht, denn zu einem späteren Zeitpunkt können gebildete Produkte z.B. durch Inhibierung oder Autokatalyse den Ablauf der Reaktion stören. Zu dem vorgelegten Katalysator werden verschiedene Mengen (zwischen ein und zehn Äquivalenten) an 3,5-DTBC gegeben. Nach Durchmischung der Reaktionslösung wird der Anstieg der Absorption bei 400 nm als Funktion der Zeit spektralphotometrisch verfolgt. Durch Anlegen einer Tangente an die Absorptions-Zeit-Kurve zum Zeitpunkt  $t = 0$  erhält man die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit. Abbildung 69 zeigt die Auftragung der Anfangsgeschwindigkeiten gegen die Konzentration des 3,5-DTBC.



**Abbildung 69:**  $v_0$  gegen  $c(3,5\text{-DTBC})$ -Diagramm

Es zeigt sich, daß die Anfangsgeschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration ist, was bedeutet, daß die Reaktion im betrachteten Konzentrationsbereich 0. Ordnung bezüglich des Substrats ist. Diese Beobachtung ist ungewöhnlich, da bei Kupfermodellkomplexen der Catecholoxidase in den meisten Fällen der Kurvenverlauf einer Sättigungskinetik erhalten wird. Diese Sättigungskinetik kann dann auf Grundlage des *Michaelis-Menten*-Modells für enzymatisch katalysierte Reaktionen ausgewertet werden.<sup>[66]</sup> Die üblicherweise erreichten maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten betragen  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  molL<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.<sup>[67]</sup> Die Aktivität des Kupferkomplexes **K1** liegt damit in der gleichen Größenordnung für die Oxidation von 3,5-DTBC wie bei vergleichbaren Modellkomplexen. Als Modellkomplex für die Catecholoxidase ist der Komplex **K1** trotzdem weniger geeignet, da sich die Anfangsgeschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration entwickelt, was eine Auswertung nach dem *Michaelis-Menten*-Modell verbietet.

## D.3 Polymerisationsreaktionen

### D.3.1 Anfänge der Polymerisationskatalyse

In den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelten *Gibson* und *Fawcett* eine erste technisch anwendbare Darstellungsmethode für Polyethylen, welche aber nur für die Produktion von Polyethylen geringer Dichte (LDPE, *low density polyethylene*) geeignet ist.<sup>[68]</sup> Das Ethen polymerisiert dabei nach Aktivierung durch Luftsauerstoff oder organische Radikalstarter nach einem radikalischen Mechanismus, wobei die Kettenfortpflanzungsreaktion durch die relativ drastischen Reaktionsbedingungen wenig kontrollierbar ist. Dadurch ergibt sich ein hoher Verzweigungsgrad des Polymers, und man erhält Polyethylen geringer Dichte. Ein Nachteil dieser Methode ist die Verwendung von Drücken von mehreren hundert Megapascal und Temperaturen von über 200°C.

Im Jahr 1952 entdeckten *Ziegler et al.*, daß sich Ethen in Gegenwart von katalytischen Mengen Titantrichlorid und Aluminiumalkylen schon bei niedrigen Temperaturen und Ethendrücken zum Polymer umsetzen läßt.<sup>[69]</sup> Aus dieser Entdeckung entwickelte sich das Mülheimer Niederdruckverfahren, durch das unter milden Reaktionsbedingungen Polyethylen hoher Dichte (HDPE, *high density polyethylene*) mit nur wenigen Verzweigungen der Polymerkette erhalten wird.

Nach der Entdeckung *Ziegler's* wurden auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation schnell große Fortschritte erzielt. Bereits zwei Jahre später gelangen *Natta et al.* mit einem analogen Katalysatorsystem ( $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ ) die stereospezifische Polymerisation von Propen.<sup>[70]</sup> *Ziegler* und *Natta* erhielten für ihre fundamentalen Forschungen zur Olefinpolymerisation 1963 den Nobelpreis für Chemie. Moderne *Ziegler-Natta*-Katalysatoren wurden durch empirische Methoden weiterentwickelt. So ist heute eine stereoselektive Darstellung von Polyolefinen möglich.<sup>[71]</sup> Dennoch sind die prinzipiellen Reaktionsmechanismen, die Voraussetzung für eine hochentwickelte Katalysator-Technologie sind, bis heute noch nicht vollständig verstanden.

### D.3.2 Katalyse mit Metallocenen

Aktuelle Forschungen zur Polymerisationskatalyse konzentrieren sich auf die Verwendung von Metallocenkomplexen als Katalysatoren.<sup>[72]</sup> Obwohl bereits Ende der 50er Jahre von *Breslow* und *Newburg* entdeckt,<sup>[73]</sup> gewann diese Klasse von Katalysatoren erst 20 Jahre später mit der Einführung von Methylalumoxan (MAO) als Aktivator an Bedeutung.<sup>[74]</sup> Die Verwendung von MAO führt zu einem enormen Zuwachs an Polymerisationsaktivität der bis dahin nur mäßig aktiven Katalysatorsysteme. Der Cokatalysator MAO ist ein partiell hydrolysiertes, oligomeres Trimethylaluminium ( $[\text{MeAlO}]_n$ ), dessen genaue Struktur bis heute nicht vollständig aufgeklärt ist.

Mit den Butadien-Zirconocenen konnte von *Erker et al.* eine Verbindungsklasse etabliert werden, die sehr gute Katalysator-Vorstufen für die homogene Olefinpolymerisation liefert.<sup>[75]</sup> Durch Addition von Tris(pentafluorphenyl)boran an Butadien-Zirconocen kann ein System gewonnen werden, das die Beobachtung einzelner Insertionschritte gestattet (Abbildung 70).<sup>[76]</sup>

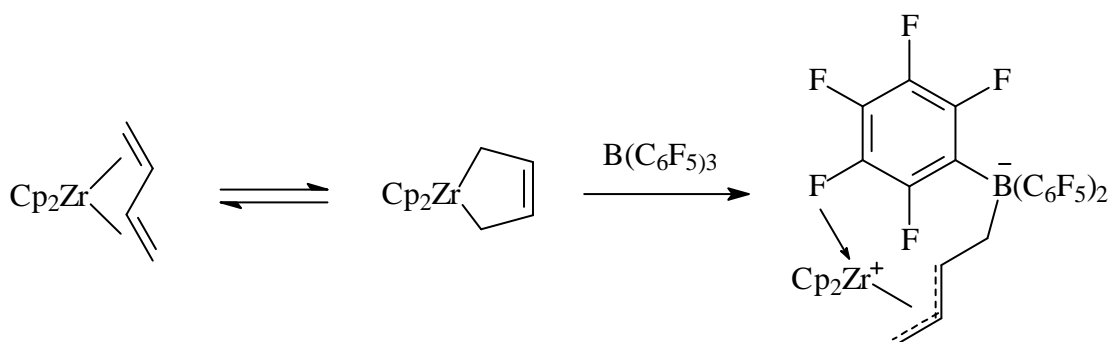


Abbildung 70: Synthese einer Butadien-Zirconocen-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Spezies

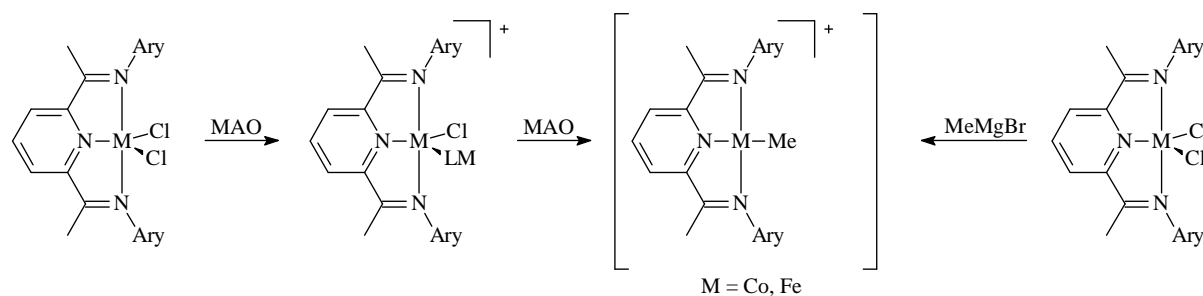
Weiterführende Arbeiten befassen sich mit der genauen strukturellen und energetischen Analyse dieser Komplexe nach der ersten Alkenaddition.<sup>[77]</sup>

### D.3.3 Katalyse mit Diimin-Komplexen

Im Jahr 1995 gelangen *Brookhart et al.* erstmalig die Polymerisation von Ethen mit späten Übergangsmetallen.<sup>[78]</sup> Als Katalysatoren dienen dabei Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit 1,4-Diazabutadien-Liganden. Die  $\alpha$ -Diimin-Liganden zeichnen sich durch sterisch anspruchsvolle Substituenten aus, die das Metallzentrum in axialer Richtung abschirmen. Durch diese Abschirmung sollen bei der Polymerisation Kettenabbruchreaktionen verhindert und somit ein vermehrtes Kettenwachstum begünstigt werden. Als Produkt wird höhermolekulares Polymer erhalten. Die Aktivierung erfolgt bei halogenidhaltigen Komplexen mit Methylalumoxan.

### D.3.4 Katalyse mit Bis(imino)pyridin-Komplexen

Neuere Forschungen auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation konzentrieren sich auf Bis(imino)pyridin-Komplexe. Der synthetisch einfache Zugang zu den Liganden (Kondensation von verschiedenen aromatischen Aminen mit Diketonen) führte in den letzten Jahren zu einem Aufschwung auf diesem Gebiet. *Gibson et al.*<sup>[25]</sup>, *Brookhart et al.*<sup>[26]</sup> und *Ziegler et al.*<sup>[27]</sup> gelangen nicht nur Synthesen der Cobalt(II)- und Eisen(II)/(III)-Komplexe, sondern auch Studien zu den aktiven Spezies. Sie erhielten so einen tieferen Einblick in die Reaktionsmechanismen der Olefinpolymerisation. Neben der Aktivierung durch MAO, bei der in zwei Stufen die beiden Chloridionen gegen eine Methylgruppe ausgetauscht werden, können diese Komplexe auch auf weitere Arten aktiviert werden. Ein Beispiel ist die Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid. Abbildung 71 gibt eine Übersicht über die möglichen Aktivierungsschritte.



**Abbildung 71:** Aktivierung von Bis(imino)pyridin-Komplexen für die Olefinpolymerisation



Am gebräuchlichsten ist aber die Umsetzung mit einem 100fachen Überschuß an MAO. Durchweg können mit den preisgünstigen Katalysatoren (Eisen oder Cobalt im Gegensatz zu Palladium oder Nickel) sehr gute Aktivitäten festgestellt werden.

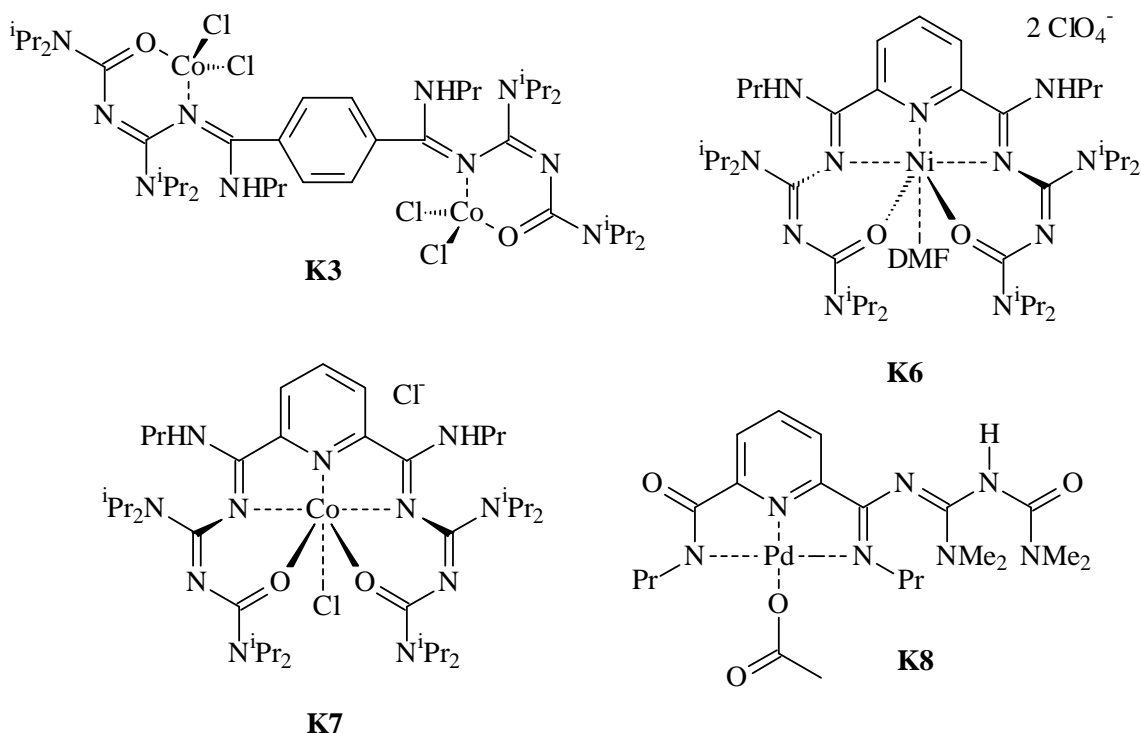
Da die Katalysatoren eine große strukturelle Ähnlichkeit mit einem Teil der in dieser Arbeit synthetisierten Metallkomplexen haben, stellt sich die Frage, inwieweit diese für die Polymerisationskatalyse geeignet sind. Die Koordinationsgeometrie ähnelt sehr dem Aufbau der Bis(imino)pyridin-Liganden, denn sowohl bei dem Palladium(II)- als auch den Cobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen werden die Metallionen an drei Stickstoffdonoratome koordiniert, wobei bei den Cobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen zusätzlich noch eine Koordination an zwei Sauerstoffatome erfolgt. Zudem ist der sterische Anspruch der Oligonitril-Liganden sehr hoch. Die Polymerisationsexperimente werden mit den Verbindungen **K3**, **K6**, **K7** und **K8** durchgeführt, wobei die Aktivierung der Komplexe mittels Methylalumoxan erfolgt.

### D.3.5 Polymerisationsexperimente

In dieser Arbeit wurden vier Komplexe auf ihre katalytische Wirkung in der Ethenpolymerisation untersucht. Abbildung 72 gibt eine Übersicht über diese Komplexe. Die Polymerisationsexperimente werden in einem mit Argon gespülten Glasautoklaven durchgeführt.<sup>[v]</sup> Der Autoklav ist mit einem Rührer mit Magnetkupplung und einem Kryostaten verbunden, an dem eine Polymerisationstemperatur von 60°C eingestellt wird. Das Katalysatorsystem besteht aus dem jeweiligen Komplex (0.01 mmol) und einem 1000fachen Überschuß an Methylalumoxan. Im Autoklaven wird dazu eine Lösung aus Methylalumoxan in absolutem Toluol mit Ethen gesättigt und anschließend mit dem Katalysator, gelöst in wenig absolutem Toluol, versetzt, um die Reaktion zu starten. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei 2 bar Ethendruck gerührt. Eine Mischung aus Methanol und verdünnter Salzsäure wird nach Ablassen des Ethenüberdrucks vorsichtig bei Raumtemperatur zu dem Reaktionsgemisch gegeben, um die Reaktion abubrechen. Um nicht umgesetztes Monomer aus der Lösung zu vertreiben, wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt.

---

<sup>[v]</sup> Die Polymerisationsexperimente wurden in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. G. Erker* in Zusammenarbeit mit *Dr. Stephane Bredau* im Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität durchgeführt.



**Abbildung 72:** Übersicht über die in Polymerisationsexperimenten getesteten Metallkomplexe

Eventuell gebildetes Polyethen ist unter diesen Bedingungen unlöslich und kann durch Filtration und anschließendes Waschen mit Wasser isoliert werden.

Ein Versuch mit dem Palladium(II)-Komplex **K8** ergibt, daß dieser unter diesen Reaktionsbedingungen sehr schnell zersetzt wird. Augenblicklich nach Zugabe der Katalysatorlösung zu der mit MAO versetzten Ethen-Lösung fällt ein schwarzer Feststoff aus. Vermutlich handelt es sich bei diesem Feststoff um ungelöstes, elementares Palladium, welches durch Reduktion des Komplexes durch MAO entstanden ist. Bei dem Polymerisationsversuch mit dem Palladium(II)-Komplex konnte kein Polyethen nachgewiesen werden.

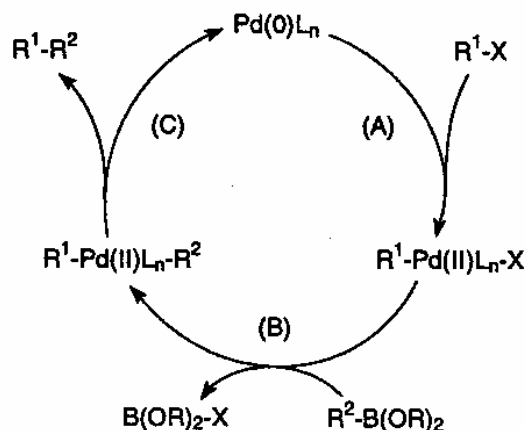
Ebenfalls kein Polyethen kann bei den Versuchen mit den drei anderen Cobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen **K3**, **K6** und **K7** erhalten werden. Eine mögliche Erklärung bei den beiden Komplexen mit dem „Pincer“-Liganden könnte der zu große sterische Anspruch des Liganden im Vergleich zu den Bis(imino)pyridin-Liganden (E.3.4) sein, da dieser alleine schon fünf Koordinationsstellen des Metalls besetzt, und deshalb möglicherweise nicht mehr genügend Koordinationsstellen oder –raum für die Anbindung des Ethens zur Verfügung stehen.

Die nicht vorhandene Aktivität der vier Komplexe in der Katalyse der Polymerisation von Ethen kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen können die gewählten Reaktionsbedingungen für eine Katalyse nicht ausreichend gewesen sein, möglicherweise kann eine Erhöhung des Ethendrucks auf über 2 bar zu einem besseren Ergebnis führen. Eine andere Möglichkeit ist, daß die Komplexe zwar eine katalytische Aktivität besitzen, aber keine Polymerisierung, sondern nur eine Oligomerisierung von Ethen eintritt. Für die Überprüfung dieser Hypothese wurden die Reaktionslösungen nach Beendigung der Versuche bis zur Trockene einrotiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Analyse gelang aber nicht, da keine eindeutigen Aussagen über mögliche Produkte gemacht werden konnten.

## D.4 Suzuki-Miyaura-Kupplung

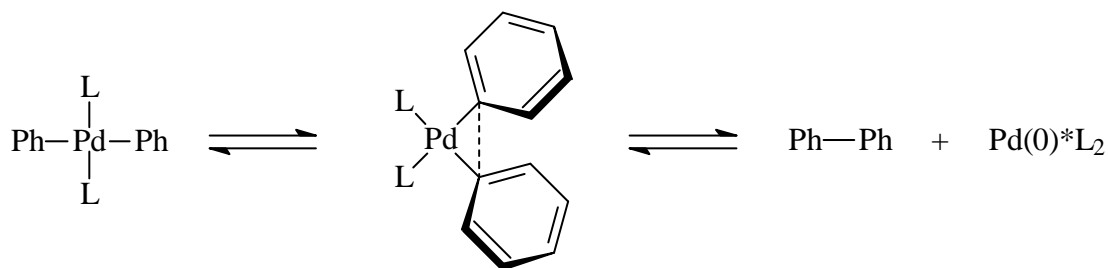
### D.4.1 Einleitung

Die *Suzuki-Miyaura*- oder kurz *Suzuki*-Kreuzkupplung ist eine der wichtigsten Reaktionen zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.<sup>[79]</sup> Sie stellt eine moderne Möglichkeit zur Verfügung, um aromatische Verbindungen zu Biarylen zu verknüpfen. Derartig substituierte Biphenyle sind oft zentrale Bestandteile von Pharmazeutika und Herbiziden.<sup>[80]</sup> Mittlerweile wird die *Suzuki*-Reaktion vielfach als Schlüsselschritt in komplizierten Naturstoffsynthesen verwendet. Ein Vorteil gegenüber alternativen Verfahren ist, daß keine stöchiometrischen Mengen an Schwermetallen eingesetzt werden müssen. Allgemein versteht man unter *Suzuki*-Kupplung eine intermolekulare Kreuzkupplung zwischen einer Arylboronsäure und einem Arylhalogenid bzw. -triflat unter Palladium- oder Nickel-Katalyse in Anwesenheit von mindestens einem Äquivalent Base. Hierbei ist die Boronsäure der nucleophile und das Halogenaryl der elektrophile Kupplungspartner. Das Nucleophil kann eine freie Boronsäure, ein Dialkyl- oder ein cyclischer Boronsäureester sein. Die erste *Suzuki*-Kupplung wurde von *Miyaura et al.* mit 3mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator im Lösungsmittel Benzol durchgeführt. Als Katalysatoren werden häufig zweiwertige Palladiumverbindungen eingesetzt, die erst *in situ* zu den aktiven Palladium(0)-Spezies reduziert werden.<sup>[81]</sup> Ein allgemein angenommener Katalysezyklus zur *Suzuki*-Reaktion ist in Abbildung 73 gezeigt.<sup>[82]</sup>



**Abbildung 73:** Katalysezyclus der *Suzuki*-Reaktion

Schritt (A) ist die oxidative Addition eines Organohalogenids an einen Palladium(0)-Komplex, woraus ein stabiler *trans*- $\sigma$ -Palladium(II)-Komplex resultiert. Die Reaktion verläuft für Alkenylhalogenide unter Retention und für Allyl- und Benzylhalogenide unter Inversion der Konfiguration. Für Alkylhalogenide, die ein  $\beta$ -Wasserstoffatom besitzen, verläuft die oxidative Addition sehr langsam. Außerdem kann es hier zu einer  $\beta$ -Hydrideliminierung als Konkurrenzreaktion kommen. Die oxidative Addition ist oft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Katalysezyclus. Die relativen Reaktivitäten fallen in der Reihenfolge  $I > OTf > Br \gg Cl$  ab. Da die Preise in der umgekehrten Reihenfolge steigen, liegt einer der Schwerpunkte neuerer Forschungen auf der Entwicklung von Katalysatorsystemen, die in der Lage sind, Chlor-Verbindungen zu aktivieren. Der zweite Schritt (B) im Katalysezyclus ist die Transmetallierung, wobei ein organischer Rest von der Organoboronkomponente auf den  $\sigma$ -Palladium(II)-Komplex übertragen wird. Gleichzeitig wird das Halogenid auf die Boronkomponente übertragen. Eine wichtige Rolle bei der Transmetallierung übernimmt die zugesetzte Base ( $K_2CO_3$ , NaOH, NaOEt, CsF,  $CsCO_3$ , ...). Im Allgemeinen verläuft die Reaktion zwischen dem Organo-Palladium(II)-Halogenid und der Organoboron-Komponente aufgrund der geringen Nucleophilie des Boratoms relativ langsam. Die Nucleophilie dieser Gruppe kann durch Quaternisierung des Borons mit einer anionischen Base dadurch erhöht werden, daß der entsprechende „*ate*“-Komplex gebildet wird. Der letzte Schritt (C), die reductive Eliminierung, führt zur Freisetzung des Kupplungsproduktes und zur Regenerierung der Palladium(0)-Spezies. Die Reaktion verläuft bei *cis*-Palladium(II)-Komplexen unmittelbar, während die *trans*-Palladium(II)-Komplexe zunächst zu den *cis*-Komplexen isomerisieren müssen. Abbildung 74 gibt ein Beispiel für die Isomerisierung und reductive Eliminierung.



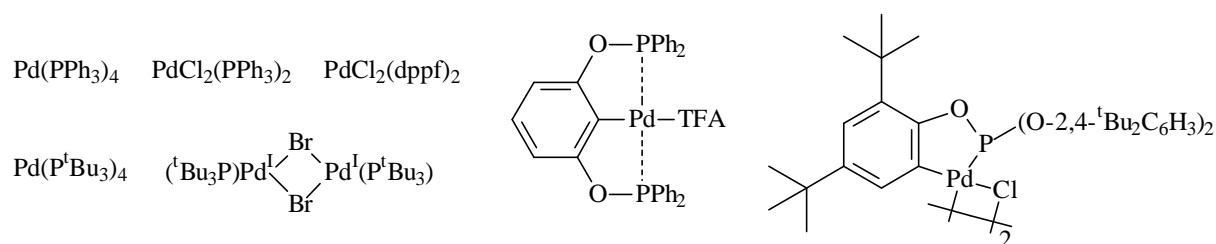
**Abbildung 74:** Mechanismus der reduktiven Eliminierung

Allgemein gilt, daß Diaryl-Palladium(II)-Komplexe schneller reagieren als Alkylaryl-Palladium-Verbindungen. Am unreaktivsten sind die Dialkyl-Palladium(II)-Komplexe. Daraus läßt sich schließen, daß sich über  $\pi$ -Orbitale der aromatischen Komponenten eine positive Wechselwirkung mit dem Kupplungspartner ausbilden kann und so die Bildung der neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erleichtert wird.

Aktuelle Forschungen zur Palladiumchemie beschäftigen sich unter anderem mit Salzeffekten,<sup>[83]</sup> Ligandendesign zur Synthese stabiler Palladiumkatalysatoren,<sup>[84]</sup> Herstellung ligandenfreier Nanopalladium-Katalysatoren<sup>[85]</sup> sowie der Wiedergewinnung teurer Palladiumkatalysatoren.<sup>[86]</sup> Die Ansätze dazu sind vielfältig und reichen von der Immobilisierung elementaren Palladiums z.B. auf mesoporösen oder schichtartig aufgebauten, stark basischen Festkörpern („Layered Double Hydroxides“)<sup>[86]</sup> oder auf Polymeren<sup>[86]</sup> bis zur Mikroverkapselung von Palladiumacetat in Polyharnstoff.<sup>[87]</sup>

#### D.4.2 Liganden auf Phosphinbasis

Die ersten in der *Suzuki*-Reaktion eingesetzten Palladiumkatalysatoren besitzen verschiedenste Liganden auf Phosphinbasis. Abbildung 75 zeigt eine Auswahl bisher verwendeter Liganden.



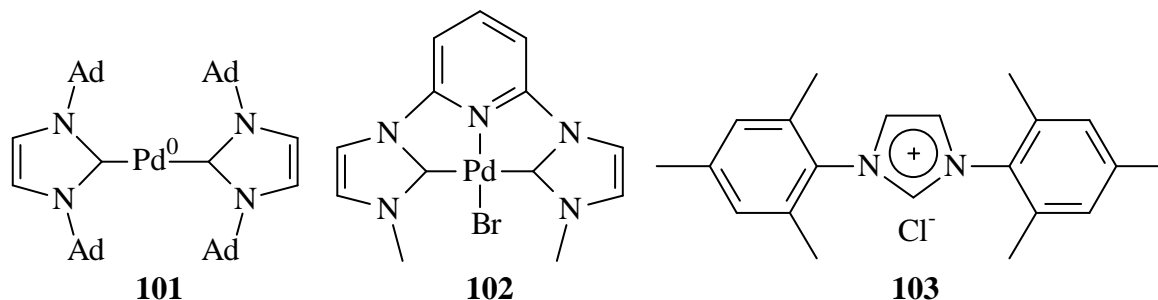
**Abbildung 75:** Übersicht über Komplexe auf Phosphinbasis<sup>[82,88]</sup>

Diese Komplexe besitzen eine Reihe von Nachteilen. In der Regel sind sie sehr licht- und luftempfindlich, und aufgrund einer begrenzten Reaktivität sind hohe Katalysatormengen von 1 bis 10 mol% notwendig. Ein weiteres Problem ergibt sich bei der Kupplung von reaktionsträgen Chloraromaten, da die Aktivität der Katalysatoren zumeist nicht ausreicht.

### D.4.3 N-Heterocyclische Carbene als Liganden

N-Heterocyclische Carbene sind mittlerweile zu universellen Liganden in der metallorganischen Koordinationschemie geworden. Diese besonderen Eigenschaften der Carbene erlauben es, daß N-heterocyclische Carbene auf Metallzentren sowohl stabilisierend als auch aktivierend in einer Vielzahl katalytischer Schlüsselschritte der organischen Synthese wirken. In kommenden Generationen metallorganischer Katalysatoren werden sie vermutlich die etablierte Klasse der Organophosphanliganden ergänzen oder zum Teil ersetzen.

*Herrmann et al.*<sup>[89]</sup> konnten den nach eigenen Angaben bisher aktivsten Katalysator **101** für die Kupplung von Chlorarenen zu substituierten Biphenylen darstellen.

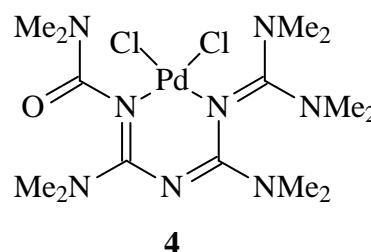
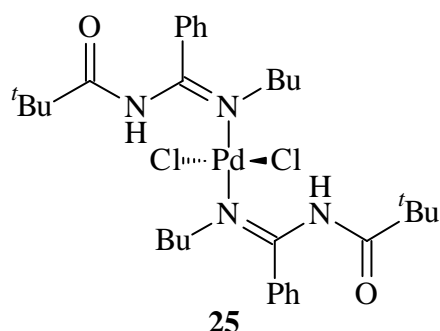


Die Reaktionszeiten liegen bei Raumtemperatur zwischen 2 und 48 Stunden, bei 80°C ist die Produktivität noch etwa sechsmal höher. Die Stabilität des aktiven Katalysators **102** wird auf die zangenartige Form des dreizähligen CNC-Liganden zurückgeführt.<sup>[90]</sup> Der Ligand **103** wird von *Nolan et al.*<sup>[91]</sup> für die Kupplung von Chloraromaten eingesetzt, wobei auf die ungewöhnlich hohe Basenabhängigkeit dieser Reaktion hingewiesen wird. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> liefert hierbei mit einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden und einer Ausbeute von 96 % die besten Ergebnisse.

#### D.4.4 Liganden mit Stickstoffdonoratomen

In letzter Zeit wird auch über Palladium-Komplexe mit Stickstoffdonorliganden berichtet, die in der *Suzuki*-Reaktion eingesetzt werden. *Nolan et al.*<sup>[92]</sup> berichten über die Verwendung von Diazabutadienen. Hierbei wird der aktive Katalysator *in situ* aus Palladium(II)-Acetat und verschiedenen Diazabutadienen erzeugt. Mit relativ hohen Katalysatorkonzentrationen (3 mol%) werden Bromaromaten und aktivierte Chloraromaten zu den entsprechenden Biphenylen umgesetzt. Von *Gade et al.*<sup>[93]</sup> wird über einen zweikernigen Palladium-Komplex mit Bis(oxazolinyl)pyrrol-Ligand berichtet, der in der Lage ist, Brombenzol und Phenylboronsäure mit Umsatzzahlen von rund 10000 zu kuppeln. Mit dem stark aktivierten 4-Bromacetophenon werden sogar Umsatzzahlen von 82000 erreicht.

Im Rahmen seiner Dissertation konnte *J. K. Eberhardt*<sup>[9]</sup> zeigen, daß mit den beiden *N*-Acylamidin- **25** bzw. Oligonitril-Palladiumkomplexen **4** sehr gute Umsatzzahlen in der *Suzuki*-Reaktion erreicht werden können.

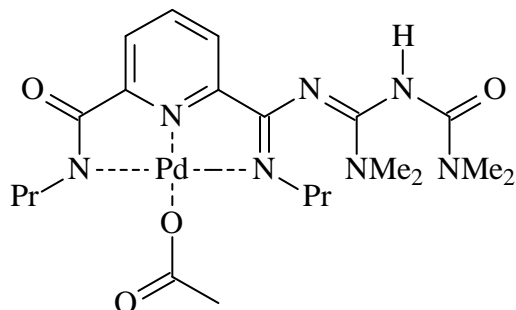


Mit dem Komplex **25** können bei der Kupplung von Brombenzol und Phenylboronsäure bei 110°C Umsatzzahlen von rund 200000 bei fast quantitativer Ausbeute erreicht werden. Weitere herausragende Eigenschaften sind die Luftunempfindlichkeit und die Stabilität der Komplexe in Lösung.

#### D.4.5 Reaktionsbedingungen der *Suzuki*-Reaktion mit Komplex **K8**

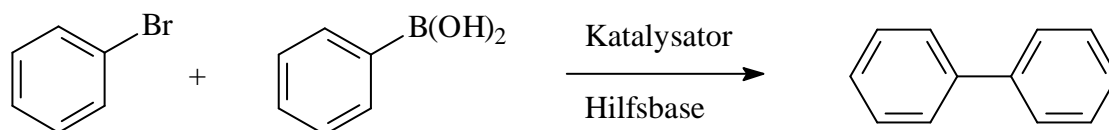
Die Katalyse der *Suzuki*-Kreuzkupplung wurde als mögliche Anwendung für den im Rahmen dieser Dissertation dargestellten Palladium(II)-Komplex **K8** (Abbildung 76) untersucht. Dieser wurde in zwei verschiedenen Gebieten eingesetzt. Über den Einsatz des Palladium(II)-Komplexes bei der Umsetzung von mehrfach bromsubstituierten Oligonitrilen wurde bereits im Abschnitt C.3.5 berichtet. Hier soll die Anwendungsbreite und Limitationen der Aktivität

des Komplexes in verschiedenen Modellreaktionen ergründet werden. Als einfachste Standardreaktion wird die Kupplung von Brombenzol und Phenylboronsäure untersucht (Abbildung 77).



**Abbildung 76:** Palladium(II)-Komplex **K8** als Katalysator in der *Suzuki*-Reaktion

Als Ausgangspunkt für die gewählten Reaktionsbedingungen dient die Dissertation von *J. K. Eberhardt*.<sup>[9]</sup>



**Abbildung 77:** Modellreaktion für die *Suzuki*-Reaktion

Für die Durchführung wird ein Gemisch aus Brombenzol, 1,2 Äquivalenten Phenylboronsäure, 2 Äquivalenten Base und dem Katalysator in Toluol auf 85 oder 110°C erhitzt. Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, werden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht. Die Reaktion wird in der Regel nach vier Stunden abgebrochen.

Die gewählten Reaktionsbedingungen sind verhältnismäßig moderat, außerdem gilt Brombenzol allgemein als nicht-aktiviertes Edukt für die *Suzuki*-Reaktion.<sup>[94]</sup> Als Lösungsmittel wird Toluol üblicher Laborqualität verwendet und die Umsetzung erfolgt ohne Schutzgasatmosphäre. Im Gegensatz zu vielen Literaturstellen<sup>[94]</sup> werden nicht 1,5 oder gar 2 Äquivalente Phenylboronsäure verwendet, was sicherlich zu höheren Ausbeuten und Umsatzzahlen führen würde, sondern es wird nur mit einem relativ geringen Überschuss (1,2 Äquivalente) an Boronsäure gearbeitet, was im Hinblick auf weiterführende Arbeiten mit aufwendiger substituierten Boronsäuren Vorteile bietet.



#### D.4.6 Aktivität von Komplex **K8** in der *Suzuki*-Reaktion

Der Oligonitril-Palladium(II)-Komplex **K8** wird als Katalysator für die *Suzuki*-Reaktion untersucht. Der Komplex wird dazu in verschiedenen Konzentrationen bei Reaktionstemperaturen von 85 und 110°C eingesetzt. Um bei geringeren Katalysatormengen noch mit annehmbaren Chemikalienmengen arbeiten zu können, wird zunächst eine Lösung bekannter Konzentration des Katalysators in Toluol hergestellt und dient dann als Stammlösung. Die Ergebnisse der Katalysestudie sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

**Tabelle 14:** *Suzuki*-Reaktion von Brombenzol mit Phenylboronsäure unter Katalyse von **K8**

Nr.	Katalysator-konzentration	Hilfsbase	Reaktions-temperatur	Reaktions-zeit	Ausbeute	TON*
1	1.0 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C	4h	99 %	99
2	0.1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C	4h	99 %	990
3	0.01 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C	4h	33 %	3 300
4	0.001 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C	4h	12 %	12 000
5	0.01 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110°C	4h	95 %	9 500
<b>6</b>	<b>0.001 mol%</b>	<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>110°C</b>	<b>4h</b>	<b>83 %</b>	<b>83 000</b>
7	0.0001 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110°C	4h	14 %	140 000

\*) Umsatzzahl (TON) = mol (Produkt) / mol (Katalysator)

Der Palladium(II)-Komplex **K8** besitzt eine sehr gute katalytische Aktivität bei der Kreuzkupplung von Brombenzol und Phenylboronsäure. Bei Verwendung von **K8** werden mit höheren Katalysatorkonzentrationen bei einer Reaktionstemperatur von 85°C nahezu quantitative Umsätze erzielt. Nachdem eine weitere Verringerung der Katalysatorkonzentration bei dieser Reaktionstemperatur nur noch zu unvollständigen Umsätzen von 33 % und weniger führt, wird die Reaktionstemperatur auf 110°C erhöht. Hier können auch mit geringeren Konzentrationen Ausbeuten von über 90 % erreicht werden, wobei die Verwendung von  $1 \cdot 10^{-3}$  mol% (Nr. 6) eine Ausbeute von 83 % ergibt und damit das beste Ergebnis mit einer TON von 83 000 darstellt. Zwar kann bei einer weiteren Konzentrationsabsenkung eine TON von 140 000 erzielt werden, dies allerdings nur bei einer nicht mehr akzeptablen Ausbeute von 14%. Es ist offensichtlich, daß eine erhöhte Reaktionstemperatur für die hohe Katalysatoraktivität sehr wichtig ist, obwohl eine Reaktionstemperatur von 110°C noch verhältnismäßig moderat im Vergleich zu anderen

Studien ist.<sup>[94]</sup> Ein weiterer Vorteil des Katalysatorsystems **K8** ist die große Stabilität des Komplexes unter diesen Reaktionsbedingungen, da eine Trübung der Reaktionslösung durch elementares Palladium als mögliches Produkt einer Reduktion nicht beobachtet wird.

Um ein Gefühl für die wirkliche Aktivität des Komplexes **K8** zu entwickeln, werden vergleichende Studien mit einem ligandenfreien Palladium(II)-Salz (Palladiumacetat) und mit dem *in situ* erzeugten Komplex in Toluol durchgeführt. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse aufgelistet.

**Tabelle 15:** Vergleichende Katalysestudien

Nr.	Katalysatorsystem	Hilfsbase	Reaktions- temperatur	Reaktions- zeit	Ausbeute
1	0.1 mol% PdAc <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C	4h	52 %
2	0.1 mol% PdAc <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110°C	4h	71 %
3	0.1 mol% PdAc <sub>2</sub> + Ligand	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C	4h	61 %
4	0.1 mol% PdAc <sub>2</sub> + Ligand	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110°C	4h	71 %
5	0.1 mol% Komplex	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85°C	4h	99 %
6	0.01 mol% Komplex	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110°C	4h	95 %

Es ist klar ersichtlich, daß die Verwendung von ligandenfreien Palladium(II)-Acetat zwar zu moderaten Ausbeuten führt, aber bei weitem nicht die katalytische Aktivität des Komplexes erreicht wird. Ein *in situ* erzeugter Komplex aus dem Liganden und dem Palladium(II)-Acetat führt zwar zu einem etwas höherem Umsatz, doch reichen auch hier die Ausbeuten bei weitem nicht an die des Komplexes heran. Es scheint, da die Reaktion kurz nach der Zugabe der Reagenzien gestartet wird, daß sich der Komplex noch nicht vollständig gebildet hat und so zu Beginn fast nur Palladiumacetat vorliegt. Gestützt wird diese Annahme vom zeitlichen Verlauf der Produktbildung (Abbildung 78). Bei Verwendung des Komplexes **K8** wird zunächst eine Induktionsphase durchlaufen, in der keine katalytische Aktivität zu messen ist. Vermutlich ist die Reduktion des Palladium(II)-Komplexes zur aktiven Palladium(0)-Spezies durch den sperrigen Liganden leicht gehemmt. Freies Palladiumacetat und das Gemisch werden sehr viel schneller *in situ* reduziert und können somit früher die katalytische Aktivität entfalten. Möglicherweise wird bei dem Gemisch aus Palladiumacetat und dem Liganden

zunächst nur wenig des Komplexes gebildet, das restliche freie Palladiumacetat führt zu einem frühen Anstieg der Kurve. Die geringe Menge des gebildeten Komplexes erklärt die etwas bessere Katalysatorwirkung als bei dem freien Palladiumacetat.

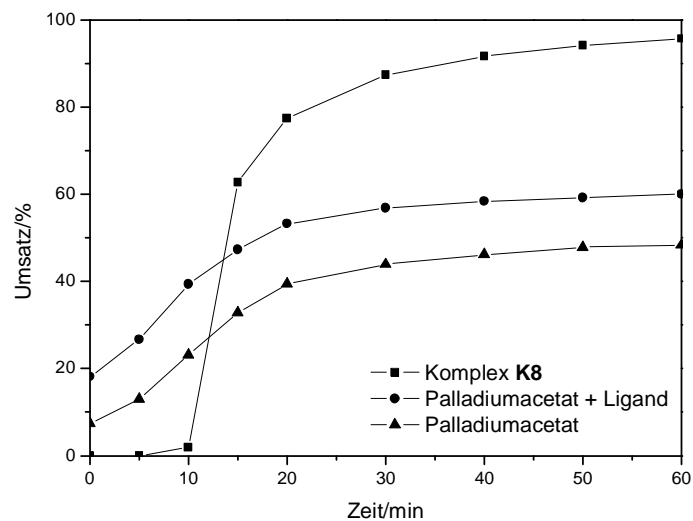
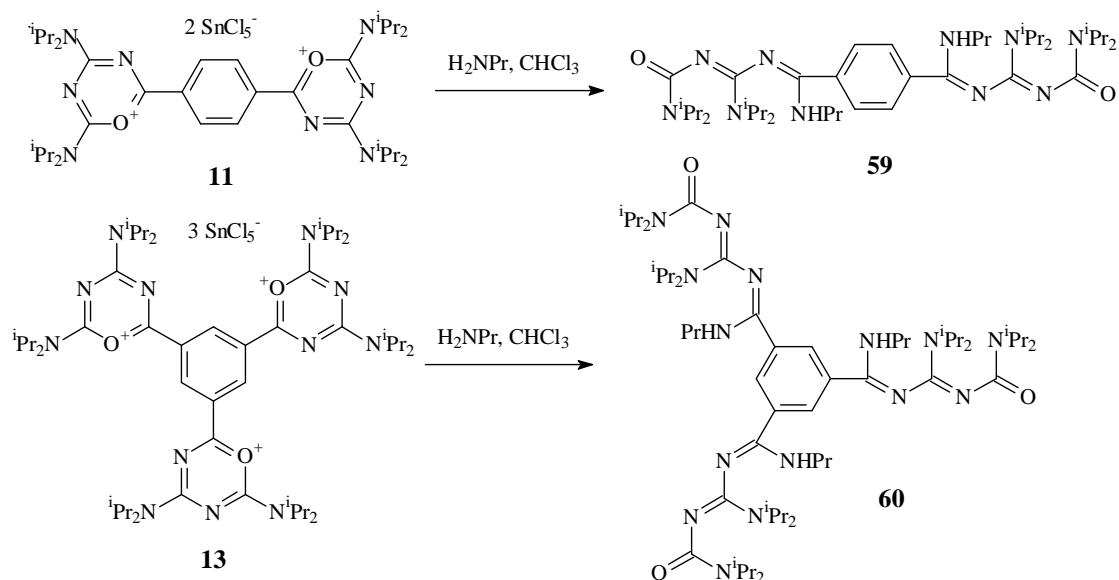


Abbildung 78: Zeitlicher Verlauf der Produktbildung bei 85°C

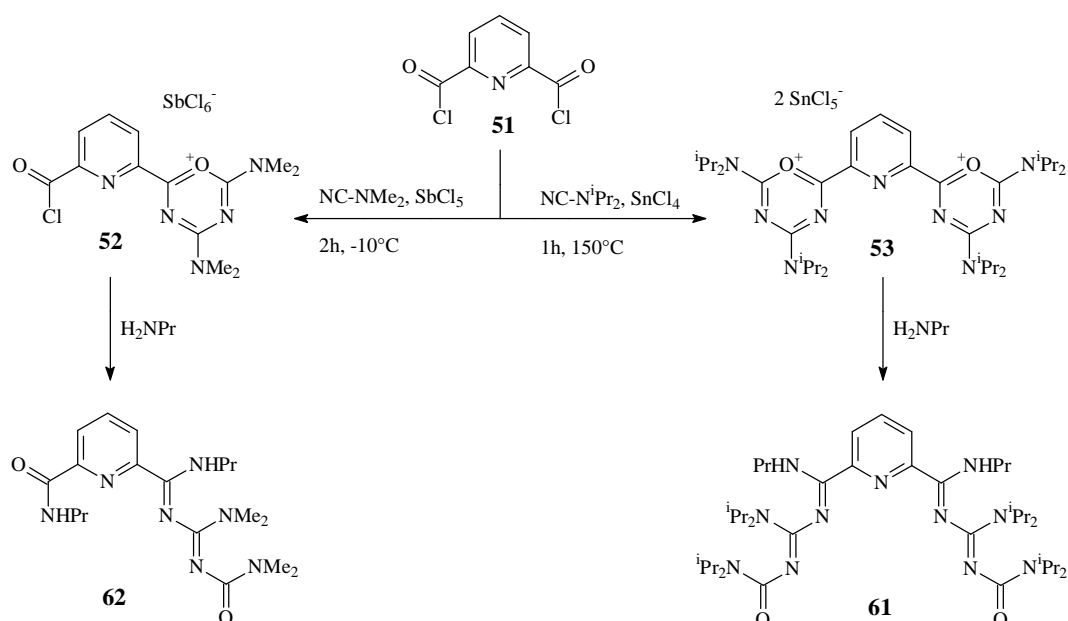


Da einige der synthetisierten Oxadiaziniumsalze schon literaturbekannt oder aber bislang nicht zu isolieren sind, wird an dieser Stelle beispielhaft nur die Synthese von **13** gezeigt. Sie gelingt durch eine lewissäurekatalysierte Reaktion eines Säurechlorids mit zwei Nitrilen.

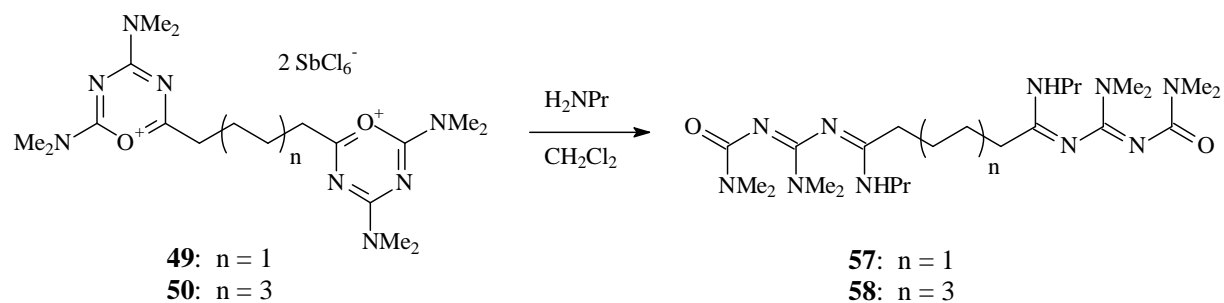
Aus den Oxadiaziniumsalzen **11** und **13** können verschiedene verzweigte Oligocyanamide **59** und **60** mit Benzol als Zentrum synthetisiert werden.



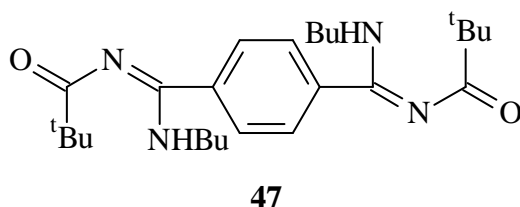
Eine zusätzliche Metall-Koordinationsstelle am Zentrum wird erhalten, wenn anstelle eines Benzolrings ein Pyridinring als Zentraleinheit verwendet wird. Ausgehend von 2,6-Pyridindicarbonsäurechlorid **51** bilden sich je nach verwendeten Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Oligocyanamide **61** und **62**.



Bei diesen Verbindungen sind die beiden Ketten über das aromatische Zentrum hinweg vollständig konjugiert. Eine Separierung der  $\pi$ -Systeme der beiden Ketten gelingt durch Verwendung von aliphatischen Zentraleinheiten. So können die beiden Oligocyanamide **57** und **58** durch eine nucleophile Ringöffnungsreaktion der Oxadiaziniumsalze **49** und **50** dargestellt werden, wobei die Doppelbindungsketten durch jeweils vier oder acht  $\text{CH}_2$ -Einheiten voneinander getrennt sind.

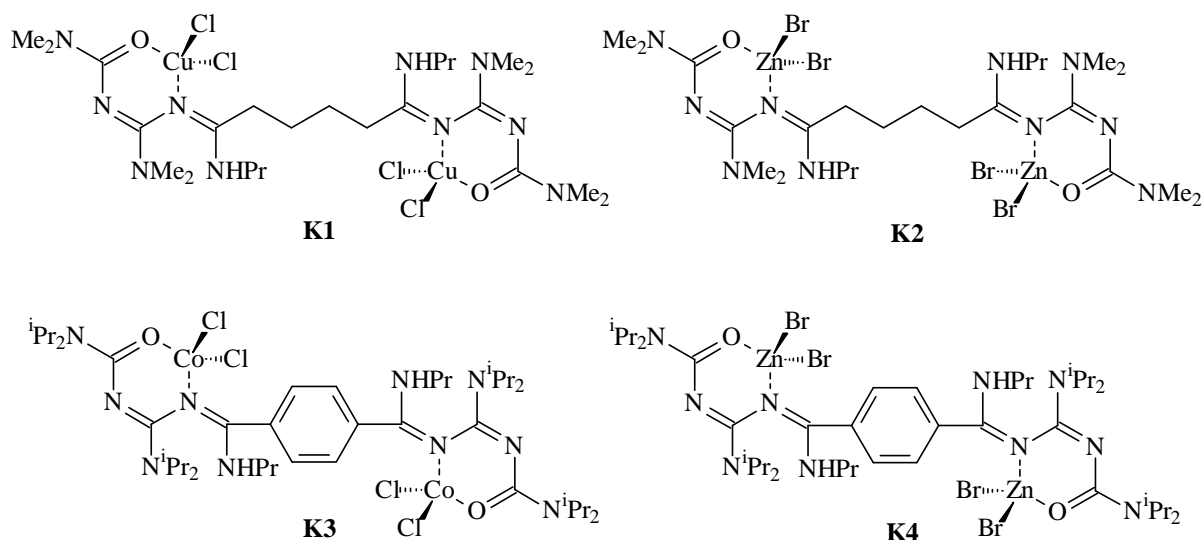


Als kürzerkettige Modellverbindung für Oligonitrile kann zum ersten Mal das verzweigte *N*-Acylamidin **47** erhalten werden. Die Synthese gelingt durch Reaktion eines Bis-Amidins, welches aus 1,4-Dicyanobenzol und zwei Lithiumamiden synthetisiert wird, mit Pivaloylchlorid in 2N Natronlauge.

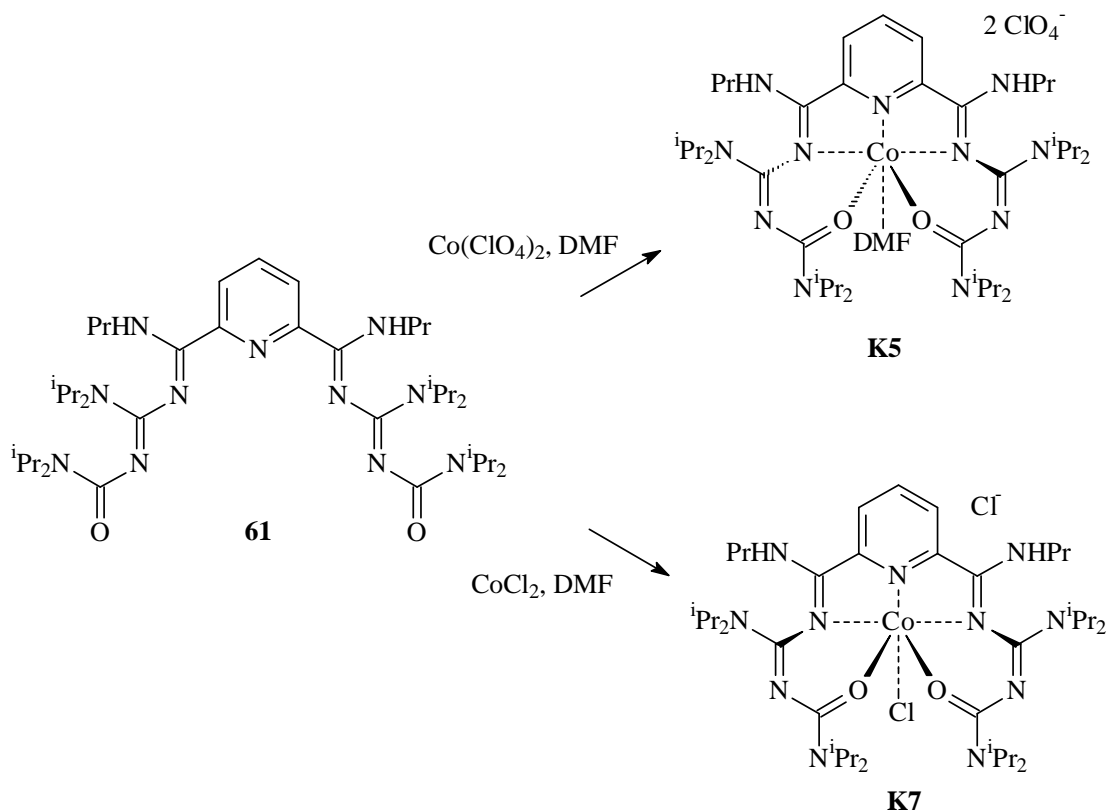


## E.2 Komplexsynthese

Im Rahmen dieser Arbeit gelingt die Darstellung der verschiedensten mono- und dinuklearen Metall-Komplexverbindungen mit Oligonitrilen als verzweigten Liganden. Mit den beiden Liganden **57** und **59** können die vier dinuklearen Komplexe **K1**, **K2**, **K3** und **K4** erhalten werden. Diese Komplexe bestehen aus zwei Metall(II)-Zentren und einem Äquivalent der Oligonitrile als Chelatliganden. Die Koordination erfolgt an Stickstoff- und Sauerstoffatome.



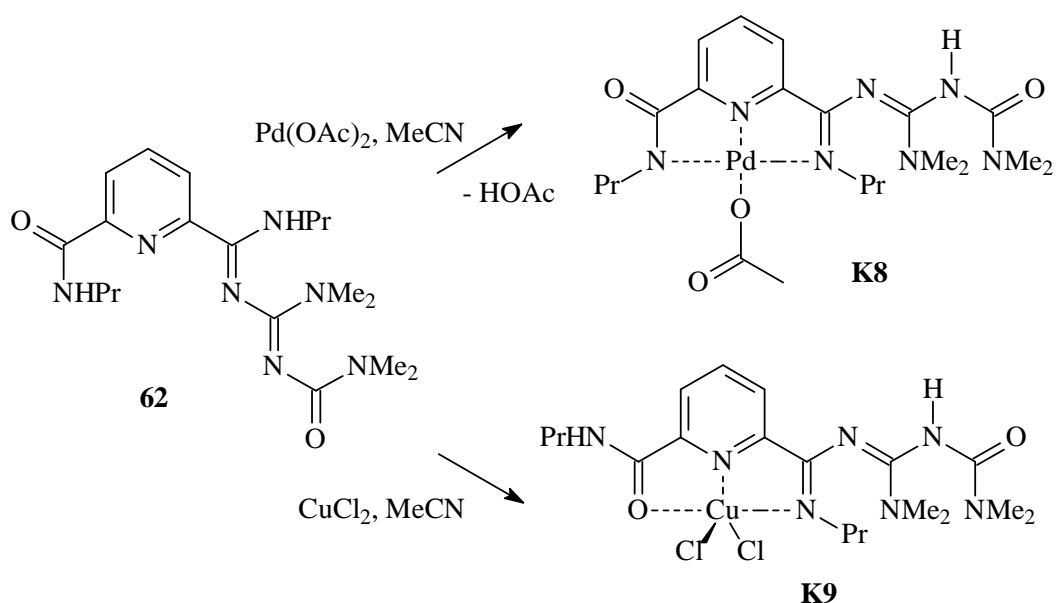
Mit dem verzweigten Liganden **61** mit einem Pyridinzentrum bilden sich mit verschiedenen Cobalt(II)-Salzen abhängig vom Gegenion unterschiedliche Koordinationsgeometrien. Das Cobalt(II)-Zentrum wird sowohl bei **K5** als auch **K7** oktaedrisch von dem Liganden an fünf Donoratomen komplexiert. Beim Komplex **K5** sind hierbei die beiden Sauerstoffatome *trans* koordiniert, und die sechste, freie Koordinationsstelle wird von einem Molekül DMF besetzt.



Die *cis*-Koordination der beiden Sauerstoffatome bei **K7** führt zu einer sehr gespannten Struktur des Liganden. Die letzte freie Koordinationsstelle wird von einem Chloridion besetzt. Mit Nickel(II)-Perchlorat gelingt die Isolation einer zu **K5** isostrukturellen Komplex-Verbindung **K6**.

Um die Entstehung der zwei unterschiedlichen Koordinationsgeometrien mit einem theoretischen Hintergrund zu versehen, wurden quantenmechanische Berechnungen auf P86 - und B3LYP - Niveau durchgeführt. Dabei wird unabhängig vom Liganden der sechsten Koordinationsstelle die günstigere Bildungsenthalpie für das *trans*-Konformer errechnet. Eine Erklärungsmöglichkeit für die *cis*-Konformation vom Komplex **K7** im Festkörper sind Packungseffekte im Kristallgitter. Die Bindungslängen und -winkel des Komplexes im Kristall werden von den quantenmechanischen Berechnungen gut wiedergegeben.

Auch bei der Umsetzung von **62** mit Palladium(II)-Acetat oder Kupfer(II)-Chlorid entstehen zwei Komplexverbindungen unterschiedlicher Struktur. Sowohl bei **K8** als auch bei **K9** kommt es im Oligocyanamid zu einer Protonenwanderung vom Propylaminrest entlang der Doppelbindungskette. Damit unterscheiden sich die Komplexstrukturen lediglich in der Koordination des Amidrestes. Das Palladium(II)-Zentrum „umgeht“ in bekannter Weise, wie die Arbeiten und Berechnungen von *J. K. Eberhardt*<sup>[9,23]</sup> gezeigt haben (B.3.1), die Koordination an ein Sauerstoffatom durch Deprotonierung der Amidfunktion und Koordinierung an das resultierende Amidanion. Die stärker ausgeprägte Oxophilie des Kupfer(II)-Ions führt bei **K9** zu einer Koordination an das Sauerstoffatom der Amidfunktion.





### E.3 Katalyse

Neben der Darstellung und der Charakterisierung der Metallkomplexe ist die Untersuchung der katalytischen Aktivität dieser Metallverbindungen in verschiedensten Reaktionen ein weiterer interessanter Aspekt dieser Arbeit.

Da die sauerstoffaktivierenden Eigenschaften von Kupferverbindungen besonders in Metalloproteinen bekannt sind, werden sie häufig als Modellverbindungen für unterschiedliche Enzyme eingesetzt, um genauere Vorstellungen von deren Wirkungsweise zu erhalten. Eines dieser Enzyme, die Catecholoxidase, katalysiert die Oxidation von *o*-Diphenolen zu Catecholen. In kinetischen Meßreihen wurde die Aktivität des Kupferkomplexes **K1** für die Modellreaktion der Oxidation von 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol zu 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon untersucht. Es zeigt sich, daß der untersuchte Kupferkomplex **K1** im Vergleich zu anderen, literaturbekannten Modellkomplexen gut die Aktivierung von Sauerstoff katalysieren kann.

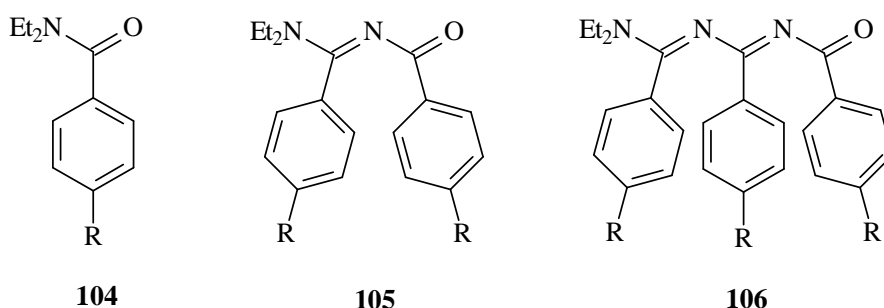
Da in der Literatur von Bis(imino)pyridin-Cobalt-Komplexen und über deren Verwendung als Katalysatoren in der Polymerisation von Ethen berichtet wird, lag es nahe, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexe mit einer Bis(imino)pyridin-Untereinheit (**K6** und **K7**) auf ihre Aktivitäten in Polymerisationsreaktionen hin zu untersuchen. Zusätzlich wurden auch der Cobaltkomplex **K3** und der Palladiumkomplex **K8** eingesetzt. Die Stabilität des Palladiumkomplexes scheint unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht groß genug zu sein, da unmittelbar nach Zusatz des Aktivators Methylalumoxan (MAO) ein Niederschlag von elementarem Palladium entsteht und in der Reaktionslösung kein Polyethen nachgewiesen werden kann. Im Gegensatz dazu sind die Komplexe **K6** und **K7** mit einer Bis(imino)pyridin-Einheit und der Komplex **K3** zu stabil, um die Polymerisierung von Ethen katalysieren zu können. Möglicherweise ist die sterische Abschirmung durch die zusätzlichen Sauerstoffdonatoren zu groß, und es steht kein Reaktionsraum am Metall mehr zur Verfügung.

Da die *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungsreaktion eine der wichtigsten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen zur Synthese von Biarylverbindungen ist, wurde der Palladiumkomplex **K8** als möglicher Katalysator in dieser Reaktion untersucht. In ersten Versuchen wurden die katalytischen Fähigkeiten des Palladiumkomplexes in Modellreaktionen (Kupplung von Brombenzol mit Phenylboronsäure) beleuchtet. Hierbei

konnten sehr gute Aktivitäten mit Umsatzzahlen (TON) von über 80000 bei sehr guten Ausbeuten beobachtet werden. Weitere Vorteile des Komplexes **K8** bei der *Suzuki*-Reaktion sind zum einen die Unempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Wasser und zum anderen die relativ milden Reaktionsbedingungen (85 – 110°C). Der Palladiumkomplex **K8** wurde neben diesen Modellreaktionen auch für den Aufbau von komplizierten, mehrfach funktionalisierten Biphenylen eingesetzt (s. E.4). Im Vergleich mit literaturbekannten Systemen fallen besonders die sehr guten Umsatzzahlen und die Unempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff auf.

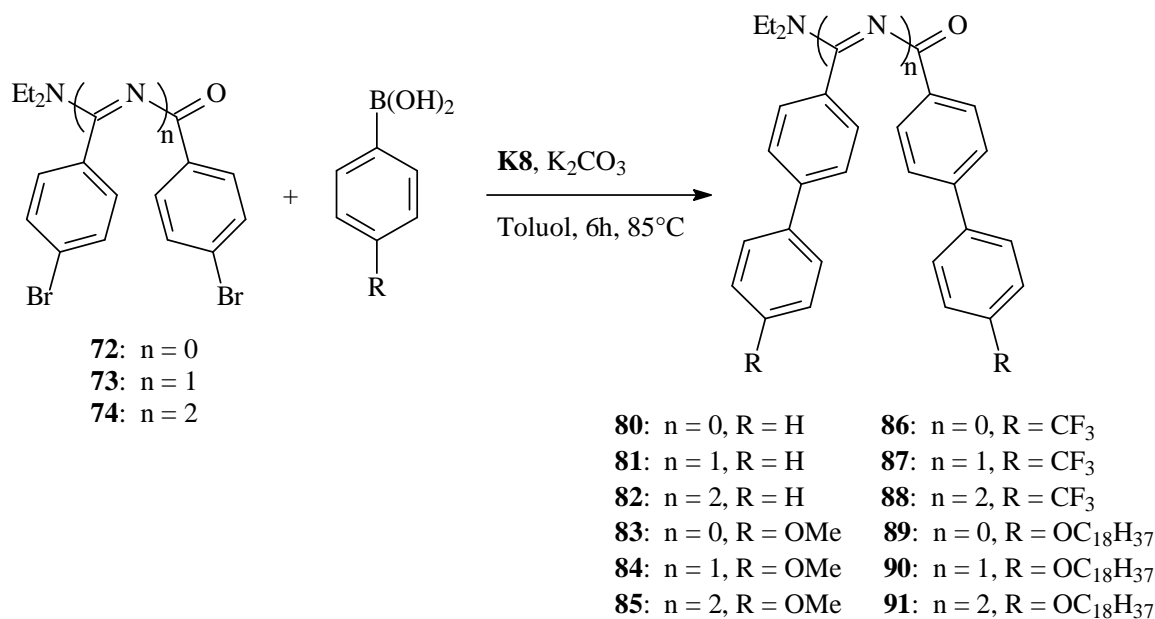
#### E.4 Funktionalisierte Oligonitrile

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist die Darstellung, Charakterisierung und weitere Umsetzung von funktionalisierten Oligonitrilen. Ziel dieser Untersuchungen ist es, an den Verzweigungsstellen weitere Oligonitrilketten mit Hilfe von funktionellen Gruppen aufzubauen. Hierzu wurden die Oligonitrile **106**, sowie die jeweils um eine C=N-Einheit kürzeren Modellverbindungen **104** und **105** synthetisiert.



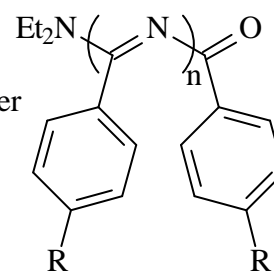
Das langkettigste Oligonitril mit Nitro- und Bromsubstituenten **69** und **74** kann jeweils durch eine nucleophile Ringöffnungsreaktion des entsprechenden Oxadiaziniumsalzes (Abbildung 79) erhalten werden. Die „kürzeren“ Brom- und Nitroverbindungen entstehen durch Umsetzung von Diethylamin bzw. eines Amidins mit dem entsprechenden Säurechlorid.





**Abbildung 81:** Synthese der unterschiedlichen Biphenyle

Tabelle 13 gibt noch einmal eine Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Oligonitrile mit funktionellen Gruppen.



**Tabelle 16:** Übersicht über Oligonitrile mit funktionellen Gruppen

Verbindung	R	n	Ausbeute	Verbindung	R	n	Ausbeute
<b>67</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>0</b>	86 %	<b>83</b>	<b>PhOMe</b>	<b>0</b>	96 %
<b>68</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>1</b>	78 %	<b>84</b>	<b>PhOMe</b>	<b>1</b>	93 %
<b>69</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>2</b>	23 %	<b>85</b>	<b>PhOMe</b>	<b>2</b>	94 %
<b>72</b>	<b>Br</b>	<b>0</b>	73 %	<b>86</b>	<b>PhCF<sub>3</sub></b>	<b>0</b>	93 %
<b>73</b>	<b>Br</b>	<b>1</b>	81 %	<b>87</b>	<b>PhCF<sub>3</sub></b>	<b>1</b>	91 %
<b>74</b>	<b>Br</b>	<b>2</b>	86 %	<b>88</b>	<b>PhCF<sub>3</sub></b>	<b>2</b>	89 %
<b>79</b>	<b>CN</b>	<b>0</b>	77 %	<b>89</b>	<b>PhOC<sub>18</sub>H<sub>37</sub></b>	<b>0</b>	81 %
<b>77</b>	<b>CN</b>	<b>1</b>	49 %	<b>90</b>	<b>PhOC<sub>18</sub>H<sub>37</sub></b>	<b>1</b>	90 %
<b>78</b>	<b>CN</b>	<b>2</b>	14 %	<b>91</b>	<b>PhOC<sub>18</sub>H<sub>37</sub></b>	<b>2</b>	85 %
<b>80</b>	<b>Ph</b>	<b>0</b>	94 %				
<b>81</b>	<b>Ph</b>	<b>1</b>	88 %				
<b>82</b>	<b>Ph</b>	<b>2</b>	95 %				

## F Experimenteller Teil

### F.1 Allgemeines

#### F.1.1 Allgemeine Verfahren

##### **Infrarotspektroskopie (IR)**

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer 5DXC der Firma Nicolet aufgenommen. Die Vermessung der Substanzen erfolgte als Kaliumbromidpreßling oder als Film zwischen Natriumchlorid-Platten. Die Intensitäten der IR-Banden wurden wie folgt gekennzeichnet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh=Schulter.

##### **<sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H NMR)**

Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Spektrometer WM 300 (300.13 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die <sup>1</sup>H NMR-spektroskopischen Daten beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS,  $\delta = 0.00$  ppm) bzw. das verwendete Lösungsmittel als internen Standard.

##### **<sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie (<sup>13</sup>C NMR)**

Das Spektrometer WM 300 (75.47 MHz) der Firma Varian wurde verwendet. Die Signale des Lösungsmittels wurden als interner Standard eingesetzt.

##### **Massenspektrometrie (MS)**

Die Elektronenstoß-Massenspektren (**EI**) wurden bei 70 eV Ionisationsspannung auf dem Spektrometer MAT C 312 der Firma Finnigan gemessen. Die Messung der Elektronenspray-Massenspektren (**ESI**) erfolgte auf einem Quadrupolmassenspektrometer Quattro LC-Z der Firma Micromass. Für die matrix-assistierten Laser-Desorptions-Ionisationsmessungen (**MALDI**) wurde ein Spektrometer mit einer Beschleunigungsspannung von 16-19 kV verwendet.

##### **Gaschromatographie (GC)**

Für die Gaschromatographie wurde ein Gerät der Hewlett-Packard 6890 Series mit einer HP5-Quarzkapilarsäule (30 m) verwendet. Als Trägergas wurde Stickstoff eingesetzt. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (FID).

### **GC/MS-Kopplung**

Die GC/MS-Spektren wurden mit den Geräten Varian MAT CH7A mit GC Varian 1400 plus Datensystem SS300 und Quarzkapillarsäulen OV 225 (30 m) gemessen.

### **Elementaranalysen**

Zur Bestimmung der Elementaranalysen wurde der Analysenautomat Vario El III der Firma Elementar verwendet.

### **Ultraviolett-spektroskopie (UV/Vis)**

Die Elektronenspektren wurden in Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm an dem Gerät Cary 1 Bio der Firma Varian vermessen. Untersucht wurden Lösungen der Konzentration  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  mol/l bei Raumtemperatur.

### **Schmelzpunkte (Smp.)**

Die Schmelzpunkte wurden an einem Melting Point B-540 der Firma Büchi gemessen und sind unkorrigiert.

### **Dünnschichtchromatographie**

Für Dünnschichtchromatogramme wurden Fertigfolien Polygram SIL G/UV<sub>254</sub> (0.250 mm) der Firma Macherey-Nagel und mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub> beschichtete Fertigfolien der Firma Merck verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

### **Säulenchromatographie**

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck (Korngröße 0.063 – 0.200 mm) verwendet.

### **Lösungsmittel**

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Diethylether wurde in Umlaufapparaturen über Natrium und Tetrahydrofuran über Kalium aufbewahrt und frisch destilliert eingesetzt. Halogenierte Kohlenwasserstoffe wurden über Phosphoroxid destilliert und unmittelbar vor Gebrauch über Aluminiumoxid (Alumina B, ICN Biomedicals, Aktivität 1) filtriert.

**Arbeitstechnik**

Alle hydrolyseempfindlichen Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre mit Spritzen- und Septentechnik durchgeführt. Dazu wurden die Apparaturen im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit trockenem Argon gespült.

**Röntgenstrukturanalyse**

Die Substanzen wurden auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer vermessen. Die molekulare Struktur wurde mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXS-97 gelöst, die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97. Zur Aufnahme und Auswertung der CCD-Röntgendaten wurden die Programme Collect, Denzo-SMN und SORTAV eingesetzt.

**Temperatur- und Druckangaben**

Alle Temperaturangaben sind unkorrigierte Werte. Die angegebenen Destillationsvakua sind als Näherungswerte zu betrachten.

**Nomenklatur**

An einigen Stellen werden Verbindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit abweichend von der IUPAC-Nomenklatur benannt.

**F.1.2 Abkürzungsverzeichnis**

aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
Ber.	Berechnet
br	breit
CH	Cyclohexan
d	Dublett
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EE	Essigester
Gef.	Gefunden
M	Molarität
m	Multipllett
PE	Petrolether
q	Quartett
qu.	quartär
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett
TBME	<sup>t</sup> Butylmethylether
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran



## F.2 Synthese von Oxadiaziniumsalzen

### F.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

**Methode A:** Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an Literaturvorschriften.<sup>[19,20]</sup>

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Kolben werden das Säurechlorid und das Nitril (zwei Äquivalente pro Säurechloridgruppe) vorgelegt. Unter Eiskühlung wird Zinntetrachlorid (ein Äquivalent pro Säurechloridgruppe) zugetropft. Das Gemisch wird für eine Stunde auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt gemörsert, mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. In der Regel wird das Oxadiaziniumsalz ohne weitere Aufreinigung für weitere Umsetzungen verwendet.

**Methode B:** Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[19,20]</sup>

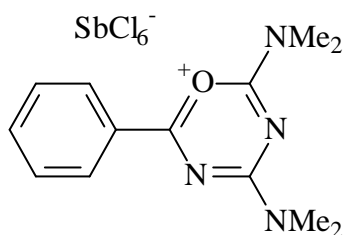
5.0 mmol Säurechlorid werden in 20 mL Dichlormethan vorgelegt. Bei -10°C wird Antimonpentachlorid (ein Äquivalent pro Säurechloridgruppe) gelöst in 20 mL Dichlormethan zugetropft. Danach wird das Nitril (zwei Äquivalente pro Säurechloridgruppe) gelöst in 20 mL Dichlormethan bei -10°C zugetropft. Dann läßt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Nach Zugabe von 250 mL Diethylether wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. In der Regel wird das Oxadiaziniumsalz ohne weitere Aufreinigung für weitere Umsetzungen verwendet.

### F.2.2 Oxadiaziniumsalze mit aromatischem Zentrum

#### F.2.2.1 2,4-Dimethylamino-6-phenyl-1-oxa-3,5-diazinium-hexachloroantimonat

(48)

Die Verbindung **48** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (F.2.1) aus 8.7 mL (75.0 mmol) Benzoylchlorid, 12.0 mL (150.0 mmol) Dimethylcyanamid und 9.6 mL (75.0 mmol) Antimonpentachlorid dargestellt.

**48**

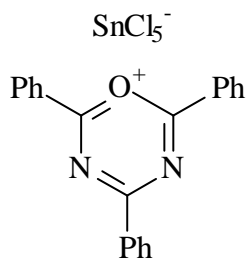
**Ausbeute:** wird *in situ* weiter umgesetzt (F.3.2.1)

**Formel:** C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OSb

(M = 564.73 g/mol)

### F.2.2.2 2,4,6-Triphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (1)

Die Verbindung **1** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.1) aus 7.05 g (50.0 mmol) Benzoylchlorid, 10.40 g (100.0 mmol) Benzonitril und 5.9 mL (50.0 mmol) Zinntetrachlorid dargestellt.

**1**

**Ausbeute:** 28.54 g (46.5 mmol, 93 %), gelber Feststoff

Lit.: 95 %<sup>[16]</sup>

**Smp.:** 176°C

Lit.: 175 – 180°C<sup>[16]</sup>

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur<sup>[16]</sup>

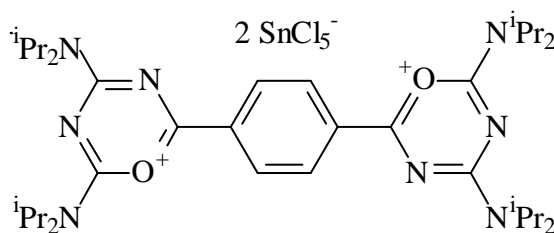
Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:** C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>2</sub>OSn

(M = 607.31 g/mol)

### F.2.2.3 2,2'-(1,4-Phenylen)bis[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]-dipentachlorostannat (11)

Die Verbindung **11** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.1) aus 2.03 g (10.0 mmol) Terephthalsäurechlorid, 5.04 g (40 mmol) Diisopropylcyanamid und 2.4 mL (20.0 mmol) Zinntetrachlorid dargestellt.



**11**

**Ausbeute:** 8.26 g (7.0 mmol, 68 %), farbloser Feststoff

Lit.: 75 %<sup>[19]</sup>

**Smp.:** 229°C

Lit.: 232 – 235°C<sup>[19]</sup>

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3070 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2975 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2937 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2875 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1679 (vs, C=O), 1618 (vs, C=N), 1569 (vs, C=C), 1448 (s), 1413 (s), 1373 (s), 1359 (s), 1265 (s), 1201 (m), 1184 (m), 1141 (m), 1120 (m), 1089 (m), 1043 (m), 1008 (m), 929 (w), 898 (w), 881 (w), 862 (w), 775 (s), 740 (w), 719 (w), 686 (w), 622 (w), 578 (m), 541 (w).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.67 - 1.69$  ppm (br, 24H,  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.75 – 1.80 (br, 24H,  $\text{NCHCH}_3$ ), 4.59 – 5.03 (br, 8H,  $\text{NCHCH}_3$ ), 8.72 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

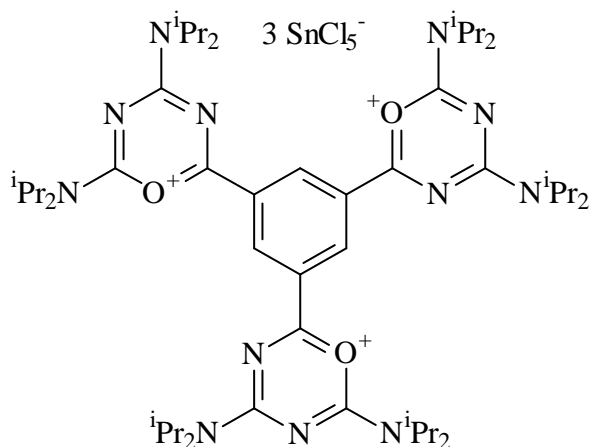
**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 18.5$  ppm (br,  $\text{NCHCH}_3$ ), 49.4 (br,  $\text{NCHCH}_3$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 133.0 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 154.5, 156.7 (C=N), 161.8 (C=O).

**Formel:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Cl}_{10}\text{N}_8\text{O}_2\text{Sn}_2$

(M = 1228.83 g/mol)

### F.2.2.4 2,2',2''-(1,3,5-Phenylen)tris[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]-tripentachlorostannat (13)

Die Verbindung **13** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.1) aus 2.66 g (10.0 mmol) Trimesinsäuretrichlorid, 7.60 g (60.0 mmol) Diisopropylcyanamid und 2.4 mL (30.0 mmol) Zinntetrachlorid dargestellt.

**13**

**Ausbeute:** 14.87 g (8.3 mmol, 83 %), oranger Feststoff

Lit.: 87 %<sup>[20]</sup>

**Smp.:** 184°C

Lit.: 187 – 189°C<sup>[20]</sup>

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2952 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2915 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2854 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1670 (s, C=O), 1610 (s, C=N), 1587 (s, C=C), 1550 (vs), 1444 (m), 1423 (m), 1403 (m), 1359 (m), 1278 (w), 1224 (m), 1187 (w), 1174 (w), 1132 (m), 1091 (w), 1045 (w), 985 (w), 923 (w), 890 (w), 771 (m), 711 (w), 673 (w), 572 (m), 534 (w).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.54 - 1.75$  ppm (br, 72H,  $\text{NCHCH}_3$ ), 4.65 – 4.85 (br, 12H,  $\text{NCHCH}_3$ ), 9.31 (br, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 19.3$  ppm (br,  $\text{NCHCH}_3$ ), 50.2 (br,  $\text{NCHCH}_3$ ), 130.5 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 134.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 153.8, 156.0 (C=N), 161.2 (C=O).

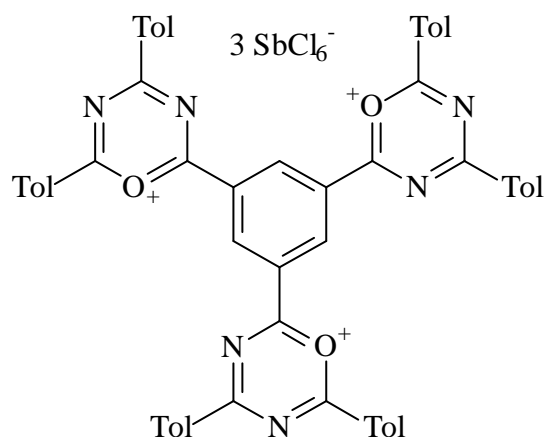
Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{Cl}_{15}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{Sn}_3$

( $M = 1804.19 \text{ g/mol}$ )

### F.2.2.5 2,2',2''-(1,3,5-Phenylen)tris[4,6-bis(*p*-tolyl)-1-oxa-3,5-diazinium]-trihexachloroantimonat (107)

Die Verbindung **107** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (F.2.1) aus 1.33 g (5.0 mmol) Trimesinsäuretrichlorid, 7.02 g (30.0 mmol) Tolunitril und 1.9 mL (15.0 mmol) Antimonpentachlorid dargestellt.

**107**

**Ausbeute:** wird *in situ* weiter umgesetzt (F.3.2.4)

Lit.: 75 %<sup>[18]</sup>

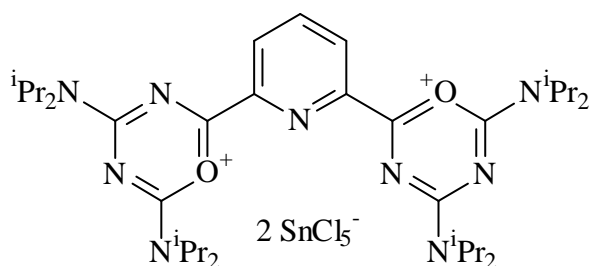
**Formel:** C<sub>57</sub>H<sub>51</sub>Cl<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>

(M = 1871.47 g/mol)

### F.2.3 Oxadiaziniumsalze mit Pyridin als Zentrum

#### F.2.3.1 2,2'-(2,6-Pyridinylen)bis[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]-dipentachlorostannat (**52**)

Die Verbindung **52** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.1) aus 4.48 g (22.0 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäurechlorid **51**, 11.10 g (88.0 mmol) Diisopropylcyanamid und 5.4 mL (44.0 mmol) Zinntetrachlorid dargestellt.

**52**

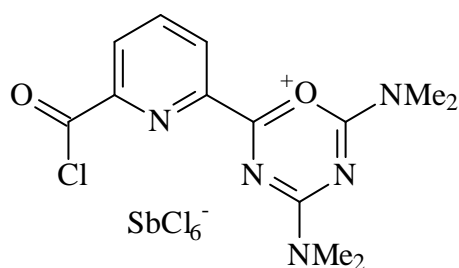
**Ausbeute:** wird *in situ* weiter umgesetzt (F.3.3.1)

**Formel:** C<sub>35</sub>H<sub>59</sub>Cl<sub>10</sub>N<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>

(M = 1229.82 g/mol)

### F.2.3.2 2-(6-Chlorcarbonyl-pyridin-2-yl)-4,6-bis(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (53)

Die Verbindung **53** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (F.2.1) aus 5.10 g (25.0 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäurechlorid **51**, 4.0 mL (50.0 mmol) Dimethylcyanamid und 3.2 mL (25.0 mmol) Antimonpentachlorid dargestellt. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift B werden nur zwei Äquivalente Nitril und nur ein Äquivalent Antimonpentachlorid verwendet und die Reaktion wird nach zwei Stunden unterbrochen.



**53**

**Ausbeute:** wird *in situ* weiter umgesetzt (F.3.3.2)

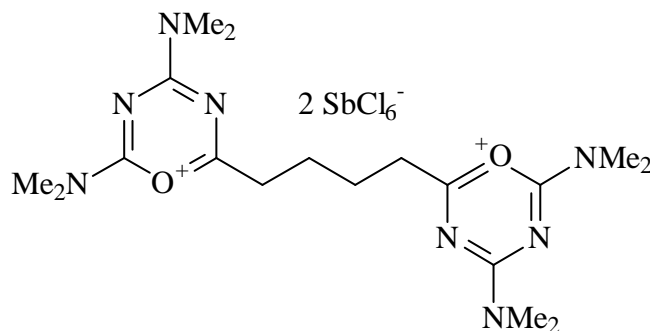
**Formel:** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Sb

(M = 643.21 g/mol)

## F.2.4 Oxadiaziniumsalze mit aliphatischem Zentrum

### F.2.4.1 2,2'-(1,4-Butylen)bis[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]-dihexachloroantimonat (49)

Die Verbindung **49** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (F.2.1) aus 3.5 mL (25.0 mmol) Adipinsäurechlorid, 7.5 mL (100.0 mmol) Dimethylcyanamid und 6.0 mL (50.0 mmol) Antimonpentachlorid dargestellt.

**49**

**Ausbeute:** 20.60 g (21.0 mmol, 83 %), hellgelber Feststoff

Lit.: 75 %<sup>[19]</sup>

**Smp.:** 195°C (Zersetzung)

Lit.: 202 - 204°C<sup>[19]</sup>

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2964 \text{ cm}^{-1}$  (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2927 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2867 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1683 (s, C=O), 1673 (s, C=N), 1621 (m), 1558 (s), 1554 (s), 1463 (m), 1444 (m), 1415 (m), 1356 (m), 1351 (m), 1122 (m), 1058 (w), 1029 (w), 925 (w), 892 (w), 779 (m), 719 (w), 574 (w), 538 (w).

**Formel:** C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>12</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>

(M = 1061.44 g/mol)

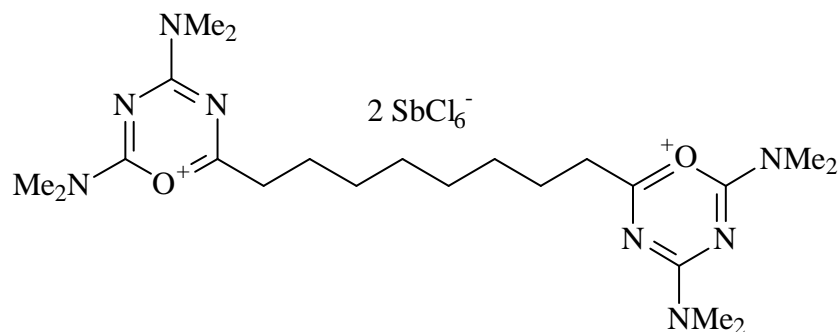
**Elementaranalyse:**

Ber. C 20.37 H 3.04 N 10.56

Gef. C 20.28 H 2.91 N 10.38

#### F.2.4.2 2,2'-(1,8-Octylen)bis[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]-dihexachloroantimonat (50)

Die Verbindung **50** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (F.2.1) aus 6.4 mL (30.0 mmol) Sebacinsäurechlorid, 9.8 mL (120.0 mmol) Dimethylcyanamid und 7.7 mL (60.0 mmol) Antimonpentachlorid dargestellt.

**50**

**Ausbeute:** wird *in situ* weiter umgesetzt (F.3.4.2)

Lit.: 75 %<sup>[19]</sup>

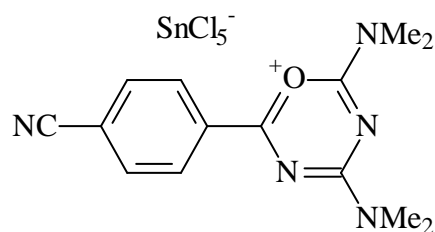
**Formel:**  $C_{22}H_{40}Cl_{12}N_8O_2Sb_2$

( $M = 1117.54$  g/mol)

## F.2.5 Oxadiaziniumsalze mit weiteren funktionellen Gruppen

### F.2.5.1 6-(4-Cyanophenyl)-2,4-bis(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (108)

Zu 7.88 g (48.0 mmol) 4-Cyanobenzoylchlorid und 7.8 mL (96.0 mmol) Dimethylcyanamid in 40 mL Chloroform werden bei  $-10^\circ\text{C}$  langsam 5.5 mL (48.0 mmol) Zinntetrachlorid getropft. Dann wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**108**

**Ausbeute:** 27.63 g (51.0 mmol, 92 %), farbloser Feststoff

**Smp.:**  $183^\circ\text{C}$

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3064$   $\text{cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3025 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2933 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2904 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2215 (m,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1689 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1635 (vs,  $\text{C}=\text{N}$ ), 1594 (vs,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1570 (sh), 1481 (m), 1423 (s), 1394 (vs), 1282 (m), 1203 (m), 1166 (m), 1072 (m), 1051 (m), 1020 (w), 1006 (w), 970 (m), 919 (w), 850 (m), 821 (m), 767 (s), 701 (w), 661 (w), 630 (w), 541 (m), 445 (w).

**Formel:**  $C_{14}H_{16}Cl_5N_5OSn$

( $M = 566.26$  g/mol)

**Elementaranalyse:**

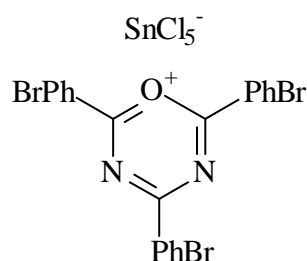
Ber. C 29.70 H 2.85 N 12.37

Gef. C 29.86 H 2.70 N 12.10



**F.2.5.2 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (97)**

Die Verbindung **97** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.1) aus 32.10 g (147.0 mmol) 4-Brombenzoylchlorid **111**, 53.30 g (294.0 mmol) 4-Brombenzonnitril und 17.2 mL (147.0 mmol) Zinntetrachlorid dargestellt.

**97**

**Ausbeute:** 111.79 g (134.0 mmol, 91 %), gelber Feststoff

**Smp.:** 195°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 1733 (m, C=O), 1647 (m, C=N), 1614 (m, C=N), 1585 (s, C=C), 1571 (s, C=C), 1544 (m), 1490 (m), 1465 (m), 1446 (m), 1419 (m), 1396 (m), 1375 (m), 1332 (m), 1299 (m), 1224 (m), 1174 (m), 1114 (w), 1066 (m), 1004 (m), 935 (w), 835 (w), 792 (m), 748 (w), 723 (w), 661 (w), 644 (w), 622 (w).

**Formel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{Cl}_5\text{N}_2\text{OSn}$

( $M = 844.00 \text{ g/mol}$ )

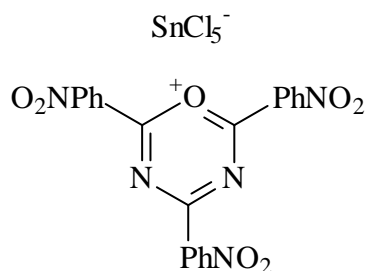
**Elementaranalyse:**

Ber. C 29.88 H 1.43 N 3.32

Gef. C 30.14 H 1.68 N 3.21

**F.2.5.3 2,4,6-Tris(4-nitrophenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (70)**

Die Verbindung **70** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.1) aus 4.64 g (25.0 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid, 7.40 g (50.0 mmol) 4-Nitrobenzonnitril und 3.2 mL (25.0 mmol) Zinntetrachlorid dargestellt. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird die Reaktionszeit auf drei Stunden verlängert.



70

**Ausbeute:** wird *in situ* weiter umgesetzt (F.3.5.3)

**Formel:** C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Sn

(M = 745.33 g/mol)

### F.3 Synthese von Oligonitrilen

#### F.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

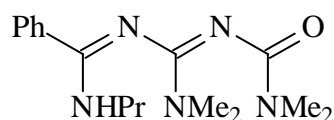
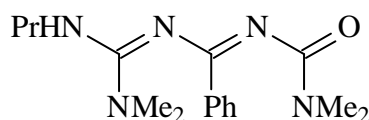
Die Synthese gelingt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[95]</sup>

Eine Suspension von 5.0 mmol des Oxadiaziniumsalzes in 25 mL Dichlormethan wird bei 0°C mit dem Amin (zwei Äquivalente pro Oxadiaziniumgruppe) versetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Dann werden 50 mL 2N Natronlauge zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

#### F.3.2 Oligonitrile mit aromatischem Zentrum

##### F.3.2.1 2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenyl-6-propylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (54) und 2,6-Bis(dimethylamino)-4-phenyl-6-propylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (55)

Die Verbindungen **54** und **55** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) *in situ* aus **48** (F.2.2.1) und 3.7 mL (44.0 mmol) Propylamin dargestellt. Die Produkte werden säulenchromatographisch getrennt (Laufmittel: TBME).

**54****55**

**Ausbeute:** 2.62 g (8.7 mmol, 39 % bezogen auf F.2.2.1) **54**, farbloser Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert (TBME):** 0.25

**Smp.:** 150°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3181 \text{ cm}^{-1}$  (w, NH), 3073 (w, CH<sub>arom.</sub>), 3046 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2973 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2929 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2879 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1670 (m, C=O), 1639 (m, C=N), 1592 (s, C=C), 1546 (vs), 1527 (vs), 1475 (s), 1425 (m), 1382 (m), 1355 (m), 1286 (m), 1220 (w), 1180 (w), 1139 (w), 1031 (w), 833 (w), 786 (w), 750 (m), 686 (m).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.95 - 1.00$  ppm (br, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.64 – 1.71 (br, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.89 (br, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.99 (br, 6H, NCH<sub>3</sub>), 3.40 – 3.47 (br, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.05 (br, 1H, NH), 7.34 – 7.40 (br, 5H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 11.4$  ppm, 22.4, 30.8, 37.2, 44.1 (br, CH<sub>aliph.</sub>), 127.1, 128.1, 129.9 (CH<sub>arom.</sub>), 135.7 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 159.2, 160.4 (C=N), 163.4 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 303 (3) [M<sup>+</sup>], 259 (100) [M<sup>+</sup>-NMe<sub>2</sub>], 245 (3) [M<sup>+</sup>-NHPr], 213 (6), 189 (5), 156 (20), 127 (26), 104 (50), 72 (30) [Me<sub>2</sub>NCO<sup>+</sup>], 59 (36), 58 (15) [NHPr<sup>+</sup>].

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:** C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O

(M = 303.40 g/mol)

**Ausbeute:** 1.15 g (3.8 mmol, 17 % bezogen auf F.2.2.1) **55**, farbloser Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert (TBME):** 0.10

**Smp.:** 115°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3178 \text{ cm}^{-1}$  (w, NH), 3046 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2952 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2906 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2856 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1683 (vs, C=O), 1666 (vs, C=N), 1542 (vs, C=C), 1525 (vs), 1479 (vs), 1427 (vs), 1398 (s), 1380 (s), 1321 (m), 1267 (m), 1236 (m), 1137 (m), 1056 (m), 1018 (m),

993 (w), 948 (m), 896 (m), 869 (w), 831 (m), 786 (m), 767 (w), 740 (m), 707 (s), 682 (m), 653 (m), 613 (w), 582 (w), 478 (w), 410 (w).

$^1\text{H NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88 - 0.93$  ppm (br, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.52 – 1.59 (br, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.89 (br, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.98 (br, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.12 – 3.20 (br, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.00 (br, 1H, NH), 7.33 – 7.37 (br, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.3$  ppm, 22.9, 31.6, 38.0, 45.1 (br,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 127.6, 128.3, 129.6 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 139.4 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 159.9, 160.5 (C=N), 164.7 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 303 (3) [ $\text{M}^+$ ], 259 (100) [ $\text{M}^+ - \text{NMe}_2$ ], 245 (9), 216 (4), 172 (14), 156 (4), 127 (8), 104 (15), 72 (24) [ $\text{Me}_2\text{NCO}^+$ ], 49 (22).

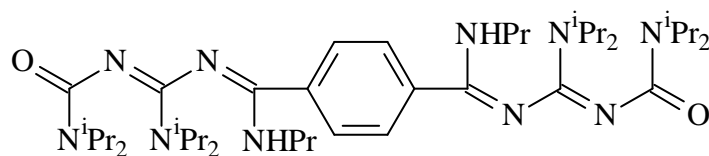
Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}$

( $M = 303.40$  g/mol)

### F.3.2.2 1,4-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol (**59**)

Die Verbindung **59** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) aus 4.52 g (3.7 mmol) **11** und 1.5 mL (14.8 mmol) Propylamin dargestellt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: TBME).



**59**

**Ausbeute:** 2.21 g (2.9 mmol, 79 %), farbloser Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert (TBME):** 0.06

**Smp.:** 154°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3298$   $\text{cm}^{-1}$  (m, NH), 3066 (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2964 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2927 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2873 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1623 (vs, C=O/C=N), 1569 (vs, C=C), 1519 (s), 1467 (s), 1438 (s), 1431

(s), 1369 (s), 1313 (s), 1220 (s), 1149 (m), 1130 (m), 1055 (sh), 1041 (m), 966 (w), 919 (w), 885 (w), 860 (w), 846 (w), 781 (w), 761 (w), 653 (w), 611 (w), 580 (w), 511 (w).

$^1\text{H NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05 - 1.10$  ppm (br, 6/12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3/\text{NCHCH}_3$ ), 1.32 - 1.42 (br, 36H,  $\text{NCHCH}_3$ ) 1.73 - 1.80 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.49 - 3.55 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.74 - 4.17 (br, 8H,  $\text{NCHCH}_3$ ), 5.03 (br, 2H, NH), 7.67 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.2$  ppm, 20.9, 22.6, 44.1, 46.1 (br,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 136.8 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 156.8, 158.1 (C=N), 161.9 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 753 (1) [ $\text{M}^+$ ], 653 (2) [ $\text{M}^+ - \text{N}^i\text{Pr}_2$ ], 551 (7) [ $\text{M}^+ - 2\text{N}^i\text{Pr}_2$ ], 507 (2), 400 (11), 340 (80), 296 (9), 171 (9), 128 (30) [ $^i\text{Pr}_2\text{NCO}^+$ ], 100 (20) [ $^i\text{Pr}_2\text{N}^+$ ], 86 (100), 58 (20) [ $\text{NHPr}^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{76}\text{N}_{10}\text{O}_2$

( $M = 753.13$  g/mol)

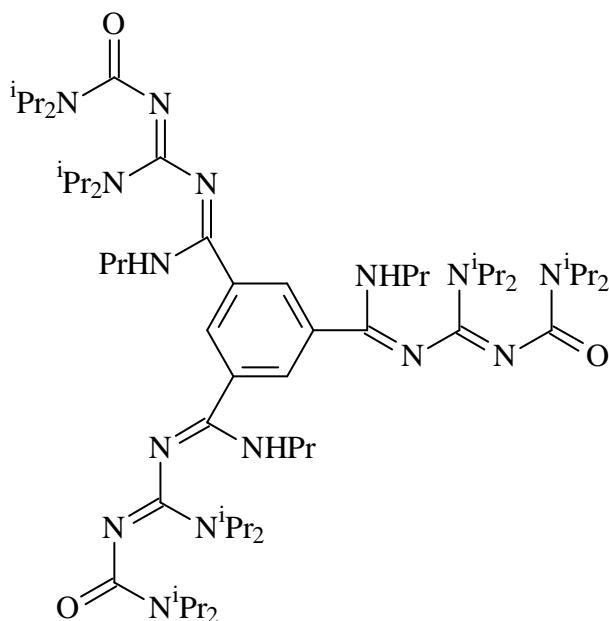
**Elementaranalyse:**

Ber. C 66.98 H 10.17 N 18.60

Gef. C 67.21 H 10.02 N 18.48

### F.3.2.3 1,3,5-Tris[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol (**60**)

Die Verbindung **60** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) aus 14.87 g (8.3 mmol) **13** und 4.0 mL (50.0 mmol) Propylamin dargestellt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Pentan/TBME 3:1 mit 1 % TEA).

**60**

**Ausbeute:** 4.00 g (3.1 mmol, 37 %), hellgelber Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert (Pentan/TBME 3:1 mit 1 % TEA):** 0.18

**Smp.:** 92°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3301 cm<sup>-1</sup> (w, NH), 3064 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2966 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2931 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2873 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1631 (s, C=O), 1579 (s, C=N), 1552 (s, C=C), 1442 (s), 1423 (s), 1365 (s), 1328 (s), 1220 (m), 1151 (m), 1132 (m), 1066 (w), 1041 (w).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.92 – 0.97 ppm (m, 9H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.02 – 1.27 (br, 72H, NCHCH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.70 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.15 – 3.45 (br, 12H, NCH), 3.72 (br, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.31 (br, 3H, NH), 6.69 – 8.64 (br, 3H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.6 ppm, 21.0, 21.3, 22.2 (CH<sub>3</sub>), 44.1, 46.8, 50.9 (NCH, CH<sub>2</sub>), 129.5, 133.7 (CH<sub>arom.</sub>), 155.2, 156.4 (C=N), 162.8 (C=O).

**MS** (ESI):  $m/z$  = 1091 [M+H<sup>+</sup>], 545 [(M+2H<sup>+</sup>)/2]. **Daughters of 1091:** 1032 [(M+H<sup>+</sup>)-NHPr], 990 [(M+H<sup>+</sup>)-N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>], 931 [(M+H<sup>+</sup>)-2NHPr], 889 [(M+H<sup>+</sup>)-NHPr-N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>], 787 [(M+H<sup>+</sup>)-3NHPr].

**Formel:** C<sub>60</sub>H<sub>111</sub>N<sub>15</sub>O<sub>3</sub>

(M = 1090.64 g/mol)

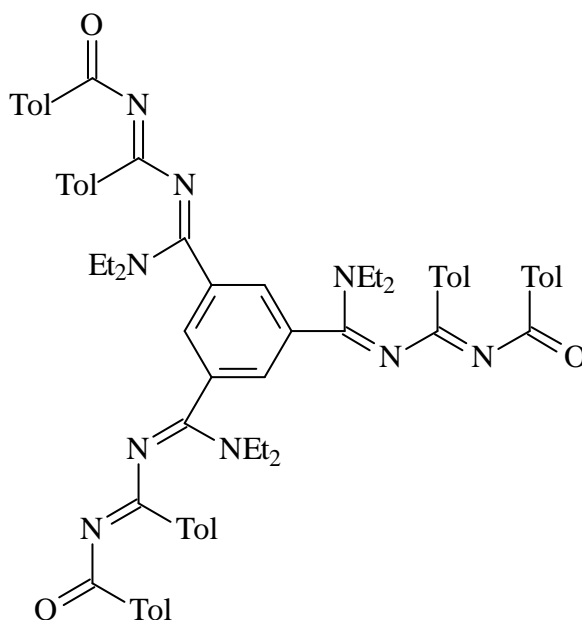
**Elementaranalyse:**

Ber. C 66.08 H 10.26 N 19.26

Gef. C 65.69 H 10.37 N 19.08

**F.3.2.4 1,3,5-Tris[1-diethylamino-3,5-bis(*p*-tolyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol (109)**

Die Verbindung **109** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) *in situ* aus **107** (F.2.2.5) und 2.2 mL (30.0 mmol) Diethylamin dargestellt. Aufgrund der vielen Nebenprodukte konnte nach säulenchromatographischer Trennung nur ein Produktgemisch erhalten werden, woraus nur wenige Kristalle von **109** durch Kristallisation aus Chloroform und Petrolether erhalten werden.

**109**

**Ausbeute:** wenige Kristalle (s.o.), farbloser Feststoff

**MS (ESI):**  $m/z = 1079$   $[M+H^+]$ . **Daughters of 1079:** 961  $[(M+H^+)-TolCO]$ , 888  $[(M+H^+)-TolCO-NEt_2]$ , 771, 744, 654, 537, 518, 419, 346, 191, 118  $[TolCO+H^+]$ .

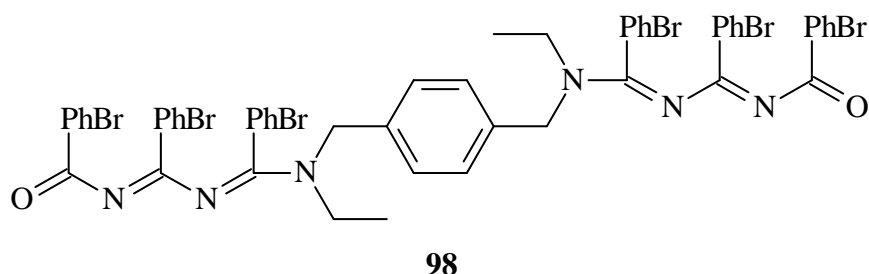
Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $C_{69}H_{81}N_9O_3$

( $M = 1084.46$  g/mol)

### F.3.2.5 *N,N'*-[1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-*N,N'*-diethyl-*p*-xylylendiamin (**98**)

In 50 mL Chloroform werden 0.98 g (5.0 mmol) **92** und 1.4 mL (10.0 mmol) Triethylamin vorgelegt. Dann werden unter Eiskühlung langsam 5.26 g (10.0 mmol) **97** zugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 mL 2N Natronlauge wird die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether/TBME 1:1).



**Ausbeute:** 0.67 g (0.5 mmol, 10 %), gelber Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert (Petrolether/TBME 1:1):** 0.13

**Smp.:** 178°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3083 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH<sub>arom.</sub>), 3060 (w, CH<sub>arom.</sub>), 3031 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2962 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 2931 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 2871 (w), 1662 (s, C=O), 1635 (s, C=N), 1558 (s, C=C), 1496 (m), 1461 (m), 1394 (m), 1280 (m), 1166 (m), 1087 (m), 1068 (m), 1031 (m), 906 (m), 825 (m), 730 (m).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.05 - 1.29$  ppm (br, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.13 - 3.59 (br, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.37 - 4.79 (br, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.97 - 7.17 (m, 8H, CH<sub>arom.</sub>), 7.43 - 7.70 (m, 18H, CH<sub>arom.</sub>), 7.93 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.8$  ppm (br, CH<sub>3</sub>), 43.5, 51.2 (CH<sub>2</sub>), 124.8, 126.02, 126.8 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 128.7, 129.3, 130.3, 130.5, 131.1, 131.3, 131.7 (CH<sub>arom.</sub>), 136.0 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 160.9, 162.0 (C=N), 178.0 (C=O).



**MS (ESI):**  $m/z = 1286 [M+H^+]$ .

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $C_{54}H_{48}Br_6N_6O_2$

( $M = 1292.43$  g/mol)

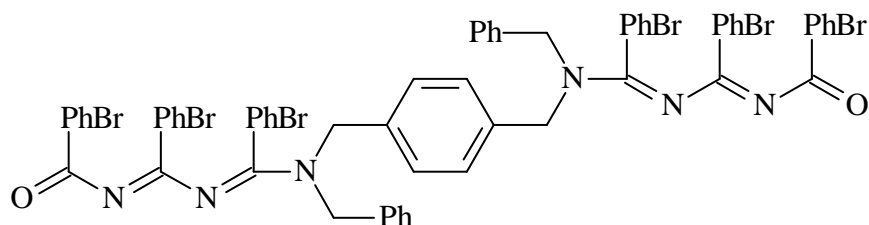
**Elementaranalyse:**

Ber. C 50.18 H 3.74 N 6.50

Gef. C 50.61 H 3.24 N 6.32

### F.3.2.6 *N,N'*-[1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-*N,N'*-dibenzyl-*p*-xylylendiamin (**99**)

In 50 mL Chloroform werden 0.81 g (5.0 mmol) **93** und 1.4 mL (10.0 mmol) Triethylamin vorgelegt. Dann werden langsam unter Eiskühlung 5.26 g (10.0 mmol) **97** zugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 mL 2N Natronlauge wird die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether/TBME 3:1).



**99**

**Ausbeute:** 0.83 g (0.6 mmol, 12 %), gelber Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert (Petrolether/TBME 3:1):** 0.12

**Smp.:** 199°C

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3085$   $cm^{-1}$  (w,  $CH_{arom.}$ ), 3062 (w,  $CH_{arom.}$ ), 3031 (w,  $CH_{arom.}$ ), 2923 (w,  $CH_{aliph.}$ ), 2854 (w,  $CH_{aliph.}$ ), 1662 (s, C=O), 1635 (s, C=N), 1558 (s, C=C), 1494 (m), 1452 (m), 1251 (m), 1163 (m), 1068 (m), 1008 (m), 906 (m), 831 (m), 730 (w).

**<sup>1</sup>H NMR (300.13 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta = 4.31 - 4.77$  ppm (br, 8H,  $CH_2$ ), 7.02 - 7.12 (m, 12H,  $CH_{arom.}$ ), 7.35 - 7.48 (m, 18H,  $CH_{arom.}$ ), 7.69 - 7.78 (m, 8H,  $CH_{arom.}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.2$  ppm, 50.6, 52.1 ( $\text{CH}_2$ ), 125.1, 126.2, 126.9 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 127.0, 129.0, 129.4, 130.3, 130.5, 131.2, 131.4 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 134.2, 136.0, 136.2 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 160.9, 162.0 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 174.1 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS (ESI):  $m/z = 1411$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ].

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{Br}_6\text{N}_6\text{O}_2$

( $M = 1416.57$  g/mol)

**Elementaranalyse:**

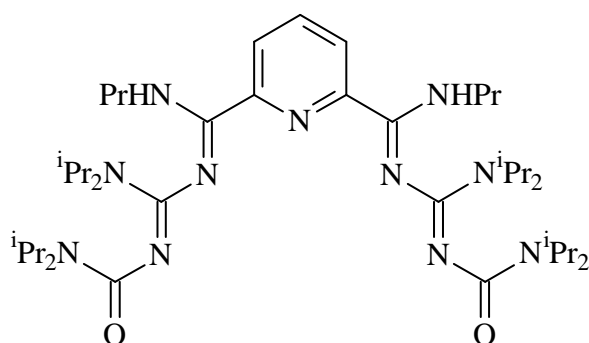
Ber. C 54.26 H 3.70 N 5.93

Gef. C 54.48 H 3.18 N 5.76

### F.3.3 Oligonitrile mit Pyridin als Zentrum

#### F.3.3.1 2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin (**61**)

Die Verbindung **61** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) *in situ* aus **52** (F.2.3.1) und 7.4 mL (88.0 mmol) Propylamin dargestellt. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird das Rohprodukt in TBME suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**61**

**Ausbeute:** 9.37 g (12.5 mmol, 57 % bezogen auf F.2.3.1), farbloser Feststoff

**Smp.:** 206°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3292$   $\text{cm}^{-1}$  (m, NH), 3062 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2964 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2929 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2871 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1637 (vs,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1591 (vs,  $\text{C}=\text{N}$ ), 1577 (vs,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1542 (vs), 1506 (s),

1446 (s), 1423 (s), 1371 (s), 1319 (s), 1215 (s), 1155 (s), 1132 (s), 1066 (w), 1033 (m), 970 (w), 964 (w), 921 (w), 844 (w), 831 (w), 752 (w), 721 (w), 698 (w), 669 (w).

$^1\text{H NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.00 ppm (m, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.11 - 1.31 (br, 48H,  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.66 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.51 (br, 8H,  $\text{NCHCH}_3$ ), 3.87 - 4.19 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.69 (br, 2H, NH), 7.75 (m, 1H,  $\text{H}_{para}$ ), 8.18 (m, 2H,  $\text{H}_{meta}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.5 ppm, 20.4, 21.0, 21.5, 22.7, 43.3, 44.1, 46.0, 46.6 ( $\text{CH}_{aliph.}$ ), 124.2, 137.2, 149.4 ( $\text{CH}_{arom.}$ ), 149.7, 157.2 (C=N), 162.8 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 652 (4) [ $\text{M}^+ - \text{N}^i\text{Pr}_2$ ], 552 (68) [ $\text{M}^+ - 2\text{N}^i\text{Pr}_2$ ], 508 (37), 452 (11) [ $\text{M}^+ - 3\text{N}^i\text{Pr}_2$ ], 341 (47), 299 (8), 255 (9), 172 (18), 116 (80), 86 (100), 58 (20) [ $\text{NHPr}^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{41}\text{H}_{75}\text{N}_{11}\text{O}_2$

( $M = 754.11$  g/mol)

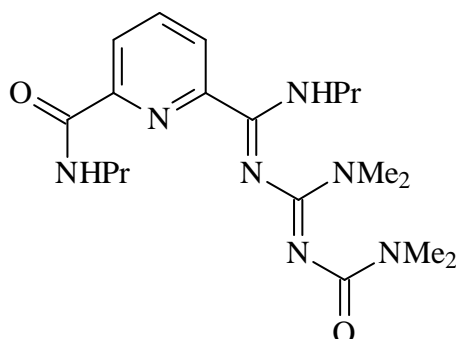
**Elementaranalyse:**

Ber. C 65.30 H 10.02 N 20.43

Gef. C 65.04 H 9.98 N 20.30

### F.3.3.2 2,4-Bis(dimethylamino)-6-propylamino-6-[6-(*N*-propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (62)

Die Verbindung **62** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) *in situ* aus **53** (F.2.3.2) und 8.2 mL (100.0 mmol) Propylamin dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation aus Chloroform und Pentan gereinigt.



**62**

**Ausbeute:** 3.33 g (8.6 mmol, 34 % bezogen auf F.2.3.2), farbloser Feststoff

**Smp.:** 147°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3307 \text{ cm}^{-1}$  (vs, NH), 3276 (vs, NH), 3020 (sh,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2962 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2933 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2873 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1676 (vs, C=O), 1637 (vs, C=N), 1587 (vs, C=C), 1537 (s), 1483 (s), 1450 (s), 1394 (s), 1359 (s), 1315 (s), 1292 (m), 1259 (m), 1184 (m), 1157 (m), 1137 (m), 1082 (w), 1037 (m), 983 (w), 914 (w), 887 (w), 835 (w), 786 (w), 738 (w), 661 (w), 644 (w), 543 (w).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.79 - 0.90$  ppm (m, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.47 – 1.57 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.83 – 2.90 (br, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.12 – 3.26 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.66 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.73 – 7.88 (br, 1H, NH), 7.89 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.57 (br, 1H, NH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.4$  ppm, 11.5, 22.6, 22.7, 36.7, 41.2, 43.4 ( $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 123.1, 124.4 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 137.5 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 148.9, 150.5 (C=N), 160.9, 163.5 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 389 (1) [ $\text{M}^+$ ], 344 (100) [ $\text{M}^+ - \text{NMe}_2$ ], 315 (52) [ $\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{NCO}$ ], 288 (12), 272 (27), 232 (8), 216 (20), 190 (25), 139 (11), 131 (15), 83 (12), 70 (33).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}_2$

( $M = 389.50 \text{ g/mol}$ )

**Elementaranalyse:**

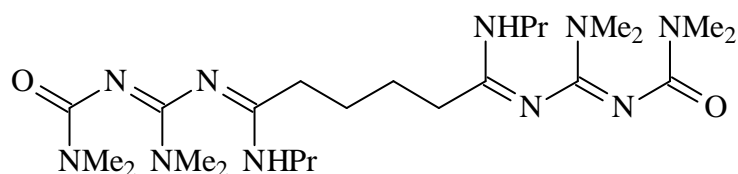
Ber. C 58.59 H 8.02 N 25.17

Gef. C 58.40 H 8.03 N 25.00

### F.3.4 Oligonitrile mit aliphatischem Zentrum

#### F.3.4.1 1,4-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan (57)

Die Verbindung **57** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) aus 4.41 g (4.2 mmol) **49** und 1.5 mL (16.8 mmol) Propylamin dargestellt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Aceton mit 3 % TEA).



**Ausbeute:** 1.15 g (2.3 mmol, 50 %), farbloser Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert (Aceton mit 3 % TEA):** 0.14

**Smp.:** 173°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3243 cm<sup>-1</sup> (m, NH), 2927 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2886 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2848 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 1619 (s, C=O), 1610 (s, C=N), 1552 (s, C=C), 1521 (s), 1475 (s), 1434 (s), 1386 (s), 1342 (s), 1270 (m), 1193 (m), 1176 (m), 1139 (m), 1079 (w), 1033 (m), 921 (w), 883 (w), 815 (w), 779 (w), 730 (w), 663 (w), 636 (w), 553 (w), 482 (w).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.80 – 0.85 ppm (br, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.44 – 1.51 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.19 – 2.24 (br, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.85 (br, 24H, NCH<sub>3</sub>), 3.07 – 3.12 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.73 (br, 2H, NH).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.3 ppm, 22.2, 25.4, 29.1, 32.1, 37.0, 43.0 (br, CH<sub>aliph.</sub>), 159.8, 160.1 (C=N), 164.0 (C=O).

**MS** (70 eV): m/z (%) = 508 (5) [M<sup>+</sup>], 464 (4) [M<sup>+</sup>-NMe<sub>2</sub>], 419 (64) [M<sup>+</sup>-2NMe<sub>2</sub>], 360 (6), 306 (17), 264 (21), 223 (23), 210 (17), 193 (15), 139 (13), 114 (19), 72 (100).

**Formel:** C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

(M = 508.71 g/mol)

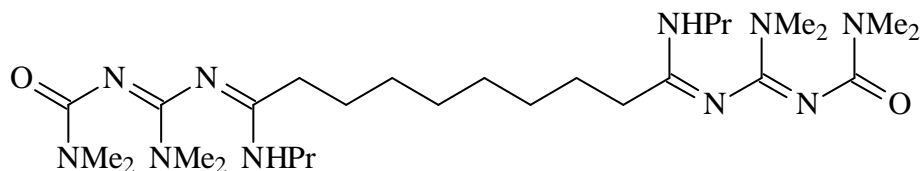
**Elementaranalyse:**

Ber. C 56.67 H 9.51 N 27.53

Gef. C 56.61 H 9.38 N 27.47

#### F.3.4.2 1,8-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-octan (58)

Die Verbindung **58** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) *in situ* aus **50** (F.2.4.2) und 9.8 mL (120.0 mmol) Propylamin dargestellt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: TBME).



## 58

**Ausbeute:** 6.21 g (11.0 mmol, 37 % bezogen auf F.2.3.2), farbloser Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert (TBME):** 0.15

**Smp.:** 138°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3239 cm<sup>-1</sup> (m, NH), 2936 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2893 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2852 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 1623 (s, C=O), 1606 (s, C=N), 1555 (s, C=C), 1523 (s), 1468 (s), 1441 (s), 1385 (s), 1312 (s), 1289 (m), 1182 (m), 1176 (m), 1140 (m), 1082 (w), 1027 (m), 929 (w), 874 (w), 817 (w), 780 (w), 746 (w), 667 (w), 656 (w), 548 (w), 482 (w).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.89 – 0.94 ppm (m, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (br, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (br, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.63 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.25 – 2.30 (br, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.95 (br, 24H, NCH<sub>3</sub>), 3.20 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.46 (br, 2H, NH).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.3 ppm (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.2, 26.5, 28.9, 29.1, 33.1, 37.1, 43.1 (CH<sub>2</sub>, NCH<sub>3</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 160.2, 161.3 (C=N), 163.2 (C=O).

**MS** (70 eV): m/z (%) = 474 (8) [M<sup>+</sup>-2NMe<sub>2</sub>], 431 (5) [474-Pr], 389 (1) [431-Pr], 362 (2), 320 (11), 279 (63), 223 (16), 209 (100), 154 (42), 114 (11), 71 (31).

**Formel:** C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

(M = 564.81 g/mol)

**Elementaranalyse:**

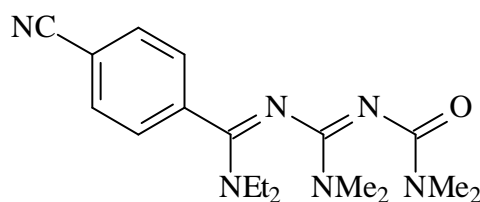
Ber. C 59.54 H 9.99 N 24.80

Gef. C 59.38 H 9.94 N 24.68

### F.3.5 Oligonitrile mit weiteren funktionellen Gruppen

#### F.3.5.1 6-(4-Cyanophenyl)-6-diethylamino-2,4-bis(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (110)

Die Verbindung **110** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) aus 15.00 g (26.0 mmol) **108** und 3.8 mL (52.0 mmol) Diethylamin dargestellt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Aceton/TBME 3:1).



**110**

**Ausbeute:** 4.63 g (13.5 mmol, 48 %), farbloser Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert (Aceton/TBME 3:1):** 0.19

**Smp.:** 148°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3031 cm<sup>-1</sup> (w, CH<sub>arom.</sub>), 2944 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2894 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2844 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2208 (m, C≡N), 1671 (m, C=O), 1648 (m, C=N), 1592 (vs, C=C), 1569 (vs), 1546 (vs), 1533 (s), 1477 (m), 1417 (m), 1378 (m), 1349 (s), 1311 (m), 1278 (m), 1170 (m), 1083 (m), 1025 (m), 968 (w), 935 (w), 887 (w), 856 (w), 836 (m), 788 (w), 755 (w), 730 (w), 694 (w), 626 (w), 580 (w), 568 (w), 539 (w), 491 (w), 464 (w), 408 (w).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.20 ppm (br, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.51 – 2.81 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.89 (br, 12H, NCH<sub>3</sub>), 7.45 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.65 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.2 ppm (br, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 36.1 (br, NCH<sub>3</sub>), 42.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 112.7 (C≡N), 118.0 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 128.2 131.4 (CH<sub>arom.</sub>), 138.7 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 157.9 159.8 (C=N), 162.9 (C=O).

**MS** (70 eV): *m/z* (%) = 342 (4) [M<sup>+</sup>], 298 (100) [M<sup>+</sup>-NMe<sub>2</sub>], 200 (6), 157 (7), 130 (22), 72 (91) [NEt<sub>2</sub><sup>+</sup>].

**Formel:** C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O

(M = 342.44 g/mol)

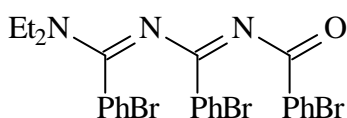
**Elementaranalyse:**

Ber. C 63.13 H 7.65 N 24.54

Gef. C 63.09 H 7.61 N 24.45

**F.3.5.2 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-6-diethylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (74)**

Die Verbindung **74** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) aus 8.44 g (10.0 mmol) **97** und 1.5 mL (20.0 mmol) Diethylamin dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation aus CHCl<sub>3</sub> und Pentan gereinigt.

**74**

**Ausbeute:** 5.36 g (8.6 mmol, 86 %), gelber Feststoff

**Smp.:** 117°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3058 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH<sub>arom.</sub>), 3031 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2948 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 2900 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 2846 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 1720 (m, C=O), 1691 (m, C=N), 1635 (sh, C=N), 1619 (s), 1567 (vs, C=C), 1523 (vs), 1457 (vs), 1430 (s), 1380 (s), 1349 (m), 1315 (m), 1268 (s), 1199 (m), 1157 (m), 1079 (m), 1057 (m), 1022 (m), 1000 (s), 885 (m), 833 (m), 813 (m), 800 (m), 748 (m), 719 (m), 665 (m), 642 (m), 619 (w), 553 (w), 520 (w), 480 (w), 464 (w), 451 (m).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.28 - 1.50$  ppm (br, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.34 – 3.80 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.07 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.29 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.62 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.71 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.77 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 8.06 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.2$  ppm (br, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 43.5 (br, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 124.5, 125.8, 126.5 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 129.3, 130.3, 130.4, 131.0, 131.2, 131.5 (CH<sub>arom.</sub>), 134.6, 136.4 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 160.1, 162.3 (C=N), 176.9 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 617 (4) [M<sup>+</sup>], 545 (11) [M<sup>+</sup>-NEt<sub>2</sub>], 432 (28) [M<sup>+</sup>-BrPhCO], 363 (9), 335 (12), 252 (15), 210 (15), 181 (100) [BrPhCO<sup>+</sup>], 155 (10) [PhBr<sup>+</sup>], 72 (58) [NEt<sub>2</sub><sup>+</sup>].

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.



**Formel:** C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O

(M = 620.18 g/mol)

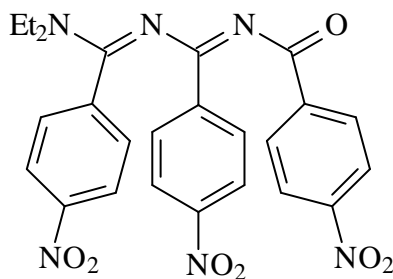
**Elementaranalyse:**

Ber. C 48.18 H 4.04 N 6.74

Gef. C 48.38 H 3.66 N 6.63

**F.3.5.3 6-Diethylamino-2,4,6-tris(4-nitrophenyl)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (69)**

Die Verbindung **69** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.3.1) *in situ* aus **70** (F.2.5.3) und 3.7 mL (50.0 mmol) Diethylamin dargestellt. Die erhaltene Lösung wird fast bis zur Trockene eingengt, das Produkt abfiltriert, mit TBME gewaschen und kurz im Ölpumpenvakuum getrocknet (Vorsicht: Sublimation).

**69****Ausbeute:** 2.95 g (5.7 mmol, 23 % bezogen auf F.2.5.3), gelber Feststoff**Smp.:** 210°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3075 cm<sup>-1</sup> (w, CH<sub>arom.</sub>), 3056 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2962 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 2927 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 1635 (sh, C=O), 1621 (s, C=N), 1575 (s, C=C), 1533 (vs), 1511 (vs), 1467 (s), 1452 (s), 1332 (vs), 1309 (s), 1268 (m), 1251 (m), 1197 (m), 1151 (w), 1079 (m), 1022 (m), 1000 (m), 887 (w), 860 (m), 842 (m), 821 (m), 796 (m), 754 (m), 711 (m), 694 (m), 671 (m), 613 (w), 497 (w).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.16 – 1.41 ppm (br, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.22 – 3.74 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.31 – 7.34 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.86 – 7.89 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.95 – 7.98 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 8.13 – 8.25 (m, 6H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.2 ppm (br, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44.0 (br, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 123.1, 123.4, 123.6 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 129.0, 129.7, 129.8, 138.0, 140.7, 142.8 (CH<sub>arom.</sub>), 148.5, 149.7, 149.9 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 160.1, 161.9 (C=N), 175.4 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 518 (52) [ $M^+$ ], 446 (7) [ $M^+ - NEt_2$ ], 396 (20) [ $M^+ - PhNO_2$ ], 368 (59) [ $M^+ - COPhNO_2$ ], 341 (6), 282 (9), 220 (27) [ $O_2NPhC(NEt_2)N^+$ ], 177 (52), 150 (100) [ $O_2NPhCN$ ], 104 (34) [ $PhCO^+$ ], 72 (50) [ $NEt_2^+$ ]

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $C_{25}H_{22}N_6O_7$

( $M = 518.48$  g/mol)

**Elementaranalyse:**

Ber. C 57.91 H 4.28 N 16.21

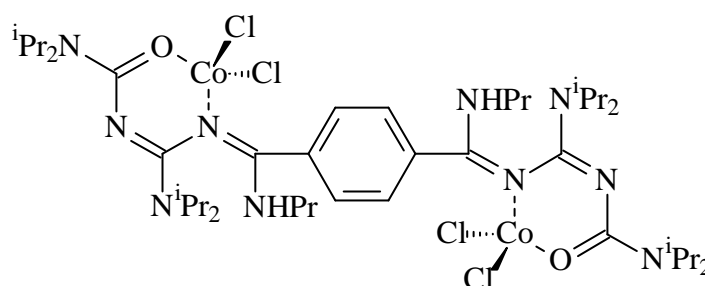
Gef. C 57.58 H 3.89 N 15.97

## F.4 Synthese von Metallkomplexen

### F.4.1 Metallkomplexe mit aromatischem Zentrum

#### F.4.1.1 1,4-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol – bis(cobalt(II)-chlorid) (K3)

38 mg (0.050 mmol) **59** und 23 mg (0.100 mmol) Cobalt(II)-Chlorid – Hexahydrat werden in 2 mL DMF gelöst. Nach Filtration läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich blaue Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**K3**

**Ausbeute:** 30 mg (0.030 mmol, 60 %), dunkelblaue Kristalle

**Smp.:** 251°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3255$   $cm^{-1}$  (m, NH), 3058 (s,  $CH_{arom.}$ ), 2970 (s,  $CH_{aliph.}$ ), 2935 (s,  $CH_{aliph.}$ ), 2875 (s,  $CH_{aliph.}$ ), 1608 (vs, C=O/C=N), 1558 (vs, C=C), 1523 (vs), 1456 (s), 1423 (s), 1367

(s), 1336 (s), 1215 (m), 1149 (m), 1136 (m), 1068 (m), 1041 (m), 964 (w), 889 (w), 867 (w), 840 (w), 796 (w), 754 (m), 711 (w), 624 (w), 578 (w), 547 (w).

**MS** (Maldi, Matrix DCTB):  $m/z$  (%) = 974 (10)  $[M^+-Cl]$ , 939 (5)  $[M^+-2Cl]$ , 881 (40)  $[M^+-CoCl_2]$ , 846 (100)  $[M^+-CoCl_3]$ , 810 (10)  $[M^+-CoCl_4]$ , 753 (65)  $[M^+-2CoCl_2]$ , 652 (100)  $[M^+-2CoCl_2-N^iPr_2]$ .

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{max}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 685 nm ( $14598\text{ cm}^{-1}$ ,  $231\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 587 (17035, 180), 233 (42918, 17828).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $C_{42}H_{76}Cl_4Co_2N_{10}O_2$

( $M = 1012.80\text{ g/mol}$ )

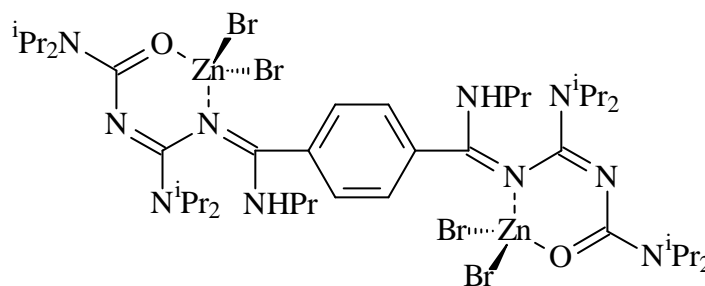
**Elementaranalyse:**

Ber. C 49.81 H 7.56 N 13.83

Gef. C 48.76 H 7.47 N 13.52

#### F.4.1.2 1,4-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol – bis(zink(II)-bromid) (K4)

38 mg (0.050 mmol) **59** und 22 mg (0.100 mmol) Zink(II)-Bromid werden in 2 mL DMF gelöst. Nach Filtration läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich farblose Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**K4**

**Ausbeute:** 32 mg (0.027 mmol, 53 %), farblose Kristalle

**Smp.:** 217°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3251 \text{ cm}^{-1}$  (m, NH), 3051 (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2969 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2941 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2873 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1616 (vs, C=O/C=N), 1566 (vs, C=C), 1521 (vs), 1459 (s), 1431 (s), 1366 (s), 1331 (s), 1215 (m), 1166 (m), 1118 (m), 1069 (m), 969 (w), 894 (w), 863 (w), 844 (w), 792 (w), 758 (m), 723 (w), 633 (w), 573 (w), 555 (w).

**MS** (Maldi, Matrix DCTB):  $m/z$  (%) = 978 (25)  $[\text{M}^+ - \text{ZnBr}_2]$ , 896 (20)  $[\text{M}^+ - \text{ZnBr}_3]$ , 753 (35)  $[\text{M}^+ - 2\text{ZnBr}_2]$ , 652 (100)  $[\text{M}^+ - 2\text{ZnBr}_2 - \text{N}^i\text{Pr}_2]$ .

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 249 nm ( $40160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $40933 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 202 ( $49504$ ,  $61000$ ).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{76}\text{Br}_4\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Zn}_2$

( $M = 1203.50 \text{ g/mol}$ )

**Elementaranalyse:**

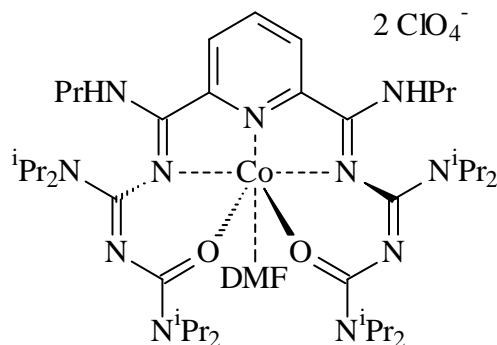
Ber. C 41.92 H 6.37 N 11.64

Gef. C 41.22 H 6.19 N 11.34

## F.4.2 Metallkomplexe mit Pyridin als Zentrum

### F.4.2.1 2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – cobalt(II)-perchlorat (K5)

38 mg (0.050 mmol) **61** und 18 mg (0.050 mmol) Cobalt(II)-Perchlorat - Hexahydrat werden in 2 mL DMF gelöst. Nach Filtration läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich rosa Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**K5**

**Ausbeute:** 23 mg (0.021 mmol, 42 %), rosa Kristalle

**Smp.:** 213°C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3274 \text{ cm}^{-1}$  (s, NH), 3093 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2970 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2935 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2879 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1664 (s, C=O), 1622 (s, C=N), 1566 (s, C=C), 1531 (s), 1465 (s), 1429 (s), 1363 (s), 1338 (s), 1249 (w), 1211 (m), 1151 (s), 1130 (s), 1110 (s), 1062 (s), 975 (w), 929 (w), 883 (w), 860 (w), 844 (w), 829 (w), 754 (w), 688 (w), 669 (w), 622 (m), 603 (w), 576 (w), 543 (w).

**MS** (Maldi, Matrix DHB):  $m/z$  (%) = 813 (80)  $[\text{M}^+-\text{DMF}-2\text{ClO}_4]$ , 770 (10)  $[\text{M}^+-\text{DMF}-2\text{ClO}_4-\text{NHPr}]$ , 753 (20)  $[\text{M}^+-\text{DMF}-\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$ , 725 (25)  $[\text{M}^+-\text{DMF}-\text{Co}(\text{ClO}_4)_2-\text{Et}]$ , 710 (20)  $[\text{M}^+-\text{DMF}-\text{Co}(\text{ClO}_4)_2-\text{Pr}]$ , 653 (100)  $[\text{M}^+-\text{DMF}-\text{Co}(\text{ClO}_4)_2-\text{N}^i\text{Pr}_2]$ , 609 (30)  $[\text{M}^+-\text{DMF}-\text{Co}(\text{ClO}_4)_2-\text{N}^i\text{Pr}_2-\text{Pr}]$ , 552 (80)  $[\text{M}^+-\text{DMF}-\text{Co}(\text{ClO}_4)_2-2 \text{N}^i\text{Pr}_2]$ .

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 565 nm ( $17699 \text{ cm}^{-1}$ ,  $44 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 490 (20408, 51), 246 (40650, 39082), 201 (49751, 49246).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{Cl}_2\text{CoN}_{12}\text{O}_{11}$

( $M = 1085.04 \text{ g/mol}$ )

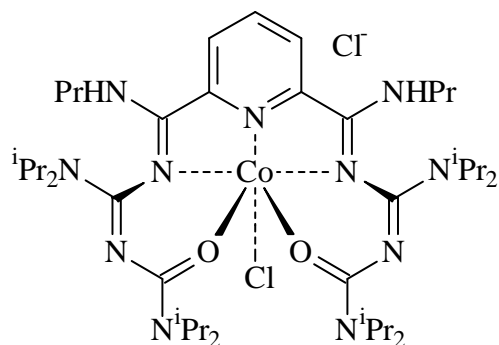
**Elementaranalyse:**

Ber. C 48.71 H 7.62 N 15.49

Gef. C 48.54 H 7.52 N 15.41

#### **F.4.2.2 2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – cobalt(II)-chlorid (K7)**

38 mg (0.050 mmol) **61** und 12 mg (0.050 mmol) Cobalt(II)-Chlorid – Hexahydrat werden in 2 mL DMF gelöst. Nach Filtration läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich violette Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**K7**

**Ausbeute:** 14 mg (0.016 mmol, 32 %), violette Kristalle

**Smp.:** 161°C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3189 \text{ cm}^{-1}$  (w, NH), 3023 (sh,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2952 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2938 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2869 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1658 (s, C=O), 1623 (s, C=N), 1606 (C=N), 1579 (s, C=C), 1544 (vs, C=C), 1508 (s), 1423 (s), 1355 (s), 1332 (s), 1205 (s), 1141 (s), 1126 (s), 1060 (m), 1033 (m), 1012 (w), 971 (w), 919 (w), 877 (w), 838 (w), 817 (w), 752 (m), 736 (m), 655 (w), 603 (w), 574 (w), 511 (w), 466 (w).

**MS** (Maldi, Matrix DHB):  $m/z$  (%) = 813 (10)  $[\text{M}^+ - 2\text{Cl}]$ , 776 (40)  $[\text{M}^+ + \text{Na} - \text{CoCl}_2]$ , 653 (95)  $[\text{M}^+ - \text{CoCl}_2 - \text{N}^i\text{Pr}_2]$ , 552 (100)  $[\text{M}^+ - \text{CoCl}_2 - 2 \text{N}^i\text{Pr}_2]$ .

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 684 nm ( $14619 \text{ cm}^{-1}$ ,  $35 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 666 (15015, 32), 588 (17006, 99), 248 (40322, 38394), 201 (49751, 54929).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{41}\text{H}_{75}\text{Cl}_2\text{CoN}_{11}\text{O}_2$  (M = 883.95 g/mol)

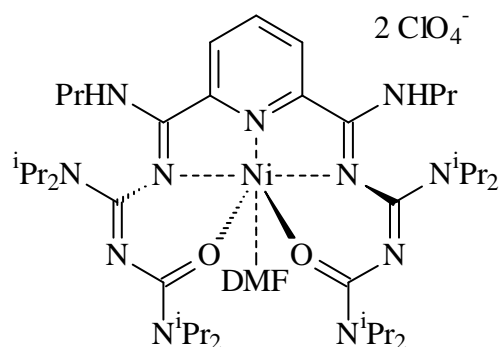
**Elementaranalyse:**

Ber.	C 55.71	H 8.55	N 17.43
Gef.	C 55.19	H 8.39	N 17.56

#### F.4.2.3 2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – nickel(II)-perchlorat (K6)

38 mg (0.050 mmol) **61** und 18 mg (0.050 mmol) Nickel(II)-Perchlorat - Hexahydrat werden in 2 mL DMF gelöst. Nach Filtration läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich grüne Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer

Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



K6

**Ausbeute:** 27 mg (0.025 mmol, 49 %), grüne Kristalle

**Smp.:** 211°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3273  $\text{cm}^{-1}$  (s, NH), 3091 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2970 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2935 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2877 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1640 (s, C=O), 1622 (s, C=N), 1573 (s, C=C), 1542 (s), 1467 (s), 1429 (s), 1369 (s), 1336 (s), 1249 (w), 1211 (m), 1145 (s), 1130 (s), 1110 (s), 1064 (s), 975 (w), 927 (w), 885 (w), 862 (w), 842 (w), 829 (w), 756 (w), 707 (w), 673 (w), 622 (m), 605 (w), 588 (w), 543 (w).

**MS** (Maldi, Matrix DHB):  $m/z$  (%) = 910 (20) [ $\text{M}^+$ -DMF- $\text{ClO}_4$ -Et], 810 (30) [ $\text{M}^+$ -DMF-2 $\text{ClO}_4$ -Et], 709 (100) [ $\text{M}^+$ -DMF-2 $\text{ClO}_4$ -Et- $\text{N}^i\text{Pr}_2$ ].

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 586 nm (17064  $\text{cm}^{-1}$ , 13  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 243 (41152, 43186), 203 (49261, 51760).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{Cl}_2\text{NiN}_{12}\text{O}_{11}$

( $M$  = 1084.80 g/mol)

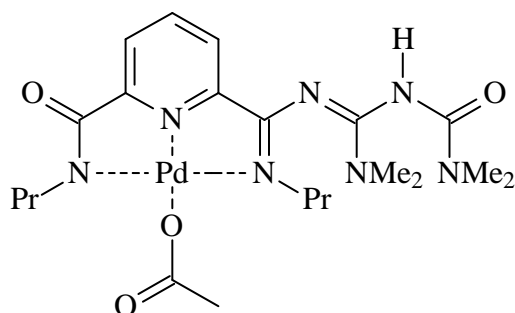
**Elementaranalyse:**

Ber. C 48.72 H 7.62 N 15.49

Gef. C 48.31 H 7.46 N 15.29

#### F.4.2.4 2,4-Bis(dimethylamino)-7-propyl-6-[6-(*N*-propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5,7-triaza-1,4,6-heptatrienyl – palladium(II)-acetat (K8)

38 mg (0.100 mmol) **62** und 23 mg (0.100 mmol) Palladium(II)-Acetat werden in 2 mL Acetonitril gelöst. Nach Filtration läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich gelbe Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**K8**

**Ausbeute:** 27 mg (0.093 mmol, 93 %), gelbe Kristalle

**Smp.:** 192°C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3153 cm<sup>-1</sup> (m, NH), 3089 (m, CH<sub>arom.</sub>), 2960 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2933 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2871 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1685 (vs, C=O), 1633 (vs, C=N), 1598 (vs, C=C), 1552 (vs), 1506 (s), 1454 (s), 1442 (s), 1404 (s), 1373 (s), 1334 (s), 1315 (s), 1265 (m), 1218 (m), 1172 (m), 1091 (w), 1060 (w), 1039 (w), 1001 (w), 983 (sh), 945 (w), 923 (w), 831 (w), 767 (w), 713 (w), 678 (w), 640 (w), 615 (w).

**MS** (Maldi, Matrix DHB): m/z (%) = 494 (59) [M<sup>+</sup>-OAc-Et], 411 (100) [(M<sup>+</sup>+Na-PdOAc)].

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 419 nm (23866 cm<sup>-1</sup>, sh, 2061 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 331 (30211, sh, 11384), 219 (45662, sh, 49953).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:** C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Pd

(M = 553.95 g/mol)

**Elementaranalyse:**

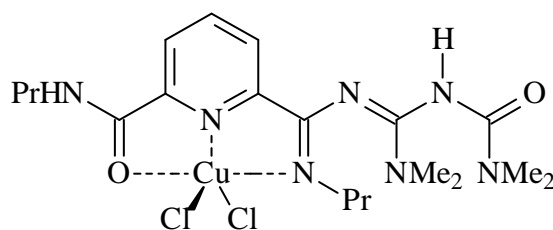
Ber. C 45.53 H 6.00 N 17.70

Gef. C 44.75 H 5.68 N 18.27



#### F.4.2.5 2,4-Bis(dimethylamino)-7-propyl-6-[6-(*N*-propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5,7-triaza-1,4,6-heptatrien – kupfer(II)-chlorid (K9)

38 mg (0.100 mmol) **62** und 17 mg (0.100 mmol) Kupfer(II)-Chlorid werden in 2 mL Acetonitril gelöst. Nach Filtration läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich grüne Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**K9**

**Ausbeute:** 43 mg (0.082 mmol, 82 %), grüne Kristalle

**Smp.:** 153°C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3147 \text{ cm}^{-1}$  (m, NH), 3088 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2953 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2934 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2888 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1681 (vs, C=O), 1629 (vs, C=N), 1592 (vs, C=C), 1557 (vs), 1512 (s), 1457 (s), 1439 (s), 1389 (s), 1331 (s), 1317 (s), 1222 (m), 1179 (m), 1099 (w), 1066 (w), 1028 (w), 1007 (w), 988 (sh), 938 (w), 833 (w), 769 (w), 711 (w), 675 (w), 633 (w), 615 (w).

**MS** (Maldi, Matrix DHB):  $m/z$  (%) = 486 (45) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 451 (35) [ $\text{M}^+ - \text{CuCl}$ ], 390 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CuCl}_2$ ].

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 462 nm (21645  $\text{cm}^{-1}$ , 375  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 238 (42016, sh, 20209), 219 (45662, sh, 22482), 202 (49504, 33015).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{CuN}_7\text{O}_2$

( $M = 523.95 \text{ g/mol}$ )

**Elementaranalyse:**

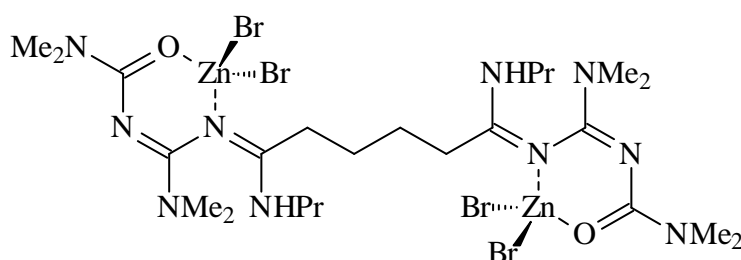
Ber. C 43.56 H 5.96 N 18.71

Gef. C 43.03 H 5.74 N 19.39

### F.4.3 Metallkomplexe mit aliphatischem Zentrum

#### F.4.3.1 1,4-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan – bis(zink(II)-bromid) (K2)

26 mg (0.050 mmol) **57** und 22 mg (0.100 mmol) Zink(II)-Bromid werden in 2 mL DMF gelöst. Nach Filtration läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich farblose Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**K2**

**Ausbeute:** 28 mg (0.029 mmol, 58 %), farblose Kristalle

**Smp.:** 190°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3303  $\text{cm}^{-1}$  (s, NH), 2966 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2935 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2875 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1610 (vs, C=O/C=N), 1558 (vs, C=C), 1490 (s), 1411 (s), 1384 (s), 1286 (m), 1205 (m), 1141 (m), 1091 (w), 1043 (w), 972 (w), 896 (w), 846 (w), 827 (w), 756 (w), 707 (w), 676 (w).

**MS** (Maldi, Matrix DCTB):  $m/z$  (%) = 814 (10) [ $\text{M}^+$ -ZnBr], 734 (25) [ $\text{M}^+$ -ZnBr<sub>2</sub>], 653 (30) [ $\text{M}^+$ -ZnBr<sub>3</sub>], 509 (50) [ $\text{M}^+$ -2ZnBr<sub>2</sub>], 464 (80) [ $\text{M}^+$ -2ZnBr<sub>2</sub>-NMe<sub>2</sub>], 419 (100) [ $\text{M}^+$ -2ZnBr<sub>2</sub>-2 NMe<sub>2</sub>].

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 255 nm (39215  $\text{cm}^{-1}$ , 26930  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 217 (46082, sh, 24872).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:** C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>

(M = 959.08 g/mol)

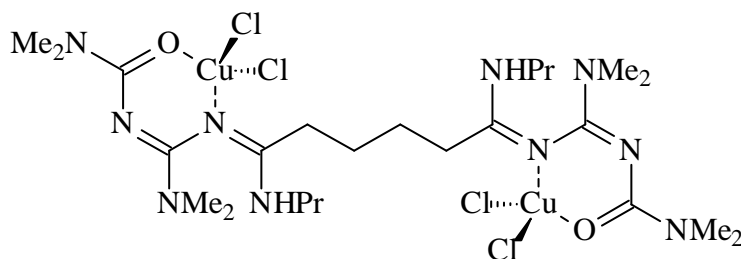
**Elementaranalyse:**

Ber. C 30.06 H 5.04 N 14.60

Gef. C 30.55 H 4.82 N 14.65

### F.4.3.2 1,4-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan – bis(kupfer(II)-chlorid) (K1)

26 mg (0.050 mmol) **57** und 17 mg (0.100 mmol) Kupfer(II)-Chlorid werden in 2 mL DMF gelöst. Nach Filtration läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich grüne Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**K1**

**Ausbeute:** 34 mg (0.044 mmol, 87 %), grüne Kristalle

**Smp.:** 161°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3273 \text{ cm}^{-1}$  (m, NH), 3197 (m, NH), 2954 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2933 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2873 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1604 (vs, C=O/C=N), 1564 (vs, C=C), 1467 (s), 1407 (s), 1390 (s), 1292 (m), 1278 (m), 1263 (m), 1199 (m), 1157 (w), 1143 (w), 1093 (w), 1047 (w), 983 (w), 875 (w), 854 (w), 756 (w), 715 (w), 682 (w), 592 (w).

**MS** (Maldi, Matrix DCTB):  $m/z$  (%) = 645 (20) [ $\text{M}^+ - \text{CuCl}_2$ ], 607 (15) [ $\text{M}^+ - \text{CuCl}_3$ ], 571 (55) [ $\text{M}^+ - \text{CuCl}_4$ ], 509 (50) [ $\text{M}^+ - 2\text{CuCl}_2$ ], 464 (90) [ $\text{M}^+ - 2\text{CuCl}_2 - \text{NMe}_2$ ], 419 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{CuCl}_2 - 2\text{NMe}_2$ ].

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 465 nm (21505  $\text{cm}^{-1}$ , 101  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 252 (39682, 7617), 216 (46296, 7904), 202 (49504, 8489).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_2$

( $M = 777.61 \text{ g/mol}$ )

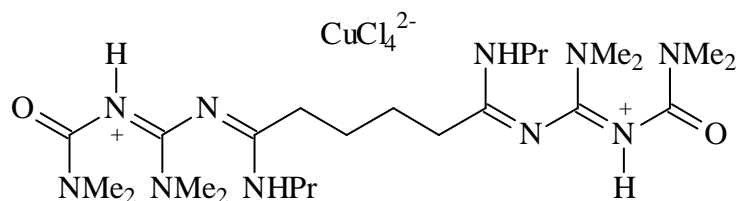
**Elementaranalyse:**

Ber. C 37.07 H 6.22 N 18.01

Gef. C 36.90 H 6.08 N 17.62

### F.4.3.3 1,4-Bis[1-propylamino-3,5-bis(diisopropylamino)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan \* Dihydrokupfer(II)-tetrachlorid (K10)

26 mg (0.050 mmol) **57** und 17 mg (0.100 mmol) Kupfer(II)-Chlorid werden in 2 mL Ethanol gelöst. Nach Filtration läßt man langsam Diethylether in die Lösung diffundieren. Über Nacht bilden sich orange Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen.



**K10**

**Ausbeute:** nur wenige Kristalle

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3257 \text{ cm}^{-1}$  (m, NH), 3111 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2962 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2933 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2875 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1699 (vs, C=O), 1627 (vs, C=N), 1587 (vs, C=C), 1454 (s), 1404 (s), 1359 (s), 1352 (m), 1290 (m), 1259 (m), 1199 (m), 1166 (m), 1060 (m), 925 (w), 885 (w), 750 (w), 734 (w), 640 (w).

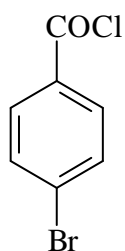
Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{Cl}_4\text{CuN}_{10}\text{O}_2$  (M = 716.08 g/mol)

## F.5 Synthese von Säurechloriden

### F.5.1 4-Brombenzoylchlorid (111)

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Kolben werden 15.09 g (75.0 mmol) 4-Brombenzoesäure mit 70 mL Thionylchlorid übergossen. Die Suspension wird solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung klar wird und die Gasentwicklung endet. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert. Der Rückstand erstarrt in der Kälte zu einem gelben Feststoff.

**111**

**Ausbeute:** 15.83 g (72.3 mmol, 96 %), gelber Feststoff

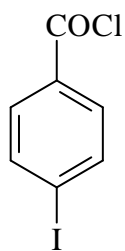
Die spektroskopischen Daten entsprechen dem gekauften Produkt.

**Formel:** C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrClO

(M = 219.46 g/mol)

### F.5.2 4-Iodbenzoylchlorid (112)

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Kolben werden 18.60 g (75.0 mmol) 4-Iodbenzoesäure mit 70 mL Thionylchlorid übergossen. Die Suspension wird solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung klar wird und die Gasentwicklung endet. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert. Der Rückstand erstarrt in der Kälte zu einem hellbraunen Feststoff.

**112**

**Ausbeute:** 18.35 g (70.0 mmol, 93 %), hellbrauner Feststoff

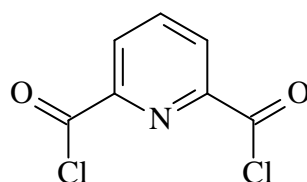
Die spektroskopischen Daten entsprechen dem gekauften Produkt.

**Formel:** C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>IClO

(M = 266.46 g/mol)

### F.5.3 2,6-Pyridindicarbonylchlorid (51)

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Kolben werden 25.00 g (150.0 mmol) 2,6-Pyridindicarbonylchlorid mit 50 mL Thionylchlorid übergossen. Zur Beschleunigung der Reaktion werden einige Tropfen DMF zugesetzt. Die Suspension wird solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung klar wird und die Gasentwicklung endet. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert. Der Rückstand erstarrt in der Kälte zu einem gelben Feststoff.



51

**Ausbeute:** 27.94 g (137.0 mmol, 91 %), gelber Feststoff

Die spektroskopischen Daten entsprechen dem gekauften Produkt.

**Formel:** C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>

(M = 204.01 g/mol)

## F.6 Suzuki-Kupplungen

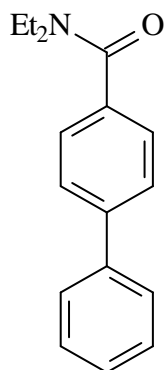
### F.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das Bromid, die substituierte Phenylboronsäure (1.2 eq. pro Bromid), Kaliumcarbonat (2.0 eq. pro Bromid) und der Palladiumkatalysator **K8** werden in 35 mL Toluol mittels Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wird sechs Stunden bei 85°C gerührt. Dann wird mit 50 mL Wasser verdünnt und dreimal mit jeweils 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenfiltration an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: TBME).

## F.6.2 Kupplungen mit Phenylboronsäure

### F.6.2.1 4-Phenyl-*N,N*-diethylbenzamid (80)

Die Verbindung **80** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 0.91 g (3.6 mmol) *N,N*-Diethyl-4-brombenzamid **72**, 0.52 g (4.3 mmol) Phenylboronsäure, 1.00 g Kaliumcarbonat und 25 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt.



**80**

**Ausbeute:** 0.85 g (3.4 mmol, 94 %), farbloses Öl

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3041  $\text{cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3018 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2930 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2910 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2883 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1617 (s, C=O), 1592 (s, C=N), 1519 (vs, C=C), 1451 (s), 1436 (s), 1375 (w), 1342 (m), 1302 (s), 1231 (m), 1186 (m), 1147 (m), 1111 (w), 1069 (m), 977 (m), 899 (m), 842 (m), 819 (m), 757 (m), 745 (s), 698 (s), 592 (w), 533 (w), 477 (w).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.36 ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.54 – 3.67 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.61 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.63 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.75 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.77 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.79 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.0 ppm ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 41.2 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 126.7, 126.8, 126.9, 127.5, 128.7 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 136.0, 140.2, 141.9 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 170.9 (C=O).

**MS** (ESI):  $m/z$  = 529 [ $2\text{M}+\text{Na}^+$ ], 276 [ $\text{M}+\text{Na}^+$ ], 253 [ $\text{M}+\text{H}^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$

( $M$  = 253.34 g/mol)

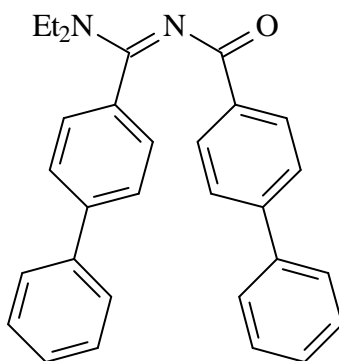
**Elementaranalyse:**

Ber. C 80.60 H 7.56 N 5.53

Gef. C 80.34 H 7.57 N 5.47

**F.6.2.2 4-Diethylamino-2,4-bis(4-phenylphenyl)-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (81)**

Die Verbindung **81** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 1.12 g (2.6 mmol) *N*-Acylamidin **73**, 0.76 g (6.1 mmol) Phenylboronsäure, 1.44 g Kaliumcarbonat und 35 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt.

**81**

**Ausbeute:** 0.97 g (2.3 mmol, 88 %), farbloser Feststoff

**Smp.:** 169°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3043 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3015 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2950 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2915 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2871 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1610 (s, C=O), 1592 (s, C=N), 1513 (vs, C=C), 1457 (s), 1438 (s), 1369 (w), 1349 (m), 1313 (s), 1267 (s), 1203 (m), 1176 (m), 1155 (m), 1118 (w), 1064 (m), 998 (m), 892 (m), 856 (m), 815 (m), 767 (m), 742 (s), 692 (s), 632 (w), 578 (w), 522 (w), 482 (w).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.21 – 3.60 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.24 – 7.37 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.44 – 7.54 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.04 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.2$  ppm ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 43.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 126.6, 126.9, 127.1, 127.2, 127.5, 127.6, 128.7, 129.9 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 133.3, 136.3, 140.2, 140.6, 141.9, 143.9 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 164.2 (C=N), 176.0 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 432 (46) [ $\text{M}^+$ ], 403 (9) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 361 (5) [ $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ], 341 (1), 283 (1), 279 (8), 252 (8), 224 (4), 206 (4), 181 (100) [ $\text{PhPhCO}^+$ ], 153 (50) [ $\text{PhPh}^+$ ], 127 (4), 113 (4), 72 (58) [ $\text{NEt}_2^+$ ].

**MS-ESI-EM:**  $m/z = 433.2289$  [ $\text{M} + \text{H}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}$  433.2274.



Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:** C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O

(M = 432.56 g/mol)

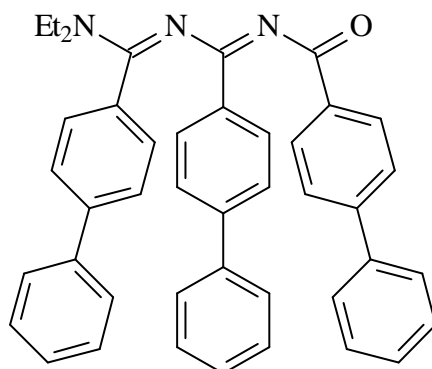
**Elementaranalyse:**

Ber. C 83.30 H 6.52 N 6.48

Gef. C 82.49 H 6.45 N 6.30

### F.6.2.3 6-Diethylamino-2,4,6-tris(4-phenylphenyl)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**82**)

Die Verbindung **82** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 1.02 g (1.7 mmol) Oligonitril **74**, 0.76 g (6.1 mmol) Phenylboronsäure, 1.44 g Kaliumcarbonat und 35 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt.



**82**

**Ausbeute:** 0.96 g (1.6 mmol, 95 %), gelber Feststoff

**Smp.:** 146°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH<sub>arom.</sub>), 3055 (w, CH<sub>arom.</sub>), 3028 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2974 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 2966 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 2931 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 2869 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 1614 (vs, C=O), 1606 (vs, C=N), 1580 (vs, C=C), 1568 (vs, C=C), 1560 (vs, C=C), 1541 (vs), 1502 (vs), 1481 (vs), 1446 (vs), 1391 (m), 1379 (m), 1363 (m), 1307 (m), 1282 (s), 1263 (s), 1217 (m), 1191 (m), 1172 (m), 1097 (m), 1076 (m), 1043 (m), 1035 (m), 1006 (m), 966 (w), 943 (w), 894 (m), 856 (m), 833 (m), 779 (w), 769 (m), 756 (s), 736 (s), 696 (m), 673 (m), 632 (w), 617 (w).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.28 - 1.53$  ppm (br, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.41 – 3.83 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.37 – 7.62 (m, 20H, CH<sub>arom.</sub>), 7.77 – 7.80 (m, 4H, CH<sub>arom.</sub>), 7.93 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 8.33 (m, 1H, CH<sub>arom.</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.7 ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 43.9 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 126.7, 127.2, 127.4, 127.6, 127.7, 128.0, 128.1, 128.2, 128.9, 129.1, 129.2, 129.3, 129.8 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 131.7, 135.6, 137.4, 140.2, 140.9, 141.1, 142.9, 144.0, 144.3 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 161.3, 163.4 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 178.1 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 611 (37) [ $\text{M}^+$ ], 540 (9) [ $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ], 497 (2), 430 (37) [ $\text{M}^+ - \text{PhPhCO}$ ], 361 (12), 332 (20), 251 (18), 181 (100) [ $\text{PhPhCO}^+$ ], 154 (30) [ $\text{PhPh}^+$ ], 127 (32), 113 (78), 72 (25) [ $\text{NEt}_2^+$ ], 57 (34).

MS-ESI-EM:  $m/z$  = 612.2978 [ $\text{M} + \text{H}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}$  612.3015.

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}$

( $M$  = 611.78 g/mol)

**Elementaranalyse:**

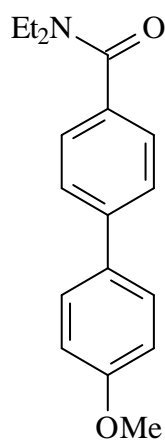
Ber. C 84.42 H 6.10 N 6.87

Gef. C 83.88 H 6.01 N 6.77

## F.6.3 Kupplungen mit 4-Methoxyphenylboronsäure

### F.6.3.1 4-(4-Methoxyphenyl)-*N,N*-diethylbenzamid (**83**)

Die Verbindung **83** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 0.91 g (3.6 mmol) *N,N*-Diethyl-4-brombenzamid **72**, 0.65 g (4.3 mmol) 4-Methoxyphenylboronsäure, 1.00 g Kaliumcarbonat und 25 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt.



**83**

**Ausbeute:** 0.98 g (3,5 mmol, 96 %), farbloser Feststoff

Lit.: 99 %<sup>[96]</sup>

Smp.: 99°C

Lit.: 96 – 98 °C<sup>[96]</sup>

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3008  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2977 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2937 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2839 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1610 (vs, C=O), 1525 (s, C=C), 1500 (m), 1473 (m), 1440 (m), 1392 (w), 1313 (w), 1290 (m), 1247 (m), 1217 (m), 1178 (m), 1099 (m), 1041 (m), 1001 (w), 877 (w), 852 (w), 827 (m), 667 (m).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.12 ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.24 – 3.47 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.71 – 3.80 (m, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.88 – 6.91 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.33 – 7.35 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.41 – 7.52 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.5 ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 41.2 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 114.3, 126.5, 126.8, 128.1 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 132.8, 135.4, 141.6, 159.4 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 171.2 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 283 (70) [ $\text{M}^+$ ], 268 (1), 254 (4) [ $\text{M}^+$ -Et], 211 (100) [ $\text{M}^+$ - $\text{NEt}_2$ ], 183 (11) [ $\text{PhPh-CF}_3^+$ ], 168 (15), 140 (13), 114 (1), 105 (7), 72 (2) [ $\text{NEt}_2$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2$

( $M = 283.37$  g/mol)

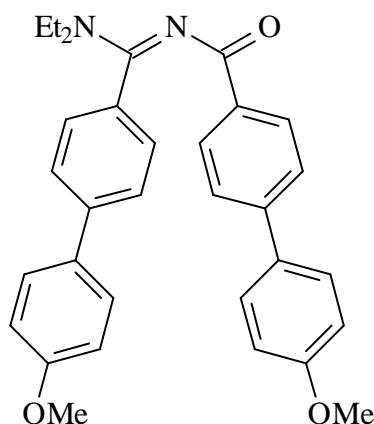
**Elementaranalyse:**

Ber. C 76.30 H 7.47 N 4.94

Gef. C 76.22 H 7.40 N 4.81

### F.6.3.2 4-Diethylamino-2,4-bis[4-(4-methoxyphenyl)phenyl]-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (**84**)

Die Verbindung **84** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 1.12 g (2.6 mmol) *N*-Acylamidin **73**, 0.93 g (6.1 mmol) 4-Methoxyphenylboronsäure, 1.44 g Kaliumcarbonat und 35 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt.



84

**Ausbeute:** 1.19 g (2.4 mmol, 93 %), farbloser Feststoff

**Smp.:** 188°C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3018  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2977 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2937 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2839 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1606 (s, C=O), 1579 (m, C=N), 1523 (s, C=C), 1498 (m), 1481 (m), 1463 (m), 1382 (w), 1363 (w), 1325 (m), 1282 (m), 1247 (m), 1215 (vs), 1180 (s), 1070 (m), 1041 (m), 1016 (w), 1001 (w), 929 (w), 896 (w), 825 (m), 669 (s).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.08 – 1.32 ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.17 – 3.64 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.71 (br, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.72 (br, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.82 – 6.88 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.21 – 7.23 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.37 – 7.47 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.98 – 8.00 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.2 ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 42.6 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 55.2, 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 114.1, 114.2, 126.0, 126.4, 127.6, 128.1, 128.2 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 132.6, 132.7, 133.0, 135.7, 141.5, 143.5, 159.4, 159.5 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 164.2 (C=N), 176.1 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 492 (65) [ $\text{M}^+$ ], 463 (11) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 393 (2), 309 (5), 281 (13), 211 (100) [ $\text{OC-Ph-Ph-OMe}^+$ ], 168 (12), 72 (64) [ $\text{NEt}_2$ ].

**MS-ESI-EM:**  $m/z$  = 493.2504 [ $\text{M} + \text{H}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_3$  493.2486.

**Formel:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$

( $M$  = 492.61 g/mol)

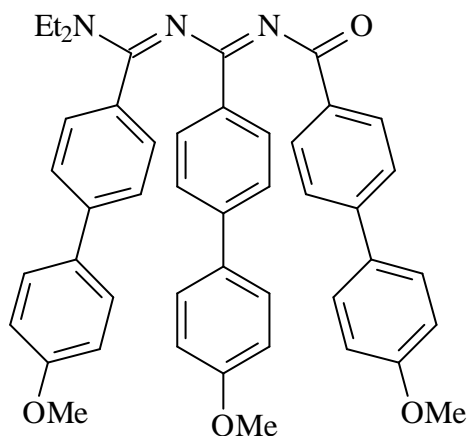
**Elementaranalyse:**

Ber. C 78.02 H 6.55 N 5.69

Gef. C 77.31 H 6.34 N 5.53

### F.6.3.3 6-Diethylamino-2,4,6-tris[4-(4-methoxyphenyl)phenyl]-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (85)

Die Verbindung **85** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 1.02 g (1.7 mmol) Oligonitril **74**, 0.93 g (6.1 mmol) 4-Methoxyphenylboronsäure, 1.44 g Kaliumcarbonat und 35 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt.



**85**

**Ausbeute:** 1.12 g (1.6 mmol, 94 %), farbloser Feststoff

**Smp.:** 150°C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2977 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2939 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2902 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2839 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1604 (s, C=O), 1581 (s, C=N), 1523 (s, C=C), 1498 (m), 1481 (m), 1442 (m), 1328 (m), 1282 (m), 1247 (s), 1215 (vs), 1180 (s), 1091 (m), 1039 (m), 1014 (w), 1001 (w), 929 (w), 891 (w), 825 (m), 669 (s).

**$^1\text{H NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.03 - 1.30 \text{ ppm}$  (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.14 – 3.65 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.74 – 3.76 (m, 9H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.67 – 6.69 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 6.80 – 6.82 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 6.88 – 6.91 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.12 – 7.14 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.19 – 7.23 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.49 – 7.51 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.64 – 7.66 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.16 – 8.18 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3 \text{ ppm}$  (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 43.4 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 55.1, 55.2, 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 114.1, 114.2, 114.3, 125.6, 126.1, 126.2, 128.0, 129.4 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.5, 132.2, 132.9, 133.0, 134.5, 136.3, 142.0, 143.1, 143.3, 159.4, 159.5 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 160.9, 162.8 (C=N), 177.6 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 701 (22),  $[M^+]$ , 629 (31)  $[M^+ - NEt_2]$ , 490 (24), 421 (7), 392 (17), 279 (26), 211 (100)  $[PhPh-OMe^+]$ , 166 (14), 72 (15)  $[NEt_2^+]$ .

**Formel:**  $C_{46}H_{43}N_3O_4$

( $M = 701.86$  g/mol)

**Elementaranalyse:**

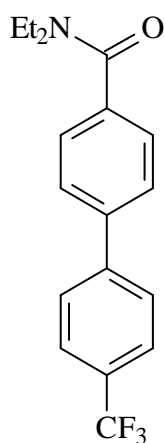
Ber. C 78.72 H 6.18 N 5.99

Gef. C 78.43 H 6.03 N 5.83

## F.6.4 Kupplungen mit 4-Trifluormethylphenylboronsäure

### F.6.4.1 4-(4-Trifluormethylphenyl)-*N,N*-diethylbenzamid (**86**)

Die Verbindung **86** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 0.91 g (3.6 mmol) *N,N*-Diethyl-4-brombenzamid **72**, 0.82 g (4.3 mmol) 4-Trifluormethylphenylboronsäure, 1.00 g Kaliumcarbonat und 25 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt.



**86**

**Ausbeute:** 1.08 g (3.3 mmol, 93 %), gelber Feststoff

**Smp.:** 85°C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2999$   $cm^{-1}$  (s,  $CH_{arom.}$ ), 2981 (s,  $CH_{aliph.}$ ), 2937 (m,  $CH_{aliph.}$ ), 2877 (w,  $CH_{aliph.}$ ), 1618 (s, C=O), 1527 (m, C=C), 1504 (w), 1473 (m), 1434 (m), 1392 (m), 1382 (m), 1326 (s), 1290 (m), 1217 (s), 1168 (m), 1128 (s), 1070 (m), 1024 (m), 1006 (m), 943 (w), 877 (w), 858 (w), 831 (s), 667 (m), 638 (w), 601 (w).

$^1\text{H NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.07 - 1.17$  ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.23 – 3.48 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.38 – 7.40 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.52 – 7.54 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.58 – 7.64 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.3$  ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 41.3 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 116.4 ( $\text{CF}_3$ ), 125.7, 125.8, 127.0, 127.2, 127.4 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 137.1, 137.2, 140.4, 143.9 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 170.7 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 321 (65) [ $\text{M}^+$ ], 292 (5) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 250 (20), 249 (100), 201 (19), 152 (26), 127 (4), 57 (6).

**Formel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NO}$

( $M = 321.34$  g/mol)

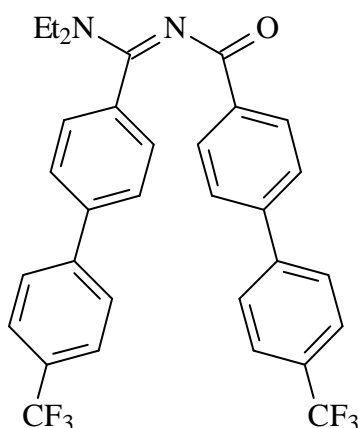
**Elementaranalyse:**

Ber. C 67.28 H 5.65 N 4.36

Gef. C 67.12 H 5.46 N 4.15

#### F.6.4.2 4-Diethylamino-2,4-bis[4-(4-trifluormethylphenyl)phenyl]-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (87)

Die Verbindung **87** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 1.12 g (2.6 mmol) *N*-Acylamidin **73**, 1.16 g (6.1 mmol) 4-Trifluormethylphenylboronsäure, 1.44 g Kaliumcarbonat und 35 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt.



**87**

**Ausbeute:** 1.35 g (2.4 mmol, 91 %), gelber Feststoff

**Smp.:** 124°C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3018 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2992 (sh,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2937 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2875 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1616 (s, C=O), 1579 (sh, C=N), 1537 (s, C=C), 1481 (m), 1460 (m), 1434 (m), 1325 (s), 1282 (m), 1215 (s), 1168 (s), 1128 (s), 1070 (s), 1022 (m), 1006 (m), 896 (w), 829 (m), 667 (m), 601 (m).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.10 - 1.33$  ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.20 – 3.70 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.30 – 7.32 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.46 – 7.49 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.51 – 7.63 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.07 – 8.09 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.4$  ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 43.1 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 115.5 ( $\text{CF}_3$ ), 125.6, 126.7, 127.1, 127.3, 127.4, 127.8, 129.8 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 134.2, 137.1, 140.4, 142.4, 143.6, 144.1 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 164.4 (C=N), 175.2 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 568 (59) [ $\text{M}^+$ ], 497 (6) [ $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ], 347 (12), 249 (100), 201 (32), 152 (29), 72 (74) [ $\text{NEt}_2$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$

( $M = 568.56 \text{ g/mol}$ )

**Elementaranalyse:**

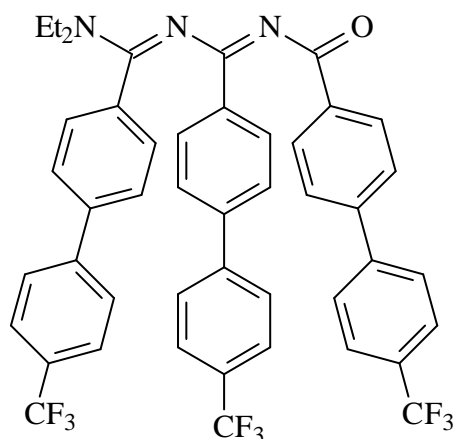
Ber. C 67.60 H 4.61 N 4.93

Gef. C 67.30 H 4.45 N 4.74

#### F.6.4.3 6-Diethylamino-2,4,6-tris[4-(4-trifluormethylphenyl)phenyl]-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**88**)

Die Verbindung **88** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 1.02 g (1.7 mmol) Oligonitril **74**, 1.16 g (6.1 mmol) 4-Trifluormethylphenylboronsäure, 1.44 g Kaliumcarbonat und 35 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt.





88

**Ausbeute:** 1.23 g (1.5 mmol, 89 %), grauer Feststoff

**Smp.:** 101°C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2981 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2937 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2877 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1712 (m, C=O), 1608 (s, C=N), 1579 (s, C=N), 1525 (s, C=C), 1483 (s), 1460 (m), 1396 (m), 1361 (m), 1320 (s), 1284 (s), 1215 (s), 1170 (s), 1128 (s), 1070 (m), 1043 (m), 1018 (m), 974 (w), 923 (w), 893 (w), 829 (s), 669 (s), 636 (m), 601 (m).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08 - 1.32$  ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.24 – 3.65 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.01 – 7.04 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.20 – 7.23 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.26 – 7.29 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.32 – 7.35 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.42 – 7.45 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.48 – 7.51 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.85 – 7.88 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.17 – 8.20 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.8$  ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 44.7 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 116.3 ( $\text{CF}_3$ ), 124.4, 126.1, 126.3, 126.9, 127.6, 129.1, 129.4, 130.1, 130.3 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 134.9, 135.2, 143.3, 143.7, 144.7 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 162.5, 167.1 (C=N), 170.2 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 815 (52) [ $\text{M}^+$ ], 743 (5) [ $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ], 594 (16), 566 (33), 468 (20), 408 (3), 276 (38), 249 (100), 100 (4), 72 (48) [ $\text{NEt}_2$ ].

**MS-ESI-EM:**  $m/z = 816.2610$  [ $\text{M} + \text{H}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{35}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}$  816.2631.

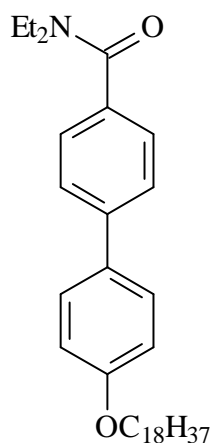
**Formel:**  $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}$

( $M = 815.78 \text{ g/mol}$ )

## F.6.5 Kupplungen mit 4-Octyldecoxyphenylboronsäure

### F.6.5.1 4-(4-Octyldecoxyphenyl)-*N,N*-diethylbenzamid (89)

Die Verbindung **89** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 0.91 g (3.6 mmol) *N,N*-Diethyl-4-brombenzamid **72**, 1.68 g (4.3 mmol) 4-Octyldecoxyphenylboronsäure, 1.00 g Kaliumcarbonat und 25 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt. Die Verbindung **89** wird nach der Säulenfiltration noch aus Aceton umkristallisiert.



**89**

**Ausbeute:** 1.52 g (2.9 mmol, 81 %), farbloser Feststoff

**Smp.:** 58°C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3020 cm<sup>-1</sup> (s, CH<sub>arom.</sub>), 2974 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2927 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2854 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1610 (s, C=O), 1523 (sh, C=C), 1500 (m), 1471 (m), 1433 (m), 1382 (m), 1365 (m), 1325 (m), 1288 (m), 1215 (s), 1176 (m), 1099 (m), 1070 (m), 1043 (m), 927 (w), 850 (w), 669 (m),

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.78 – 0.82 ppm (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 – 1.32 (br, 28/6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.35 – 1.41 (br, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70 – 1.74 (br, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.25 – 3.50 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.89 – 3.92 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.87 – 6.89 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.32 – 7.34 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.42 – 7.44 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.47 – 7.49 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 12.0 ppm, 13.1, 21.7, 25.1, 28.3, 28.4, 28.6, 28.7, 30.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 40.5 (br, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 67.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 113.9, 125.5, 125.9, 127.1, 127.4 (CH<sub>arom.</sub>), 131.6, 134.4, 140.7, 158.1 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 170.2 (C=O).

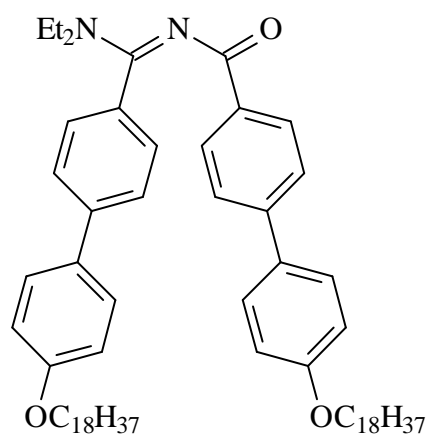
**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 521 (60) [ $M^+$ ], 449 (8) [ $M^+ - NEt_2$ ], 424 (27) [ $PhPh-OC_{18}H_{37}^+$ ], 207 (9), 172 (58), 110 (100), 57 (53).

**MS-ESI-EM**:  $m/z = 522.4289$  [ $M+H^+$ ] berechnet für  $C_{35}H_{56}NO_2$  522.4306.

**Formel**:  $C_{35}H_{56}NO_2$  (M = 521.82 g/mol)

### F.6.5.2 4-Diethylamino-2,4-bis[4-(4-octyldecoxyphenyl)phenyl]-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (**90**)

Die Verbindung **90** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 1.12 g (2.6 mmol) *N*-Acylamidin **73**, 2.38 g (6.1 mmol) 4-Octyldecoxyphenylboronsäure, 1.44 g Kaliumcarbonat und 35 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt. Die Verbindung **90** wird nach der Säulenfiltration noch aus Aceton umkristallisiert.



**90**

**Ausbeute**: 2.27 g (2.3 mmol, 90 %), farbloser Feststoff

**Smp.:** 78°C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3018$   $cm^{-1}$  (m,  $CH_{arom.}$ ), 2989 (sh,  $CH_{aliph.}$ ), 2925 (s,  $CH_{aliph.}$ ), 2854 (s,  $CH_{aliph.}$ ), 1604 (s, C=O), 1579 (m, C=N), 1523 (s, C=C), 1496 (m), 1469 (s), 1434 (m), 1382 (m), 1323 (m), 1282 (m), 1245 (s), 1215 (vs), 1180 (m), 1112 (m), 1070 (m), 1033 (m), 1014 (m), 1001 (w), 929 (w), 896 (w), 864 (w), 825 (w), 669 (m),

**$^1H$  NMR** (300.13 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.89 - 0.92$  ppm (m, 6H,  $CH_3$ ), 1.28 – 1.45 (br, 56/6H,  $CH_2/NCH_2CH_3$ ), 1.46 – 1.53 (br, 4H,  $CH_2$ ), 1.78 – 1.85 (m, 4H,  $OCH_2CH_2$ ), 3.28 – 3.76 (br,

4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.95 – 4.05 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.94 – 6.96 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 6.97 – 6.99 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.33 – 7.35 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.49 – 7.52 (m, 4H, CH<sub>arom.</sub>), 7.56 – 7.59 (m, 4H, CH<sub>arom.</sub>), 8.10 – 8.12 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.7 ppm (CH<sub>3</sub>), 26.1 (CH<sub>3</sub>), 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9 (CH<sub>2</sub>), 68.0, 68.1 (OCH<sub>2</sub>), 114.7, 114.8 (CH<sub>arom.</sub>), 126.0, 126.1, 126.2, 126.3, 126.4, 126.5, 127.7, 128.0, 128.1, 128.2, 130.0 (CH<sub>arom.</sub>), 132.5, 132.6, 132.7, 132.8 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 141.5, 143.6 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 159.0, 159.1 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 164.3 (C=N), 176.2 (C=O).

MS (ESI): *m/z* = 970 [M+H<sup>+</sup>].

MS-ESI-EM: *m/z* = 969.7698 [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>101</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 969.7721.

Formel: C<sub>66</sub>H<sub>100</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(M = 969.53 g/mol)

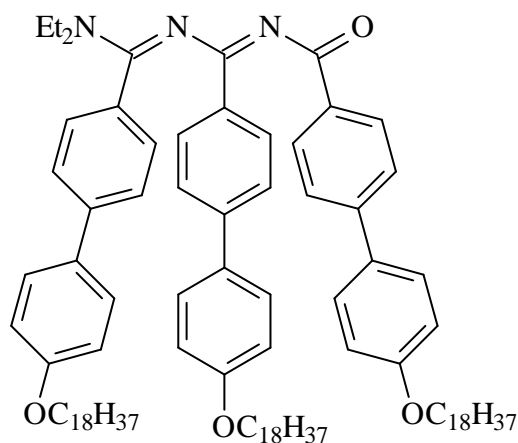
Elementaranalyse:

Ber. C 81.76 H 10.40 N 2.89

Gef. C 81.54 H 10.75 N 2.21

### F.6.5.3 6-Diethylamino-2,4,6-tris[4-(4-octyldecoxyphenyl)phenyl]-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (91)

Die Verbindung **91** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.6.1) aus 1.02 g (1.7 mmol) Oligonitril **74**, 2.38 g (6.1 mmol) 4-Octyldecoxyphenylboronsäure, 1.44 g Kaliumcarbonat und 35 mg Palladiumkatalysator **K8** dargestellt. Die Verbindung **91** wird nach der Säulenfiltration noch aus Aceton umkristallisiert.



**91**

**Ausbeute:** 2.05 g (1.4 mmol, 85 %), farbloser Feststoff

**Smp.:** 82°C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3018  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2983 (sh,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2925 (vs,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2854 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1602 (s, C=O), 1585 (s, C=N), 1523 (s, C=C), 1496 (s), 1469 (s), 1384 (w), 1363 (w), 1328 (m), 1284 (m), 1245 (m), 1215 (s), 1180 (m), 1089 (w), 1041 (m), 1012 (w), 929 (w), 891 (w), 825 (m), 692 (m), 669 (m).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 – 0.91 ppm (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 – 1.44 (br, 84/6H,  $\text{CH}_2/\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.46 – 1.53 (br, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 – 1.86 (br, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.25 – 3.73 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.93 – 4.04 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 6.78 – 6.80 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 6.90 – 6.92 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 6.99 – 7.01 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.22 – 7.24 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.30 – 7.34 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.59 – 7.63 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.63 – 7.73 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.16 – 8.18 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.7 ppm ( $\text{CH}_3$ ), 26.1, 26.2 ( $\text{CH}_3$ ), 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 65.8, 68.0, 68.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.5, 114.6, 114.8 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 125.6, 126.0, 126.1, 127.9, 128.0, 128.2, 128.4, 129.3, 129.4, 130.4 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 132.0, 132.8, 134.5, 136.3 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 142.0, 143.2, 143.3 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 158.9, 159.0, 159.1 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 159.6, 160.9 (C=N), 177.7 (C=O).

**MS** (ESI):  $m/z$  = 1418 [ $\text{M}+\text{H}^+$ ].

**MS-ESI-EM:**  $m/z$  = 1417.1044 [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{97}\text{H}_{146}\text{N}_3\text{O}_4$  1417.1057.

**Formel:**  $\text{C}_{97}\text{H}_{145}\text{N}_3\text{O}_4$

( $M$  = 1417.23 g/mol)

**Elementaranalyse:**

Ber. C 82.21 H 10.31 N 2.96

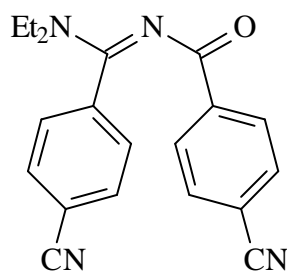
Gef. C 81.48 H 10.25 N 2.81

## F.7 Rosenmund-von Braun Reaktionen

### F.7.1 2,4-Bis(4-cyanophenyl)-4-diethylamino-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (77)

8.60 g (20.0 mmol) *N*-Acylamidin **73** und 5.27 g (60.0 mmol) Kupfer(I)-Cyanid werden in 80 mL absolutem DMF suspendiert. Diese Lösung wird acht Stunden bei 150°C gerührt.

Danach wird mit 100 mL Wasser und 0.5 g NaOH-Plätzchen verdünnt. Das Produkt wird dreimal mit jeweils 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: PE/TBME 1:1).



77

**Ausbeute:** 3.24 g (10.0 mmol, 49 %), farbloser Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert (PE/TBME 1:1):** 0.08

**Smp.:** 122°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3056 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2983 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2919 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2356 (m,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2208 (m,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1621 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1614 (s,  $\text{C}=\text{N}$ ), 1542 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1527 (vs,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1496 (s), 1463 (s), 1444 (s), 1427 (s), 1351 (m), 1309 (s), 1268 (s), 1199 (m), 1160 (m), 1116 (w), 1093 (w), 1064 (m), 1051 (m), 1010 (m), 997 (m), 898 (m), 854 (m), 838 (m), 823 (m), 763 (m), 686 (m), 663 (w), 580 (m), 543 (m).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26 - 1.56$  ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.34 – 3.97 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.56 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.81 – 7.86 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.29 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.1$  ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 43.4 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 113.2, 114.5 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 117.8, 118.4 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 127.7, 129.7, 131.7, 132.0 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 138.8, 140.8 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 164.3 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 173.2 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 330 (50) [ $\text{M}^+$ ], 301 (14) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 259 (2) [ $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ], 228 (15) [ $\text{M}^+ - \text{PhCN}$ ], 200 (9), 155 (9), 130 (100) [ $\text{NCPPhCO}^+$ ], 102 (62) [ $\text{PhCN}^+$ ], 72 (72) [ $\text{NEt}_2^+$ ].

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$

( $M = 330.38 \text{ g/mol}$ )

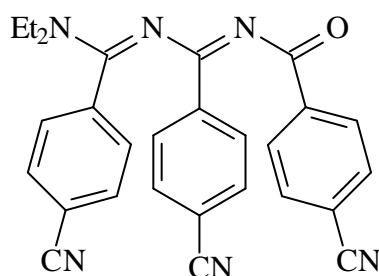
**Elementaranalyse:**

Ber. C 72.71 H 5.49 N 16.96

Gef. C 72.48 H 5.20 N 16.85

**F.7.2 2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)-6-diethylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (78)**

3.00 g (5.0 mmol) **74** und 2.20 g (25.0 mmol) Kupfer(I)-Cyanid werden in 50 mL absolutem DMF suspendiert. Diese Lösung wird acht Stunden bei 150°C gerührt. Danach wird mit 100 mL Wasser und 0.5 g NaOH-Plätzchen verdünnt. Das Produkt wird dreimal mit jeweils 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: PE/TBME 1:2).

**78****Ausbeute:** 0.32 g (0.7 mmol, 14 %), farbloser Feststoff**R<sub>f</sub>-Wert (PE/TBME 1:2):** 0.10**Smp.:** 159°C**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3039 cm<sup>-1</sup> (w, CH<sub>arom.</sub>), 2954 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2904 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2852 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2296 (m, C≡N), 2211 (m, C≡N), 1623 (sh, C=O), 1602 (s, C=N), 1558 (s, C=C), 1544 (vs), 1525 (vs), 1504 (s), 1475 (s), 1442 (s), 1388 (m), 1344 (m), 1334 (m), 1297 (m), 1265 (s), 1199 (m), 1160 (m), 1085 (m), 1060 (m), 1029 (m), 1006 (m), 889 (m), 852 (m), 831 (m), 794 (m), 750 (m), 719 (m), 678 (m), 628 (w), 578 (w), 545 (w), 532 (m), 499 (m).**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.04 – 1.27 ppm (br, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.10 – 3.60 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.14 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.26 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.55 – 7.62 (m, 4H, CH<sub>arom.</sub>), 7.81 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 8.00 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.1 ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 43.8 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 114.0, 114.8, 115.3 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 117.2, 118.1, 118.3 (*i*- $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 127.1, 127.8, 128.5, 129.2, 129.8, 131.8, 131.9, 132.1, 133.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 136.4, 139.2, 141.1 (*i*- $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 160.2, 162.3 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 175.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 458 (40) [ $\text{M}^+$ ], 387 (5) [ $\text{M}^+-\text{NEt}_2$ ], 356 (14) [ $\text{M}^+-\text{PhCN}$ ], 328 (39) [ $\text{M}^+-\text{Et-PhCN}$ ], 259 (12), 230 (15), 200 (20), 157 (40), 130 (100) [ $\text{NCPPhCO}^+$ ], 102 (52) [ $\text{PhCN}^+$ ], 72 (45) [ $\text{NEt}_2^+$ ].

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können dem Anhang entnommen werden.

**Formel:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}$

( $M = 458.52$  g/mol)

**Elementaranalyse:**

Ber. C 73.35 H 4.84 N 18.33

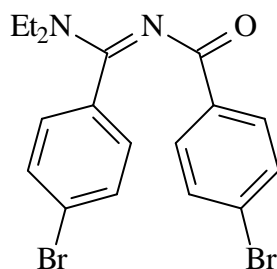
Gef. C 73.12 H 4.77 N 18.28

## F.8 N-Acylamidine

### F.8.1 2,4-Bis(4-bromphenyl)-4-diethylamino-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (73)

7.24 g (40.0 mmol) 4-Brombenzotrinitril und 4.5 mL (40.0 mmol) Diethylamin werden portionsweise mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Mischung wird für eine Stunde auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Schmelze wird in eine Lösung aus 1.3 mL konzentrierter Salzsäure in 100 mL Wasser gegeben. Die Lösung wird filtriert und in eine Lösung aus 15 g Natriumhydroxid in 100 mL Wasser getropft. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 50 mL 2N Natronlauge suspendiert. Zu dieser Suspension werden bei  $0^\circ\text{C}$  8.27 g (38.0 mmol) 4-Brombenzoylchlorid (**111**) gelöst in 10 mL Aceton getropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.





73

**Ausbeute:** 14.07 g (32.3 mmol, 81 %), farbloser Feststoff

**Smp.:** 132°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $\text{cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3031 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2950 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2906 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1772 (m), 1708 (m, C=O), 1606 (s, C=N), 1569 (s, C=C), 1533 (vs), 1488 (s), 1455 (s), 1428 (s), 1382 (m), 1369 (m), 1351 (m), 1309 (m), 1267 (m), 1218 (m), 1207 (m), 1157 (m), 1114 (w), 1064 (m), 1054 (s), 998 (m), 931 (w), 887 (m), 848 (m), 821 (m), 809 (m), 782 (m), 765 (m), 730 (m), 673 (m), 617 (m), 551 (m), 491 (w), 462 (m), 414 (w).

**$^1\text{H NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.28 – 1.43 ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.32 – 3.82 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.23 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.57 – 7.61 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.00 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.1 ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 42.9 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 123.5, 126.2 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 128.6, 130.9, 131.0, 131.5 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 133.2, 136.1 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 163.9 (C=N), 174.8 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 438 (74) [ $\text{M}^+$ ], 409 (29) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 366 (3) [ $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ], 341 (1), 281 (19) [ $\text{M}^+ - \text{PhBr}$ ], 253 (15), 210 (15), 182 (91), 156 (60) [ $\text{PhBr}^+$ ], 104 (31), 72 (100) [ $\text{NEt}_2^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$

( $M$  = 438.16 g/mol)

**Elementaranalyse:**

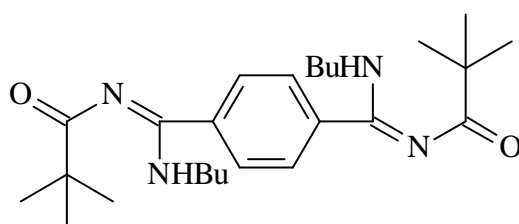
Ber. C 49.34 H 4.14 N 6.39

Gef. C 49.31 H 4.02 N 6.38

### F.8.2 1,4-Bis[1-butylamino-3-*tert.*-butyl-4-oxa-2-aza-1,3-butadienyl]-benzol (47)

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 4.0 mL (40.0 mmol) Butylamin in 80 mL absolutem THF vorgelegt. Die Lösung wird auf -78°C abgekühlt, und unter Rühren werden 25.0 mL (40.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan)

zutropft. Man läßt auftauen und rührt weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur. Dann werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter kräftigem Rühren 2.56 g (20.0 mmol) 1,4-Dicyanbenzol zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit 30 mL Methanol wird die organische Phase abgetrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 50 mL 2N Natronlauge suspendiert. Zu dieser Suspension werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  5.0 mL (80.0 mmol) Pivaloylchlorid getropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



47

**Ausbeute:** 5.81 g (13.1 mmol, 66 %), farbloser Feststoff

**Smp.:**  $178^{\circ}\text{C}$

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3257\text{ cm}^{-1}$  (s, NH), 3099 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2958 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2931 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2866 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1623 (sh, C=O/C=N), 1575 (vs, C=C), 1477 (s), 1433 (s), 1392 (s), 1375 (s), 1361 (s), 1294 (m), 1232 (m), 1213 (m), 1151 (w), 1107 (w), 1024 (w), 906 (w), 846 (w), 750 (w), 678 (w).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 442 (2) [ $\text{M}^+$ ], 385 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 358 (1) [ $\text{M}^+ - \text{tBuCO}$ ], 342 (3), 301 (9), 271 (3), 228 (10), 202 (2), 172 (3), 129 (2), 85 (4) [ $\text{tBuCO}^+$ ], 57 (40) [ $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$

( $M = 442.64\text{ g/mol}$ )

**Elementaranalyse:**

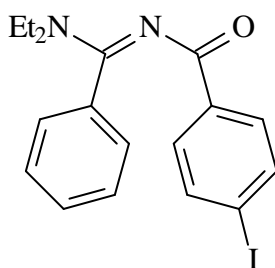
Ber. C 70.55 H 9.56 N 12.66

Gef. C 70.50 H 9.59 N 12.73

### F.8.3 4-Diethylamino-2-(4-iodphenyl)-4-phenyl-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (113)

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenk Kolben werden 4.8 mL (45.0 mmol) Diethylamin in 50 mL absolutem THF vorgelegt. Die Lösung wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, und

unter Rühren werden 28.2 mL (45.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) zugetropft. Man läßt auftauen und rührt weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur. Dann werden bei -78°C unter kräftigem Rühren 4.8 mL (45.0 mmol) Benzonitril zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit 30 mL Methanol wird die organische Phase abgetrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 50 mL 2N Natronlauge suspendiert. Zu dieser Suspension werden bei 0°C 3.99 g (45.0 mmol) **112** gelöst in 5 mL Aceton getropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**113**

**Ausbeute:** 14.15 g (35.0 mmol, 78 %), farbloser Feststoff

**Smp.:** 159°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3054 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3029 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2950 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2910 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1610 (s, C=O), 1599 (s, C=N), 1529 (vs, C=C), 1494 (m), 1461 (m), 1430 (m), 1369 (w), 1349 (m), 1309 (m), 1265 (s), 1199 (m), 1160 (m), 1114 (w), 1087 (w), 1052 (m), 1020 (w), 1000 (m), 931 (w), 914 (w), 883 (m), 848 (m), 808 (m), 775 (m), 757 (m), 703 (w), 696 (m), 669 (m), 622 (w), 555 (w), 512 (w), 480 (w), 449 (w).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.12 - 1.33$  ppm (br. 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.20 – 3.70 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.22 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.31 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.70 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.2$  ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 42.8 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 98.5 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 126.9, 128.2, 129.2, 131.0, 134.3 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 136.9 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 164.7 (C=N), 175.2 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 406 (92) [ $M^+$ ], 377 (20) [ $M^+-Et$ ], 336 (2), [ $M^+-NEt_2$ ], 301 (2), 274 (7) ( $M^+-I$ ), 231 (83), 203 (52) [ $M^+-PhI/PhI^+$ ], 175 (13) [ $M^+-IPhCO$ ], 130 (18), 104 (98), 72 (100) [ $NEt_2^+$ ].

**Formel:**  $C_{18}H_{19}IN_2O$

( $M = 406.26\text{g/mol}$ )

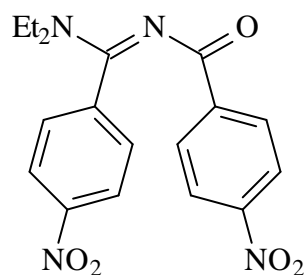
**Elementaranalyse:**

Ber. C 53.22 H 4.71 N 6.90

Gef. C 53.11 H 4.48 N 6.76

#### F.8.4 4-Diethylamino-2,4-bis(4-nitrophenyl)-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (68)

5.92 g (40.0 mmol) 4-Nitrobenzonnitril und 4.5 mL (40.0 mmol) Diethylamin werden portionsweise mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Mischung wird für eine Stunde auf 150°C erhitzt. Die Schmelze wird in eine Lösung aus 1.3 mL konzentrierter Salzsäure in 100 mL Wasser gegeben. Die Lösung wird filtriert und in eine Lösung aus 15 g Natriumhydroxid in 100 mL Wasser getropft. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 50 mL 2N Natronlauge suspendiert. Zu dieser Suspension werden bei 0°C 7.03 g (38.0 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid gelöst in 10 mL Aceton getropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



68

**Ausbeute:** 10.98 g (29.6 mmol, 78 %), gelber Feststoff

**Smp.:** 115°C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3020\text{ cm}^{-1}$  (s,  $CH_{arom.}$ ), 2970 (m,  $CH_{aliph.}$ ), 2939 (w,  $CH_{aliph.}$ ), 2875 (w,  $CH_{aliph.}$ ), 1631 (s, C=O, C=N), 1598 (s, C=C), 1525 (vs), 1477 (m), 1458 (m), 1436 (m), 1384 (m), 1350 (s), 1323 (s), 1280 (s), 1215 (vs), 1101 (w), 1070 (m), 1014 (m), 929 (w), 902 (w), 858 (w), 848 (w), 815 (w), 669 (m).

$^1\text{H NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.07 - 1.36$  ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.15 – 3.77 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.40 – 7.42 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.11 – 8.18 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.2$  ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 43.3 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 123.0, 123.6, 128.1, 130.2 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 140.7, 142.5, 148.1, 149.6 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 164.4 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 172.9 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 370 (83) [ $\text{M}^+$ ], 341 (28) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 248 (22), 220 (16), 175 (17), 150 (100) [ $\text{OC-Ph-NO}_2^+$ ], 120 (14), 104 (63), 72 (100).

**Formel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5$

( $M = 370.36$  g/mol)

**Elementaranalyse:**

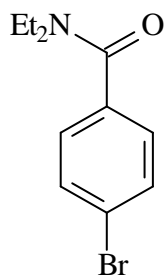
Ber. C 58.37 H 4.90 N 15.13

Gef. C 58.21 H 4.65 N 15.11

## F.9 Synthese von Säureamiden und -estern

### F.9.1 4-Brom-*N,N*-diethylbenzamid (72)

10.0 mL Diethylamin werden in 100 mL 2N Natronlauge vorgelegt. Bei 0°C werden langsam 17.82 g (82.0 mmol) 4-Brombenzoylchlorid **111**, gelöst in 20 mL Aceton, zugetropft. Danach wird eine Stunde bei 0°C gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**72**

**Ausbeute:** 15.21 g (60.0 mmol, 73 %), farbloser Feststoff

**Smp.:** 62°C

Lit.: 64 – 66<sup>[97]</sup>

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3050$   $\text{cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3023 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2964 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2944 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2915 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1666 (m,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1612 (vs,  $\text{C}=\text{N}$ ), 1575 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1546 (s), 1531

(m), 1496 (m), 1459 (s), 1444 (s), 1421 (s), 1376 (m), 1353 (m), 1301 (m), 1276 (s), 1207 (m), 1180 (w), 1159 (w), 1081 (s), 1058 (m), 1004 (m), 935 (m), 867 (m), 840 (s), 821 (s), 786 (m), 746 (s), 723 (w), 696 (w), 640 (w), 619 (w), 557 (m), 491 (w), 449 (m), 422 (m).

$^1\text{H NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.47 – 3.70 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.44 – 7.47 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.72 – 7.75 (br, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5$  ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 41.1 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 123.2 (*i*- $\text{CBr}_{\text{arom.}}$ ), 127.9, 131.5 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 136.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 170.0 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (42) [ $\text{M}^+$ ], 254 (40), 228 (6) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 226 (6), 214 (3), 212 (3), 184 (95) [ $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ], 182 (100), 156 (25) [ $\text{PhBr}^+$ ], 154 (26), 127 (2), 104 (15), 76 (27), 50 (8).

**Formel:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrNO}$

( $M = 256.14$  g/mol)

**Elementaranalyse:**

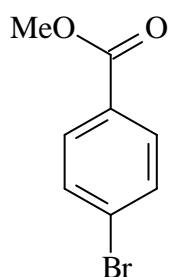
Ber. C 51.58 H 5.51 N 5.47

Gef. C 51.46 H 5.14 N 5.37

### F.9.2 4-Brombenzoesäuremethylester (114)

Die Synthese gelingt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[98]</sup>

2.65 g (12.0 mmol) 4-Brombenzoylchlorid **111** werden bei  $80^\circ\text{C}$  geschmolzen. Zu dieser Schmelze werden 1.1 mL Methanol getropft. Das Produkt wird aus Methanol umkristallisiert, abfiltriert, mit wenig Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (Vorsicht: Sublimation).



**114**

**Ausbeute:** 1.18 g (5.4 mmol, 45 %), farbloser Feststoff

Lit.: 95 %<sup>[98]</sup>

**Smp.:**  $80^\circ\text{C}$

Lit.:  $81 - 83^\circ\text{C}$ <sup>[98]</sup>

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3056 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2933 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2911 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1697 (vs, C=O), 1668 (sh), 1573 (m, C=C), 1536 (m), 1473 (m), 1434 (m), 1425 (m), 1384 (m), 1267 (s), 1184 (m), 1159 (m), 1105 (m), 1062 (m), 1000 (m), 948 (w), 838 (w), 821 (w), 752 (m), 680 (m), 493 (w), 466 (w), 422 (w).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 215 (50) [ $\text{M}^+$ ], 182 (100) [ $\text{M}^+ - \text{MeO}$ ], 155 (29) [ $\text{PhBr}^+$ ], 135 (4), 109 (3), 104 (5), 76 (29), 57 (8), 50 (8).

**Formel:**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_2$

( $M = 215.04 \text{ g/mol}$ )

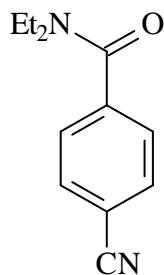
**Elementaranalyse:**

Ber. C 44.68 H 3.28

Gef. C 44.65 H 2.90

### F.9.3 4-Cyano-*N,N*-diethylbenzamid (79)

4.0 mL Diethylamin werden in 50 mL 2N Natronlauge vorgelegt. Bei  $0^\circ\text{C}$  werden langsam 4.95 g (30.0 mmol) 4-Cyanobenzoylchlorid, gelöst in 10 mL Aceton, zugetropft. Danach wird eine Stunde bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**79**

**Ausbeute:** 4.67 g (23.1 mmol, 77 %), farbloser Feststoff

**Smp.:**  $80^\circ\text{C}$

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3057 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2995 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2937 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2877 (sh,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2231 (s, C $\equiv$ N), 1625 (vs, C=O), 1568 (sh, C=C), 1508 (m), 1473 (m), 1460 (m), 1433 (m), 1384 (m), 1348 (m), 1313 (m), 1290 (s), 1218 (s), 1097 (m), 1070 (sh), 1020 (w), 943 (w), 877 (m), 846 (s), 667 (m), 578 (m).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17 - 1.31$  ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.25 – 3.27 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.53 – 7.55 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.76 – 7.78 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.4$  ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 41.2 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 112.8 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 118.0 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 126.9, 132.2 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 141.5 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 169.0 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 202 (43) [ $\text{M}^+$ ], 187 (5) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 173 (7), 159 (4), 130 (100) [ $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ], 127 (18), 102 (30), 75 (4), 57 (8).

**Formel:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$

( $M = 202.25$  g/mol)

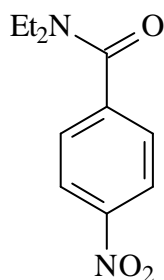
**Elementaranalyse:**

Ber. C 71.26 H 6.98 N 13.85

Gef. C 70.77 H 6.81 N 13.77

#### F.9.4 4-Nitro-*N,N*-diethylbenzamid (67)

4.0 mL Diethylamin werden in 50 mL 2N Natronlauge vorgelegt. Bei  $0^\circ\text{C}$  werden langsam 5.55 g (30.0 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid gelöst in 10 mL Aceton zugetropft. Danach wird eine Stunde bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**67**

**Ausbeute:** 5.73 g (25.8 mmol, 86 %), gelber Feststoff

**Smp.:**  $63^\circ\text{C}$

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3080$   $\text{cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2991 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ) 2937 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2875 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1625 (vs,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1600 (sh,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1521 (s), 1496 (s), 1473 (s), 1460 (s), 1382 (s), 1350 (vs), 1313 (s), 1288 (s), 1218 (s), 1193 (m), 1178 (m), 1095 (s), 1070 (m), 1016 (m), 943 (m), 881 (m), 862 (s), 846 (s), 721 (m), 698 (m), 665 (m).



**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.26 – 1.40 ppm (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.35 – 3.71 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.68 – 7.70 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.39 – 8.41 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.4 ppm (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 41.3 (br,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 123.7, 127.2 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 143.3, 148.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 168.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 222 (61) [ $\text{M}^+$ ], 205 (6), 179 (8), 150 (100) [ $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ], 127 (11), 120 (9), 104 (24), 76 (7), 57 (7).

**Formel:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$

( $M$  = 222.24 g/mol)

**Elementaranalyse:**

Ber. C 59.45 H 6.35 N 12.60

Gef. C 59.44 H 6.29 N 12.56

## F.10 Synthese von Di- und Polyaminen

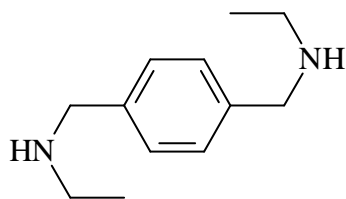
### F.10.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[49]</sup>

Eine Lösung aus 1.21 g (9.0 mmol) Terephthaldialdehyd in 150 mL Acetonitril wird über eine Stunde verteilt zu einer Lösung aus dem jeweiligen Amin in 280 mL Acetonitril getropft. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Falls ein Niederschlag ausfällt, wird dieser weiter verwendet. Falls man eine klare Lösung erhält, wird diese bis zur Trockene am Rotationsverdampfer eingengt und es wird mit dem Rückstand weiter gearbeitet. Der Niederschlag/Rückstand wird in 100 mL Methanol suspendiert und bei 45°C mit 2.50 g Natriumborhydrid versetzt. Die Suspension wird für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und danach bis zur Trockene eingengt. Nach Zugabe von 10 mL Wasser und 100 mL Dichlormethan wird die organische Phase abgetrennt und filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt.

### F.10.2 *N,N'*-Diethyl-*p*-xylylendiamin (92)

Die Verbindung **92** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.10.1) aus 1.21 g (9.0 mmol) Terephthaldialdehyd und 9.0 mL (18.0 mmol) Ethylamin-Lösung (2.0 M in THF) dargestellt.

**92**

**Ausbeute:** 1.19 g (6.2 mmol, 69 %), langsam kristallisierendes Öl

Lit.: 61 %<sup>[99]</sup>

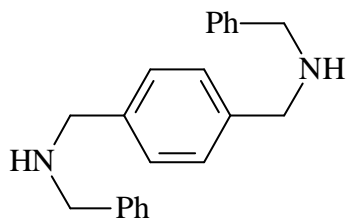
Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[99]</sup>

**Formel:** C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>

(M = 192.30 g/mol)

### F.10.3 *N,N'*-Dibenzyl-*p*-xylylendiamin (**93**)

Die Verbindung **93** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.10.1) aus 1.21 g (9.0 mmol) Terephthaldialdehyd und 2.0 mL (18.0 mmol) Benzylamin dargestellt.

**93**

**Ausbeute:** 2.22 g (7.1 mmol, 78 %), langsam kristallisierendes Öl

Lit.: 41 %<sup>[100]</sup>

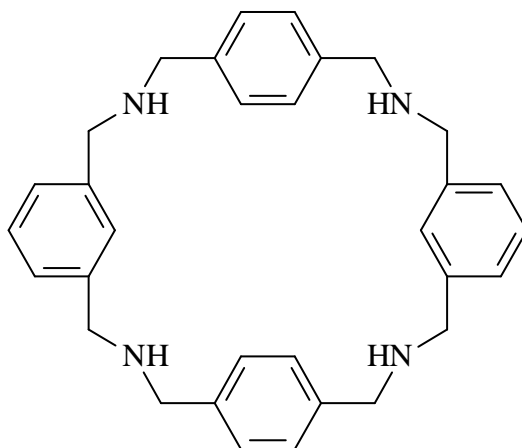
Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.<sup>[100]</sup>

**Formel:** C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>

(M = 316.44 g/mol)

### F.10.4 Bis-*p*-xylyl-bis-*m*-xylylendiamin (**94**)

Die Verbindung **94** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.10.1) aus 1.21 g (9.0 mmol) Terephthaldialdehyd und 1.2 mL (9.0 mmol) *m*-Xylylendiamin dargestellt.

**94**

**Ausbeute:** 1.01 g (2.1 mmol, 47 %), langsam kristallisierendes Öl

Lit.: 36 %<sup>[49]</sup>

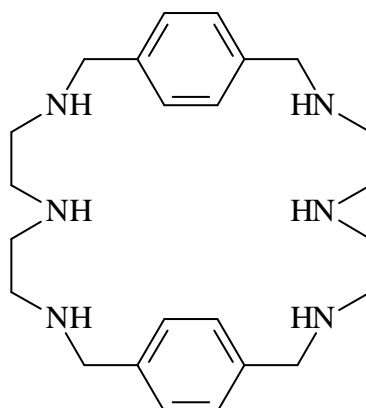
Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.<sup>[49]</sup>

**Formel:** C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>

(M = 476.66 g/mol)

### F.10.5 Bis-*p*-xylylBISDIEN<sup>[47]</sup> (95)

Die Verbindung **95** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.10.1) aus 1.21 g (9.0 mmol) Terephthaldialdehyd und 1.0 mL (9.0 mmol) Diethylentriamin dargestellt.

**95**

**Ausbeute:** 0.59 g (1.4 mmol, 32 %), langsam kristallisierendes Öl

Lit.: 56 %<sup>[49]</sup>

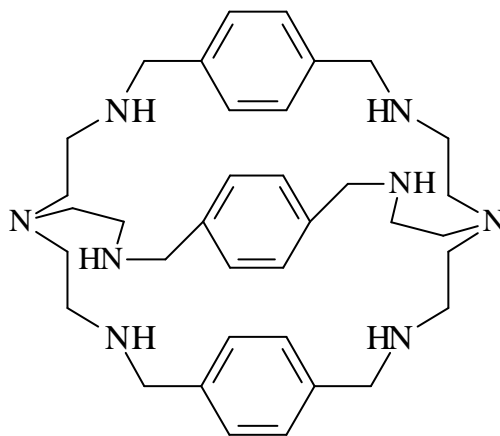
Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.<sup>[49]</sup>

**Formel:** C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>

(M = 410.60 g/mol)

### F.10.6 Tris-*p*-xylylBISTREN<sup>[47]</sup> (**96**)

Die Verbindung **96** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (F.10.1) aus 1.21 g (9.0 mmol) Terephthaldialdehyd und 0.88 g (6.0 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin dargestellt.



**96**

**Ausbeute:** 0.49 g (0.8 mmol, 27 %), langsam kristallisierendes Öl

Lit.: 40 %<sup>[49]</sup>

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.<sup>[49]</sup>

**Formel:** C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>

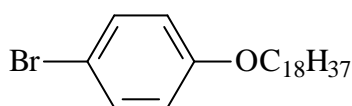
(M = 598.87 g/mol)

## F.11 Synthese der Boronsäure

### F.11.1 1-Brom-4-octadecoxybenzol (**115**)

Darstellung erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[101]</sup>

17.30 g (100.0 mmol) 4-Bromphenol, 36.60 g (110.0 mmol) 1-Bromoctadecan und 27.6 g (200.0 mmol) Kaliumcarbonat werden in 150 ml Aceton 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und 15 Minuten in Wasser gerührt. Der restliche Niederschlag wird wieder abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



**115**

**Ausbeute:** 37.02 g (87.0 mmol, 87 %), farbloser Feststoff

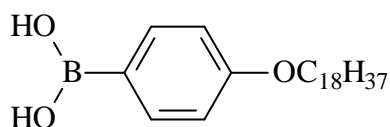
Lit.: 80 %<sup>[101]</sup>

**Smp.:** 56°CLit.: 58°C<sup>[101]</sup>Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[101]</sup>**Formel:** C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>BrO

(M = 425.49 g/mol)

**F.11.2 4-Octadecoxyphenylboronsäure (116)**Darstellung erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[101]</sup>

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 6.0 mL (10.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) bei -78°C in 30 mL absolutem THF vorgelegt. 2.00 g (5.0 mmol) 1-Brom-4-octadecoxybenzol werden gelöst in 20 mL absolutem THF bei -78°C zugetropft. Man läßt auf -20°C auftauen und rührt 30 Minuten bei dieser Temperatur. Dann werden bei -78°C 6.0 mL Triisopropylborat zugetropft. Man läßt langsam auftauen und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird dann bei 0°C mit 120 mL Salzsäure (10 %) verdünnt und 30 Minuten gerührt. Die Lösung wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**116****Ausbeute:** 1.74 g (4.5 mmol, 89 %), farbloser FeststoffLit.: 95 %<sup>[101]</sup>**Smp.:** 61°CLit.: 59°C<sup>[101]</sup>Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[101]</sup>**Formel:** C<sub>24</sub>H<sub>43</sub>BO<sub>3</sub>

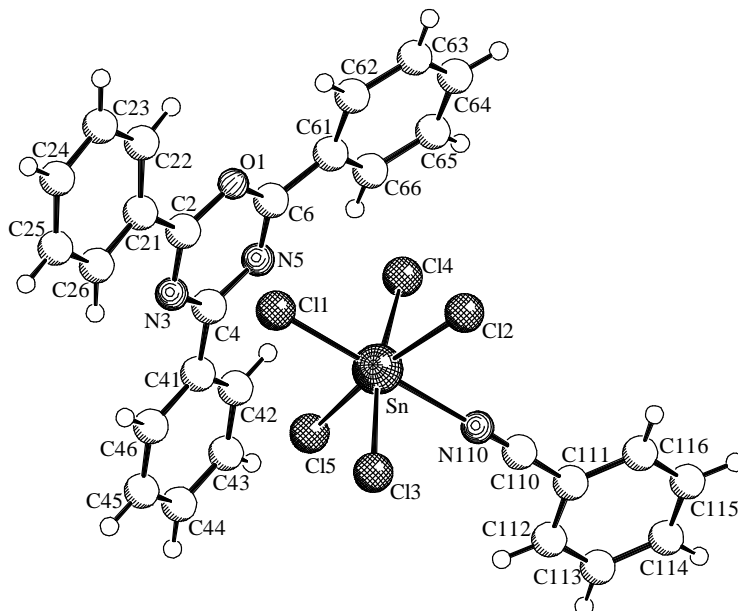
(M = 390.41 g/mol)

## G Anhang

### G.1 2,4,6-Triphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (1)

#### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1998
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O Sn
Formula weight	710.41
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 10.687(1) Å b = 15.628(1) Å    β = 92.44(1)° c = 17.435(1) Å
Volume	2909.3(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.622 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.365 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1408
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	1.75 to 28.71°
Limiting indices	-13<=h<=13, -19<=k<=20, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	12988 / 7194 [R(int) = 0.0168]
Completeness to theta = 28.71	95.5 %
Max. and min. transmission	0.8215 and 0.6849
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7194 / 0 / 343
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0259, wR <sup>2</sup> = 0.0595
R indices (all data)	R1 = 0.0356, wR <sup>2</sup> = 0.0636
Largest diff. peak and hole	0.436 and -0.629 eÅ <sup>-3</sup>



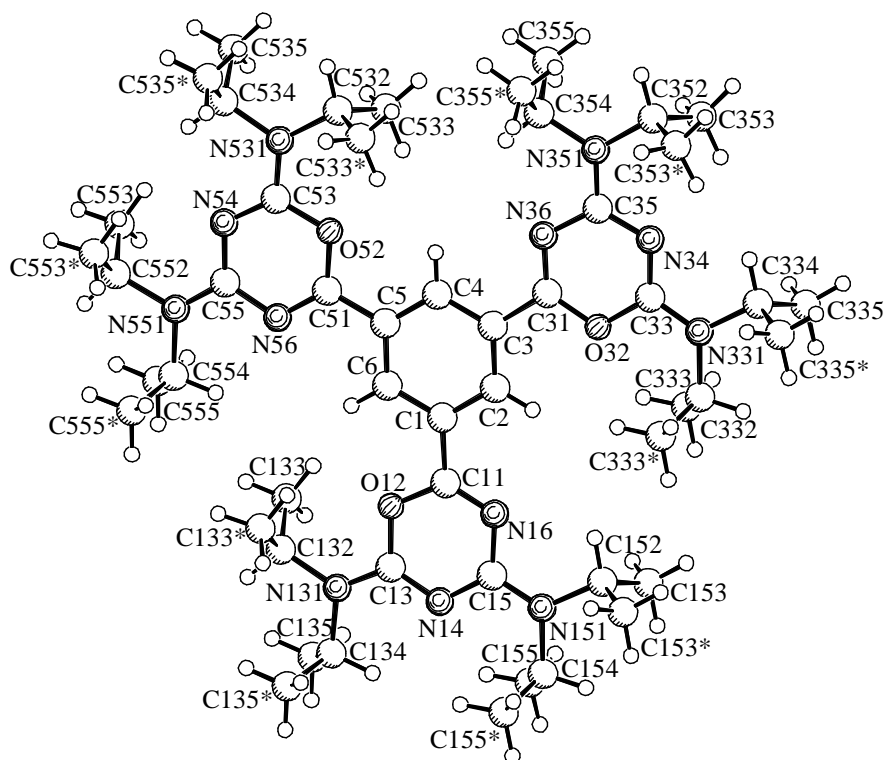
**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

Sn-N(110)	2.3560(17)	C(115)-C(116)-C(111)	118.7(2)
Sn-Cl(1)	2.3809(6)	C(6)-O(1)-C(2)	118.00(18)
Sn-Cl(3)	2.3827(6)	N(3)-C(2)-O(1)	121.99(18)
Sn-Cl(4)	2.3934(5)	N(3)-C(2)-C(21)	119.64(18)
Sn-Cl(2)	2.4021(5)	O(1)-C(2)-C(21)	118.36(18)
Sn-Cl(5)	2.4028(5)	C(22)-C(21)-C(26)	119.8(2)
N(110)-C(110)	1.140(3)	C(22)-C(21)-C(2)	120.66(19)
C(110)-C(111)	1.439(3)	C(26)-C(21)-C(2)	119.54(19)
C(111)-C(112)	1.387(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0(2)
C(111)-C(116)	1.392(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(2)
C(112)-C(113)	1.383(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120.5(2)
C(113)-C(114)	1.376(4)	C(24)-C(25)-C(26)	119.9(2)
C(114)-C(115)	1.375(4)	C(25)-C(26)-C(21)	119.8(2)
C(115)-C(116)	1.379(3)	C(2)-N(3)-C(4)	117.45(17)
O(1)-C(6)	1.334(3)	N(3)-C(4)-N(5)	122.31(19)
O(1)-C(2)	1.340(2)	N(3)-C(4)-C(41)	119.29(18)
C(2)-N(3)	1.330(3)	N(5)-C(4)-C(41)	118.40(19)
C(2)-C(21)	1.450(3)	C(46)-C(41)-C(42)	119.3(2)
C(21)-C(22)	1.389(3)	C(46)-C(41)-C(4)	120.12(19)
C(21)-C(26)	1.394(3)	C(42)-C(41)-C(4)	120.6(2)
C(22)-C(23)	1.375(4)	C(43)-C(42)-C(41)	120.1(2)
C(23)-C(24)	1.380(4)	C(44)-C(43)-C(42)	119.9(2)
C(24)-C(25)	1.379(4)	C(43)-C(44)-C(45)	120.6(2)
C(25)-C(26)	1.380(3)	C(46)-C(45)-C(44)	120.3(3)
N(3)-C(4)	1.337(3)	C(45)-C(46)-C(41)	119.8(2)
C(4)-N(5)	1.339(3)	C(6)-N(5)-C(4)	117.85(18)
C(4)-C(41)	1.450(3)	N(5)-C(6)-O(1)	122.10(18)
C(41)-C(46)	1.400(3)	N(5)-C(6)-C(61)	118.98(19)
C(41)-C(42)	1.402(3)	O(1)-C(6)-C(61)	118.9(2)
C(42)-C(43)	1.378(3)	C(66)-C(61)-C(62)	119.8(2)
C(43)-C(44)	1.376(4)	C(66)-C(61)-C(6)	119.0(2)
C(44)-C(45)	1.384(4)	C(62)-C(61)-C(6)	120.9(2)
C(45)-C(46)	1.374(3)	C(63)-C(62)-C(61)	119.6(2)
N(5)-C(6)	1.321(3)	C(64)-C(63)-C(62)	120.4(2)
C(6)-C(61)	1.449(3)	C(63)-C(64)-C(65)	120.3(2)
C(61)-C(66)	1.393(3)	C(64)-C(65)-C(66)	120.2(2)
C(61)-C(62)	1.393(3)	C(65)-C(66)-C(61)	119.6(2)
C(62)-C(63)	1.384(3)		
C(63)-C(64)	1.375(4)		
C(64)-C(65)	1.378(4)		
C(65)-C(66)	1.388(3)		
N(110)-Sn-Cl(1)	178.92(5)		
N(110)-Sn-Cl(3)	85.48(5)		
Cl(1)-Sn-Cl(3)	95.15(2)		
N(110)-Sn-Cl(4)	83.42(5)		
Cl(1)-Sn-Cl(4)	95.96(2)		
Cl(3)-Sn-Cl(4)	168.88(2)		
N(110)-Sn-Cl(2)	86.62(5)		
Cl(1)-Sn-Cl(2)	94.26(2)		
Cl(3)-Sn-Cl(2)	90.26(2)		
Cl(4)-Sn-Cl(2)	88.54(2)		
N(110)-Sn-Cl(5)	83.31(5)		
Cl(1)-Sn-Cl(5)	95.80(2)		
Cl(3)-Sn-Cl(5)	90.30(2)		
Cl(4)-Sn-Cl(5)	88.96(2)		
Cl(2)-Sn-Cl(5)	169.837(19)		
C(110)-N(110)-Sn	167.41(18)		
N(110)-C(110)-C(111)	177.9(2)		
C(112)-C(111)-C(116)	121.1(2)		
C(112)-C(111)-C(110)	119.3(2)		
C(116)-C(111)-C(110)	119.5(2)		
C(113)-C(112)-C(111)	119.1(2)		
C(114)-C(113)-C(112)	119.7(2)		
C(115)-C(114)-C(113)	121.1(2)		
C(114)-C(115)-C(116)	120.2(2)		

## G.2 2,2',2''-(1,3,5-Phenyl)tris[4,6-bis(diisopropylamino)-1-oxa-3,5-diazinium]-tripentachlorostannat (13)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2041
Empirical formula	C <sub>57</sub> H <sub>102</sub> Cl <sub>15</sub> N <sub>15</sub> O <sub>6</sub> Sn <sub>3</sub>
Formula weight	1981.36
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, Pnma (No.62)
Unit cell dimensions	a = 49.9784(3) Å b = 9.9718(1) Å c = 17.6958(1) Å
Volume	8819.14(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.492 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.347 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4008
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	1.22 to 28.26°.
Limiting indices	-66<=h<=66, -12<=k<=12, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	60198 / 10946 [R(int) = 0.0044]
Completeness to theta = 28.26	94.9 %
Max. and min. transmission	0.8234 and 0.7744
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10946 / 9 / 517
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.055
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0512, wR <sup>2</sup> = 0.1485
R indices (all data)	R1 = 0.0783, wR <sup>2</sup> = 0.1725
Largest diff. peak and hole	1.180 and -1.107 eÅ <sup>-3</sup>





**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

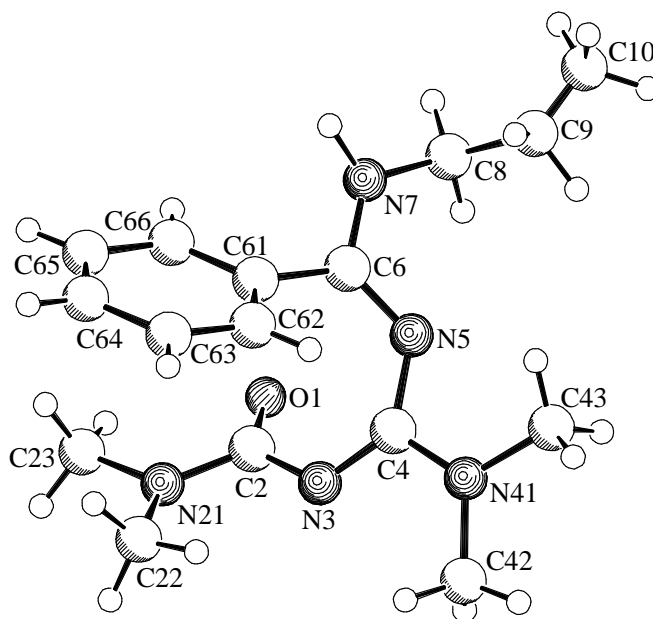
Sn(1)-O(1)	2.222(5)	C(354)-C(355)#2	1.517(7)
Sn(1)-Cl(13)	2.3675(18)	C(354)-C(355)	1.517(7)
Sn(1)-Cl(11)	2.4027(12)	C(51)-N(56)	1.297(7)
Sn(1)-Cl(11)#1	2.4027(12)	C(51)-O(52)	1.347(7)
Sn(1)-Cl(12)#1	2.4202(12)	O(52)-C(53)	1.378(6)
Sn(1)-Cl(12)	2.4202(12)	C(53)-N(54)	1.307(7)
Sn(2)-O(2)	2.208(5)	C(53)-N(531)	1.321(7)
Sn(2)-Cl(23)	2.368(2)	N(54)-C(55)	1.346(7)
Sn(2)-Cl(22)#1	2.3872(13)	C(55)-N(551)	1.292(7)
Sn(2)-Cl(22)	2.3872(13)	C(55)-N(56)	1.384(7)
Sn(2)-Cl(21)	2.4321(12)	N(531)-C(534)	1.503(9)
Sn(2)-Cl(21)#1	2.4321(12)	N(531)-C(532)	1.508(8)
Sn(3)-O(3)	2.202(5)	C(532)-C(533)#2	1.506(7)
Sn(3)-Cl(31)	2.372(2)	C(532)-C(533)	1.506(7)
Sn(3)-Cl(32)#1	2.3780(16)	C(534)-C(535)#2	1.503(9)
Sn(3)-Cl(32)	2.3780(16)	C(534)-C(535)	1.503(9)
Sn(3)-Cl(33)	2.4363(16)	N(551)-C(554)	1.510(7)
Sn(3)-Cl(33)#1	2.4363(16)	N(551)-C(552)	1.518(7)
C(1)-C(6)	1.394(8)	C(552)-C(553)#2	1.497(6)
C(1)-C(2)	1.396(7)	C(552)-C(553)	1.497(6)
C(1)-C(11)	1.473(7)	C(554)-C(555)	1.516(6)
C(2)-C(3)	1.395(7)	C(554)-C(555)#2	1.516(6)
C(3)-C(4)	1.395(7)	N(71)-C(72)	1.125(11)
C(3)-C(31)	1.472(7)	C(72)-C(73)	1.410(11)
C(4)-C(5)	1.371(8)	N(81)-C(82)	1.14(2)
C(5)-C(6)	1.403(7)	C(82)-C(83)	1.38(2)
C(5)-C(51)	1.463(7)	N(91)-C(92)	1.09(2)
C(11)-N(16)	1.277(7)	C(92)-C(93)	1.37(2)
C(11)-O(12)	1.357(7)		
O(12)-C(13)	1.380(6)	O(1)-Sn(1)-Cl(13)	177.00(15)
C(13)-N(14)	1.311(7)	O(1)-Sn(1)-Cl(11)	85.87(10)
C(13)-N(131)	1.316(7)	Cl(13)-Sn(1)-Cl(11)	96.24(5)
N(14)-C(15)	1.339(7)	O(1)-Sn(1)-Cl(11)#1	85.87(10)
C(15)-N(151)	1.310(7)	Cl(13)-Sn(1)-Cl(11)#1	96.24(5)
C(15)-N(16)	1.390(7)	Cl(11)-Sn(1)-Cl(11)#1	90.21(7)
N(131)-C(134)	1.486(7)	O(1)-Sn(1)-Cl(12)#1	82.97(10)
N(131)-C(132)	1.489(7)	Cl(13)-Sn(1)-Cl(12)#1	94.92(5)
C(132)-C(133)	1.526(6)	Cl(11)-Sn(1)-Cl(12)#1	168.84(5)
C(132)-C(133)#2	1.526(6)	Cl(11)#1-Sn(1)-Cl(12)#1	88.78(5)
C(134)-C(135)	1.517(7)	O(1)-Sn(1)-Cl(12)	82.97(10)
C(134)-C(135)#2	1.517(7)	Cl(13)-Sn(1)-Cl(12)	94.92(5)
N(151)-C(154)	1.486(7)	Cl(11)-Sn(1)-Cl(12)	88.78(5)
N(151)-C(152)	1.506(8)	Cl(11)#1-Sn(1)-Cl(12)	168.84(5)
C(152)-C(153)#2	1.489(7)	Cl(12)#1-Sn(1)-Cl(12)	90.06(7)
C(152)-C(153)	1.489(7)	O(2)-Sn(2)-Cl(23)	175.80(17)
C(154)-C(155)	1.525(7)	O(2)-Sn(2)-Cl(22)#1	86.37(12)
C(154)-C(155)#2	1.525(8)	Cl(23)-Sn(2)-Cl(22)#1	96.55(6)
C(31)-N(36)	1.294(7)	O(2)-Sn(2)-Cl(22)	86.37(12)
C(31)-O(32)	1.341(7)	Cl(23)-Sn(2)-Cl(22)	96.55(6)
O(32)-C(33)	1.380(6)	Cl(22)#1-Sn(2)-Cl(22)	91.18(7)
C(33)-N(34)	1.301(7)	O(2)-Sn(2)-Cl(21)	82.65(12)
C(33)-N(331)	1.320(7)	Cl(23)-Sn(2)-Cl(21)	94.40(6)
		Cl(22)#1-Sn(2)-Cl(21)	169.02(6)
N(34)-C(35)	1.335(7)	Cl(22)-Sn(2)-Cl(21)	88.40(5)
C(35)-N(351)	1.319(7)	O(2)-Sn(2)-Cl(21)#1	82.65(12)
C(35)-N(36)	1.390(7)	Cl(23)-Sn(2)-Cl(21)#1	94.40(6)
N(331)-C(332)	1.474(7)	Cl(22)#1-Sn(2)-Cl(21)#1	88.40(5)
N(331)-C(334)	1.493(8)	Cl(22)-Sn(2)-Cl(21)#1	169.02(6)
C(332)-C(333)	1.515(6)	Cl(21)-Sn(2)-Cl(21)#1	89.93(6)
C(332)-C(333)#2	1.515(6)	O(3)-Sn(3)-Cl(31)	176.9(2)
C(334)-C(335)#2	1.532(7)	O(3)-Sn(3)-Cl(32)#1	86.81(16)
C(334)-C(335)	1.532(7)	Cl(31)-Sn(3)-Cl(32)#1	95.34(7)
N(351)-C(354)	1.478(8)	O(3)-Sn(3)-Cl(32)	86.81(16)
N(351)-C(352)	1.504(7)	Cl(31)-Sn(3)-Cl(32)	95.34(7)
C(352)-C(353)#2	1.505(6)	Cl(32)#1-Sn(3)-Cl(32)	91.40(9)
C(352)-C(353)	1.505(6)	O(3)-Sn(3)-Cl(33)	83.94(17)

Cl(31)-Sn(3)-Cl(33)	93.88(8)	C(335)#2-C(334)-C(335)	113.7(6)
Cl(32)#1-Sn(3)-Cl(33)	170.71(7)	C(35)-N(351)-C(354)	122.8(5)
Cl(32)-Sn(3)-Cl(33)	88.88(6)	C(35)-N(351)-C(352)	119.8(5)
O(3)-Sn(3)-Cl(33)#1	83.94(17)	C(354)-N(351)-C(352)	117.4(5)
Cl(31)-Sn(3)-Cl(33)#1	93.88(8)	N(351)-C(352)-C(353)#2	111.8(3)
Cl(32)#1-Sn(3)-Cl(33)#1	88.88(6)	N(351)-C(352)-C(353)	111.8(3)
Cl(32)-Sn(3)-Cl(33)#1	170.71(7)	C(353)#2-C(352)-C(353)	112.5(6)
Cl(33)-Sn(3)-Cl(33)#1	89.36(8)	N(351)-C(354)-C(355)#2	109.6(4)
C(6)-C(1)-C(2)	119.9(5)	N(351)-C(354)-C(355)	109.6(4)
C(6)-C(1)-C(11)	120.6(5)	C(355)#2-C(354)-C(355)	114.3(7)
C(2)-C(1)-C(11)	119.5(5)	N(56)-C(51)-O(52)	124.1(5)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(5)	N(56)-C(51)-C(5)	121.6(5)
C(2)-C(3)-C(4)	119.3(5)	O(52)-C(51)-C(5)	114.3(5)
C(2)-C(3)-C(31)	121.7(5)	C(51)-O(52)-C(53)	116.0(4)
C(4)-C(3)-C(31)	119.0(5)	N(54)-C(53)-N(531)	121.9(5)
C(5)-C(4)-C(3)	121.2(5)	N(54)-C(53)-O(52)	123.5(5)
C(4)-C(5)-C(6)	119.7(5)	N(531)-C(53)-O(52)	114.6(5)
C(4)-C(5)-C(51)	121.4(5)	C(53)-N(54)-C(55)	117.2(5)
C(6)-C(5)-C(51)	118.8(5)	N(551)-C(55)-N(54)	120.4(5)
C(1)-C(6)-C(5)	119.9(5)	N(551)-C(55)-N(56)	117.3(5)
N(16)-C(11)-O(12)	124.0(5)	N(54)-C(55)-N(56)	122.3(5)
N(16)-C(11)-C(1)	122.6(5)	C(51)-N(56)-C(55)	117.0(5)
O(12)-C(11)-C(1)	113.3(5)	C(53)-N(531)-C(534)	119.0(5)
C(11)-O(12)-C(13)	116.4(4)	C(53)-N(531)-C(532)	124.0(5)
N(14)-C(13)-N(131)	123.0(5)	C(534)-N(531)-C(532)	117.1(5)
N(14)-C(13)-O(12)	122.4(5)	C(533)#2-C(532)-C(533)	114.1(6)
N(131)-C(13)-O(12)	114.6(5)	C(533)#2-C(532)-N(531)	111.7(3)
C(13)-N(14)-C(15)	117.6(5)	C(533)-C(532)-N(531)	111.7(3)
N(151)-C(15)-N(14)	119.7(5)	C(535)#2-C(534)-C(535)	111.9(8)
N(151)-C(15)-N(16)	117.8(5)	C(535)#2-C(534)-N(531)	109.9(5)
N(14)-C(15)-N(16)	122.4(5)	C(535)-C(534)-N(531)	109.9(5)
C(11)-N(16)-C(15)	117.1(5)	C(55)-N(551)-C(554)	123.0(5)
C(13)-N(131)-C(134)	119.1(5)	C(55)-N(551)-C(552)	120.8(5)
C(13)-N(131)-C(132)	123.6(5)	C(554)-N(551)-C(552)	116.2(4)
C(134)-N(131)-C(132)	117.2(5)	C(553)#2-C(552)-C(553)	114.9(6)
N(131)-C(132)-C(133)	111.7(3)	C(553)#2-C(552)-N(551)	111.4(3)
N(131)-C(132)-C(133)#2	111.7(3)	C(553)-C(552)-N(551)	111.4(3)
C(133)-C(132)-C(133)#2	115.2(5)	N(551)-C(554)-C(555)	109.8(3)
N(131)-C(134)-C(135)	110.1(4)	N(551)-C(554)-C(555)#2	109.8(3)
N(131)-C(134)-C(135)#2	110.1(4)	C(555)-C(554)-C(555)#2	114.7(6)
C(135)-C(134)-C(135)#2	112.3(7)	N(71)-C(72)-C(73)	179.5(12)
C(15)-N(151)-C(154)	121.3(5)	N(81)-C(82)-C(83)	155(5)
C(15)-N(151)-C(152)	122.9(5)	N(91)-C(92)-C(93)	165(5)
C(154)-N(151)-C(152)	115.8(5)		
C(153)#2-C(152)-C(153)	113.9(6)		
C(153)#2-C(152)-N(151)	111.0(4)		
C(153)-C(152)-N(151)	111.0(4)		
N(151)-C(154)-C(155)	111.6(4)		
N(151)-C(154)-C(155)#2	111.6(4)		
C(155)-C(154)-C(155)#2	115.6(7)		
N(36)-C(31)-O(32)	125.0(5)		
N(36)-C(31)-C(3)	120.5(5)		
O(32)-C(31)-C(3)	114.6(5)		
C(31)-O(32)-C(33)	115.9(4)		
N(34)-C(33)-N(331)	122.6(5)		
N(34)-C(33)-O(32)	122.7(5)		
N(331)-C(33)-O(32)	114.7(5)		
C(33)-N(34)-C(35)	118.1(5)		
N(351)-C(35)-N(34)	120.2(5)		
N(351)-C(35)-N(36)	117.5(5)		
N(34)-C(35)-N(36)	122.3(5)		
C(31)-N(36)-C(35)	116.0(5)		
C(33)-N(331)-C(332)	123.3(5)		
C(33)-N(331)-C(334)	118.5(5)		
C(332)-N(331)-C(334)	118.2(5)		
N(331)-C(332)-C(333)	112.5(3)		
N(331)-C(332)-C(333)#2	112.5(3)		
C(333)-C(332)-C(333)#2	113.1(6)		
N(331)-C(334)-C(335)#2	110.1(4)		
N(331)-C(334)-C(335)	110.1(4)		

### G.3 2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenyl-6-propylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (54)

#### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2415
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O
Formula weight	303.41
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, Pca2 <sub>1</sub> (No.29)
Unit cell dimensions	a = 20.820(1) Å b = 10.164(1) Å c = 8.312(1) Å
Volume	1758.9(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.146 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.597 mm <sup>-1</sup>
F(000)	656
Crystal size	0.60 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	4.25 to 65.34°
Limiting indices	-24<=h<=22, -11<=k<=10, -8<=l<=9
Reflections collected / unique	6476 / 2405 [R(int) = 0.0655]
Completeness to theta = 65.34	91.7 %
Max. and min. transmission	0.9158 and 0.7160
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2405 / 1 / 209
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0593, wR <sup>2</sup> = 0.1550
R indices (all data)	R1 = 0.0919, wR <sup>2</sup> = 0.1774
Absolute structure parameter	0.2(8)
Extinction coefficient	0.0029(6)
Largest diff. peak and hole	0.195 and -0.234 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

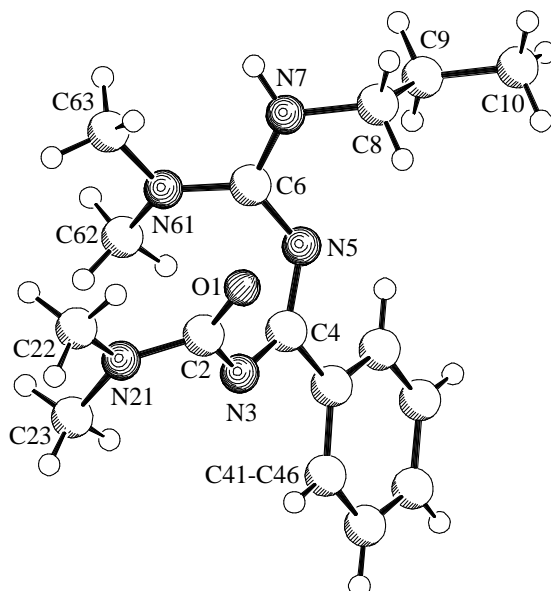
O(1)-C(2)	1.229(5)
C(2)-N(21)	1.368(6)
C(2)-N(3)	1.369(6)
N(21)-C(22)	1.437(6)
N(21)-C(23)	1.460(6)
N(3)-C(4)	1.309(5)
C(4)-N(41)	1.361(5)
C(4)-N(5)	1.373(6)
N(41)-C(42)	1.440(6)
N(41)-C(43)	1.474(6)
N(5)-C(6)	1.311(5)
C(6)-N(7)	1.335(5)
C(6)-C(61)	1.483(6)
C(61)-C(62)	1.386(6)
C(61)-C(66)	1.391(6)
C(62)-C(63)	1.370(7)
C(63)-C(64)	1.377(8)
C(64)-C(65)	1.392(8)
C(65)-C(66)	1.387(7)
N(7)-C(8)	1.448(7)
C(8)-C(9)	1.454(9)
C(9)-C(10)	1.158(9)

O(1)-C(2)-N(21)	119.1(5)
O(1)-C(2)-N(3)	127.0(5)
N(21)-C(2)-N(3)	113.6(4)
C(2)-N(21)-C(22)	122.6(4)
C(2)-N(21)-C(23)	120.3(4)
C(22)-N(21)-C(23)	116.0(4)
C(4)-N(3)-C(2)	121.4(4)
N(3)-C(4)-N(41)	116.0(4)
N(3)-C(4)-N(5)	130.2(4)
N(41)-C(4)-N(5)	113.7(4)
C(4)-N(41)-C(42)	120.4(4)
C(4)-N(41)-C(43)	121.5(4)
C(42)-N(41)-C(43)	118.0(5)
C(6)-N(5)-C(4)	122.5(4)
N(5)-C(6)-N(7)	118.7(4)
N(5)-C(6)-C(61)	126.0(4)
N(7)-C(6)-C(61)	115.3(4)
C(62)-C(61)-C(66)	119.0(5)
C(62)-C(61)-C(6)	120.4(4)
C(66)-C(61)-C(6)	120.5(4)
C(63)-C(62)-C(61)	121.3(5)
C(62)-C(63)-C(64)	119.4(6)
C(63)-C(64)-C(65)	120.8(6)
C(66)-C(65)-C(64)	119.2(5)
C(65)-C(66)-C(61)	120.2(5)
C(6)-N(7)-C(8)	123.4(5)
N(7)-C(8)-C(9)	115.9(6)
C(10)-C(9)-C(8)	129.5(8)

## G.4 2,6-Bis(dimethylamino)-4-phenyl-6-propylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (55)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2407
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O
Formula weight	303.41
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	triclinic, P1bar (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 8.821(1) Å    α = 88.69(1)°. b = 11.077(1) Å    β = 87.16(1)°. c = 17.987(1) Å    γ = 82.87(1)°.
Volume	1741.5(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.157 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.603 mm <sup>-1</sup>
F(000)	656
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.20 mm
Theta range for data collection	4.02 to 65.05°.
Limiting indices	-10<=h<=9, -13<=k<=12, -21<=l<=19
Reflections collected / unique	11552 / 5614 [R(int) = 0.0328]
Completeness to theta = 65.05	94.9 %
Max. and min. transmission	0.8890 and 0.8168
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5614 / 0 / 414
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.019
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0414, wR <sup>2</sup> = 0.1133
R indices (all data)	R1 = 0.0514, wR <sup>2</sup> = 0.1199
Extinction coefficient	0.0046(5)
Largest diff. peak and hole	0.240 and -0.201 eÅ <sup>-3</sup>



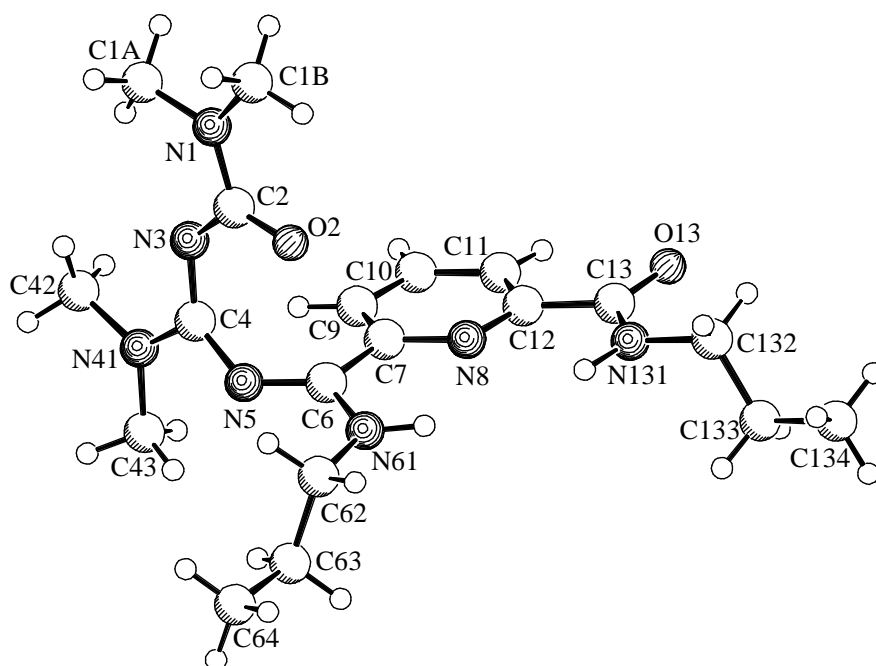
**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

O(1A)-C(2A)	1.2428(19)	N(7A)-C(6A)-N(61A)	118.05(14)
C(2A)-N(21A)	1.3630(19)	C(6A)-N(61A)-C(63A)	121.86(14)
C(2A)-N(3A)	1.379(2)	C(6A)-N(61A)-C(62A)	120.49(15)
N(21A)-C(22A)	1.441(2)	C(63A)-N(61A)-C(62A)	116.02(14)
N(21A)-C(23A)	1.449(2)	C(6A)-N(7A)-C(8A)	122.17(14)
N(3A)-C(4A)	1.309(2)	N(7A)-C(8A)-C(9A)	113.33(17)
C(4A)-N(5A)	1.346(2)	C(10A)-C(9A)-C(8A)	110.9(3)
C(4A)-C(41A)	1.500(2)	O(1B)-C(2B)-N(21B)	120.26(15)
C(41A)-C(42A)	1.387(2)	O(1B)-C(2B)-N(3B)	124.28(15)
C(41A)-C(46A)	1.394(2)	N(21B)-C(2B)-N(3B)	115.27(14)
C(42A)-C(43A)	1.385(2)	C(2B)-N(21B)-C(22B)	119.20(16)
C(43A)-C(44A)	1.374(3)	C(2B)-N(21B)-C(23B)	123.74(15)
C(44A)-C(45A)	1.377(3)	C(22B)-N(21B)-C(23B)	116.19(17)
C(45A)-C(46A)	1.384(2)	C(4B)-N(3B)-C(2B)	120.65(14)
N(5A)-C(6A)	1.332(2)	N(3B)-C(4B)-N(5B)	129.88(14)
C(6A)-N(7A)	1.333(2)	N(3B)-C(4B)-C(41B)	116.11(14)
C(6A)-N(61A)	1.356(2)	N(5B)-C(4B)-C(41B)	114.00(14)
N(61A)-C(63A)	1.450(2)	C(46B)-C(41B)-C(42B)	118.68(15)
N(61A)-C(62A)	1.453(2)	C(46B)-C(41B)-C(4B)	120.49(14)
N(7A)-C(8A)	1.451(2)	C(42B)-C(41B)-C(4B)	120.78(16)
C(8A)-C(9A)	1.511(3)	C(43B)-C(42B)-C(41B)	119.96(18)
C(9A)-C(10A)	1.502(4)	C(44B)-C(43B)-C(42B)	120.67(18)
O(1B)-C(2B)	1.2423(19)	C(43B)-C(44B)-C(45B)	119.90(17)
C(2B)-N(21B)	1.353(2)	C(44B)-C(45B)-C(46B)	119.7(2)
C(2B)-N(3B)	1.380(2)	C(41B)-C(46B)-C(45B)	121.13(17)
N(21B)-C(22B)	1.446(2)	C(6B)-N(5B)-C(4B)	124.40(14)
N(21B)-C(23B)	1.447(2)	N(5B)-C(6B)-N(7B)	119.11(14)
N(3B)-C(4B)	1.307(2)	N(5B)-C(6B)-N(61B)	122.53(13)
C(4B)-N(5B)	1.348(2)	N(7B)-C(6B)-N(61B)	118.18(13)
C(4B)-C(41B)	1.501(2)	C(6B)-N(61B)-C(62B)	121.40(13)
C(41B)-C(46B)	1.381(2)	C(6B)-N(61B)-C(63B)	120.10(14)
C(41B)-C(42B)	1.389(2)	C(62B)-N(61B)-C(63B)	116.15(14)
C(42B)-C(43B)	1.389(2)	C(6B)-N(7B)-C(8B)	121.54(13)
C(43B)-C(44B)	1.370(3)	N(7B)-C(8B)-C(9B)	113.90(14)
C(44B)-C(45B)	1.377(3)	C(10B)-C(9B)-C(8B)	112.15(18)
C(45B)-C(46B)	1.386(2)		
N(5B)-C(6B)	1.3277(19)		
C(6B)-N(7B)	1.3351(19)		
C(6B)-N(61B)	1.358(2)		
N(61B)-C(62B)	1.452(2)		
N(61B)-C(63B)	1.460(2)		
N(7B)-C(8B)	1.449(2)		
C(8B)-C(9B)	1.511(2)		
C(9B)-C(10B)	1.506(3)		
O(1A)-C(2A)-N(21A)	120.32(15)		
O(1A)-C(2A)-N(3A)	125.07(14)		
N(21A)-C(2A)-N(3A)	114.31(13)		
C(2A)-N(21A)-C(22A)	120.29(14)		
C(2A)-N(21A)-C(23A)	123.66(14)		
C(22A)-N(21A)-C(23A)	116.02(14)		
C(4A)-N(3A)-C(2A)	122.92(13)		
N(3A)-C(4A)-N(5A)	130.96(14)		
N(3A)-C(4A)-C(41A)	115.05(13)		
N(5A)-C(4A)-C(41A)	113.99(14)		
C(42A)-C(41A)-C(46A)	118.00(15)		
C(42A)-C(41A)-C(4A)	121.16(14)		
C(46A)-C(41A)-C(4A)	120.83(14)		
C(43A)-C(42A)-C(41A)	121.04(17)		
C(44A)-C(43A)-C(42A)	120.44(18)		
C(43A)-C(44A)-C(45A)	119.24(17)		
C(44A)-C(45A)-C(46A)	120.70(17)		
C(45A)-C(46A)-C(41A)	120.56(17)		
C(6A)-N(5A)-C(4A)	123.68(13)		
N(5A)-C(6A)-N(7A)	119.43(14)		
N(5A)-C(6A)-N(61A)	122.36(14)		

## G.5 2,4-Bis(dimethylamino)-6-propylamino-6-[6-(*N*-propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (62)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2375
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	389.51
Temperature	198(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.911(1) Å    α = 109.64(1)°. b = 10.330(1) Å    β = 108.34(1)°. c = 11.658(1) Å    γ = 94.36(1)°.
Volume	1044.73(17) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.238 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.679 mm <sup>-1</sup>
F(000)	420
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.05 mm
Theta range for data collection	4.32 to 69.79°.
Limiting indices	-11<=h<=11, -12<=k<=12, -14<=l<=10
Reflections collected / unique	6994 / 3508 [R(int) = 0.0453]
Completeness to theta = 69.79	88.9 %
Max. and min. transmission	0.9668 and 0.9050
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3508 / 0 / 268
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.096
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0496, wR <sup>2</sup> = 0.1071
R indices (all data)	R1 = 0.0789, wR <sup>2</sup> = 0.1209
Extinction coefficient	0.0034(3)
Largest diff. peak and hole	0.184 and -0.206 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

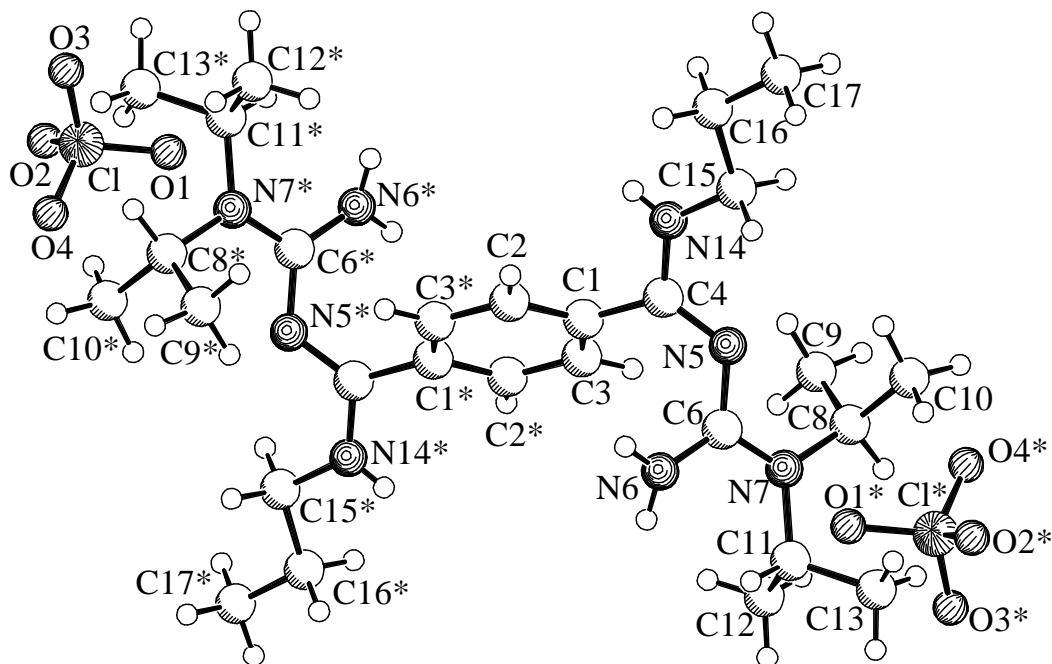
N(1)-C(2)	1.363(3)
N(1)-C(1B)	1.451(3)
N(1)-C(1A)	1.456(3)
C(2)-O(2)	1.251(3)
C(2)-N(3)	1.373(3)
N(3)-C(4)	1.325(3)
C(4)-N(41)	1.360(3)
C(4)-N(5)	1.363(3)
N(41)-C(43)	1.452(3)
N(41)-C(42)	1.455(3)
N(5)-C(6)	1.302(3)
C(6)-N(61)	1.334(3)
C(6)-C(7)	1.503(3)
N(61)-C(62)	1.453(3)
C(62)-C(63)	1.511(4)
C(63)-C(64)	1.520(4)
C(7)-N(8)	1.343(3)
C(7)-C(9)	1.387(3)
N(8)-C(12)	1.342(3)
C(9)-C(10)	1.388(4)
C(10)-C(11)	1.378(4)
C(11)-C(12)	1.379(4)
C(12)-C(13)	1.507(4)
C(13)-O(13)	1.237(3)
C(13)-N(131)	1.329(3)
N(131)-C(132)	1.462(3)
C(132)-C(133)	1.507(4)
C(133)-C(134)	1.533(4)
C(2)-N(1)-C(1B)	120.6(2)
C(2)-N(1)-C(1A)	123.7(2)
C(1B)-N(1)-C(1A)	115.4(2)
O(2)-C(2)-N(1)	119.1(2)
O(2)-C(2)-N(3)	127.7(2)
N(1)-C(2)-N(3)	113.2(2)
C(4)-N(3)-C(2)	122.0(2)
N(3)-C(4)-N(41)	116.0(2)
N(3)-C(4)-N(5)	128.6(2)
N(41)-C(4)-N(5)	115.0(2)
C(4)-N(41)-C(43)	121.6(2)
C(4)-N(41)-C(42)	121.1(2)
C(43)-N(41)-C(42)	116.8(2)
C(6)-N(5)-C(4)	126.1(2)
N(5)-C(6)-N(61)	120.1(2)
N(5)-C(6)-C(7)	124.7(2)
N(61)-C(6)-C(7)	114.8(2)
C(6)-N(61)-C(62)	122.2(2)
N(61)-C(62)-C(63)	113.8(2)
C(62)-C(63)-C(64)	111.2(2)
N(8)-C(7)-C(9)	121.9(2)
N(8)-C(7)-C(6)	115.1(2)
C(9)-C(7)-C(6)	122.9(2)
C(12)-N(8)-C(7)	118.4(2)
C(7)-C(9)-C(10)	119.2(2)
C(11)-C(10)-C(9)	118.8(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.0(2)
N(8)-C(12)-C(11)	122.7(2)
N(8)-C(12)-C(13)	117.3(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120.0(2)
O(13)-C(13)-N(131)	125.1(3)
O(13)-C(13)-C(12)	120.1(3)
N(131)-C(13)-C(12)	114.8(2)
C(13)-N(131)-C(132)	123.8(2)
N(131)-C(132)-C(133)	112.9(2)
C(132)-C(133)-C(134)	110.7(2)



## G.6 1,4-Bis[1-propylamino-3-diisopropylamino-2,4-diaza-1,3-butadienyl]-benzol \* Bis(hydroperchlorat) (66)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2268
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
Formula weight	699.68
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 15.1990(1) Å    α = 90°. b = 7.5040(1) Å    β = 97.07(1)°. c = 15.6960(1) Å    γ = 90°.
Volume	1776.6(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.308 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.239 mm <sup>-1</sup>
F(000)	748
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.20 mm
Theta range for data collection	1.76 to 27.84°.
Limiting indices	-19<=h<=18, -9<=k<=9, -16<=l<=20
Reflections collected / unique	11262 / 4212 [R(int) = 0.0565]
Completeness to theta = 27.84	99.8 %
Max. and min. transmission	0.9537 and 0.9426
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4212 / 0 / 222
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0552, wR <sup>2</sup> = 0.1451
R indices (all data)	R1 = 0.0896, wR <sup>2</sup> = 0.1659
Largest diff. peak and hole	0.432 and -0.393 eÅ <sup>-3</sup>



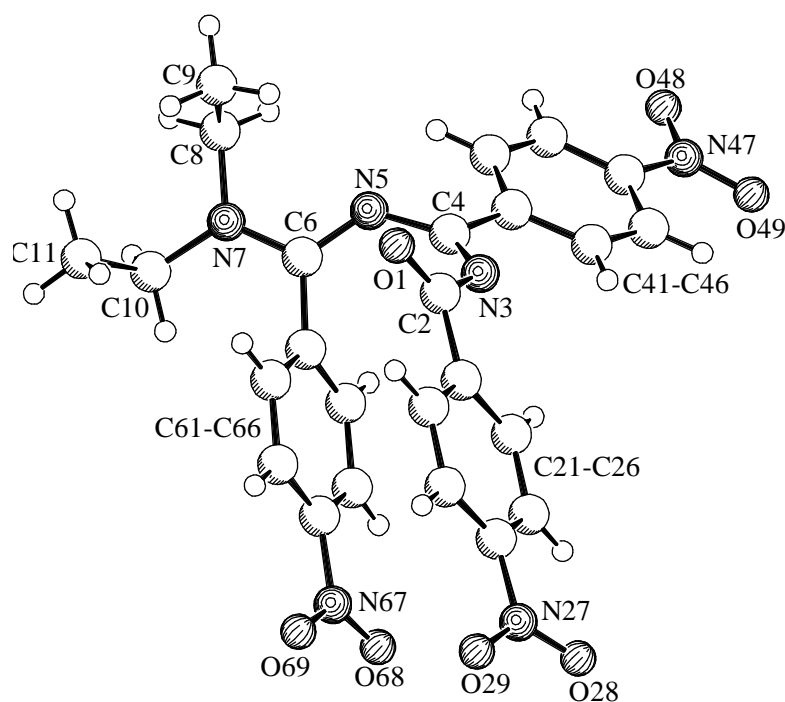
**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

C1-O(2)	1.405(2)
C1-O(4)	1.414(2)
C1-O(3)	1.419(2)
C1-O(1)	1.4243(19)
C(1)-C(2)	1.385(3)
C(1)-C(3)	1.394(3)
C(1)-C(4)	1.491(3)
C(2)-C(3)#1	1.379(3)
C(3)-C(2)#1	1.379(3)
C(4)-N(5)	1.313(3)
C(4)-N(14)	1.322(3)
N(5)-C(6)	1.356(3)
C(6)-N(6)	1.331(3)
C(6)-N(7)	1.339(2)
N(7)-C(11)	1.485(3)
N(7)-C(8)	1.485(3)
C(8)-C(9)	1.515(3)
C(8)-C(10)	1.524(3)
C(11)-C(12)	1.515(3)
C(11)-C(13)	1.517(4)
N(14)-C(15)	1.453(3)
C(15)-C(16)	1.512(3)
C(16)-C(17)	1.503(3)
O(2)-C1-O(4)	110.11(17)
O(2)-C1-O(3)	110.99(19)
O(4)-C1-O(3)	109.78(15)
O(2)-C1-O(1)	107.94(15)
O(4)-C1-O(1)	110.09(13)
O(3)-C1-O(1)	107.88(14)
C(2)-C(1)-C(3)	119.4(2)
C(2)-C(1)-C(4)	119.54(19)
C(3)-C(1)-C(4)	121.10(19)
C(3)#1-C(2)-C(1)	120.6(2)
C(2)#1-C(3)-C(1)	120.0(2)
N(5)-C(4)-N(14)	118.63(19)
N(5)-C(4)-C(1)	126.13(18)
N(14)-C(4)-C(1)	115.16(18)
C(4)-N(5)-C(6)	121.70(18)
N(6)-C(6)-N(7)	120.66(19)
N(6)-C(6)-N(5)	120.77(19)
N(7)-C(6)-N(5)	118.28(18)
C(6)-N(7)-C(11)	121.19(17)
C(6)-N(7)-C(8)	122.64(17)
C(11)-N(7)-C(8)	116.16(16)
N(7)-C(8)-C(9)	113.09(18)
N(7)-C(8)-C(10)	112.76(19)
C(9)-C(8)-C(10)	113.0(2)
N(7)-C(11)-C(12)	110.30(19)
N(7)-C(11)-C(13)	112.0(2)
C(12)-C(11)-C(13)	111.8(2)
C(4)-N(14)-C(15)	124.11(19)
N(14)-C(15)-C(16)	110.53(19)
C(17)-C(16)-C(15)	112.2(2)

## G.7 6-Diethylamino-2,4,6-tris(4-nitrophenyl)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (69)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2507
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Formula weight	518.49
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	triclinic, P1bar (No.2)
Unit cell dimensions	a = 7.139(1) Å    α = 88.50(1)°. b = 12.223(1) Å    β = 89.66(1)°. c = 13.950(1) Å    γ = 81.42(1)°.
Volume	1203.2(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.431 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.902 mm <sup>-1</sup>
F(000)	540
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.10 mm
Theta range for data collection	4.78 to 63.78°.
Limiting indices	-8<=h<=8, -14<=k<=14, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	9177 / 3953 [R(int) = 0.0467]
Completeness to theta = 63.78	99.3 %
Max. and min. transmission	0.9152 and 0.8059
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3953 / 0 / 345
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.040
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0509, wR <sup>2</sup> = 0.1331
R indices (all data)	R1 = 0.0648, wR <sup>2</sup> = 0.1441
Largest diff. peak and hole	0.427 and -0.258 eÅ <sup>-3</sup>



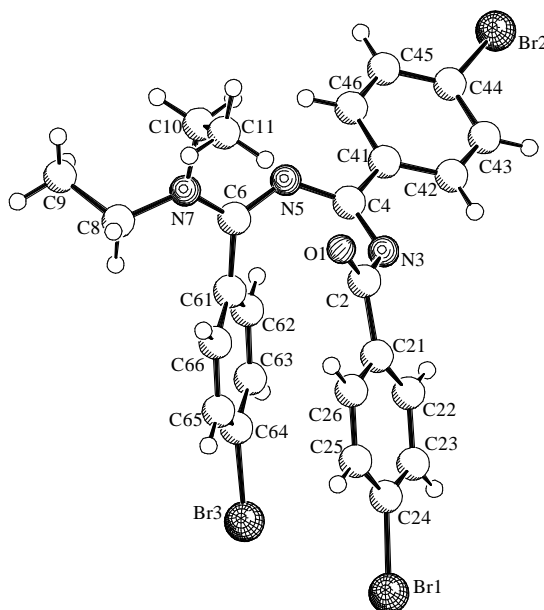
**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

O(1)-C(2)	1.220(3)	C(45)-C(44)-C(43)	122.1(2)
C(2)-N(3)	1.369(3)	C(45)-C(44)-N(47)	119.02(19)
C(2)-C(21)	1.511(3)	C(43)-C(44)-N(47)	118.90(19)
C(21)-C(26)	1.387(3)	C(44)-C(45)-C(46)	119.07(19)
C(21)-C(22)	1.388(3)	C(45)-C(46)-C(41)	120.39(19)
C(22)-C(23)	1.379(3)	O(48)-N(47)-O(49)	123.5(2)
C(23)-C(24)	1.378(3)	O(48)-N(47)-C(44)	118.0(2)
C(24)-C(25)	1.373(3)	O(49)-N(47)-C(44)	118.49(19)
C(24)-N(27)	1.472(3)	C(6)-N(5)-C(4)	127.00(17)
C(25)-C(26)	1.381(3)	N(5)-C(6)-N(7)	119.52(18)
N(27)-O(29)	1.209(3)	N(5)-C(6)-C(61)	122.83(18)
N(27)-O(28)	1.220(3)	N(7)-C(6)-C(61)	117.64(18)
N(3)-C(4)	1.292(3)	C(66)-C(61)-C(62)	120.07(19)
C(4)-N(5)	1.362(3)	C(66)-C(61)-C(6)	120.50(19)
C(4)-C(41)	1.495(3)	C(62)-C(61)-C(6)	119.38(19)
C(41)-C(46)	1.391(3)	C(63)-C(62)-C(61)	120.5(2)
C(41)-C(42)	1.393(3)	C(64)-C(63)-C(62)	117.8(2)
C(42)-C(43)	1.378(3)	C(63)-C(64)-C(65)	122.7(2)
C(43)-C(44)	1.384(3)	C(63)-C(64)-N(67)	119.2(2)
C(44)-C(45)	1.373(3)	C(65)-C(64)-N(67)	118.1(2)
C(44)-N(47)	1.473(3)	C(64)-C(65)-C(66)	118.8(2)
C(45)-C(46)	1.382(3)	C(65)-C(66)-C(61)	120.0(2)
N(47)-O(48)	1.219(2)	O(69)-N(67)-O(68)	123.7(2)
N(47)-O(49)	1.221(3)	O(69)-N(67)-C(64)	118.2(2)
N(5)-C(6)	1.301(3)	O(68)-N(67)-C(64)	118.2(2)
C(6)-N(7)	1.344(3)	C(6)-N(7)-C(8)	119.27(18)
C(6)-C(61)	1.499(3)	C(6)-N(7)-C(10)	122.80(18)
C(61)-C(66)	1.380(3)	C(8)-N(7)-C(10)	115.76(18)
C(61)-C(62)	1.390(3)	N(7)-C(8)-C(9)	111.5(2)
C(62)-C(63)	1.385(3)	C(11)-C(10)-N(7)	112.0(3)
C(63)-C(64)	1.376(3)		
C(64)-C(65)	1.377(3)		
C(64)-N(67)	1.472(3)		
C(65)-C(66)	1.380(3)		
N(67)-O(69)	1.210(3)		
N(67)-O(68)	1.220(3)		
N(7)-C(8)	1.469(3)		
N(7)-C(10)	1.489(3)		
C(8)-C(9)	1.480(4)		
C(10)-C(11)	1.473(4)		
O(1)-C(2)-N(3)	125.7(2)		
O(1)-C(2)-C(21)	121.04(19)		
N(3)-C(2)-C(21)	113.01(18)		
C(26)-C(21)-C(22)	119.0(2)		
C(26)-C(21)-C(2)	121.56(18)		
C(22)-C(21)-C(2)	119.38(19)		
C(23)-C(22)-C(21)	120.8(2)		
C(24)-C(23)-C(22)	118.6(2)		
C(25)-C(24)-C(23)	122.1(2)		
C(25)-C(24)-N(27)	118.4(2)		
C(23)-C(24)-N(27)	119.5(2)		
C(24)-C(25)-C(26)	118.6(2)		
C(25)-C(26)-C(21)	120.8(2)		
O(29)-N(27)-O(28)	123.6(2)		
O(29)-N(27)-C(24)	118.6(2)		
O(28)-N(27)-C(24)	117.9(2)		
C(4)-N(3)-C(2)	127.71(18)		
N(3)-C(4)-N(5)	129.77(19)		
N(3)-C(4)-C(41)	115.75(17)		
N(5)-C(4)-C(41)	114.47(17)		
C(46)-C(41)-C(42)	119.05(19)		
C(46)-C(41)-C(4)	121.48(18)		
C(42)-C(41)-C(4)	119.42(17)		
C(43)-C(42)-C(41)	121.09(19)		
C(42)-C(43)-C(44)	118.3(2)		

## G.8 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-6-diethylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (74)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1908
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O
Formula weight	620.19
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 11.301(3) Å b = 9.610(3) Å    β = 97.15(2)° c = 23.261(6) Å
Volume	2506.6(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.643 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.141 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1224
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.83 to 74.40°.
Limiting indices	-14<=h<=14, -11<=k<=0, -29<=l<=29
Reflections collected / unique	10181 / 5098 [R(int) = 0.0340]
Completeness to theta = 74.40	99.9 %
Max. and min. transmission	0.4594 and 0.2224
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5098 / 0 / 292
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0403, wR <sup>2</sup> = 0.1102
R indices (all data)	R1 = 0.0576, wR <sup>2</sup> = 0.1186
Extinction coefficient	0.00118(9)
Largest diff. peak and hole	1.138 and -0.867 eÅ <sup>-3</sup>

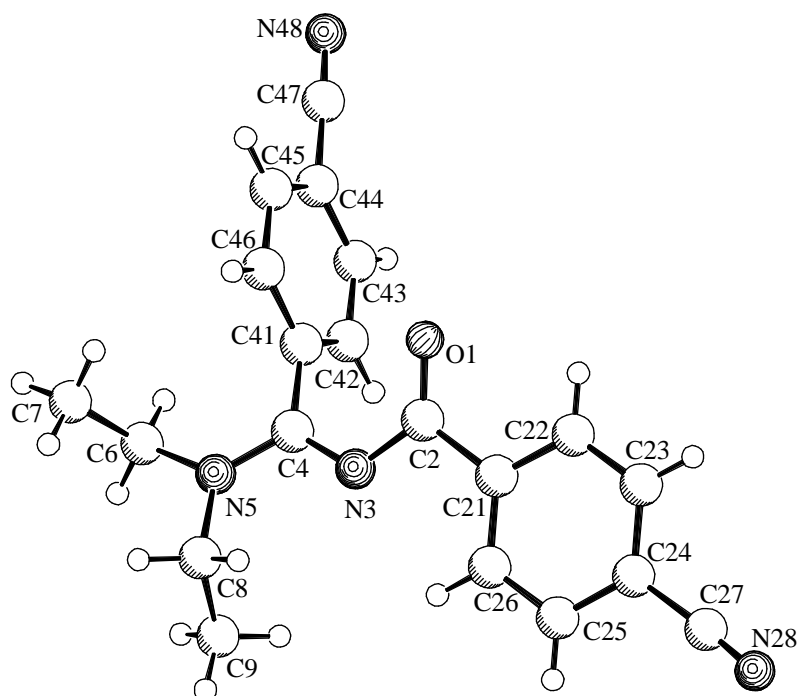


**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

Br(1)-C(24)	1.894(4)	C(62)-C(61)-C(66)	118.8(3)
Br(2)-C(44)	1.901(3)	C(62)-C(61)-C(6)	119.6(3)
Br(3)-C(64)	1.900(3)	C(66)-C(61)-C(6)	121.3(3)
O(1)-C(2)	1.229(4)	C(63)-C(62)-C(61)	120.2(3)
C(2)-N(3)	1.377(4)	C(64)-C(63)-C(62)	119.4(3)
C(2)-C(21)	1.492(5)	C(65)-C(64)-C(63)	122.0(3)
C(21)-C(22)	1.391(5)	C(65)-C(64)-Br(3)	118.8(3)
C(21)-C(26)	1.394(5)	C(63)-C(64)-Br(3)	119.2(3)
C(22)-C(23)	1.389(5)	C(64)-C(65)-C(66)	118.6(3)
C(23)-C(24)	1.384(6)	C(65)-C(66)-C(61)	121.1(3)
C(24)-C(25)	1.372(6)	C(6)-N(7)-C(8)	124.5(3)
C(25)-C(26)	1.381(5)	C(6)-N(7)-C(10)	118.5(3)
N(3)-C(4)	1.305(4)	C(8)-N(7)-C(10)	116.9(3)
C(4)-N(5)	1.348(4)	N(7)-C(8)-C(9)	113.6(4)
C(4)-C(41)	1.491(5)	C(11)-C(10)-N(7)	112.7(5)
C(41)-C(42)	1.390(5)		
C(41)-C(46)	1.397(5)		
C(42)-C(43)	1.378(5)		
C(43)-C(44)	1.384(5)		
C(44)-C(45)	1.369(5)		
C(45)-C(46)	1.377(5)		
N(5)-C(6)	1.315(4)		
C(6)-N(7)	1.341(4)		
C(6)-C(61)	1.485(4)		
C(61)-C(62)	1.399(4)		
C(61)-C(66)	1.397(5)		
C(62)-C(63)	1.387(5)		
C(63)-C(64)	1.377(5)		
C(64)-C(65)	1.377(5)		
C(65)-C(66)	1.386(5)		
N(7)-C(8)	1.463(5)		
N(7)-C(10)	1.482(5)		
C(8)-C(9)	1.503(7)		
C(10)-C(11)	1.459(9)		
O(1)-C(2)-N(3)	124.0(3)		
O(1)-C(2)-C(21)	120.9(3)		
N(3)-C(2)-C(21)	115.0(3)		
C(22)-C(21)-C(26)	119.4(3)		
C(22)-C(21)-C(2)	122.6(3)		
C(26)-C(21)-C(2)	117.9(3)		
C(23)-C(22)-C(21)	119.8(3)		
C(24)-C(23)-C(22)	119.3(4)		
C(25)-C(24)-C(23)	121.6(4)		
C(25)-C(24)-Br(1)	118.8(3)		
C(23)-C(24)-Br(1)	119.5(3)		
C(24)-C(25)-C(26)	119.0(4)		
C(25)-C(26)-C(21)	120.8(4)		
C(4)-N(3)-C(2)	122.8(3)		
N(3)-C(4)-N(5)	128.3(3)		
N(3)-C(4)-C(41)	117.0(3)		
N(5)-C(4)-C(41)	114.6(3)		
C(42)-C(41)-C(46)	118.1(3)		
C(42)-C(41)-C(4)	121.4(3)		
C(46)-C(41)-C(4)	120.4(3)		
C(43)-C(42)-C(41)	121.1(3)		
C(42)-C(43)-C(44)	118.9(3)		
C(45)-C(44)-C(43)	121.6(3)		
C(45)-C(44)-Br(2)	119.8(3)		
C(43)-C(44)-Br(2)	118.6(3)		
C(44)-C(45)-C(46)	119.0(3)		
C(45)-C(46)-C(41)	121.2(3)		
C(6)-N(5)-C(4)	126.0(3)		
N(5)-C(6)-N(7)	118.9(3)		
N(5)-C(6)-C(61)	120.8(3)		
N(7)-C(6)-C(61)	120.3(3)		

**G.9 2,4-Bis(4-cyanophenyl)-4-diethylamino-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (77)****Kristalldaten und Strukturverfeinerung**

Identification code	WUE2148
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O
Formula weight	330.38
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 7.706(2) Å b = 14.555(2) Å    β = 103.39(2)° c = 16.225(3) Å
Volume	1770.3(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.240 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.634 mm <sup>-1</sup>
F(000)	696
Crystal size	0.50 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	4.13 to 74.32°
Limiting indices	-9<=h<=9, 0<=k<=18, 0<=l<=20
Reflections collected / unique	3743 / 3617 [R(int) = 0.0303]
Completeness to theta = 74.32	100.0 %
Max. and min. transmission	0.9393 and 0.7422
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3617 / 0 / 229
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.004
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0641, wR <sup>2</sup> = 0.2062
R indices (all data)	R1 = 0.0891, wR <sup>2</sup> = 0.2245
Extinction coefficient	0.0016(7)
Largest diff. peak and hole	0.283 and -0.313 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

O(1)-C(2)	1.223(3)
C(2)-N(3)	1.374(3)
C(2)-C(21)	1.501(3)
C(21)-C(26)	1.385(3)
C(21)-C(22)	1.397(3)
C(22)-C(23)	1.379(4)
C(23)-C(24)	1.386(4)
C(24)-C(25)	1.393(3)
C(24)-C(27)	1.488(4)
C(25)-C(26)	1.383(3)
C(27)-N(28)	1.082(4)
N(3)-C(4)	1.318(3)
C(4)-N(5)	1.340(3)
C(4)-C(41)	1.500(3)
C(41)-C(46)	1.387(3)
C(41)-C(42)	1.389(3)
C(42)-C(43)	1.385(3)
C(43)-C(44)	1.390(4)
C(44)-C(45)	1.390(3)
C(44)-C(47)	1.447(3)
C(45)-C(46)	1.382(3)
C(47)-N(48)	1.135(3)
N(5)-C(6)	1.464(3)
N(5)-C(8)	1.468(3)
C(6)-C(7)	1.506(4)
C(8)-C(9)	1.493(4)

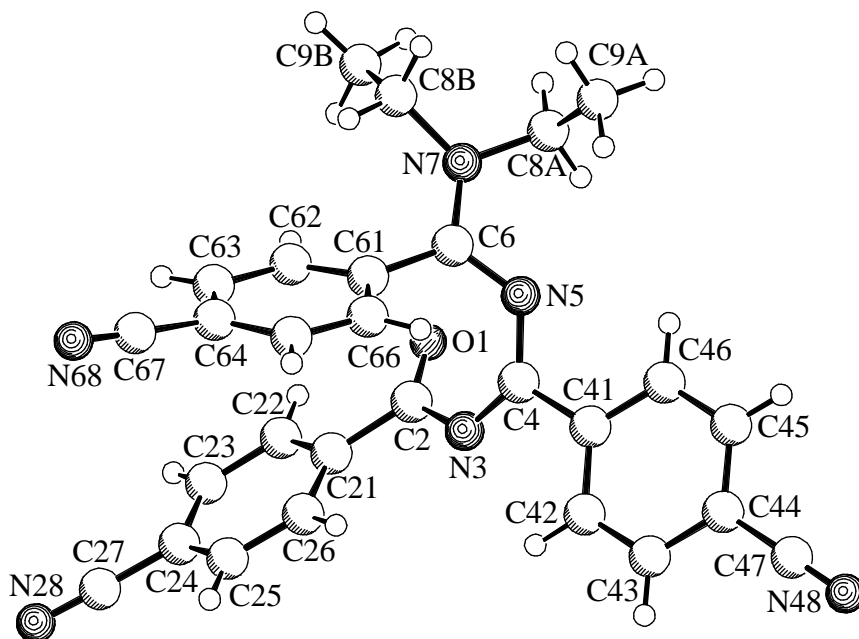
O(1)-C(2)-N(3)	126.9(2)
O(1)-C(2)-C(21)	120.2(2)
N(3)-C(2)-C(21)	112.90(18)
C(26)-C(21)-C(22)	118.8(2)
C(26)-C(21)-C(2)	122.1(2)
C(22)-C(21)-C(2)	119.0(2)
C(23)-C(22)-C(21)	120.2(2)
C(22)-C(23)-C(24)	120.3(2)
C(23)-C(24)-C(25)	120.2(2)
C(23)-C(24)-C(27)	120.3(2)
C(25)-C(24)-C(27)	119.5(2)
C(26)-C(25)-C(24)	119.0(2)
C(25)-C(26)-C(21)	121.5(2)
N(28)-C(27)-C(24)	175.8(3)
C(4)-N(3)-C(2)	121.18(19)
N(3)-C(4)-N(5)	118.3(2)
N(3)-C(4)-C(41)	124.6(2)
N(5)-C(4)-C(41)	117.0(2)
C(46)-C(41)-C(42)	119.9(2)
C(46)-C(41)-C(4)	120.3(2)
C(42)-C(41)-C(4)	119.7(2)
C(43)-C(42)-C(41)	120.4(2)
C(42)-C(43)-C(44)	119.3(2)
C(45)-C(44)-C(43)	120.4(2)
C(45)-C(44)-C(47)	118.1(2)
C(43)-C(44)-C(47)	121.5(2)
C(46)-C(45)-C(44)	119.9(2)
C(45)-C(46)-C(41)	120.0(2)
N(48)-C(47)-C(44)	177.4(3)
C(4)-N(5)-C(6)	124.4(2)
C(4)-N(5)-C(8)	120.6(2)
C(6)-N(5)-C(8)	114.9(2)
N(5)-C(6)-C(7)	111.8(2)
N(5)-C(8)-C(9)	112.4(3)



## G.10 2,4,6-Tris(4-cyanophenyl)-6-diethylamino-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (78)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2800
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O
Formula weight	458.52
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 7.591(1) Å b = 14.772(1) Å β = 93.69(1)° c = 21.829(1) Å
Volume	2442.7(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.247 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.634 mm <sup>-1</sup>
F(000)	960
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.03 mm
Theta range for data collection	5.04 to 64.78°
Limiting indices	-8<=h<=8, -17<=k<=14, -25<=l<=25
Reflections collected / unique	14841 / 3963 [R(int) = 0.046]
Completeness to theta = 64.78	96.1 %
Max. and min. transmission	0.9812 and 0.8085
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3963 / 0 / 318
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0462, wR <sup>2</sup> = 0.1226
R indices (all data)	R1 = 0.0676, wR <sup>2</sup> = 0.1328
Largest diff. peak and hole	0.232 and -0.177 eÅ <sup>-3</sup>

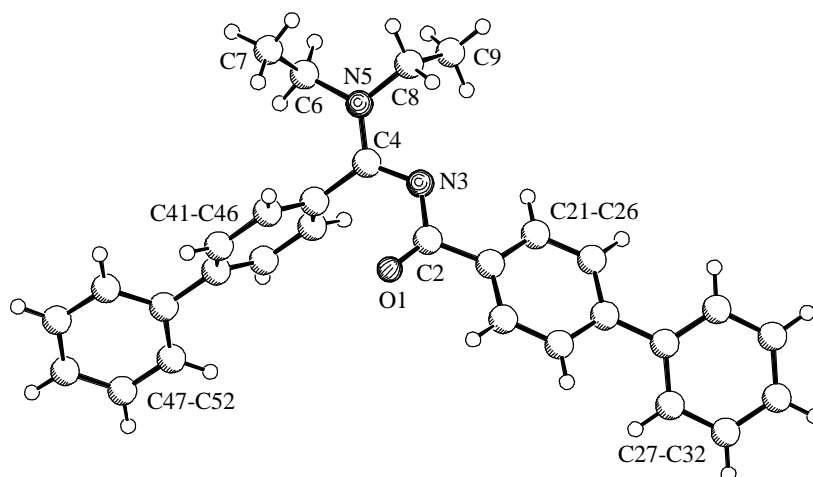


**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

O(1)-C(2)	1.230(2)	N(48)-C(47)-C(44)	179.3(3)
C(2)-N(3)	1.374(2)	C(6)-N(5)-C(4)	124.70(16)
C(2)-C(21)	1.497(3)	N(5)-C(6)-N(7)	118.83(16)
C(21)-C(26)	1.376(3)	N(5)-C(6)-C(61)	121.03(16)
C(21)-C(22)	1.380(3)	N(7)-C(6)-C(61)	119.51(15)
C(22)-C(23)	1.377(3)	C(62)-C(61)-C(66)	119.29(17)
C(23)-C(24)	1.381(4)	C(62)-C(61)-C(6)	123.39(17)
C(24)-C(25)	1.358(3)	C(66)-C(61)-C(6)	117.27(16)
C(24)-C(27)	1.436(3)	C(63)-C(62)-C(61)	120.52(18)
C(25)-C(26)	1.375(3)	C(62)-C(63)-C(64)	119.31(17)
C(27)-N(28)	1.140(3)	C(65)-C(64)-C(63)	120.47(17)
N(3)-C(4)	1.307(2)	C(65)-C(64)-C(67)	118.89(18)
C(4)-N(5)	1.346(2)	C(63)-C(64)-C(67)	120.56(17)
C(4)-C(41)	1.490(2)	C(66)-C(65)-C(64)	119.66(18)
C(41)-C(42)	1.388(3)	C(65)-C(66)-C(61)	120.44(17)
C(41)-C(46)	1.389(3)	N(68)-C(67)-C(64)	177.3(2)
C(42)-C(43)	1.376(3)	C(6)-N(7)-C(8B)	125.01(15)
C(43)-C(44)	1.382(3)	C(6)-N(7)-C(8A)	119.00(14)
C(44)-C(45)	1.380(3)	C(8B)-N(7)-C(8A)	115.26(15)
C(44)-C(47)	1.446(3)	N(7)-C(8A)-C(9A)	111.90(17)
C(45)-C(46)	1.384(3)	N(7)-C(8B)-C(9B)	112.39(16)
C(47)-N(48)	1.139(3)		
N(5)-C(6)	1.315(2)		
C(6)-N(7)	1.333(2)		
C(6)-C(61)	1.498(2)		
C(61)-C(62)	1.390(2)		
C(61)-C(66)	1.390(3)		
C(62)-C(63)	1.380(2)		
C(63)-C(64)	1.392(3)		
C(64)-C(65)	1.384(3)		
C(64)-C(67)	1.446(3)		
C(65)-C(66)	1.377(3)		
C(67)-N(68)	1.139(2)		
N(7)-C(8B)	1.472(2)		
N(7)-C(8A)	1.472(2)		
C(8A)-C(9A)	1.519(3)		
C(8B)-C(9B)	1.512(3)		
O(1)-C(2)-N(3)	125.09(19)		
O(1)-C(2)-C(21)	119.70(19)		
N(3)-C(2)-C(21)	114.97(17)		
C(26)-C(21)-C(22)	117.9(2)		
C(26)-C(21)-C(2)	122.85(18)		
C(22)-C(21)-C(2)	119.2(2)		
C(23)-C(22)-C(21)	121.0(2)		
C(22)-C(23)-C(24)	120.0(2)		
C(25)-C(24)-C(23)	119.4(2)		
C(25)-C(24)-C(27)	121.2(2)		
C(23)-C(24)-C(27)	119.3(2)		
C(24)-C(25)-C(26)	120.4(2)		
C(25)-C(26)-C(21)	121.3(2)		
N(28)-C(27)-C(24)	178.4(4)		
C(4)-N(3)-C(2)	123.85(16)		
N(3)-C(4)-N(5)	129.40(17)		
N(3)-C(4)-C(41)	116.76(16)		
N(5)-C(4)-C(41)	113.84(16)		
C(42)-C(41)-C(46)	118.98(17)		
C(42)-C(41)-C(4)	119.89(17)		
C(46)-C(41)-C(4)	121.11(17)		
C(43)-C(42)-C(41)	120.70(18)		
C(42)-C(43)-C(44)	119.78(19)		
C(45)-C(44)-C(43)	120.42(18)		
C(45)-C(44)-C(47)	120.43(19)		
C(43)-C(44)-C(47)	119.15(18)		
C(44)-C(45)-C(46)	119.58(19)		
C(45)-C(46)-C(41)	120.51(19)		

**G.11 4-Diethylamino-2,4-bis(4-phenylphenyl)-1-oxa-3-aza-1,3-butadien (81)****Kristalldaten und Strukturverfeinerung**

Identification code	WUE2129
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O
Formula weight	432.54
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 10.921(3) Å b = 19.737(4) Å    β = 116.22(2)° c = 12.077(3) Å
Volume	2335.3(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.230 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.576 mm <sup>-1</sup>
F(000)	920
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.15 mm
Theta range for data collection	4.48 to 74.15°
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 13, -24 ≤ k ≤ 0, -15 ≤ l ≤ 0
Reflections collected / unique	4980 / 4749 [R(int) = 0.0234]
Completeness to theta = 74.15	100.0 %
Max. and min. transmission	0.9185 and 0.8461
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4749 / 0 / 301
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.057
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0394, wR <sup>2</sup> = 0.1183
R indices (all data)	R1 = 0.0459, wR <sup>2</sup> = 0.1237
Extinction coefficient	0.0045(4)
Largest diff. peak and hole	0.200 and -0.179 eÅ <sup>-3</sup>



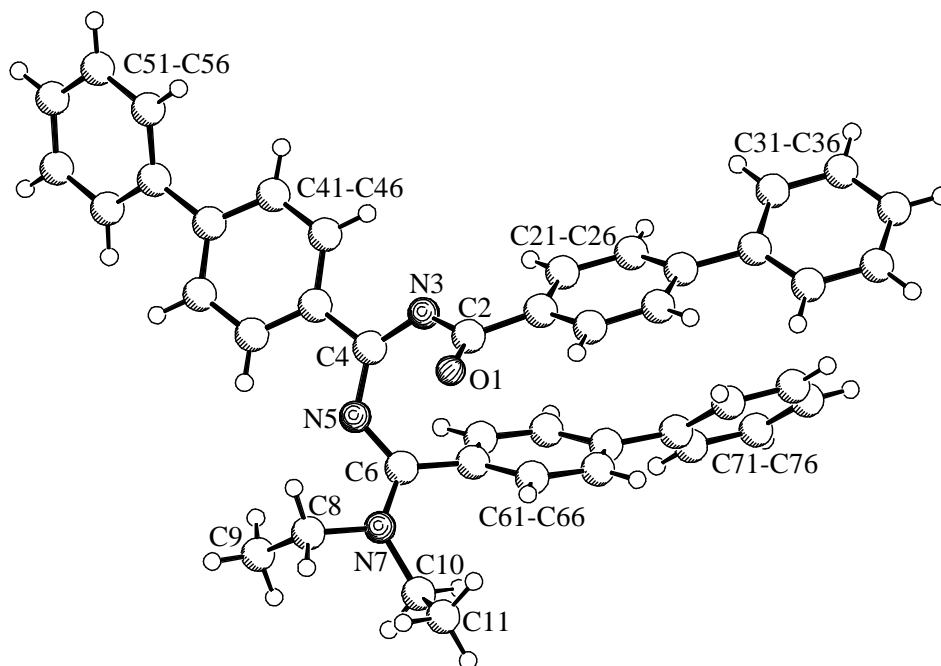
**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

O(1)-C(2)	1.2285(17)	C(42)-C(43)-C(44)	121.11(12)
C(2)-N(3)	1.3680(17)	C(45)-C(44)-C(43)	118.39(12)
C(2)-C(21)	1.5004(18)	C(45)-C(44)-C(47)	120.32(12)
C(21)-C(22)	1.3921(19)	C(43)-C(44)-C(47)	121.29(12)
C(21)-C(26)	1.3951(18)		
C(22)-C(23)	1.3888(19)		
C(23)-C(24)	1.3983(18)		
C(24)-C(25)	1.3947(19)		
C(24)-C(27)	1.4858(18)		
C(25)-C(26)	1.3827(19)		
C(27)-C(32)	1.3944(18)		
C(27)-C(28)	1.3949(18)		
C(28)-C(29)	1.388(2)		
C(29)-C(30)	1.385(2)		
C(30)-C(31)	1.380(2)		
C(31)-C(32)	1.388(2)		
N(3)-C(4)	1.3170(16)		
C(4)-N(5)	1.3325(17)		
C(4)-C(41)	1.5026(17)		
C(41)-C(46)	1.3886(18)		
C(41)-C(42)	1.3911(19)		
C(42)-C(43)	1.3866(18)		
C(43)-C(44)	1.3958(18)		
C(44)-C(45)	1.3943(18)		
C(44)-C(47)	1.4874(18)		
C(45)-C(46)	1.3868(19)		
C(47)-C(48)	1.3901(19)		
C(47)-C(52)	1.3904(19)		
C(48)-C(49)	1.386(2)		
C(49)-C(50)	1.377(2)		
C(50)-C(51)	1.380(3)		
C(51)-C(52)	1.389(2)		
N(5)-C(8)	1.4667(17)		
N(5)-C(6)	1.4668(16)		
C(6)-C(7)	1.516(2)		
C(8)-C(9)	1.511(2)		
O(1)-C(2)-N(3)	126.00(12)		
O(1)-C(2)-C(21)	119.66(12)		
N(3)-C(2)-C(21)	114.21(11)		
C(22)-C(21)-C(26)	118.34(12)		
C(22)-C(21)-C(2)	123.30(12)		
C(26)-C(21)-C(2)	118.35(12)		
C(23)-C(22)-C(21)	120.66(12)		
C(22)-C(23)-C(24)	121.06(12)		
C(25)-C(24)-C(23)	117.91(12)		
C(25)-C(24)-C(27)	120.34(11)		
C(23)-C(24)-C(27)	121.75(12)		
C(26)-C(25)-C(24)	121.04(12)		
C(25)-C(26)-C(21)	120.99(12)		
C(32)-C(27)-C(28)	118.19(12)		
C(32)-C(27)-C(24)	120.28(12)		
C(28)-C(27)-C(24)	121.54(12)		
C(29)-C(28)-C(27)	120.57(13)		
C(30)-C(29)-C(28)	120.42(14)		
C(31)-C(30)-C(29)	119.72(14)		
C(30)-C(31)-C(32)	119.95(14)		
C(31)-C(32)-C(27)	121.15(13)		
C(4)-N(3)-C(2)	121.22(12)		
N(3)-C(4)-N(5)	118.31(12)		
N(3)-C(4)-C(41)	124.37(11)		
N(5)-C(4)-C(41)	117.11(11)		
C(46)-C(41)-C(42)	119.34(12)		
C(46)-C(41)-C(4)	118.88(11)		
C(42)-C(41)-C(4)	121.78(11)		
C(43)-C(42)-C(41)	119.98(12)		

## G.12 6-Diethylamino-2,4,6-tris(4-phenylphenyl)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (82)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2445
Empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O
Formula weight	611.76
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 34.962(1) Å b = 7.578(1) Å     β = 105.35(1)° c = 26.711(1) Å
Volume	6824.4(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.191 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.552 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2592
Crystal size	0.50 x 0.05 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.62 to 65.13°
Limiting indices	-41 ≤ h ≤ 40, -8 ≤ k ≤ 7, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected / unique	16749 / 10955 [R(int) = 0.0481]
Completeness to theta = 65.13	94.3 %
Max. and min. transmission	0.9729 and 0.7697
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10955 / 0 / 852
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0596, wR <sup>2</sup> = 0.1483
R indices (all data)	R1 = 0.1454, wR <sup>2</sup> = 0.1833
Extinction coefficient	0.00033(4)
Largest diff. peak and hole	0.193 and -0.194 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

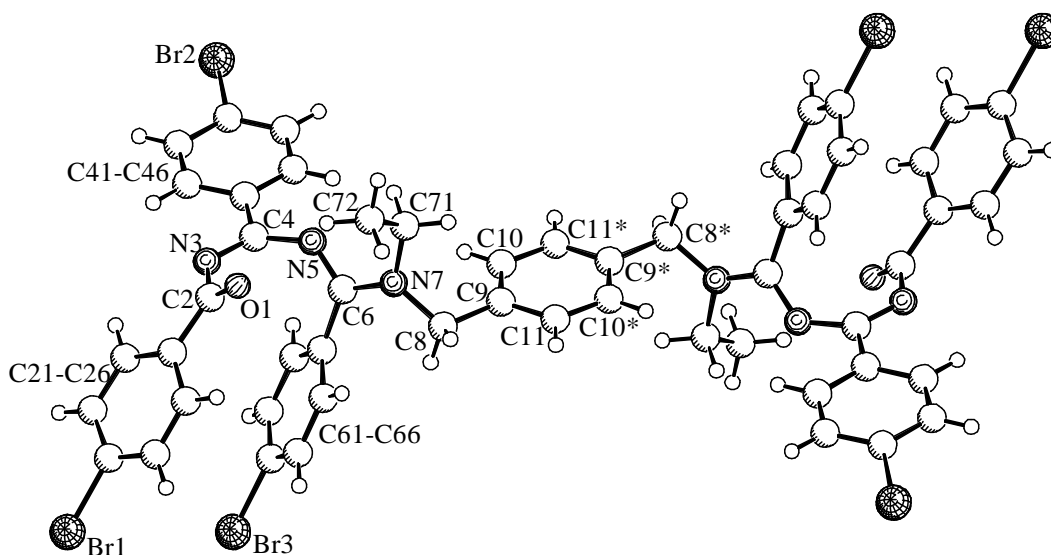
O(1A)-C(2A)	1.234(4)	C(34B)-C(35B)	1.366(6)
C(2A)-N(3A)	1.370(4)	C(35B)-C(36B)	1.384(5)
C(2A)-C(21A)	1.477(5)	N(3B)-C(4B)	1.311(4)
C(21A)-C(26A)	1.382(5)	C(4B)-N(5B)	1.349(4)
C(21A)-C(22A)	1.390(5)	C(4B)-C(41B)	1.486(5)
C(22A)-C(23A)	1.381(5)	C(41B)-C(46B)	1.379(5)
C(23A)-C(24A)	1.391(5)	C(41B)-C(42B)	1.387(5)
C(24A)-C(25A)	1.393(5)	C(42B)-C(43B)	1.381(5)
C(24A)-C(31A)	1.478(5)	C(43B)-C(44B)	1.387(5)
C(25A)-C(26A)	1.374(5)	C(44B)-C(45B)	1.398(5)
C(31A)-C(36A)	1.379(5)	C(44B)-C(51B)	1.475(5)
C(31A)-C(32A)	1.393(5)	C(45B)-C(46B)	1.386(5)
C(32A)-C(33A)	1.381(5)	C(51B)-C(56B)	1.380(5)
C(33A)-C(34A)	1.384(6)	C(51B)-C(52B)	1.386(6)
C(34A)-C(35A)	1.374(6)	C(52B)-C(53B)	1.391(6)
C(35A)-C(36A)	1.382(5)	C(53B)-C(54B)	1.377(6)
N(3A)-C(4A)	1.312(4)	C(54B)-C(55B)	1.374(7)
C(4A)-N(5A)	1.354(4)	C(55B)-C(56B)	1.378(6)
C(4A)-C(41A)	1.495(5)	N(5B)-C(6B)	1.316(4)
C(41A)-C(42A)	1.387(5)	C(6B)-N(7B)	1.337(4)
C(41A)-C(46A)	1.387(5)	C(6B)-C(61B)	1.490(5)
C(42A)-C(43A)	1.386(5)	C(61B)-C(66B)	1.384(5)
C(43A)-C(44A)	1.388(5)	C(61B)-C(62B)	1.387(5)
C(44A)-C(45A)	1.395(5)	C(62B)-C(63B)	1.379(5)
C(44A)-C(51A)	1.483(5)	C(63B)-C(64B)	1.388(5)
C(45A)-C(46A)	1.384(5)	C(64B)-C(65B)	1.390(5)
C(51A)-C(56A)	1.378(6)	C(64B)-C(71B)	1.490(5)
C(51A)-C(52A)	1.384(6)	C(65B)-C(66B)	1.384(5)
C(52A)-C(53A)	1.396(6)	C(71B)-C(76B)	1.379(5)
C(53A)-C(54A)	1.367(7)	C(71B)-C(72B)	1.389(5)
C(54A)-C(55A)	1.364(7)	C(72B)-C(73B)	1.394(5)
C(55A)-C(56A)	1.385(6)	C(73B)-C(74B)	1.368(6)
N(5A)-C(6A)	1.330(4)	C(74B)-C(75B)	1.370(6)
C(6A)-N(7A)	1.337(4)	C(75B)-C(76B)	1.388(5)
C(6A)-C(61A)	1.488(5)	N(7B)-C(10B)	1.459(4)
C(61A)-C(62A)	1.388(5)	N(7B)-C(8B)	1.473(4)
C(61A)-C(66A)	1.392(5)	C(8B)-C(9B)	1.519(5)
C(62A)-C(63A)	1.384(5)	C(10B)-C(11B)	1.522(5)
C(63A)-C(64A)	1.397(5)		
C(64A)-C(65A)	1.389(5)	O(1A)-C(2A)-N(3A)	124.1(4)
C(64A)-C(71A)	1.489(5)	O(1A)-C(2A)-C(21A)	120.7(4)
C(65A)-C(66A)	1.383(5)	N(3A)-C(2A)-C(21A)	114.9(3)
C(71A)-C(76A)	1.380(5)	C(26A)-C(21A)-C(22A)	117.3(4)
C(71A)-C(72A)	1.391(5)	C(26A)-C(21A)-C(2A)	120.5(4)
C(72A)-C(73A)	1.394(5)	C(22A)-C(21A)-C(2A)	122.1(4)
C(73A)-C(74A)	1.372(5)	C(23A)-C(22A)-C(21A)	121.3(4)
C(74A)-C(75A)	1.376(5)	C(22A)-C(23A)-C(24A)	121.5(4)
C(75A)-C(76A)	1.391(5)	C(23A)-C(24A)-C(25A)	116.7(4)
N(7A)-C(8A)	1.470(4)	C(23A)-C(24A)-C(31A)	121.3(4)
N(7A)-C(10A)	1.470(4)	C(25A)-C(24A)-C(31A)	122.0(3)
C(8A)-C(9A)	1.524(5)	C(26A)-C(25A)-C(24A)	121.6(4)
C(10A)-C(11A)	1.514(5)	C(25A)-C(26A)-C(21A)	121.6(4)
O(1B)-C(2B)	1.237(4)	C(36A)-C(31A)-C(32A)	116.9(4)
C(2B)-N(3B)	1.373(5)	C(36A)-C(31A)-C(24A)	122.2(4)
C(2B)-C(21B)	1.485(5)	C(32A)-C(31A)-C(24A)	120.9(4)
C(21B)-C(26B)	1.391(5)	C(33A)-C(32A)-C(31A)	121.6(4)
C(21B)-C(22B)	1.392(5)	C(32A)-C(33A)-C(34A)	120.4(4)
C(22B)-C(23B)	1.380(5)	C(35A)-C(34A)-C(33A)	118.5(4)
C(23B)-C(24B)	1.392(5)	C(34A)-C(35A)-C(36A)	120.7(4)
C(24B)-C(25B)	1.394(5)	C(31A)-C(36A)-C(35A)	121.9(4)
C(24B)-C(31B)	1.481(5)	C(4A)-N(3A)-C(2A)	125.6(3)
C(25B)-C(26B)	1.380(5)	N(3A)-C(4A)-N(5A)	129.4(4)
C(31B)-C(36B)	1.386(5)	N(3A)-C(4A)-C(41A)	116.2(3)
C(31B)-C(32B)	1.396(5)	N(5A)-C(4A)-C(41A)	114.3(3)
C(32B)-C(33B)	1.384(5)	C(42A)-C(41A)-C(46A)	118.2(4)
C(33B)-C(34B)	1.372(6)	C(42A)-C(41A)-C(4A)	120.5(3)

C(46A)-C(41A)-C(4A)	121.2(3)	C(42B)-C(41B)-C(4B)	120.4(3)
C(41A)-C(42A)-C(43A)	120.4(4)	C(43B)-C(42B)-C(41B)	120.4(4)
C(42A)-C(43A)-C(44A)	122.0(4)	C(42B)-C(43B)-C(44B)	122.0(4)
C(43A)-C(44A)-C(45A)	117.1(4)	C(43B)-C(44B)-C(45B)	116.9(4)
C(43A)-C(44A)-C(51A)	121.2(4)	C(43B)-C(44B)-C(51B)	120.7(4)
C(45A)-C(44A)-C(51A)	121.7(4)	C(45B)-C(44B)-C(51B)	122.5(4)
C(46A)-C(45A)-C(44A)	121.2(4)	C(46B)-C(45B)-C(44B)	121.4(4)
C(45A)-C(46A)-C(41A)	121.1(4)	C(41B)-C(46B)-C(45B)	120.7(4)
C(56A)-C(51A)-C(52A)	118.1(4)	C(56B)-C(51B)-C(52B)	117.7(4)
C(56A)-C(51A)-C(44A)	120.4(4)	C(56B)-C(51B)-C(44B)	121.4(4)
C(52A)-C(51A)-C(44A)	121.5(4)	C(52B)-C(51B)-C(44B)	120.9(4)
C(51A)-C(52A)-C(53A)	120.5(5)	C(51B)-C(52B)-C(53B)	120.3(5)
C(54A)-C(53A)-C(52A)	120.3(6)	C(54B)-C(53B)-C(52B)	120.9(5)
C(55A)-C(54A)-C(53A)	119.6(5)	C(53B)-C(54B)-C(55B)	118.9(5)
C(54A)-C(55A)-C(56A)	120.4(5)	C(54B)-C(55B)-C(56B)	120.1(5)
C(51A)-C(56A)-C(55A)	121.1(5)	C(55B)-C(56B)-C(51B)	122.0(5)
C(6A)-N(5A)-C(4A)	125.7(3)	C(6B)-N(5B)-C(4B)	125.1(3)
N(5A)-C(6A)-N(7A)	117.5(3)	N(5B)-C(6B)-N(7B)	117.9(3)
N(5A)-C(6A)-C(61A)	121.7(3)	N(5B)-C(6B)-C(61B)	122.1(3)
N(7A)-C(6A)-C(61A)	120.5(3)	N(7B)-C(6B)-C(61B)	119.8(3)
C(62A)-C(61A)-C(66A)	118.3(3)	C(66B)-C(61B)-C(62B)	118.0(4)
C(62A)-C(61A)-C(6A)	119.1(3)	C(66B)-C(61B)-C(6B)	124.0(4)
C(66A)-C(61A)-C(6A)	122.6(3)	C(62B)-C(61B)-C(6B)	118.0(4)
C(63A)-C(62A)-C(61A)	120.9(4)	C(63B)-C(62B)-C(61B)	120.9(4)
C(62A)-C(63A)-C(64A)	120.9(4)	C(62B)-C(63B)-C(64B)	121.3(4)
C(65A)-C(64A)-C(63A)	117.9(4)	C(63B)-C(64B)-C(65B)	117.7(4)
C(65A)-C(64A)-C(71A)	122.0(4)	C(63B)-C(64B)-C(71B)	120.9(4)
C(63A)-C(64A)-C(71A)	120.0(3)	C(65B)-C(64B)-C(71B)	121.3(4)
C(66A)-C(65A)-C(64A)	121.1(4)	C(66B)-C(65B)-C(64B)	120.9(4)
C(65A)-C(66A)-C(61A)	120.9(4)	C(65B)-C(66B)-C(61B)	121.2(4)
C(76A)-C(71A)-C(72A)	118.0(4)	C(76B)-C(71B)-C(72B)	118.1(4)
C(76A)-C(71A)-C(64A)	122.0(4)	C(76B)-C(71B)-C(64B)	121.4(4)
C(72A)-C(71A)-C(64A)	120.0(4)	C(72B)-C(71B)-C(64B)	120.5(4)
C(71A)-C(72A)-C(73A)	121.1(4)	C(71B)-C(72B)-C(73B)	121.0(4)
C(74A)-C(73A)-C(72A)	120.2(4)	C(74B)-C(73B)-C(72B)	120.2(5)
C(73A)-C(74A)-C(75A)	119.0(4)	C(73B)-C(74B)-C(75B)	119.2(4)
C(74A)-C(75A)-C(76A)	121.1(4)	C(74B)-C(75B)-C(76B)	121.2(4)
C(71A)-C(76A)-C(75A)	120.6(4)	C(71B)-C(76B)-C(75B)	120.4(4)
C(6A)-N(7A)-C(8A)	119.8(3)	C(6B)-N(7B)-C(10B)	125.5(3)
C(6A)-N(7A)-C(10A)	124.6(3)	C(6B)-N(7B)-C(8B)	119.2(3)
C(8A)-N(7A)-C(10A)	114.7(3)	C(10B)-N(7B)-C(8B)	114.5(3)
N(7A)-C(8A)-C(9A)	111.8(3)	N(7B)-C(8B)-C(9B)	111.8(3)
N(7A)-C(10A)-C(11A)	112.7(3)	N(7B)-C(10B)-C(11B)	112.7(3)
O(1B)-C(2B)-N(3B)	124.4(4)		
O(1B)-C(2B)-C(21B)	120.7(4)		
N(3B)-C(2B)-C(21B)	114.7(4)		
C(26B)-C(21B)-C(22B)	117.9(4)		
C(26B)-C(21B)-C(2B)	120.7(4)		
C(22B)-C(21B)-C(2B)	121.4(4)		
C(23B)-C(22B)-C(21B)	120.7(4)		
C(22B)-C(23B)-C(24B)	121.9(4)		
C(23B)-C(24B)-C(25B)	116.9(4)		
C(23B)-C(24B)-C(31B)	121.4(4)		
C(25B)-C(24B)-C(31B)	121.7(4)		
C(26B)-C(25B)-C(24B)	121.7(4)		
C(25B)-C(26B)-C(21B)	120.9(4)		
C(36B)-C(31B)-C(32B)	117.1(4)		
C(36B)-C(31B)-C(24B)	122.4(4)		
C(32B)-C(31B)-C(24B)	120.4(4)		
C(33B)-C(32B)-C(31B)	121.4(4)		
C(34B)-C(33B)-C(32B)	119.9(5)		
C(35B)-C(34B)-C(33B)	119.8(5)		
C(34B)-C(35B)-C(36B)	120.4(5)		
C(35B)-C(36B)-C(31B)	121.3(4)		
C(4B)-N(3B)-C(2B)	126.1(3)		
N(3B)-C(4B)-N(5B)	129.0(4)		
N(3B)-C(4B)-C(41B)	115.9(3)		
N(5B)-C(4B)-C(41B)	115.0(3)		
C(46B)-C(41B)-C(42B)	118.7(4)		
C(46B)-C(41B)-C(4B)	121.0(4)		

## G.13 *N,N'*-[1,3,5-Tris(4-bromophenyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]- *N,N'*-diethyl-*p*-xylylendiamin (98)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1999
Empirical formula	C <sub>54</sub> H <sub>42</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	1286.40
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 16.551(1) Å b = 7.818(1) Å    β = 105.87(1)° c = 20.084(1) Å
Volume	2499.7(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.709 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.867 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1268
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.42 to 27.88°
Limiting indices	-21 ≤ h ≤ 21, -7 ≤ k ≤ 10, -26 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	20494 / 5928 [R(int) = 0.0620]
Completeness to theta = 27.88	99.3 %
Max. and min. transmission	0.7929 and 0.5289
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5928 / 0 / 308
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.006
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0477, wR <sup>2</sup> = 0.0921
R indices (all data)	R1 = 0.0950, wR <sup>2</sup> = 0.1085
Largest diff. peak and hole	0.868 and -0.732 eÅ <sup>-3</sup>





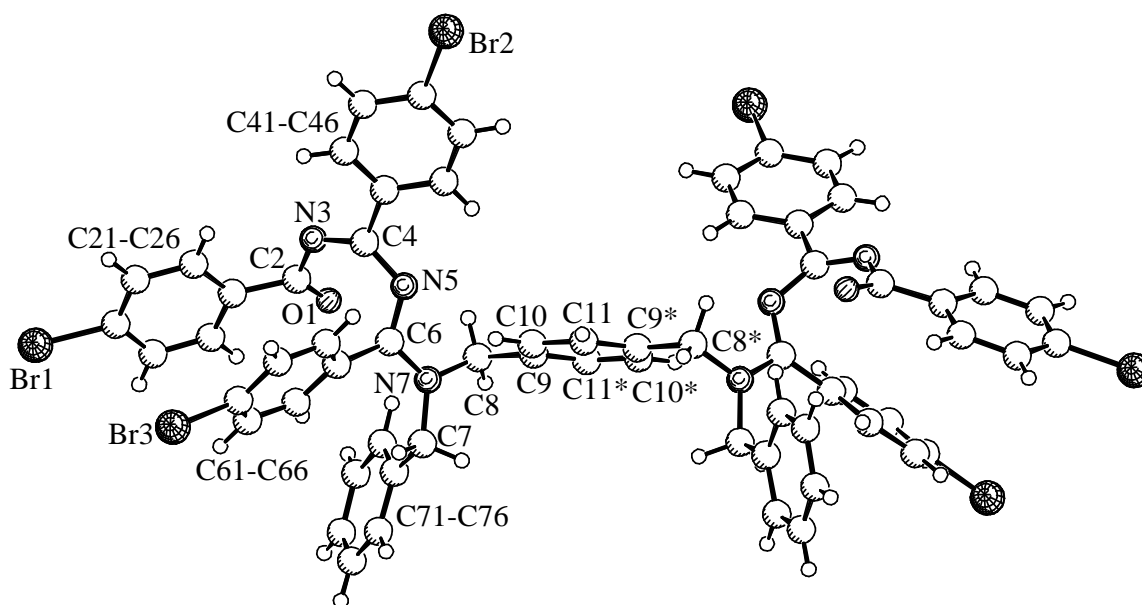
**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

Br(1)-C(24)	1.902(4)	C(6)-N(5)-C(4)	128.5(3)
Br(2)-C(44)	1.899(4)	N(5)-C(6)-N(7)	117.8(3)
Br(3)-C(64)	1.899(4)	N(5)-C(6)-C(61)	121.8(3)
O(1)-C(2)	1.222(4)	N(7)-C(6)-C(61)	120.4(3)
C(2)-N(3)	1.388(5)	C(66)-C(61)-C(62)	118.7(3)
C(2)-C(21)	1.496(5)	C(66)-C(61)-C(6)	121.0(3)
C(21)-C(26)	1.382(5)	C(62)-C(61)-C(6)	119.9(3)
C(21)-C(22)	1.397(5)	C(63)-C(62)-C(61)	120.6(3)
C(22)-C(23)	1.381(5)	C(62)-C(63)-C(64)	119.6(3)
C(23)-C(24)	1.374(6)	C(65)-C(64)-C(63)	121.5(3)
C(24)-C(25)	1.374(6)	C(65)-C(64)-Br(3)	119.3(3)
C(25)-C(26)	1.379(5)	C(63)-C(64)-Br(3)	119.2(3)
N(3)-C(4)	1.297(4)	C(64)-C(65)-C(66)	118.4(3)
C(4)-N(5)	1.366(4)	C(61)-C(66)-C(65)	121.1(3)
C(4)-C(41)	1.491(5)	C(6)-N(7)-C(8)	124.4(3)
C(41)-C(46)	1.391(5)	C(6)-N(7)-C(71)	118.6(3)
C(41)-C(42)	1.401(5)	C(8)-N(7)-C(71)	116.5(3)
C(42)-C(43)	1.375(5)	N(7)-C(71)-C(72)	112.9(3)
C(43)-C(44)	1.388(5)	N(7)-C(8)-C(9)	113.1(3)
C(44)-C(45)	1.374(5)	C(10)-C(9)-C(11)	118.3(3)
C(45)-C(46)	1.379(5)	C(10)-C(9)-C(8)	122.4(3)
N(5)-C(6)	1.300(4)	C(11)-C(9)-C(8)	119.3(3)
C(6)-N(7)	1.354(4)	C(9)-C(10)-C(11)#1	120.9(3)
C(6)-C(61)	1.491(5)	C(10)#1-C(11)-C(9)	120.8(3)
C(61)-C(66)	1.391(5)		
C(61)-C(62)	1.396(5)		
C(62)-C(63)	1.375(5)		
C(63)-C(64)	1.382(5)		
C(64)-C(65)	1.381(5)		
C(65)-C(66)	1.393(5)		
N(7)-C(8)	1.466(4)		
N(7)-C(71)	1.475(5)		
C(71)-C(72)	1.504(6)		
C(8)-C(9)	1.524(5)		
C(9)-C(10)	1.381(5)		
C(9)-C(11)	1.388(5)		
C(10)-C(11)#1	1.388(5)		
C(11)-C(10)#1	1.388(5)		
O(1)-C(2)-N(3)	125.4(3)		
O(1)-C(2)-C(21)	120.9(3)		
N(3)-C(2)-C(21)	113.6(3)		
C(26)-C(21)-C(22)	118.8(4)		
C(26)-C(21)-C(2)	122.7(3)		
C(22)-C(21)-C(2)	118.5(3)		
C(23)-C(22)-C(21)	120.6(4)		
C(24)-C(23)-C(22)	118.8(4)		
C(23)-C(24)-C(25)	121.8(4)		
C(23)-C(24)-Br(1)	118.4(3)		
C(25)-C(24)-Br(1)	119.9(3)		
C(24)-C(25)-C(26)	119.0(4)		
C(25)-C(26)-C(21)	120.9(4)		
C(4)-N(3)-C(2)	122.7(3)		
N(3)-C(4)-N(5)	128.4(3)		
N(3)-C(4)-C(41)	117.6(3)		
N(5)-C(4)-C(41)	113.9(3)		
C(46)-C(41)-C(42)	118.5(3)		
C(46)-C(41)-C(4)	120.6(3)		
C(42)-C(41)-C(4)	120.9(3)		
C(43)-C(42)-C(41)	120.6(3)		
C(42)-C(43)-C(44)	119.2(3)		
C(45)-C(44)-C(43)	121.6(3)		
C(45)-C(44)-Br(2)	118.6(3)		
C(43)-C(44)-Br(2)	119.8(3)		
C(44)-C(45)-C(46)	118.7(3)		
C(45)-C(46)-C(41)	121.4(3)		

## G.14 *N,N'*-[1,3,5-Tris(4-bromophenyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]- *N,N'*-dibenzyl-*p*-xylylendiamin (99)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2000
Empirical formula	C <sub>64</sub> H <sub>46</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	1410.53
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2/c (No.13)
Unit cell dimensions	a = 18.402(1) Å b = 9.055(1) Å     β = 102.07(1)° c = 18.417(1) Å
Volume	3001.0(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.561 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.062 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1396
Crystal size	0.15 x 0.07 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.25 to 25.00°.
Limiting indices	-21<=h<=21, -8<=k<=10, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	7497 / 4792 [R(int) = 0.0584]
Completeness to theta = 25.00	90.6 %
Max. and min. transmission	0.8878 and 0.5809
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4792 / 0 / 352
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.015
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0731, wR <sup>2</sup> = 0.1579
R indices (all data)	R1 = 0.1750, wR <sup>2</sup> = 0.2121
Largest diff. peak and hole	0.746 and -0.672 eÅ <sup>-3</sup>



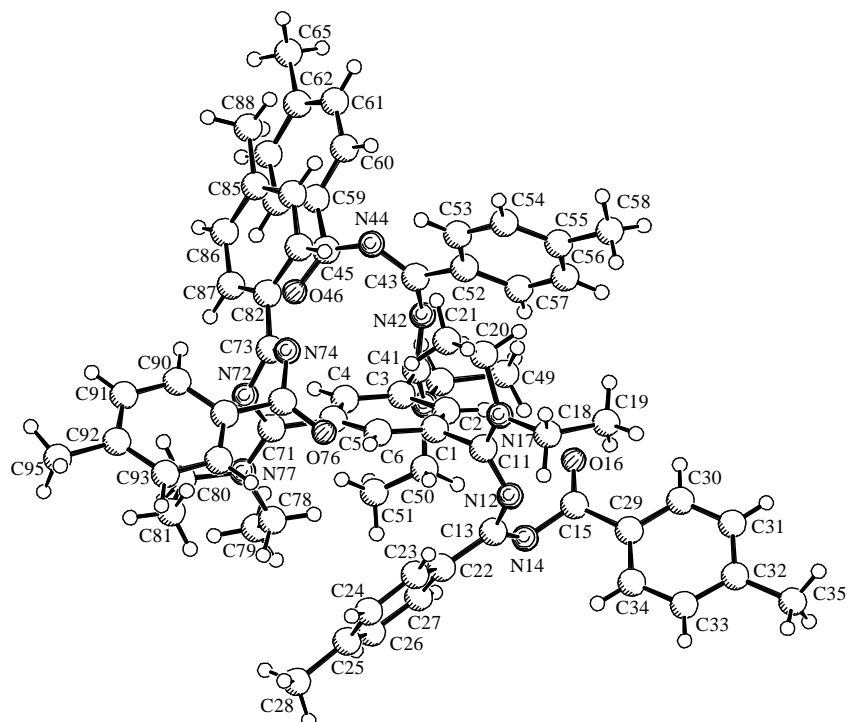
**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

Br(1)-C(24)	1.895(10)	C(44)-C(43)-C(42)	119.7(9)
Br(2)-C(44)	1.883(9)	C(43)-C(44)-C(45)	120.7(8)
Br(3)-C(64)	1.874(9)	C(43)-C(44)-Br(2)	119.7(8)
O(1)-C(2)	1.212(9)	C(45)-C(44)-Br(2)	119.5(8)
C(2)-N(3)	1.385(10)	C(44)-C(45)-C(46)	119.9(9)
C(2)-C(21)	1.504(12)	C(41)-C(46)-C(45)	119.8(8)
C(21)-C(22)	1.384(11)	C(6)-N(5)-C(4)	123.1(7)
C(21)-C(26)	1.402(11)	N(5)-C(6)-N(7)	117.3(8)
C(22)-C(23)	1.375(12)	N(5)-C(6)-C(61)	122.7(8)
C(23)-C(24)	1.380(12)	N(7)-C(6)-C(61)	119.8(8)
C(24)-C(25)	1.378(13)	C(62)-C(61)-C(66)	118.5(8)
C(25)-C(26)	1.368(12)	C(62)-C(61)-C(6)	117.0(7)
N(3)-C(4)	1.317(9)	C(66)-C(61)-C(6)	124.4(7)
C(4)-N(5)	1.357(10)	C(63)-C(62)-C(61)	120.6(8)
C(4)-C(41)	1.488(10)	C(64)-C(63)-C(62)	119.9(8)
C(41)-C(46)	1.377(11)	C(63)-C(64)-C(65)	120.3(8)
C(41)-C(42)	1.390(11)	C(63)-C(64)-Br(3)	120.8(7)
C(42)-C(43)	1.391(11)	C(65)-C(64)-Br(3)	118.9(7)
C(43)-C(44)	1.364(13)	C(66)-C(65)-C(64)	119.4(8)
C(44)-C(45)	1.378(13)	C(65)-C(66)-C(61)	121.3(8)
C(45)-C(46)	1.393(11)	C(6)-N(7)-C(8)	119.4(7)
N(5)-C(6)	1.309(10)	C(6)-N(7)-C(7)	123.0(7)
C(6)-N(7)	1.365(10)	C(8)-N(7)-C(7)	117.5(7)
C(6)-C(61)	1.490(11)	N(7)-C(7)-C(71)	113.7(6)
C(61)-C(62)	1.395(10)	C(76)-C(71)-C(72)	118.1(8)
C(61)-C(66)	1.395(11)	C(76)-C(71)-C(7)	124.1(7)
C(62)-C(63)	1.381(12)	C(72)-C(71)-C(7)	117.8(8)
C(63)-C(64)	1.383(12)	C(73)-C(72)-C(71)	121.2(9)
C(64)-C(65)	1.392(12)	C(74)-C(73)-C(72)	119.9(10)
C(65)-C(66)	1.370(11)	C(73)-C(74)-C(75)	119.8(9)
N(7)-C(8)	1.438(10)	C(74)-C(75)-C(76)	120.7(9)
N(7)-C(7)	1.469(9)	C(71)-C(76)-C(75)	120.2(8)
C(7)-C(71)	1.487(11)	N(7)-C(8)-C(9)	114.1(6)
C(71)-C(76)	1.393(11)	C(11)#1-C(9)-C(10)	118.4(7)
C(71)-C(72)	1.409(11)	C(11)#1-C(9)-C(8)	119.6(6)
C(72)-C(73)	1.394(13)	C(10)-C(9)-C(8)	122.0(7)
C(73)-C(74)	1.376(14)	C(9)-C(10)-C(11)	120.0(7)
C(74)-C(75)	1.387(13)	C(9)#1-C(11)-C(10)	121.5(6)
C(75)-C(76)	1.400(11)		
C(8)-C(9)	1.530(10)		
C(9)-C(11)#1	1.367(11)		
C(9)-C(10)	1.382(10)		
C(10)-C(11)	1.386(11)		
C(11)-C(9)#1	1.367(11)		
O(1)-C(2)-N(3)	125.1(8)		
O(1)-C(2)-C(21)	122.0(8)		
N(3)-C(2)-C(21)	112.9(7)		
C(22)-C(21)-C(26)	118.5(8)		
C(22)-C(21)-C(2)	122.7(7)		
C(26)-C(21)-C(2)	118.7(8)		
C(23)-C(22)-C(21)	120.3(8)		
C(22)-C(23)-C(24)	119.7(9)		
C(25)-C(24)-C(23)	121.7(9)		
C(25)-C(24)-Br(1)	119.0(8)		
C(23)-C(24)-Br(1)	119.4(8)		
C(26)-C(25)-C(24)	118.1(9)		
C(25)-C(26)-C(21)	121.8(9)		
C(4)-N(3)-C(2)	121.8(7)		
N(3)-C(4)-N(5)	128.0(7)		
N(3)-C(4)-C(41)	117.5(8)		
N(5)-C(4)-C(41)	114.4(7)		
C(46)-C(41)-C(42)	119.7(7)		
C(46)-C(41)-C(4)	119.8(7)		
C(42)-C(41)-C(4)	120.4(8)		
C(41)-C(42)-C(43)	120.1(8)		

## G.15 1,3,5-Tris[1-diethylamino-3,5-bis(*p*-tolyl)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol (109)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1601
Empirical formula	C <sub>69</sub> H <sub>75</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub>
Formula weight	1078.38
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 17.709(1) Å b = 18.036(1) Å    β = 106.36(1)° c = 20.211(1) Å
Volume	6194.0(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.156 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.072 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2304
Crystal size	0.45 x 0.35 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.35 to 25.00°
Limiting indices	-21 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	35000 / 10860 [R(int) = 0.0736]
Completeness to theta = 25.00	99.6 %
Max. and min. transmission	0.9928 and 0.9683
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10860 / 0 / 763
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0589, wR <sup>2</sup> = 0.1311
R indices (all data)	R1 = 0.1474, wR <sup>2</sup> = 0.1658
Extinction coefficient	0.0023(3)
Largest diff. peak and hole	0.590 and -0.287 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

C(1)-C(2)	1.385(4)	C(73)-N(74)	1.283(4)
C(1)-C(6)	1.387(4)	C(73)-C(82)	1.476(4)
C(1)-C(11)	1.493(4)	N(74)-C(75)	1.390(4)
C(2)-C(3)	1.386(4)	C(75)-O(76)	1.222(3)
C(3)-C(4)	1.386(4)	C(75)-C(89)	1.493(4)
C(3)-C(41)	1.493(4)	N(77)-C(78)	1.457(3)
C(4)-C(5)	1.388(4)	N(77)-C(80)	1.468(3)
C(5)-C(6)	1.386(4)	C(78)-C(79)	1.505(4)
C(5)-C(71)	1.502(4)	C(80)-C(81)	1.498(4)
C(11)-N(12)	1.294(3)	C(82)-C(87)	1.384(4)
C(11)-N(17)	1.343(3)	C(82)-C(83)	1.388(4)
N(12)-C(13)	1.394(3)	C(83)-C(84)	1.385(4)
C(13)-N(14)	1.286(4)	C(84)-C(85)	1.377(5)
C(13)-C(22)	1.472(4)	C(85)-C(86)	1.378(5)
N(14)-C(15)	1.387(4)	C(85)-C(88)	1.516(4)
C(15)-O(16)	1.212(4)	C(86)-C(87)	1.383(4)
C(15)-C(29)	1.493(5)	C(89)-C(94)	1.375(4)
N(17)-C(18)	1.461(4)	C(89)-C(90)	1.377(4)
N(17)-C(20)	1.467(3)	C(90)-C(91)	1.375(4)
C(18)-C(19)	1.513(5)	C(91)-C(92)	1.361(5)
C(20)-C(21)	1.506(4)	C(92)-C(93)	1.393(5)
C(22)-C(23)	1.383(4)	C(92)-C(95)	1.523(5)
C(22)-C(27)	1.394(4)	C(93)-C(94)	1.372(5)
C(23)-C(24)	1.380(4)		
C(24)-C(25)	1.381(4)	C(2)-C(1)-C(6)	119.9(3)
C(25)-C(26)	1.370(5)	C(2)-C(1)-C(11)	118.9(2)
C(25)-C(28)	1.513(5)	C(6)-C(1)-C(11)	121.1(2)
C(26)-C(27)	1.378(5)	C(3)-C(2)-C(1)	120.3(3)
C(29)-C(34)	1.372(5)	C(2)-C(3)-C(4)	119.8(3)
C(29)-C(30)	1.383(5)	C(2)-C(3)-C(41)	118.3(2)
C(30)-C(31)	1.382(5)	C(4)-C(3)-C(41)	121.9(3)
C(31)-C(32)	1.369(5)	C(3)-C(4)-C(5)	119.9(3)
C(32)-C(33)	1.377(5)	C(6)-C(5)-C(4)	120.2(3)
C(32)-C(35)	1.510(5)	C(6)-C(5)-C(71)	120.4(2)
C(33)-C(34)	1.385(5)	C(4)-C(5)-C(71)	119.3(2)
C(41)-N(42)	1.288(3)	C(5)-C(6)-C(1)	119.8(3)
C(41)-N(47)	1.349(3)	N(12)-C(11)-N(17)	119.4(2)
N(42)-C(43)	1.386(3)	N(12)-C(11)-C(1)	121.9(2)
C(43)-N(44)	1.278(3)	N(17)-C(11)-C(1)	118.7(2)
C(43)-C(52)	1.477(4)	C(11)-N(12)-C(13)	120.7(2)
N(44)-C(45)	1.386(4)	N(14)-C(13)-N(12)	120.9(3)
C(45)-O(46)	1.218(3)	N(14)-C(13)-C(22)	119.2(3)
C(45)-C(59)	1.488(4)	N(12)-C(13)-C(22)	119.5(3)
N(47)-C(48A)	1.38(2)	C(13)-N(14)-C(15)	120.1(3)
N(47)-C(50)	1.506(5)	O(16)-C(15)-N(14)	122.1(3)
N(47)-C(48B)	1.67(4)	O(16)-C(15)-C(29)	121.6(4)
C(48A)-C(49A)	1.51(2)	N(14)-C(15)-C(29)	116.1(3)
C(48B)-C(49B)	1.55(5)	C(11)-N(17)-C(18)	118.9(2)
C(50)-C(51)	1.380(7)	C(11)-N(17)-C(20)	122.2(2)
C(52)-C(57)	1.384(4)	C(18)-N(17)-C(20)	116.6(2)
C(52)-C(53)	1.393(3)	N(17)-C(18)-C(19)	112.6(3)
C(53)-C(54)	1.382(4)	N(17)-C(20)-C(21)	114.0(3)
C(54)-C(55)	1.385(4)	C(23)-C(22)-C(27)	117.8(3)
C(55)-C(56)	1.385(4)	C(23)-C(22)-C(13)	121.6(3)
C(55)-C(58)	1.508(4)	C(27)-C(22)-C(13)	120.6(3)
C(56)-C(57)	1.376(4)	C(24)-C(23)-C(22)	121.0(3)
C(59)-C(60)	1.372(4)	C(23)-C(24)-C(25)	121.0(3)
C(59)-C(64)	1.376(4)	C(26)-C(25)-C(24)	117.9(3)
C(60)-C(61)	1.383(5)	C(26)-C(25)-C(28)	122.0(3)
C(61)-C(62)	1.368(5)	C(24)-C(25)-C(28)	120.0(4)
C(62)-C(63)	1.379(5)	C(25)-C(26)-C(27)	121.8(3)
C(62)-C(65)	1.516(5)	C(26)-C(27)-C(22)	120.3(3)
C(63)-C(64)	1.378(5)	C(34)-C(29)-C(30)	118.1(3)
C(71)-N(72)	1.286(3)	C(34)-C(29)-C(15)	122.9(3)
C(71)-N(77)	1.351(3)	C(30)-C(29)-C(15)	119.0(3)
N(72)-C(73)	1.382(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120.5(4)

C(32)-C(31)-C(30)	121.8(4)	C(85)-C(86)-C(87)	120.5(4)
C(31)-C(32)-C(33)	117.4(3)	C(86)-C(87)-C(82)	121.5(3)
C(31)-C(32)-C(35)	120.7(4)	C(94)-C(89)-C(90)	118.5(3)
C(33)-C(32)-C(35)	122.0(4)	C(94)-C(89)-C(75)	119.5(3)
C(32)-C(33)-C(34)	121.5(4)	C(90)-C(89)-C(75)	122.0(3)
C(29)-C(34)-C(33)	120.7(3)	C(91)-C(90)-C(89)	120.7(3)
N(42)-C(41)-N(47)	119.0(3)	C(92)-C(91)-C(90)	121.5(4)
N(42)-C(41)-C(3)	121.8(2)	C(91)-C(92)-C(93)	117.7(4)
N(47)-C(41)-C(3)	119.2(3)	C(91)-C(92)-C(95)	121.3(4)
C(41)-N(42)-C(43)	121.6(2)	C(93)-C(92)-C(95)	120.9(4)
N(44)-C(43)-N(42)	122.4(3)	C(94)-C(93)-C(92)	121.1(4)
N(44)-C(43)-C(52)	118.6(2)	C(93)-C(94)-C(89)	120.5(3)
N(42)-C(43)-C(52)	118.3(2)		
C(43)-N(44)-C(45)	120.2(2)		
O(46)-C(45)-N(44)	124.3(3)		
O(46)-C(45)-C(59)	121.3(3)		
N(44)-C(45)-C(59)	114.3(3)		
C(41)-N(47)-C(48A)	119.4(8)		
C(41)-N(47)-C(50)	123.7(3)		
C(48A)-N(47)-C(50)	116.6(8)		
C(41)-N(47)-C(48B)	118.0(14)		
C(48A)-N(47)-C(48B)	11(2)		
C(50)-N(47)-C(48B)	115.7(15)		
N(47)-C(48A)-C(49A)	111.1(15)		
C(49B)-C(48B)-N(47)	104(3)		
C(51)-C(50)-N(47)	112.2(5)		
C(57)-C(52)-C(53)	117.8(3)		
C(57)-C(52)-C(43)	121.6(2)		
C(53)-C(52)-C(43)	120.5(2)		
C(54)-C(53)-C(52)	120.5(3)		
C(53)-C(54)-C(55)	121.4(3)		
C(54)-C(55)-C(56)	117.8(3)		
C(54)-C(55)-C(58)	121.6(3)		
C(56)-C(55)-C(58)	120.6(3)		
C(57)-C(56)-C(55)	121.0(3)		
C(56)-C(57)-C(52)	121.4(3)		
C(60)-C(59)-C(64)	119.1(3)		
C(60)-C(59)-C(45)	121.3(3)		
C(64)-C(59)-C(45)	119.7(3)		
C(59)-C(60)-C(61)	120.2(3)		
C(62)-C(61)-C(60)	121.5(4)		
C(61)-C(62)-C(63)	117.7(4)		
C(61)-C(62)-C(65)	121.2(4)		
C(63)-C(62)-C(65)	121.1(4)		
C(64)-C(63)-C(62)	121.6(4)		
C(63)-C(64)-C(59)	120.0(4)		
N(72)-C(71)-N(77)	119.3(2)		
N(72)-C(71)-C(5)	123.7(2)		
N(77)-C(71)-C(5)	117.0(2)		
C(71)-N(72)-C(73)	123.9(2)		
N(74)-C(73)-N(72)	121.8(3)		
N(74)-C(73)-C(82)	118.9(3)		
N(72)-C(73)-C(82)	118.5(3)		
C(73)-N(74)-C(75)	119.8(2)		
O(76)-C(75)-N(74)	122.2(3)		
O(76)-C(75)-C(89)	121.1(3)		
N(74)-C(75)-C(89)	116.5(3)		
C(71)-N(77)-C(78)	118.8(2)		
C(71)-N(77)-C(80)	122.7(2)		
C(78)-N(77)-C(80)	116.5(2)		
N(77)-C(78)-C(79)	113.9(3)		
N(77)-C(80)-C(81)	112.7(2)		
C(87)-C(82)-C(83)	118.1(3)		
C(87)-C(82)-C(73)	120.9(3)		
C(83)-C(82)-C(73)	120.9(3)		
C(84)-C(83)-C(82)	119.9(3)		
C(85)-C(84)-C(83)	121.8(3)		
C(84)-C(85)-C(86)	118.2(3)		
C(84)-C(85)-C(88)	121.4(4)		
C(86)-C(85)-C(88)	120.4(4)		



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

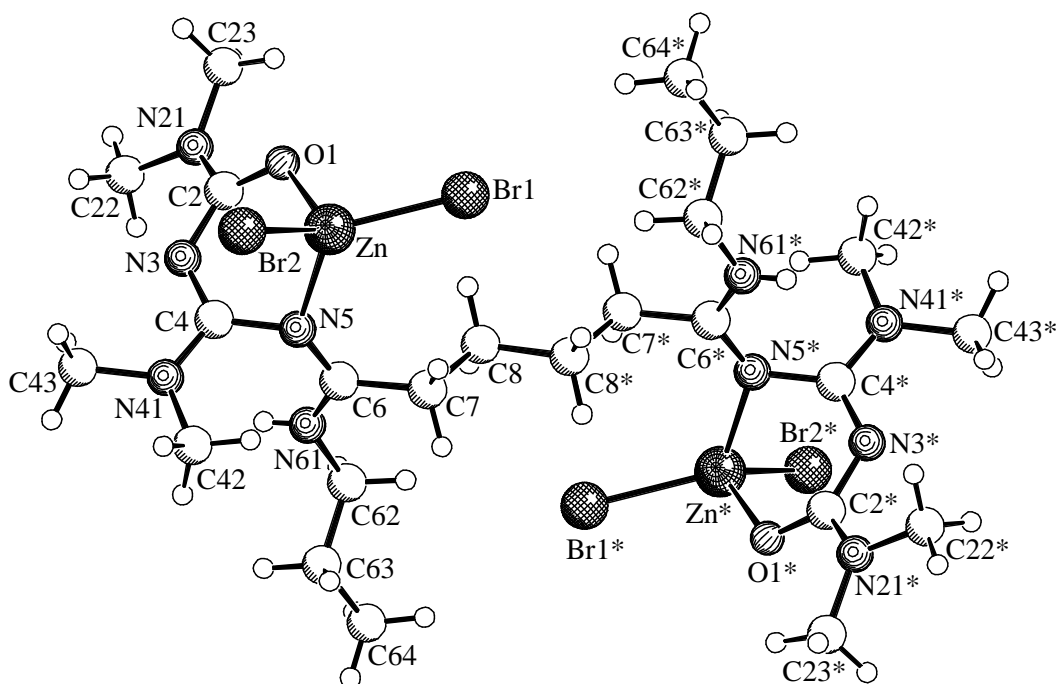
Cu-O(1)	1.950(4)
Cu-N(5)	1.981(4)
Cu-Cl(2)	2.2193(16)
Cu-Cl(1)	2.2335(18)
O(1)-C(2)	1.293(6)
C(2)-N(21)	1.328(7)
C(2)-N(3)	1.358(7)
N(21)-C(23)	1.452(7)
N(21)-C(22)	1.455(8)
N(3)-C(4)	1.295(7)
C(4)-N(41)	1.335(7)
C(4)-N(5)	1.419(7)
N(41)-C(43)	1.445(7)
N(41)-C(42)	1.485(7)
N(5)-C(6)	1.307(7)
C(6)-N(61)	1.329(6)
C(6)-C(7)	1.510(7)
N(61)-C(62)	1.461(7)
C(62)-C(63)	1.515(8)
C(63)-C(64)	1.519(9)
C(7)-C(8)	1.535(8)
C(8)-C(8)#1	1.525(9)
O(11)-C(12)	1.232(7)
C(12)-N(13)	1.330(8)
N(13)-C(15)	1.451(8)
N(13)-C(14)	1.459(8)
O(1)-Cu-N(5)	86.14(17)
O(1)-Cu-Cl(2)	93.40(12)
N(5)-Cu-Cl(2)	151.18(15)
O(1)-Cu-Cl(1)	151.47(15)
N(5)-Cu-Cl(1)	95.92(14)
Cl(2)-Cu-Cl(1)	97.97(6)
C(2)-O(1)-Cu	121.9(4)
O(1)-C(2)-N(21)	118.1(5)
O(1)-C(2)-N(3)	126.2(5)
N(21)-C(2)-N(3)	115.7(5)
C(2)-N(21)-C(23)	121.1(5)
C(2)-N(21)-C(22)	121.1(5)
C(23)-N(21)-C(22)	117.6(5)
C(4)-N(3)-C(2)	121.0(5)
N(3)-C(4)-N(41)	120.2(5)
N(3)-C(4)-N(5)	122.8(5)
N(41)-C(4)-N(5)	116.9(5)
C(4)-N(41)-C(43)	125.9(5)
C(4)-N(41)-C(42)	118.7(5)
C(43)-N(41)-C(42)	115.4(5)
C(6)-N(5)-C(4)	122.0(4)
C(6)-N(5)-Cu	122.5(3)
C(4)-N(5)-Cu	111.9(4)
N(5)-C(6)-N(61)	124.3(5)
N(5)-C(6)-C(7)	116.8(4)
N(61)-C(6)-C(7)	118.7(5)
C(6)-N(61)-C(62)	127.6(5)
N(61)-C(62)-C(63)	112.2(5)
C(62)-C(63)-C(64)	110.4(6)
C(6)-C(7)-C(8)	111.4(4)
C(8)#1-C(8)-C(7)	111.8(5)
O(11)-C(12)-N(13)	124.9(6)
C(12)-N(13)-C(15)	121.5(6)
C(12)-N(13)-C(14)	120.1(6)
C(15)-N(13)-C(14)	118.5(5)



## G.17 1,4-Bis[3,5-bis(dimethylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan – bis(zink(II)-bromid) (K2)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2309
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>
Formula weight	959.10
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 12.514(1) Å b = 10.913(1) Å    β = 102.67(1)° c = 13.939(1) Å
Volume	1857.2(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.715 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.631 mm <sup>-1</sup>
F(000)	956
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.98 to 26.30°
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 15, 0 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	3770 / 3770 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 26.30	99.9 %
Max. and min. transmission	0.7660 and 0.3334
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3770 / 0 / 198
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0468, wR <sup>2</sup> = 0.0879
R indices (all data)	R1 = 0.0899, wR <sup>2</sup> = 0.1033
Largest diff. peak and hole	0.818 and -0.592 eÅ <sup>-3</sup>



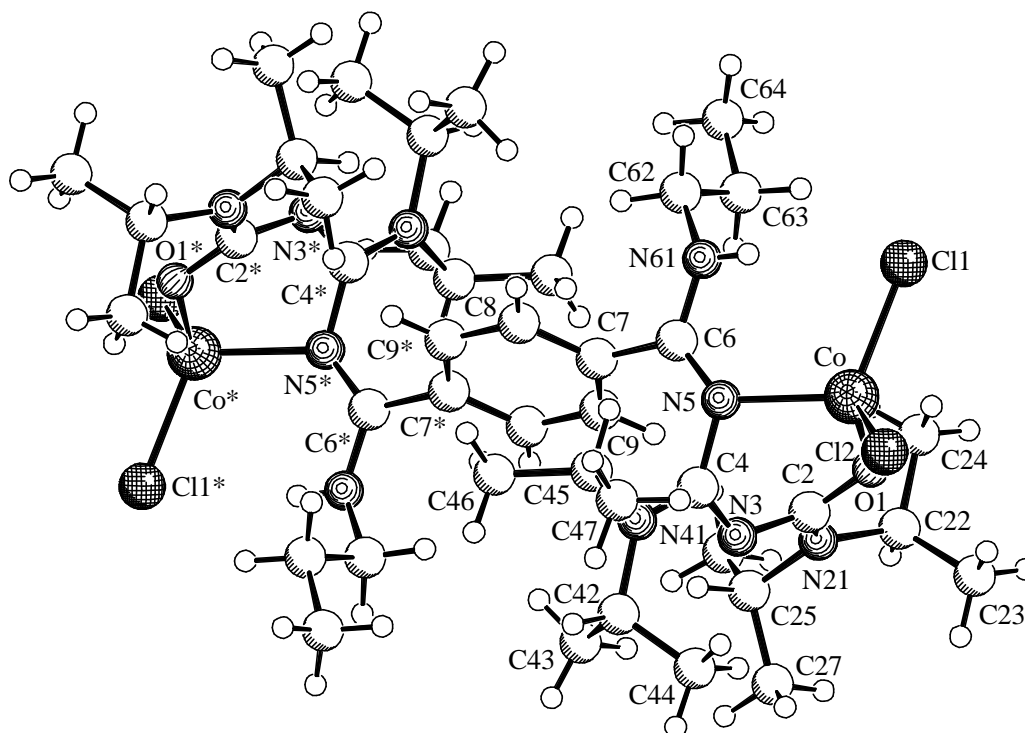
**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

Zn-O(1)	1.993(3)
Zn-N(5)	2.057(4)
Zn-Br(1)	2.3530(8)
Zn-Br(2)	2.3566(9)
O(1)-C(2)	1.278(6)
C(2)-N(21)	1.345(6)
C(2)-N(3)	1.347(6)
N(21)-C(23)	1.445(7)
N(21)-C(22)	1.457(7)
N(3)-C(4)	1.291(6)
C(4)-N(41)	1.342(6)
C(4)-N(5)	1.419(6)
N(41)-C(42)	1.455(7)
N(41)-C(43)	1.473(7)
N(5)-C(6)	1.313(6)
C(6)-N(61)	1.322(6)
C(6)-C(7)	1.506(6)
N(61)-C(62)	1.451(7)
C(62)-C(63)	1.445(8)
C(63)-C(64)	1.527(7)
C(7)-C(8)	1.528(6)
C(8)-C(8)#1	1.522(9)
O(1)-Zn-N(5)	88.31(14)
O(1)-Zn-Br(1)	110.17(10)
N(5)-Zn-Br(1)	121.30(11)
O(1)-Zn-Br(2)	109.74(11)
N(5)-Zn-Br(2)	103.88(11)
Br(1)-Zn-Br(2)	119.06(3)
C(2)-O(1)-Zn	119.3(3)
O(1)-C(2)-N(21)	119.0(5)
O(1)-C(2)-N(3)	126.4(5)
N(21)-C(2)-N(3)	114.4(5)
C(2)-N(21)-C(23)	120.3(5)
C(2)-N(21)-C(22)	120.3(5)
C(23)-N(21)-C(22)	118.5(5)
C(4)-N(3)-C(2)	123.1(4)
N(3)-C(4)-N(41)	118.9(4)
N(3)-C(4)-N(5)	124.1(4)
N(41)-C(4)-N(5)	117.0(4)
C(4)-N(41)-C(42)	124.0(4)
C(4)-N(41)-C(43)	119.0(5)
C(42)-N(41)-C(43)	116.4(4)
C(6)-N(5)-C(4)	120.1(4)
C(6)-N(5)-Zn	133.0(3)
C(4)-N(5)-Zn	104.2(3)
N(5)-C(6)-N(61)	123.5(4)
N(5)-C(6)-C(7)	117.8(4)
N(61)-C(6)-C(7)	118.6(4)
C(6)-N(61)-C(62)	128.5(5)
C(63)-C(62)-N(61)	115.8(5)
C(62)-C(63)-C(64)	113.7(5)
C(6)-C(7)-C(8)	112.9(4)
C(8)#1-C(8)-C(7)	111.5(5)

## G.18 1,4-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-benzol – bis(cobalt(II)-chlorid) (K3)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2157
Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>76</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	1012.79
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P1bar (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 9.972(1) Å    α = 75.09(1)°. b = 10.746(1) Å    β = 73.20(1)°. c = 13.226(1) Å    γ = 78.82(1)°.
Volume	1300.1(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.294 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.886 mm <sup>-1</sup>
F(000)	536
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.65 to 27.87°.
Limiting indices	-12<=h<=13, -11<=k<=14, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	12324 / 6162 [R(int) = 0.0347]
Completeness to theta = 27.87	99.3 %
Max. and min. transmission	0.9166 and 0.7182
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6162 / 0 / 283
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0347, wR <sup>2</sup> = 0.0789
R indices (all data)	R1 = 0.0465, wR <sup>2</sup> = 0.0847
Largest diff. peak and hole	0.392 and -0.385 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

Co-O(1)	1.9624(12)	C(6)-N(5)-Co	126.30(12)
Co-N(5)	2.0856(14)	C(4)-N(5)-Co	106.76(10)
Co-Cl(2)	2.2113(6)	N(5)-C(6)-N(61)	119.74(15)
Co-Cl(1)	2.2596(6)	N(5)-C(6)-C(7)	123.07(15)
O(1)-C(2)	1.278(2)	N(61)-C(6)-C(7)	117.18(15)
C(2)-N(21)	1.345(2)	C(6)-N(61)-C(62)	125.14(15)
C(2)-N(3)	1.364(2)	N(61)-C(62)-C(63)	112.29(17)
N(21)-C(25)	1.484(2)	C(62)-C(63)-C(64)	112.3(2)
N(21)-C(22)	1.484(2)	C(9)-C(7)-C(8)	119.98(15)
C(22)-C(23)	1.519(3)	C(9)-C(7)-C(6)	120.25(15)
C(22)-C(24)	1.520(3)	C(8)-C(7)-C(6)	119.76(14)
C(25)-C(27)	1.514(3)	C(9)#1-C(8)-C(7)	119.58(15)
C(25)-C(26)	1.528(3)	C(7)-C(9)-C(8)#1	120.45(16)
N(3)-C(4)	1.307(2)		
C(4)-N(41)	1.338(2)		
C(4)-N(5)	1.423(2)		
N(41)-C(45)	1.481(2)		
N(41)-C(42)	1.490(2)		
C(42)-C(44)	1.521(3)		
C(42)-C(43)	1.526(3)		
C(45)-C(46)	1.525(3)		
C(45)-C(47)	1.526(3)		
N(5)-C(6)	1.313(2)		
C(6)-N(61)	1.331(2)		
C(6)-C(7)	1.500(2)		
N(61)-C(62)	1.468(2)		
C(62)-C(63)	1.510(3)		
C(63)-C(64)	1.516(3)		
C(7)-C(9)	1.388(2)		
C(7)-C(8)	1.393(2)		
C(8)-C(9)#1	1.388(2)		
C(9)-C(8)#1	1.388(2)		
O(1)-Co-N(5)	88.02(5)		
O(1)-Co-Cl(2)	117.20(4)		
N(5)-Co-Cl(2)	113.89(4)		
O(1)-Co-Cl(1)	111.41(4)		
N(5)-Co-Cl(1)	110.18(4)		
Cl(2)-Co-Cl(1)	113.52(2)		
C(2)-O(1)-Co	121.08(11)		
O(1)-C(2)-N(21)	118.70(15)		
O(1)-C(2)-N(3)	124.46(15)		
N(21)-C(2)-N(3)	116.65(14)		
C(2)-N(21)-C(25)	121.08(14)		
C(2)-N(21)-C(22)	121.16(14)		
C(25)-N(21)-C(22)	117.65(14)		
N(21)-C(22)-C(23)	112.73(16)		
N(21)-C(22)-C(24)	112.48(17)		
C(23)-C(22)-C(24)	112.69(19)		
N(21)-C(25)-C(27)	111.49(18)		
N(21)-C(25)-C(26)	111.76(18)		
C(27)-C(25)-C(26)	112.36(18)		
C(4)-N(3)-C(2)	122.88(14)		
N(3)-C(4)-N(41)	119.56(15)		
N(3)-C(4)-N(5)	120.59(15)		
N(41)-C(4)-N(5)	119.80(14)		
C(4)-N(41)-C(45)	123.35(14)		
C(4)-N(41)-C(42)	120.21(14)		
C(45)-N(41)-C(42)	116.22(14)		
N(41)-C(42)-C(44)	112.72(16)		
N(41)-C(42)-C(43)	112.73(15)		
C(44)-C(42)-C(43)	112.32(17)		
N(41)-C(45)-C(46)	111.78(16)		
N(41)-C(45)-C(47)	110.70(17)		
C(46)-C(45)-C(47)	111.12(18)		
C(6)-N(5)-C(4)	120.64(13)		



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

Zn-O(1)	1.975(2)	C(6)-N(5)-Zn	126.9(2)
Zn-N(5)	2.111(3)	C(4)-N(5)-Zn	106.2(2)
Zn-Br(2)	2.3322(6)	N(5)-C(6)-N(61)	119.7(3)
Zn-Br(1)	2.3766(6)	N(5)-C(6)-C(7)	123.7(3)
O(1)-C(2)	1.272(4)	N(61)-C(6)-C(7)	116.6(3)
C(2)-N(21)	1.344(4)	C(6)-N(61)-C(62)	125.7(3)
C(2)-N(3)	1.368(4)	N(61)-C(62)-C(63)	112.4(3)
N(21)-C(25)	1.485(4)	C(62)-C(63)-C(64)	111.7(4)
N(21)-C(22)	1.486(4)	C(8)-C(7)-C(9)#1	119.7(3)
C(22)-C(23)	1.518(5)	C(8)-C(7)-C(6)	120.1(3)
C(22)-C(24)	1.516(5)	C(9)#1-C(7)-C(6)	120.1(3)
C(25)-C(26)	1.517(6)	C(9)-C(8)-C(7)	120.4(3)
C(25)-C(27)	1.517(6)	C(8)-C(9)-C(7)#1	119.9(3)
N(3)-C(4)	1.300(4)		
C(4)-N(41)	1.344(4)		
C(4)-N(5)	1.426(4)		
N(41)-C(42)	1.481(4)		
N(41)-C(45)	1.491(4)		
C(42)-C(43)	1.524(6)		
C(42)-C(44)	1.527(5)		
C(45)-C(47)	1.525(5)		
C(45)-C(46)	1.520(5)		
N(5)-C(6)	1.308(4)		
C(6)-N(61)	1.334(4)		
C(6)-C(7)	1.498(4)		
N(61)-C(62)	1.476(5)		
C(62)-C(63)	1.502(6)		
C(63)-C(64)	1.527(6)		
C(7)-C(8)	1.380(5)		
C(7)-C(9)#1	1.392(4)		
C(8)-C(9)	1.387(4)		
C(9)-C(7)#1	1.392(4)		
O(1)-Zn-N(5)	87.45(10)		
O(1)-Zn-Br(2)	115.54(7)		
N(5)-Zn-Br(2)	113.56(8)		
O(1)-Zn-Br(1)	109.34(7)		
N(5)-Zn-Br(1)	112.04(8)		
Br(2)-Zn-Br(1)	115.65(2)		
C(2)-O(1)-Zn	121.7(2)		
O(1)-C(2)-N(21)	119.0(3)		
O(1)-C(2)-N(3)	124.7(3)		
N(21)-C(2)-N(3)	116.2(3)		
C(2)-N(21)-C(25)	121.7(3)		
C(2)-N(21)-C(22)	121.0(3)		
C(25)-N(21)-C(22)	117.3(3)		
N(21)-C(22)-C(23)	112.8(3)		
N(21)-C(22)-C(24)	112.4(3)		
C(23)-C(22)-C(24)	113.1(3)		
N(21)-C(25)-C(26)	111.9(3)		
N(21)-C(25)-C(27)	111.2(3)		
C(26)-C(25)-C(27)	112.8(3)		
C(4)-N(3)-C(2)	122.9(3)		
N(3)-C(4)-N(41)	119.6(3)		
N(3)-C(4)-N(5)	121.1(3)		
N(41)-C(4)-N(5)	119.3(3)		
C(4)-N(41)-C(42)	123.6(3)		
C(4)-N(41)-C(45)	120.2(3)		
C(42)-N(41)-C(45)	116.0(3)		
N(41)-C(42)-C(43)	110.6(3)		
N(41)-C(42)-C(44)	111.9(3)		
C(43)-C(42)-C(44)	111.1(3)		
N(41)-C(45)-C(47)	112.7(3)		
N(41)-C(45)-C(46)	112.5(3)		
C(47)-C(45)-C(46)	112.6(3)		
C(6)-N(5)-C(4)	121.0(2)		



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

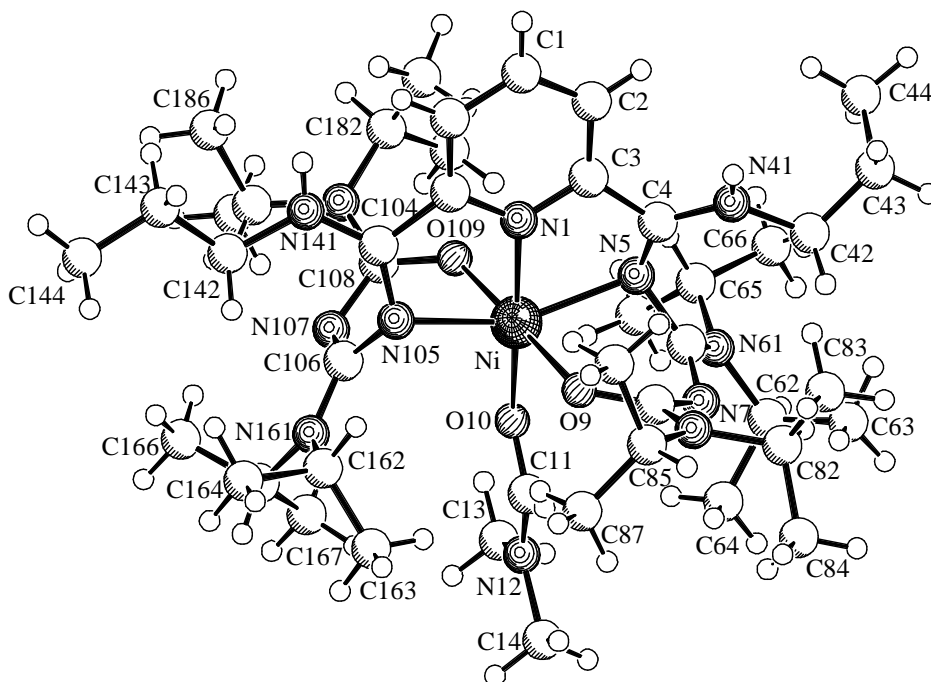
Co-O(9)#1	2.0420(12)	N(1)-C(3)-C(2)	121.19(16)
Co-O(9)	2.0420(12)	N(1)-C(3)-C(4)	112.91(15)
Co-O(10)	2.051(2)	C(2)-C(3)-C(4)	125.88(15)
Co-N(1)	2.058(2)	N(5)-C(4)-N(41)	128.83(16)
Co-N(5)#1	2.2285(13)	N(5)-C(4)-C(3)	115.34(14)
Co-N(5)	2.2285(13)	N(41)-C(4)-C(3)	115.82(15)
N(1)-C(3)	1.3338(19)	C(4)-N(41)-C(42)	125.89(16)
N(1)-C(3)#1	1.3338(19)	N(41)-C(42)-C(43)	112.11(18)
C(1)-C(2)	1.387(2)	C(42)-C(43)-C(44)	110.9(2)
C(1)-C(2)#1	1.387(2)	C(4)-N(5)-C(6)	120.71(14)
C(2)-C(3)	1.385(2)	C(4)-N(5)-Co	110.92(11)
C(3)-C(4)	1.500(2)	C(6)-N(5)-Co	106.20(10)
C(4)-N(5)	1.309(2)	N(7)-C(6)-N(61)	121.58(16)
C(4)-N(41)	1.333(2)	N(7)-C(6)-N(5)	120.41(15)
N(41)-C(42)	1.468(2)	N(61)-C(6)-N(5)	117.90(15)
C(42)-C(43)	1.486(3)	C(6)-N(61)-C(65)	121.10(15)
C(43)-C(44)	1.524(3)	C(6)-N(61)-C(62)	121.65(15)
N(5)-C(6)	1.413(2)	C(65)-N(61)-C(62)	117.25(15)
C(6)-N(7)	1.307(2)	N(61)-C(62)-C(64)	112.87(16)
C(6)-N(61)	1.341(2)	N(61)-C(62)-C(63)	112.57(17)
N(61)-C(65)	1.485(2)	C(64)-C(62)-C(63)	112.8(2)
N(61)-C(62)	1.488(2)	N(61)-C(65)-C(67)	110.9(2)
C(62)-C(64)	1.517(3)	N(61)-C(65)-C(66)	112.3(2)
C(62)-C(63)	1.523(3)	C(67)-C(65)-C(66)	111.3(2)
C(65)-C(67)	1.520(4)	C(6)-N(7)-C(8)	119.50(15)
C(65)-C(66)	1.523(3)	O(9)-C(8)-N(81)	118.55(16)
N(7)-C(8)	1.374(2)	O(9)-C(8)-N(7)	124.32(16)
C(8)-O(9)	1.271(2)	N(81)-C(8)-N(7)	116.92(15)
C(8)-N(81)	1.342(2)	C(8)-N(81)-C(85)	121.43(16)
N(81)-C(85)	1.478(2)	C(8)-N(81)-C(82)	120.44(16)
N(81)-C(82)	1.484(3)	C(85)-N(81)-C(82)	118.09(16)
C(82)-C(83)	1.509(4)	N(81)-C(82)-C(83)	112.4(2)
C(82)-C(84)	1.519(4)	N(81)-C(82)-C(84)	111.5(2)
C(85)-C(86)	1.514(4)	C(83)-C(82)-C(84)	113.9(3)
C(85)-C(87)	1.517(4)	N(81)-C(85)-C(86)	110.7(2)
O(10)-C(11)#1	1.060(4)	N(81)-C(85)-C(87)	111.5(2)
O(10)-C(11)	1.060(4)	C(86)-C(85)-C(87)	112.8(2)
C(11)-N(12)	1.474(6)	C(8)-O(9)-Co	126.35(11)
N(12)-C(13)	1.412(8)	C(11)#1-O(10)-C(11)	77.2(6)
N(12)-C(13)#1	1.412(8)	C(11)#1-O(10)-Co	141.4(3)
N(12)-C(11)#1	1.474(6)	C(11)-O(10)-Co	141.4(3)
Cl(1)-O(13)	1.392(2)	O(10)-C(11)-N(12)	114.7(4)
Cl(1)-O(12)	1.4107(19)	C(13)-N(12)-C(13)#1	115.9(5)
Cl(1)-O(14)	1.414(2)	C(13)-N(12)-C(11)	95.4(3)
Cl(1)-O(11)	1.4375(18)	C(13)#1-N(12)-C(11)	148.7(4)
		C(13)-N(12)-C(11)#1	148.7(4)
O(9)#1-Co-O(9)	177.00(9)	C(13)#1-N(12)-C(11)#1	95.4(3)
O(9)#1-Co-O(10)	88.50(4)	C(11)-N(12)-C(11)#1	53.3(4)
O(9)-Co-O(10)	88.50(4)	O(13)-Cl(1)-O(12)	110.49(17)
O(9)#1-Co-N(1)	91.50(4)	O(13)-Cl(1)-O(14)	111.3(2)
O(9)-Co-N(1)	91.50(4)	O(12)-Cl(1)-O(14)	110.13(15)
O(10)-Co-N(1)	180.0	O(13)-Cl(1)-O(11)	107.58(14)
O(9)#1-Co-N(5)#1	79.16(5)	O(12)-Cl(1)-O(11)	110.36(13)
O(9)-Co-N(5)#1	101.62(5)	O(14)-Cl(1)-O(11)	106.85(13)
O(10)-Co-N(5)#1	104.77(4)		
N(1)-Co-N(5)#1	75.23(4)		
O(9)#1-Co-N(5)	101.62(5)		
O(9)-Co-N(5)	79.16(5)		
O(10)-Co-N(5)	104.77(4)		
N(1)-Co-N(5)	75.23(4)		
N(5)#1-Co-N(5)	150.46(7)		
C(3)-N(1)-C(3)#1	121.1(2)		
C(3)-N(1)-Co	119.47(10)		
C(3)#1-N(1)-Co	119.47(10)		
C(2)-C(1)-C(2)#1	120.3(2)		
C(3)-C(2)-C(1)	118.10(17)		



## G.21 2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – nickel(II)-perchlorat (K6)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2399
Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>82</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>12</sub> Ni O <sub>11</sub>
Formula weight	1084.83
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P1bar (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 13.672(1) Å    α = 91.87(1)°. b = 14.683(1) Å    β = 98.20(1)°. c = 16.423(1) Å    γ = 117.47(1)°.
Volume	2877.0(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.252 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.492 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1160
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.57 to 27.90°.
Limiting indices	-17<=h<=17, -19<=k<=18, -17<=l<=21
Reflections collected / unique	34021 / 13604 [R(int) = 0.0507]
Completeness to theta = 27.90	98.8 %
Max. and min. transmission	0.9525 and 0.8467
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13604 / 0 / 657
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0507, wR <sup>2</sup> = 0.1131
R indices (all data)	R1 = 0.0832, wR <sup>2</sup> = 0.1269
Largest diff. peak and hole	0.527 and -0.529 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

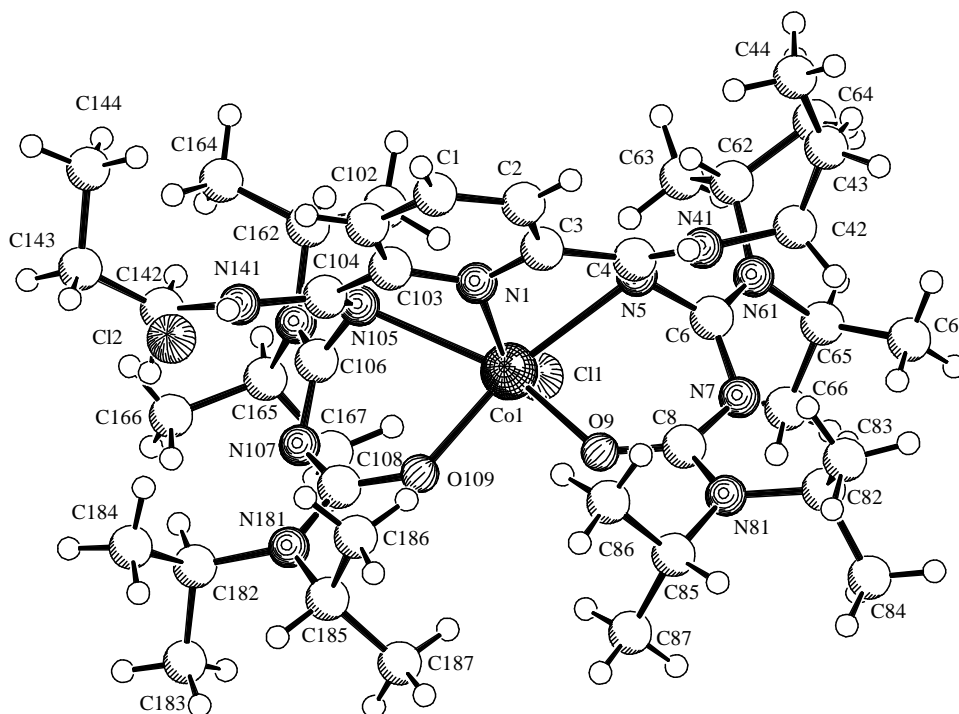
Ni-N(1)	1.9905(17)	Cl(1)-O(1C)	1.407(2)
Ni-O(109)	2.0320(15)	Cl(1)-O(1A)	1.433(2)
Ni-O(10)	2.0328(15)	Cl(2)-O(2B)	1.387(2)
Ni-O(9)	2.0515(15)	Cl(2)-O(2D)	1.408(3)
Ni-N(5)	2.1421(19)	Cl(2)-O(2C)	1.408(3)
Ni-N(105)	2.1726(18)	Cl(2)-O(2A)	1.433(2)
N(1)-C(103)	1.337(3)		
N(1)-C(3)	1.336(3)	N(1)-Ni-O(109)	89.34(7)
C(1)-C(2)	1.383(3)	N(1)-Ni-O(10)	175.59(7)
C(1)-C(102)	1.387(3)	O(109)-Ni-O(10)	86.61(6)
C(2)-C(3)	1.389(3)	N(1)-Ni-O(9)	92.57(7)
C(3)-C(4)	1.501(3)	O(109)-Ni-O(9)	178.00(6)
C(4)-N(5)	1.311(3)	O(10)-Ni-O(9)	91.47(6)
C(4)-N(41)	1.326(3)	N(1)-Ni-N(5)	77.67(7)
N(41)-C(42)	1.461(3)	O(109)-Ni-N(5)	99.23(7)
C(42)-C(43)	1.500(4)	O(10)-Ni-N(5)	101.25(7)
C(43)-C(44)	1.479(5)	O(9)-Ni-N(5)	80.61(7)
N(5)-C(6)	1.419(3)	N(1)-Ni-N(105)	77.00(7)
C(6)-N(7)	1.302(3)	O(109)-Ni-N(105)	80.44(6)
C(6)-N(61)	1.342(3)	O(10)-Ni-N(105)	104.00(7)
N(61)-C(65)	1.483(3)	O(9)-Ni-N(105)	100.56(6)
N(61)-C(62)	1.492(3)	N(5)-Ni-N(105)	154.67(7)
C(62)-C(63)	1.519(4)	C(103)-N(1)-C(3)	121.20(18)
C(62)-C(64)	1.519(4)	C(103)-N(1)-Ni	119.70(14)
C(65)-C(67)	1.515(4)	C(3)-N(1)-Ni	118.85(14)
C(65)-C(66)	1.528(4)	C(2)-C(1)-C(102)	120.8(2)
N(7)-C(8)	1.380(3)	C(1)-C(2)-C(3)	117.6(2)
C(8)-O(9)	1.270(3)	N(1)-C(3)-C(2)	121.4(2)
C(8)-N(81)	1.342(3)	N(1)-C(3)-C(4)	111.97(18)
N(81)-C(82)	1.480(3)	C(2)-C(3)-C(4)	126.7(2)
N(81)-C(85)	1.482(3)	N(5)-C(4)-N(41)	129.1(2)
C(82)-C(84)	1.522(5)	N(5)-C(4)-C(3)	114.61(19)
C(82)-C(83)	1.522(5)	N(41)-C(4)-C(3)	116.32(19)
C(85)-C(87)	1.515(5)	C(4)-N(41)-C(42)	127.7(2)
C(85)-C(86)	1.520(5)	N(41)-C(42)-C(43)	111.3(2)
C(102)-C(103)	1.384(3)	C(44)-C(43)-C(42)	112.0(3)
C(103)-C(104)	1.499(3)	C(4)-N(5)-C(6)	121.11(18)
C(104)-N(105)	1.316(3)	C(4)-N(5)-Ni	111.16(14)
C(104)-N(141)	1.328(3)	C(6)-N(5)-Ni	107.71(13)
N(141)-C(142)	1.461(3)	N(7)-C(6)-N(61)	122.28(19)
C(142)-C(143)	1.500(3)	N(7)-C(6)-N(5)	120.47(19)
C(143)-C(144)	1.517(4)	N(61)-C(6)-N(5)	117.21(19)
N(105)-C(106)	1.420(3)	C(6)-N(61)-C(65)	121.02(18)
C(106)-N(107)	1.301(3)	C(6)-N(61)-C(62)	121.55(19)
C(106)-N(161)	1.346(3)	C(65)-N(61)-C(62)	117.42(18)
N(161)-C(162)	1.479(3)	N(61)-C(62)-C(63)	112.1(2)
N(161)-C(165)	1.493(3)	N(61)-C(62)-C(64)	113.2(2)
C(162)-C(163)	1.517(4)	C(63)-C(62)-C(64)	112.2(2)
C(162)-C(164)	1.520(4)	N(61)-C(65)-C(67)	110.6(2)
C(165)-C(167)	1.510(4)	N(61)-C(65)-C(66)	112.9(2)
C(165)-C(166)	1.523(4)	C(67)-C(65)-C(66)	111.8(2)
N(107)-C(108)	1.389(3)	C(6)-N(7)-C(8)	119.17(18)
C(108)-O(109)	1.262(3)	O(9)-C(8)-N(81)	118.9(2)
C(108)-N(181)	1.342(3)	O(9)-C(8)-N(7)	124.4(2)
N(181)-C(185)	1.477(3)	N(81)-C(8)-N(7)	116.5(2)
N(181)-C(182)	1.485(3)	C(8)-N(81)-C(82)	121.6(2)
C(182)-C(183)	1.516(4)	C(8)-N(81)-C(85)	120.4(2)
C(182)-C(184)	1.519(4)	C(82)-N(81)-C(85)	118.0(2)
C(185)-C(187)	1.522(4)	N(81)-C(82)-C(84)	110.0(3)
C(185)-C(186)	1.527(4)	N(81)-C(82)-C(83)	111.7(2)
O(10)-C(11)	1.233(3)	C(84)-C(82)-C(83)	112.7(3)
C(11)-N(12)	1.321(3)	N(81)-C(85)-C(87)	112.9(3)
N(12)-C(13)	1.450(4)	N(81)-C(85)-C(86)	111.3(3)
N(12)-C(14)	1.464(4)	C(87)-C(85)-C(86)	113.1(3)
Cl(1)-O(1D)	1.393(3)	C(8)-O(9)-Ni	124.52(14)
Cl(1)-O(1B)	1.405(2)	C(103)-C(102)-C(1)	118.4(2)

N(1)-C(103)-C(102)	120.7(2)
N(1)-C(103)-C(104)	112.18(17)
C(102)-C(103)-C(104)	127.07(19)
N(105)-C(104)-N(141)	128.4(2)
N(105)-C(104)-C(103)	115.51(18)
N(141)-C(104)-C(103)	116.09(18)
C(104)-N(141)-C(142)	126.0(2)
N(141)-C(142)-C(143)	112.3(2)
C(142)-C(143)-C(144)	111.0(2)
C(104)-N(105)-C(106)	120.43(18)
C(104)-N(105)-Ni	110.59(14)
C(106)-N(105)-Ni	106.18(12)
N(107)-C(106)-N(161)	122.0(2)
N(107)-C(106)-N(105)	120.08(19)
N(161)-C(106)-N(105)	117.83(18)
C(106)-N(161)-C(162)	121.67(19)
C(106)-N(161)-C(165)	121.22(19)
C(162)-N(161)-C(165)	117.09(19)
N(161)-C(162)-C(163)	111.4(2)
N(161)-C(162)-C(164)	113.0(2)
C(163)-C(162)-C(164)	110.4(2)
N(161)-C(165)-C(167)	112.6(2)
N(161)-C(165)-C(166)	113.3(2)
C(167)-C(165)-C(166)	112.6(2)
C(106)-N(107)-C(108)	118.85(19)
O(109)-C(108)-N(181)	119.3(2)
O(109)-C(108)-N(107)	124.12(19)
N(181)-C(108)-N(107)	116.5(2)
C(108)-N(181)-C(185)	121.4(2)
C(108)-N(181)-C(182)	120.5(2)
C(185)-N(181)-C(182)	118.01(19)
N(181)-C(182)-C(183)	113.1(2)
N(181)-C(182)-C(184)	112.3(2)
C(183)-C(182)-C(184)	112.6(3)
N(181)-C(185)-C(187)	111.0(2)
N(181)-C(185)-C(186)	111.3(2)
C(187)-C(185)-C(186)	112.2(2)
C(108)-O(109)-Ni	124.00(14)
C(11)-O(10)-Ni	127.96(17)
O(10)-C(11)-N(12)	124.1(3)
C(11)-N(12)-C(13)	122.4(3)
C(11)-N(12)-C(14)	120.2(3)
C(13)-N(12)-C(14)	117.4(3)
O(1D)-Cl(1)-O(1B)	108.6(2)
O(1D)-Cl(1)-O(1C)	110.85(19)
O(1B)-Cl(1)-O(1C)	110.78(18)
O(1D)-Cl(1)-O(1A)	108.43(17)
O(1B)-Cl(1)-O(1A)	107.51(15)
O(1C)-Cl(1)-O(1A)	110.56(15)
O(2B)-Cl(2)-O(2D)	114.8(3)
O(2B)-Cl(2)-O(2C)	109.3(2)
O(2D)-Cl(2)-O(2C)	105.4(2)
O(2B)-Cl(2)-O(2A)	111.62(17)
O(2D)-Cl(2)-O(2A)	106.13(18)
O(2C)-Cl(2)-O(2A)	109.20(18)

## G.22 2,6-Bis[3,5-bis(diisopropylamino)-1-propylamino-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-pyridin – cobalt(II)-chlorid (K7)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2388
Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>82</sub> Cl <sub>2</sub> Co N <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
Formula weight	957.05
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n No. 14
Unit cell dimensions	a = 14.223(1) Å    α = 90°. b = 19.042(1) Å    β = 102.42(1)°. c = 19.980(1) Å    γ = 90°.
Volume	5284.6(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.203 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.474 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2060
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.07 mm
Theta range for data collection	1.47 to 27.88°.
Limiting indices	-18<=h<=17, -25<=k<=22, -26<=l<=25
Reflections collected / unique	34062 / 12565 [R(int) = 0.0771]
Completeness to theta = 27.88	99.6 %
Max. and min. transmission	0.9676 and 0.9112
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	12565 / 0 / 587
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0595, wR <sup>2</sup> = 0.1159
R indices (all data)	R1 = 0.1473, wR <sup>2</sup> = 0.1413
Largest diff. peak and hole	0.879 and -0.911 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

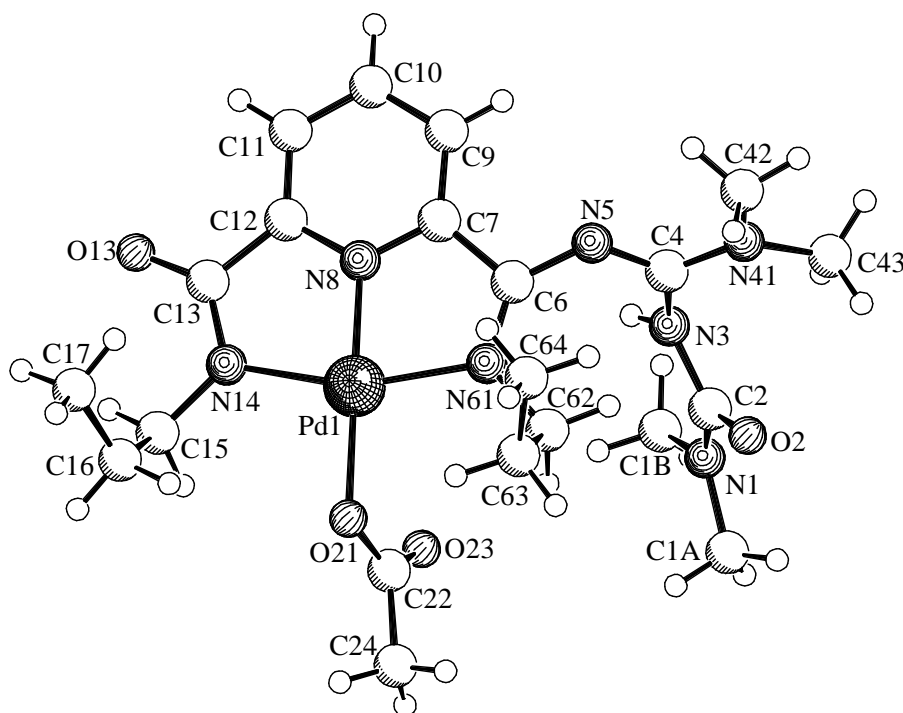
C(1)-C(2)	1.375(4)	N(1)-C(3)-C(2)	121.7(3)
C(1)-C(102)	1.386(4)	N(1)-C(3)-C(4)	113.8(2)
C(2)-C(3)	1.387(4)	C(2)-C(3)-C(4)	124.5(3)
C(3)-N(1)	1.343(3)	C(3)-N(1)-C(103)	119.6(2)
C(3)-C(4)	1.502(4)	C(3)-N(1)-Co(1)	119.67(18)
N(1)-C(103)	1.346(3)	C(103)-N(1)-Co(1)	120.28(18)
N(1)-Co(1)	2.084(2)	N(5)-C(4)-N(41)	129.0(3)
C(4)-N(5)	1.305(3)	N(5)-C(4)-C(3)	115.1(2)
C(4)-N(41)	1.333(3)	N(41)-C(4)-C(3)	115.9(2)
N(41)-C(42)	1.457(4)	C(4)-N(41)-C(42)	126.1(3)
C(42)-C(43)	1.358(6)	C(43)-C(42)-N(41)	114.8(3)
C(43)-C(44)	1.346(6)	C(44)-C(43)-C(42)	138.2(4)
N(5)-C(6)	1.398(3)	C(4)-N(5)-C(6)	119.9(2)
N(5)-Co(1)	2.413(2)	C(4)-N(5)-Co(1)	105.91(17)
C(6)-N(7)	1.317(3)	C(6)-N(5)-Co(1)	107.00(17)
C(6)-N(61)	1.345(3)	N(7)-C(6)-N(61)	120.3(2)
N(61)-C(62)	1.480(4)	N(7)-C(6)-N(5)	121.4(2)
N(61)-C(65)	1.482(4)	N(61)-C(6)-N(5)	118.2(2)
C(62)-C(63)	1.529(4)	C(6)-N(61)-C(62)	120.7(2)
C(62)-C(64)	1.530(5)	C(6)-N(61)-C(65)	121.6(2)
C(65)-C(66)	1.514(4)	C(62)-N(61)-C(65)	117.7(2)
C(65)-C(67)	1.529(4)	N(61)-C(62)-C(63)	110.8(3)
N(7)-C(8)	1.370(3)	N(61)-C(62)-C(64)	112.9(3)
C(8)-O(9)	1.263(3)	C(63)-C(62)-C(64)	110.9(3)
C(8)-N(81)	1.360(3)	N(61)-C(65)-C(66)	112.5(3)
N(81)-C(82)	1.475(4)	N(61)-C(65)-C(67)	112.1(2)
N(81)-C(85)	1.483(3)	C(66)-C(65)-C(67)	112.5(3)
C(82)-C(84)	1.514(4)	C(6)-N(7)-C(8)	118.6(2)
C(82)-C(83)	1.525(4)	O(9)-C(8)-N(81)	119.2(2)
C(85)-C(86)	1.519(4)	O(9)-C(8)-N(7)	124.8(2)
C(85)-C(87)	1.524(4)	N(81)-C(8)-N(7)	115.9(3)
O(9)-Co(1)	2.0647(18)	C(8)-N(81)-C(82)	122.0(2)
C(102)-C(103)	1.381(4)	C(8)-N(81)-C(85)	120.7(2)
C(103)-C(104)	1.490(4)	C(82)-N(81)-C(85)	117.3(2)
C(104)-N(105)	1.308(3)	N(81)-C(82)-C(84)	111.0(3)
C(104)-N(141)	1.333(3)	N(81)-C(82)-C(83)	111.7(2)
N(141)-C(142)	1.468(3)	C(84)-C(82)-C(83)	111.8(3)
C(142)-C(143)	1.503(4)	N(81)-C(85)-C(86)	112.4(3)
C(143)-C(144)	1.504(6)	N(81)-C(85)-C(87)	111.8(3)
N(105)-C(106)	1.407(3)	C(86)-C(85)-C(87)	113.7(3)
C(106)-N(107)	1.302(3)	C(8)-O(9)-Co(1)	131.34(17)
C(106)-N(161)	1.351(3)	C(103)-C(102)-C(1)	119.0(3)
N(161)-C(165)	1.479(4)	N(1)-C(103)-C(102)	121.1(3)
N(161)-C(162)	1.484(4)	N(1)-C(103)-C(104)	114.1(2)
C(162)-C(163)	1.519(4)	C(102)-C(103)-C(104)	124.6(3)
C(162)-C(164)	1.527(5)	N(105)-C(104)-N(141)	128.7(3)
C(165)-C(167)	1.517(4)	N(105)-C(104)-C(103)	114.6(2)
C(165)-C(166)	1.526(4)	N(141)-C(104)-C(103)	116.6(2)
N(107)-C(108)	1.377(3)	C(104)-N(141)-C(142)	125.5(2)
C(108)-O(109)	1.268(3)	N(141)-C(142)-C(143)	110.8(2)
C(108)-N(181)	1.349(3)	C(142)-C(143)-C(144)	113.5(3)
N(181)-C(182)	1.474(4)	C(104)-N(105)-C(106)	120.2(2)
N(181)-C(185)	1.488(3)	N(107)-C(106)-N(161)	120.5(2)
C(182)-C(184)	1.514(4)	N(107)-C(106)-N(105)	122.0(2)
C(182)-C(183)	1.529(4)	N(161)-C(106)-N(105)	117.5(2)
C(185)-C(187)	1.512(5)	C(106)-N(161)-C(165)	121.3(2)
C(185)-C(186)	1.525(4)	C(106)-N(161)-C(162)	120.9(2)
O(109)-Co(1)	2.0499(19)	C(165)-N(161)-C(162)	117.6(2)
Co(1)-Cl(1)	2.2838(7)	N(161)-C(162)-C(163)	111.4(3)
O(204)-C(203)	1.240(5)	N(161)-C(162)-C(164)	111.8(3)
N(201)-C(203)	1.332(5)	C(163)-C(162)-C(164)	111.5(3)
N(201)-C(200)	1.437(4)	N(161)-C(165)-C(167)	113.3(2)
N(201)-C(202)	1.441(4)	N(161)-C(165)-C(166)	112.2(2)
		C(167)-C(165)-C(166)	111.9(3)
C(2)-C(1)-C(102)	119.8(3)	C(106)-N(107)-C(108)	118.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.5(3)	O(109)-C(108)-N(181)	119.0(2)

O(109)-C(108)-N(107)	124.4(2)
N(181)-C(108)-N(107)	116.6(3)
C(108)-N(181)-C(182)	122.3(2)
C(108)-N(181)-C(185)	120.5(2)
C(182)-N(181)-C(185)	117.2(2)
N(181)-C(182)-C(184)	112.3(2)
N(181)-C(182)-C(183)	110.8(3)
C(184)-C(182)-C(183)	112.5(3)
N(181)-C(185)-C(187)	111.5(3)
N(181)-C(185)-C(186)	111.6(3)
C(187)-C(185)-C(186)	114.4(3)
C(108)-O(109)-Co(1)	132.70(17)
O(109)-Co(1)-O(9)	85.11(7)
O(109)-Co(1)-N(1)	100.83(8)
O(9)-Co(1)-N(1)	99.01(8)
O(109)-Co(1)-Cl(1)	105.64(6)
O(9)-Co(1)-Cl(1)	109.20(6)
N(1)-Co(1)-Cl(1)	142.49(6)
O(109)-Co(1)-N(5)	156.21(7)
O(9)-Co(1)-N(5)	74.57(7)
N(1)-Co(1)-N(5)	70.99(8)
Cl(1)-Co(1)-N(5)	92.84(5)
C(203)-N(201)-C(200)	120.6(3)
C(203)-N(201)-C(202)	121.3(3)
C(200)-N(201)-C(202)	118.1(3)
O(204)-C(203)-N(201)	124.0(4)

## G.23 2,4-Bis(dimethylamino)-7-propyl-6-[6-(*N*-propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5,7-triaza-1,4,6-heptatrienyl – palladium(II)-acetat (K8)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2374
Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> Pd
Formula weight	553.94
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.661(1) Å    α = 85.65(1)°. b = 14.179(1) Å    β = 86.43(1)°. c = 18.999(1) Å    γ = 75.99(1)°.
Volume	2515.3(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.463 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.778 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1144
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.48 to 27.92°.
Limiting indices	-11<=h<=12, -17<=k<=18, -24<=l<=24
Reflections collected / unique	31538 / 11909 [R(int) = 0.0502]
Completeness to theta = 27.92	98.9 %
Max. and min. transmission	0.9263 and 0.8600
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11909 / 0 / 617
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0410, wR <sup>2</sup> = 0.0811
R indices (all data)	R1 = 0.0705, wR <sup>2</sup> = 0.0907
Largest diff. peak and hole	0.576 and -0.941 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

Pd(1A)-N(8A)	1.920(2)	C(16B)-C(17B)	1.518(5)
Pd(1A)-N(14A)	2.025(2)	O(21B)-C(22B)	1.285(4)
Pd(1A)-O(21A)	2.032(2)	C(22B)-O(23B)	1.226(4)
Pd(1A)-N(61A)	2.056(3)	C(22B)-C(24B)	1.518(5)
N(1A)-C(2A)	1.347(4)		
N(1A)-C(1BA)	1.450(4)	N(8A)-Pd(1A)-N(14A)	80.71(10)
N(1A)-C(1AA)	1.462(4)	N(8A)-Pd(1A)-O(21A)	179.17(9)
C(2A)-O(2A)	1.232(3)	N(14A)-Pd(1A)-O(21A)	99.52(9)
C(2A)-N(3A)	1.387(4)	N(8A)-Pd(1A)-N(61A)	80.16(10)
N(3A)-C(4A)	1.405(4)	N(14A)-Pd(1A)-N(61A)	160.85(10)
C(4A)-N(5A)	1.304(4)	O(21A)-Pd(1A)-N(61A)	99.63(10)
C(4A)-N(41A)	1.334(4)	C(2A)-N(1A)-C(1BA)	124.7(3)
N(41A)-C(43A)	1.448(5)	C(2A)-N(1A)-C(1AA)	117.5(3)
N(41A)-C(42A)	1.468(4)	C(1BA)-N(1A)-C(1AA)	116.2(3)
N(5A)-C(6A)	1.349(4)	O(2A)-C(2A)-N(1A)	122.6(3)
C(6A)-N(61A)	1.307(4)	O(2A)-C(2A)-N(3A)	120.5(3)
C(6A)-C(7A)	1.495(4)	N(1A)-C(2A)-N(3A)	116.9(3)
N(61A)-C(62A)	1.467(4)	C(2A)-N(3A)-C(4A)	121.8(2)
C(62A)-C(63A)	1.526(5)	N(5A)-C(4A)-N(41A)	119.9(3)
C(63A)-C(64A)	1.522(5)	N(5A)-C(4A)-N(3A)	122.2(3)
C(7A)-N(8A)	1.337(4)	N(41A)-C(4A)-N(3A)	117.7(3)
C(7A)-C(9A)	1.382(4)	C(4A)-N(41A)-C(43A)	124.7(3)
N(8A)-C(12A)	1.348(4)	C(4A)-N(41A)-C(42A)	117.7(3)
C(9A)-C(10A)	1.391(5)	C(43A)-N(41A)-C(42A)	117.6(3)
C(10A)-C(11A)	1.384(5)	C(4A)-N(5A)-C(6A)	124.7(3)
C(11A)-C(12A)	1.379(4)	N(61A)-C(6A)-N(5A)	129.8(3)
C(12A)-C(13A)	1.504(4)	N(61A)-C(6A)-C(7A)	114.6(3)
C(13A)-O(13A)	1.249(3)	N(5A)-C(6A)-C(7A)	115.2(3)
C(13A)-N(14A)	1.337(4)	C(6A)-N(61A)-C(62A)	121.8(3)
N(14A)-C(15A)	1.460(4)	C(6A)-N(61A)-Pd(1A)	113.8(2)
C(15A)-C(16A)	1.498(5)	C(62A)-N(61A)-Pd(1A)	124.3(2)
C(16A)-C(17A)	1.474(5)	N(61A)-C(62A)-C(63A)	110.2(3)
O(21A)-C(22A)	1.289(4)	C(64A)-C(63A)-C(62A)	112.2(3)
C(22A)-O(23A)	1.211(4)	N(8A)-C(7A)-C(9A)	119.8(3)
C(22A)-C(24A)	1.513(5)	N(8A)-C(7A)-C(6A)	113.0(3)
Pd(1B)-N(8B)	1.919(2)	C(9A)-C(7A)-C(6A)	127.2(3)
Pd(1B)-N(14B)	2.019(2)	C(7A)-N(8A)-C(12A)	123.3(3)
Pd(1B)-O(21B)	2.025(2)	C(7A)-N(8A)-Pd(1A)	118.2(2)
Pd(1B)-N(61B)	2.060(2)	C(12A)-N(8A)-Pd(1A)	118.2(2)
N(1B)-C(2B)	1.339(4)	C(7A)-C(9A)-C(10A)	118.1(3)
N(1B)-C(1BB)	1.460(5)	C(11A)-C(10A)-C(9A)	120.7(3)
N(1B)-C(1AB)	1.463(4)	C(12A)-C(11A)-C(10A)	119.1(3)
C(2B)-O(2B)	1.223(4)	N(8A)-C(12A)-C(11A)	118.9(3)
C(2B)-N(3B)	1.399(4)	N(8A)-C(12A)-C(13A)	113.0(3)
N(3B)-C(4B)	1.386(4)	C(11A)-C(12A)-C(13A)	128.0(3)
C(4B)-N(5B)	1.306(4)	O(13A)-C(13A)-N(14A)	127.2(3)
C(4B)-N(41B)	1.345(3)	O(13A)-C(13A)-C(12A)	119.6(3)
N(41B)-C(42B)	1.450(4)	N(14A)-C(13A)-C(12A)	113.1(3)
N(41B)-C(43B)	1.466(4)	C(13A)-N(14A)-C(15A)	118.8(2)
N(5B)-C(6B)	1.367(3)	C(13A)-N(14A)-Pd(1A)	114.9(2)
C(6B)-N(61B)	1.304(4)	C(15A)-N(14A)-Pd(1A)	126.0(2)
C(6B)-C(7B)	1.493(4)	N(14A)-C(15A)-C(16A)	111.8(2)
N(61B)-C(62B)	1.467(3)	C(17A)-C(16A)-C(15A)	116.2(4)
C(62B)-C(63B)	1.515(5)	C(22A)-O(21A)-Pd(1A)	116.7(2)
C(63B)-C(64B)	1.517(4)	O(23A)-C(22A)-O(21A)	125.9(3)
C(7B)-N(8B)	1.351(3)	O(23A)-C(22A)-C(24A)	120.6(3)
C(7B)-C(9B)	1.377(4)	O(21A)-C(22A)-C(24A)	113.5(3)
N(8B)-C(12B)	1.344(3)	N(8B)-Pd(1B)-N(14B)	80.57(9)
C(9B)-C(10B)	1.392(4)	N(8B)-Pd(1B)-O(21B)	176.61(9)
C(10B)-C(11B)	1.394(4)	N(14B)-Pd(1B)-O(21B)	97.24(9)
C(11B)-C(12B)	1.377(4)	N(8B)-Pd(1B)-N(61B)	80.11(9)
C(12B)-C(13B)	1.513(4)	N(14B)-Pd(1B)-N(61B)	160.66(9)
C(13B)-O(13B)	1.251(3)	O(21B)-Pd(1B)-N(61B)	102.01(8)
C(13B)-N(14B)	1.328(4)	C(2B)-N(1B)-C(1BB)	125.2(3)
N(14B)-C(15B)	1.469(4)	C(2B)-N(1B)-C(1AB)	117.9(3)
C(15B)-C(16B)	1.515(5)	C(1BB)-N(1B)-C(1AB)	115.9(3)

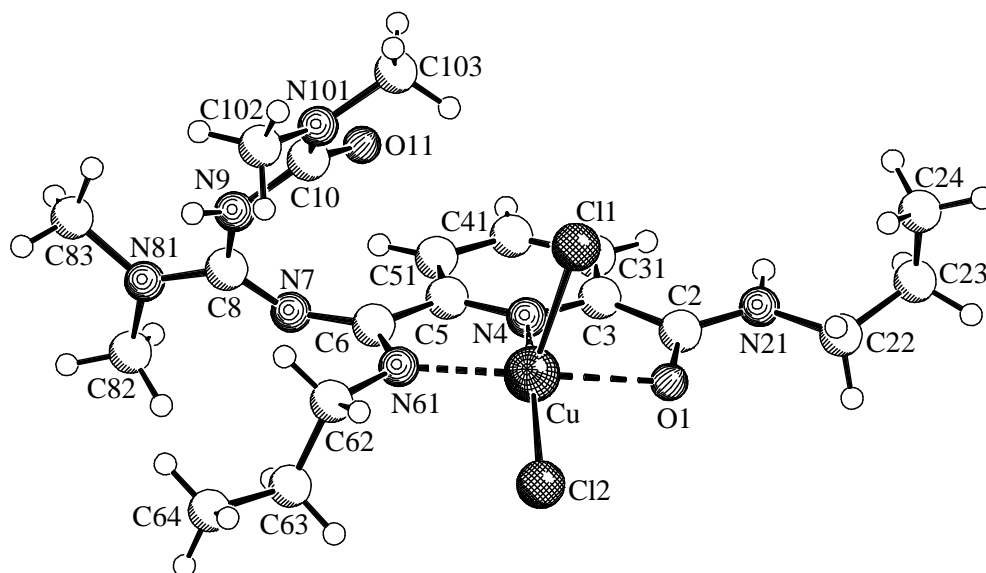


O(2B)-C(2B)-N(1B)	123.7(3)
O(2B)-C(2B)-N(3B)	120.9(3)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	115.4(3)
C(4B)-N(3B)-C(2B)	122.1(2)
N(5B)-C(4B)-N(41B)	119.2(3)
N(5B)-C(4B)-N(3B)	122.6(2)
N(41B)-C(4B)-N(3B)	117.9(3)
C(4B)-N(41B)-C(42B)	120.0(3)
C(4B)-N(41B)-C(43B)	123.5(3)
C(42B)-N(41B)-C(43B)	116.4(2)
C(4B)-N(5B)-C(6B)	123.5(2)
N(61B)-C(6B)-N(5B)	128.8(2)
N(61B)-C(6B)-C(7B)	115.5(2)
N(5B)-C(6B)-C(7B)	115.5(2)
C(6B)-N(61B)-C(62B)	122.4(2)
C(6B)-N(61B)-Pd(1B)	113.70(17)
C(62B)-N(61B)-Pd(1B)	123.77(18)
N(61B)-C(62B)-C(63B)	109.9(2)
C(62B)-C(63B)-C(64B)	112.6(3)
N(8B)-C(7B)-C(9B)	119.3(2)
N(8B)-C(7B)-C(6B)	112.0(2)
C(9B)-C(7B)-C(6B)	128.7(2)
C(12B)-N(8B)-C(7B)	123.1(2)
C(12B)-N(8B)-Pd(1B)	118.29(18)
C(7B)-N(8B)-Pd(1B)	118.61(18)
C(7B)-C(9B)-C(10B)	118.9(3)
C(9B)-C(10B)-C(11B)	120.5(3)
C(12B)-C(11B)-C(10B)	118.5(3)
N(8B)-C(12B)-C(11B)	119.7(2)
N(8B)-C(12B)-C(13B)	112.7(2)
C(11B)-C(12B)-C(13B)	127.6(2)
O(13B)-C(13B)-N(14B)	128.6(3)
O(13B)-C(13B)-C(12B)	118.6(3)
N(14B)-C(13B)-C(12B)	112.8(2)
C(13B)-N(14B)-C(15B)	119.5(2)
C(13B)-N(14B)-Pd(1B)	115.40(18)
C(15B)-N(14B)-Pd(1B)	125.06(18)
N(14B)-C(15B)-C(16B)	111.3(3)
C(15B)-C(16B)-C(17B)	114.2(3)
C(22B)-O(21B)-Pd(1B)	121.3(2)
O(23B)-C(22B)-O(21B)	125.5(3)
O(23B)-C(22B)-C(24B)	121.3(3)
O(21B)-C(22B)-C(24B)	113.0(3)

## G.24 2,4-Bis(dimethylamino)-7-propyl-6-[6-(*N*-propylcarbamoyl)pyridin-2-yl]-1-oxa-3,5,7-triaza-1,4,6-heptatrien – kupfer(II)-chlorid (K9)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2508
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>32.50</sub> Cl <sub>2</sub> Cu N <sub>7.50</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	544.48
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, C2/c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 21.590(1) Å b = 14.389(1) Å     β = 117.97(1)° c = 18.753(1) Å
Volume	5145.3(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.406 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.088 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2272
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.85 to 25.00°.
Limiting indices	-25<=h<=25, -17<=k<=16, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	20743 / 4537 [R(int) = 0.087]
Completeness to theta = 25.00	99.9 %
Max. and min. transmission	0.9476 and 0.8990
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4537 / 0 / 330
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.001
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0468, wR <sup>2</sup> = 0.1002
R indices (all data)	R1 = 0.0890, wR <sup>2</sup> = 0.1178
Largest diff. peak and hole	0.609 and -0.463 eÅ <sup>-3</sup>



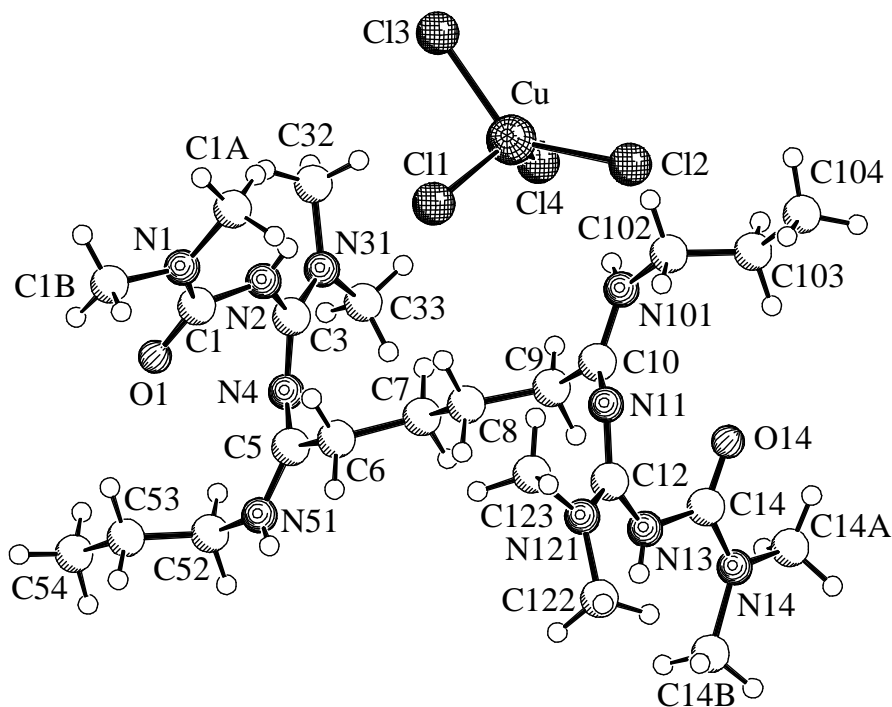
**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

Cu-N(4)	1.947(3)	C(51)-C(41)-C(31)	120.3(4)
Cu-N(61)	2.030(3)	N(4)-C(5)-C(51)	121.4(4)
Cu-Cl(2)	2.2156(11)	N(4)-C(5)-C(6)	113.1(3)
Cu-O(1)	2.222(3)	C(51)-C(5)-C(6)	125.5(4)
Cu-Cl(1)	2.4292(11)	C(41)-C(51)-C(5)	118.1(4)
O(1)-C(2)	1.248(5)	N(61)-C(6)-N(7)	129.6(4)
C(2)-N(21)	1.323(5)	N(61)-C(6)-C(5)	114.9(4)
C(2)-C(3)	1.503(6)	N(7)-C(6)-C(5)	114.9(3)
N(21)-C(22)	1.466(6)	C(6)-N(61)-C(62)	119.3(3)
C(22)-C(23A)	1.49(4)	C(6)-N(61)-Cu	114.3(3)
C(22)-C(23B)	1.51(4)	C(62)-N(61)-Cu	126.4(3)
C(23A)-C(24A)	1.32(3)	N(61)-C(62)-C(63)	112.4(3)
C(23B)-C(24B)	1.53(3)	C(62)-C(63)-C(64)	110.8(3)
C(3)-N(4)	1.341(5)	C(8)-N(7)-C(6)	127.8(3)
C(3)-C(31)	1.372(5)	N(7)-C(8)-N(81)	118.5(4)
C(31)-C(41)	1.389(6)	N(7)-C(8)-N(9)	125.3(4)
N(4)-C(5)	1.333(5)	N(81)-C(8)-N(9)	116.2(3)
C(41)-C(51)	1.383(5)	C(8)-N(81)-C(82)	118.1(3)
C(5)-C(51)	1.383(5)	C(8)-N(81)-C(83)	124.3(3)
C(5)-C(6)	1.499(5)	C(82)-N(81)-C(83)	116.2(3)
C(6)-N(61)	1.300(5)	C(10)-N(9)-C(8)	123.9(3)
C(6)-N(7)	1.358(5)	O(11)-C(10)-N(101)	122.3(4)
N(61)-C(62)	1.482(5)	O(11)-C(10)-N(9)	120.5(4)
C(62)-C(63)	1.513(5)	N(101)-C(10)-N(9)	117.2(4)
C(63)-C(64)	1.531(6)	C(10)-N(101)-C(102)	124.2(3)
N(7)-C(8)	1.297(5)	C(10)-N(101)-C(103)	117.4(3)
C(8)-N(81)	1.341(5)	C(102)-N(101)-C(103)	118.2(3)
C(8)-N(9)	1.392(5)	C(302)#1-N(301)-C(302)	138.6(18)
N(81)-C(82)	1.466(5)	C(303)-C(302)-N(301)	176(2)
N(81)-C(83)	1.467(5)		
N(9)-C(10)	1.389(5)		
C(10)-O(11)	1.240(4)		
C(10)-N(101)	1.341(5)		
N(101)-C(102)	1.454(5)		
N(101)-C(103)	1.457(5)		
N(301)-C(302)#1	1.37(2)		
N(301)-C(302)	1.37(2)		
C(302)-C(303)	1.05(2)		
N(4)-Cu-N(61)	80.52(13)		
N(4)-Cu-Cl(2)	157.09(9)		
N(61)-Cu-Cl(2)	100.09(9)		
N(4)-Cu-O(1)	75.52(12)		
N(61)-Cu-O(1)	153.24(12)		
Cl(2)-Cu-O(1)	97.44(8)		
N(4)-Cu-Cl(1)	98.18(9)		
N(61)-Cu-Cl(1)	106.81(9)		
Cl(2)-Cu-Cl(1)	103.45(4)		
O(1)-Cu-Cl(1)	88.41(8)		
C(2)-O(1)-Cu	111.1(2)		
O(1)-C(2)-N(21)	123.0(4)		
O(1)-C(2)-C(3)	117.8(4)		
N(21)-C(2)-C(3)	119.2(4)		
C(2)-N(21)-C(22)	122.3(4)		
N(21)-C(22)-C(23A)	108.2(13)		
N(21)-C(22)-C(23B)	116.2(11)		
C(23A)-C(22)-C(23B)	16.9(12)		
C(24A)-C(23A)-C(22)	106(3)		
C(22)-C(23B)-C(24B)	105(2)		
N(4)-C(3)-C(31)	121.4(4)		
N(4)-C(3)-C(2)	110.1(3)		
C(31)-C(3)-C(2)	128.5(4)		
C(3)-C(31)-C(41)	118.3(4)		
C(5)-N(4)-C(3)	120.6(3)		
C(5)-N(4)-Cu	116.9(3)		
C(3)-N(4)-Cu	122.5(3)		

## G.25 1,4-Bis[1-propylamino-3,5-bis(diisopropylamino)-6-oxa-2,4-diaza-1,3,5-hexatrienyl]-butan \* Dihydrokupfer(II)-tetrachlorid (K10)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2324
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>4</sub> Cu N <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	716.08
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 10.343(1) Å b = 22.455(1) Å    β = 95.28(1)° c = 15.618(1) Å
Volume	3611.9(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.317 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.937 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1508
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.59 to 27.89°
Limiting indices	-13<=h<=13, -29<=k<=27, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	15833 / 8582 [R(int) = 0.0496]
Completeness to theta = 27.89	99.3 %
Max. and min. transmission	0.9121 and 0.8348
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8582 / 0 / 392
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0594, wR <sup>2</sup> = 0.1484
R indices (all data)	R1 = 0.1266, wR <sup>2</sup> = 0.1789
Largest diff. peak and hole	0.824 and -0.462 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

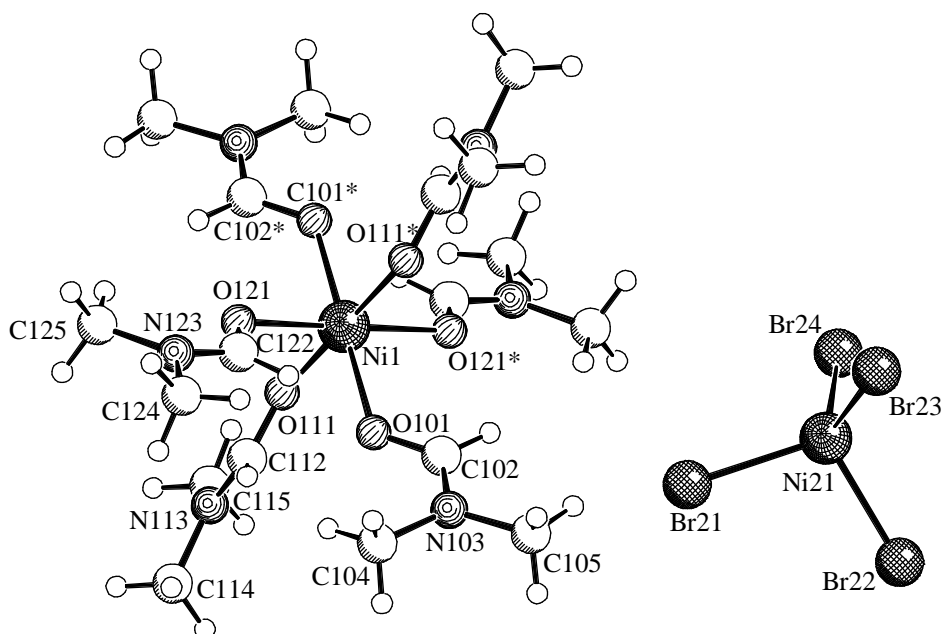
Cu-Cl(4)	2.2207(12)	C(5)-C(6)-C(7)	112.3(3)
Cu-Cl(3)	2.2222(11)	C(6)-C(7)-C(8)	111.6(3)
Cu-Cl(2)	2.2477(12)	C(9)-C(8)-C(7)	109.8(3)
Cu-Cl(1)	2.2914(11)	C(10)-C(9)-C(8)	113.6(3)
C(1)-O(1)	1.200(6)	N(101)-C(10)-N(11)	118.5(3)
C(1)-N(1)	1.352(6)	N(101)-C(10)-C(9)	116.3(3)
C(1)-N(2)	1.398(6)	N(11)-C(10)-C(9)	124.7(3)
N(1)-C(1B)	1.458(7)	C(10)-N(101)-C(102)	125.1(4)
N(1)-C(1A)	1.469(8)	N(101)-C(102)-C(103)	112.8(4)
N(2)-C(3)	1.375(5)	C(102)-C(103)-C(104)	112.7(5)
C(3)-N(4)	1.310(5)	C(12)-N(11)-C(10)	126.7(3)
C(3)-N(31)	1.333(5)	N(11)-C(12)-N(121)	118.7(4)
N(31)-C(33)	1.461(6)	N(11)-C(12)-N(13)	124.6(4)
N(31)-C(32)	1.465(5)	N(121)-C(12)-N(13)	116.6(4)
N(4)-C(5)	1.328(5)	C(12)-N(121)-C(123)	119.9(3)
C(5)-N(51)	1.309(5)	C(12)-N(121)-C(122)	123.5(3)
C(5)-C(6)	1.510(5)	C(123)-N(121)-C(122)	116.6(3)
N(51)-C(52)	1.460(5)	C(12)-N(13)-C(14)	125.6(4)
C(52)-C(53)	1.481(6)	O(14)-C(14)-N(14)	124.2(5)
C(53)-C(54)	1.516(6)	O(14)-C(14)-N(13)	122.4(5)
C(6)-C(7)	1.530(5)	N(14)-C(14)-N(13)	113.4(5)
C(7)-C(8)	1.535(5)	C(14)-N(14)-C(14A)	117.0(6)
C(8)-C(9)	1.511(5)	C(14)-N(14)-C(14B)	123.6(5)
C(9)-C(10)	1.508(5)	C(14A)-N(14)-C(14B)	119.3(5)
C(10)-N(101)	1.310(5)		
C(10)-N(11)	1.323(5)		
N(101)-C(102)	1.460(5)		
C(102)-C(103)	1.473(6)		
C(103)-C(104)	1.519(7)		
N(11)-C(12)	1.317(5)		
C(12)-N(121)	1.329(5)		
C(12)-N(13)	1.378(5)		
N(121)-C(123)	1.451(5)		
N(121)-C(122)	1.468(5)		
N(13)-C(14)	1.386(6)		
C(14)-O(14)	1.180(6)		
C(14)-N(14)	1.361(7)		
N(14)-C(14A)	1.448(7)		
N(14)-C(14B)	1.545(8)		
Cl(4)-Cu-Cl(3)	99.86(5)		
Cl(4)-Cu-Cl(2)	98.60(5)		
Cl(3)-Cu-Cl(2)	134.48(5)		
Cl(4)-Cu-Cl(1)	132.47(5)		
Cl(3)-Cu-Cl(1)	96.97(5)		
Cl(2)-Cu-Cl(1)	100.44(5)		
O(1)-C(1)-N(1)	123.4(5)		
O(1)-C(1)-N(2)	122.0(4)		
N(1)-C(1)-N(2)	114.6(5)		
C(1)-N(1)-C(1B)	118.4(5)		
C(1)-N(1)-C(1A)	126.9(5)		
C(1B)-N(1)-C(1A)	114.7(5)		
C(3)-N(2)-C(1)	123.5(4)		
N(4)-C(3)-N(31)	119.4(4)		
N(4)-C(3)-N(2)	124.2(3)		
N(31)-C(3)-N(2)	116.3(3)		
C(3)-N(31)-C(33)	120.0(4)		
C(3)-N(31)-C(32)	124.0(4)		
C(33)-N(31)-C(32)	115.9(4)		
C(3)-N(4)-C(5)	123.9(3)		
N(51)-C(5)-N(4)	118.0(3)		
N(51)-C(5)-C(6)	117.1(3)		
N(4)-C(5)-C(6)	124.5(3)		
C(5)-N(51)-C(52)	125.5(3)		
N(51)-C(52)-C(53)	112.8(3)		
C(52)-C(53)-C(54)	112.8(4)		

## G.26 Hexa(*N,N*-dimethylformamido)nickel(II)-tetrabromonickelat(II)

(K11)

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2293
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Formula weight	875.64
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 18.565(1) Å b = 18.533(1) Å    β = 96.16(1)° c = 18.987(1) Å
Volume	6494.9(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.791 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.120 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3488
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.83 to 25.00°
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique	36427 / 11422 [R(int) = 0.0789]
Completeness to theta = 25.00	99.9 %
Max. and min. transmission	0.5797 and 0.3741
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11422 / 0 / 679
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.008
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0721, wR <sup>2</sup> = 0.1655
R indices (all data)	R1 = 0.1297, wR <sup>2</sup> = 0.1944
Largest diff. peak and hole	2.160 and -1.498 eÅ <sup>-3</sup>



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad)**

Ni(11)-Br(11)	2.3750(17)	O(401)-C(402)	1.236(10)
Ni(11)-Br(13)	2.3775(18)	C(402)-N(403)	1.312(11)
Ni(11)-Br(12)	2.3976(18)	N(403)-C(404)	1.449(11)
Ni(11)-Br(14)	2.3987(19)	N(403)-C(405)	1.458(11)
Ni(21)-Br(24)	2.3872(18)	O(411)-C(412)	1.249(10)
Ni(21)-Br(23)	2.3972(18)	C(412)-N(413)	1.309(11)
Ni(21)-Br(21)	2.3983(17)	N(413)-C(414)	1.453(11)
Ni(21)-Br(22)	2.3982(16)	N(413)-C(415)	1.461(12)
Ni(1)-O(101)	2.035(6)	O(421)-C(422)	1.238(10)
Ni(1)-O(101)#1	2.035(6)	C(422)-N(423)	1.284(11)
Ni(1)-O(121)#1	2.052(7)	N(423)-C(424)	1.429(13)
Ni(1)-O(121)	2.052(7)	N(423)-C(425)	1.480(13)
Ni(1)-O(111)	2.058(6)		
Ni(1)-O(111)#1	2.058(6)	Br(11)-Ni(11)-Br(13)	104.89(7)
O(101)-C(102)	1.244(11)	Br(11)-Ni(11)-Br(12)	113.77(8)
C(102)-N(103)	1.308(11)	Br(13)-Ni(11)-Br(12)	108.92(7)
N(103)-C(104)	1.448(12)	Br(11)-Ni(11)-Br(14)	105.97(7)
N(103)-C(105)	1.466(12)	Br(13)-Ni(11)-Br(14)	112.87(8)
O(111)-C(112)	1.244(11)	Br(12)-Ni(11)-Br(14)	110.37(7)
C(112)-N(113)	1.312(12)	Br(24)-Ni(21)-Br(23)	111.95(7)
N(113)-C(115)	1.430(13)	Br(24)-Ni(21)-Br(21)	110.90(7)
N(113)-C(114)	1.466(12)	Br(23)-Ni(21)-Br(21)	111.89(7)
O(121)-C(122)	1.242(13)	Br(24)-Ni(21)-Br(22)	106.36(6)
C(122)-N(123)	1.303(14)	Br(23)-Ni(21)-Br(22)	112.05(7)
N(123)-C(125)	1.439(14)	Br(21)-Ni(21)-Br(22)	103.23(6)
N(123)-C(124)	1.524(15)	O(101)-Ni(1)-O(101)#1	180.00(7)
Ni(2)-O(221)	2.019(7)	O(101)-Ni(1)-O(121)#1	91.7(3)
Ni(2)-O(221)#2	2.019(7)	O(101)#1-Ni(1)-O(121)#1	88.3(3)
Ni(2)-O(201)#2	2.049(6)	O(101)-Ni(1)-O(121)	88.3(3)
Ni(2)-O(201)	2.049(6)	O(101)#1-Ni(1)-O(121)	91.7(3)
Ni(2)-O(211)#2	2.057(6)	O(121)#1-Ni(1)-O(121)	179.998(1)
Ni(2)-O(211)	2.058(6)	O(101)-Ni(1)-O(111)	90.2(3)
O(201)-C(202)	1.240(11)	O(101)#1-Ni(1)-O(111)	89.8(2)
C(202)-N(203)	1.316(11)	O(121)#1-Ni(1)-O(111)	90.6(3)
N(203)-C(205)	1.433(12)	O(121)-Ni(1)-O(111)	89.4(3)
N(203)-C(204)	1.476(11)	O(101)-Ni(1)-O(111)#1	89.8(2)
O(211)-C(212)	1.258(11)	O(101)#1-Ni(1)-O(111)#1	90.2(3)
C(212)-N(213)	1.318(11)	O(121)#1-Ni(1)-O(111)#1	89.4(3)
N(213)-C(214)	1.436(12)	O(121)-Ni(1)-O(111)#1	90.6(3)
N(213)-C(215)	1.451(12)	O(111)-Ni(1)-O(111)#1	179.999(2)
O(221)-C(222)	1.198(11)	C(102)-O(101)-Ni(1)	129.3(6)
C(222)-N(223)	1.282(13)	O(101)-C(102)-N(103)	123.3(9)
N(223)-C(225)	1.369(15)	C(102)-N(103)-C(104)	120.1(8)
N(223)-C(224)	1.493(15)	C(102)-N(103)-C(105)	120.8(9)
Ni(3)-O(311)#3	2.042(8)	C(104)-N(103)-C(105)	119.0(8)
Ni(3)-O(311)	2.042(8)	C(112)-O(111)-Ni(1)	121.7(6)
Ni(3)-O(321)	2.049(8)	O(111)-C(112)-N(113)	124.5(9)
Ni(3)-O(321)#3	2.049(8)	C(112)-N(113)-C(115)	121.6(8)
Ni(3)-O(301)	2.063(9)	C(112)-N(113)-C(114)	120.8(9)
Ni(3)-O(301)#3	2.063(9)	C(115)-N(113)-C(114)	117.4(8)
O(301)-C(302)	1.115(14)	C(122)-O(121)-Ni(1)	119.1(8)
C(302)-N(303)	1.371(17)	O(121)-C(122)-N(123)	125.2(13)
N(303)-C(305)	1.418(14)	C(122)-N(123)-C(125)	119.5(11)
N(303)-C(304)	1.449(15)	C(122)-N(123)-C(124)	120.7(12)
O(311)-C(312)	1.145(13)	C(125)-N(123)-C(124)	119.3(11)
C(312)-N(313)	1.375(16)	O(221)-Ni(2)-O(221)#2	180.00(5)
N(313)-C(314)	1.410(15)	O(221)-Ni(2)-O(201)#2	87.6(3)
N(313)-C(315)	1.421(16)	O(221)#2-Ni(2)-O(201)#2	92.4(3)
O(321)-C(322)	1.173(15)	O(221)-Ni(2)-O(201)	92.4(3)
C(322)-N(323)	1.349(17)	O(221)#2-Ni(2)-O(201)	87.6(3)
N(323)-C(325)	1.426(17)	O(201)#2-Ni(2)-O(201)	179.999(1)
N(323)-C(324)	1.448(17)	O(221)-Ni(2)-O(211)#2	90.7(3)
Ni(4)-O(421)	2.027(6)	O(221)#2-Ni(2)-O(211)#2	89.3(3)
Ni(4)-O(421)#4	2.027(6)	O(201)#2-Ni(2)-O(211)#2	90.1(2)
Ni(4)-O(411)	2.056(6)	O(201)-Ni(2)-O(211)#2	89.9(2)
Ni(4)-O(411)#4	2.056(6)	O(221)-Ni(2)-O(211)	89.3(3)
Ni(4)-O(401)#4	2.064(6)	O(221)#2-Ni(2)-O(211)	90.7(3)
Ni(4)-O(401)	2.064(6)	O(201)#2-Ni(2)-O(211)	89.9(2)

O(201)-Ni(2)-O(211)	90.1(2)	C(412)-N(413)-C(415)	121.6(8)
O(211)#2-Ni(2)-O(211)	180.0(3)	C(414)-N(413)-C(415)	116.6(7)
C(202)-O(201)-Ni(2)	122.0(6)	C(422)-O(421)-Ni(4)	128.0(6)
O(201)-C(202)-N(203)	123.3(9)	O(421)-C(422)-N(423)	125.2(9)
C(202)-N(203)-C(205)	121.9(8)	C(422)-N(423)-C(424)	122.6(9)
C(202)-N(203)-C(204)	121.2(8)	C(422)-N(423)-C(425)	118.7(9)
C(205)-N(203)-C(204)	116.8(7)	C(424)-N(423)-C(425)	118.0(9)
C(212)-O(211)-Ni(2)	122.1(6)		
O(211)-C(212)-N(213)	124.4(9)		
C(212)-N(213)-C(214)	123.1(8)		
C(212)-N(213)-C(215)	121.4(8)		
C(214)-N(213)-C(215)	115.5(8)		
C(222)-O(221)-Ni(2)	131.8(7)		
O(221)-C(222)-N(223)	126.9(10)		
C(222)-N(223)-C(225)	123.4(11)		
C(222)-N(223)-C(224)	116.9(10)		
C(225)-N(223)-C(224)	118.8(11)		
O(311)#3-Ni(3)-O(311)	179.998(2)		
O(311)#3-Ni(3)-O(321)	91.2(3)		
O(311)-Ni(3)-O(321)	88.8(3)		
O(311)#3-Ni(3)-O(321)#3	88.8(3)		
O(311)-Ni(3)-O(321)#3	91.2(3)		
O(321)-Ni(3)-O(321)#3	180.0(2)		
O(311)#3-Ni(3)-O(301)	92.3(4)		
O(311)-Ni(3)-O(301)	87.7(4)		
O(321)-Ni(3)-O(301)	88.9(3)		
O(321)#3-Ni(3)-O(301)	91.1(3)		
O(311)#3-Ni(3)-O(301)#3	87.7(4)		
O(311)-Ni(3)-O(301)#3	92.3(4)		
O(321)-Ni(3)-O(301)#3	91.1(3)		
O(321)#3-Ni(3)-O(301)#3	88.9(3)		
O(301)-Ni(3)-O(301)#3	179.999(2)		
C(302)-O(301)-Ni(3)	131.0(12)		
O(301)-C(302)-N(303)	126.5(14)		
C(302)-N(303)-C(305)	115.1(11)		
C(302)-N(303)-C(304)	127.4(11)		
C(305)-N(303)-C(304)	117.6(10)		
C(312)-O(311)-Ni(3)	125.3(10)		
O(311)-C(312)-N(313)	121.2(13)		
C(312)-N(313)-C(314)	115.9(11)		
C(312)-N(313)-C(315)	123.8(11)		
C(314)-N(313)-C(315)	120.0(9)		
C(322)-O(321)-Ni(3)	126.7(10)		
O(321)-C(322)-N(323)	126.7(14)		
C(322)-N(323)-C(325)	120.1(13)		
C(322)-N(323)-C(324)	119.3(12)		
C(325)-N(323)-C(324)	120.6(12)		
O(421)-Ni(4)-O(421)#4	180.00(7)		
O(421)-Ni(4)-O(411)	86.9(2)		
O(421)#4-Ni(4)-O(411)	93.1(2)		
O(421)-Ni(4)-O(411)#4	93.1(2)		
O(421)#4-Ni(4)-O(411)#4	86.8(2)		
O(411)-Ni(4)-O(411)#4	180.0(3)		
O(421)-Ni(4)-O(401)#4	88.9(2)		
O(421)#4-Ni(4)-O(401)#4	91.1(2)		
O(411)-Ni(4)-O(401)#4	89.2(2)		
O(411)#4-Ni(4)-O(401)#4	90.8(2)		
O(421)-Ni(4)-O(401)	91.1(2)		
O(421)#4-Ni(4)-O(401)	88.9(2)		
O(411)-Ni(4)-O(401)	90.8(2)		
O(411)#4-Ni(4)-O(401)	89.2(2)		
O(401)#4-Ni(4)-O(401)	179.999(1)		
C(402)-O(401)-Ni(4)	122.1(6)		
O(401)-C(402)-N(403)	126.3(9)		
C(402)-N(403)-C(404)	121.8(8)		
C(402)-N(403)-C(405)	121.7(8)		
C(404)-N(403)-C(405)	116.4(8)		
C(412)-O(411)-Ni(4)	120.6(6)		
O(411)-C(412)-N(413)	123.9(9)		
C(412)-N(413)-C(414)	121.8(8)		



## H Literaturverzeichnis

- [1] a) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 11; b) H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. J.* **1971**, *2*, 231; c) W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *42*, 1698; d) B. R. Weinberger, E. Ehrenfreund, A. Pron, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4749; e) Y.-W. Park, A. J. Heeger, M. A. Drury, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 946; f) C. R. Fincher, C.-E. Chen, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 100; g) J. C. W. Chien, F. E. Karasz, M. A. Schen, J. A. Hirsch, *Macromolecules* **1983**, *16*, 1694; h) H. Thomann, L. R. Dalton, M. Grabowski, T. C. Clark, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 3141; i) J. F. Cline, H. Thomann, H. Kim, A. Morrobel-Sosa, L. R. Dalton, B. M. Hoffmann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 1605; j) J. Chandrasekhar, P. K. Das, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 679.
- [2] C. R. Hauer, G. S. King, E. L. McCool, W. B. Euler, J. D. Ferrara, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5760.
- [3] a) D. Wöhrle, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *22*, 1969; b) D. Wöhrle, *Macromol. Chem.* **1994**, *106*, 2386.
- [4] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649; c) A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660.
- [5] M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2386.
- [6] E. J. Ginsburg, C. B. Gorman, R. H. Grubbs in: *Modern Acetylene Chemistry*, P. J. Stang, F. Diederich (Eds.), VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**.
- [7] M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2467.
- [8] a) N. C. Aust, A. Beckmann, R. Deters, R. Krämer, L. Terfloth, S. Warzeska, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1189; b) C. Möllers, J. Prigge, B. Wibbeling, R. Fröhlich, A. Brockmeyer, H. J. Schäfer, E. Schmälzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1198.
- [9] J. K. Eberhardt, *Dissertation*, Universität Münster, **2003**.
- [10] Friedel, Crafts, *Ann. Chim. Phys.* **1888**, *14*, 433.

- [11] a) G.A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Wiley, New York, **1963-1964**;  
b) P. H. Gore, *Chem. Ind. (London)* **1974**, 727.
- [12] P. Eitner, F. Krafft, *Chem. Ber.* **1892**, 25, 2263.
- [13] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Spille, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 209.
- [14] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 334.
- [15] T. N. Sumarokova, R. A. Slavinskaja, I. G. Litvyak, N. Yu. Vykhrest, *Zh. Obshch.*
- [16] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 334.
- [17] D. Herrmann, D. Ehrenberg, K. Podeschwa, *J. Prakt. Chem.* **1992**, 334, 151.
- [18] M. Al-Talib, H. Tashtoush, M. Al-Omari, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 303.
- [19] M. Al-Talib, H. Tashtoush, *J. Heterocyclic Chem.* **1988**, 25, 1023.
- [20] H. Tashtoush, M. Al-Talib, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, 110, 75.
- [21] R. Fuks, M. Strebelle, A. Wenders, *Synthesis* **1977**, 788.
- [22] H. Behrens, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **2000**.
- [23] J. K. Eberhardt, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **1999**.
- [24] J. K. Eberhardt, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6690.
- [25] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849; G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728; V. C. Gibson, M. J. Humphries, K. P. Tellmann, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2001**, 2252; G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, K. P. Tellmann, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1159.
- [26] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.
- [27] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **1999**, 18, 5701.
- [28] G. A. Nicholson, J. L. Petersen, B. J. McCormick, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3274.
- [29] I. del Rio, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, 19, 361.
- [30] K. Bernauer, F. Gretillat, H. Stoeckli-Evans, R. Warmuth, *Helvetica Chimica Acta* **1993**, 76, 545.
- [31] J. D. Korp, I. Bernal, C. L. Merrill, L. J. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1951.
- [32] G. J. Palenik, D. W. Wester, U. Rychlewska, R. C. Palenik, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1814; G. J. Palenik, D. W. Wester, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 864; T. J. Giordano, G. J. Palenik, R. C. Palenik, D. A. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2445.

- [33] C. Pelizzi, G. Pelizzi, G. Predieri, S. Resola, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1349.
- [34] K. Bernauer, H. Stoeckli-Evans, D. Hugi-Cleary, H. J. Hilgers, H. Abd-el-Khalek, J. Porret, J.-J. Sauvain, *Helvetica Chimica Acta* **1992**, 75, 2327.
- [35] K. Hiraki, Y. Kinoshita, J. Kinoshita-Kawashima, H. Kawano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1996**, 291.
- [36] a) N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, M. Haukka, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3602; b) M. N. Kopylovich, A. J. L. Pombeiro, A. Fischer, L. Kloo, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7239.
- [37] P. Oxley, M. W. Partridge, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1110.
- [38] T. Konakahara, M. Matsuki, S. Sugimoto, K. Sato, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* **1987**, 1489.
- [39] S.-O. Chua, M. J. Cook, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* **1974**, 546.
- [40] P. Luthardt, *Dissertation*, Universität Münster, **1989**.
- [41] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 8822.
- [42] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 785.
- [43] I. Sapountzis, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9390.
- [44] H. Wieland, *Chem. Ber.* **1903**, 36, 2315; H. Gilman, R. J. McCracken, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 1052; T. Severin, R. Schmitz, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3081; T. Severin, M. Adam, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 186; G. Bartoli, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 109; G. Bartoli, M. Bosco, G. Cantagalli, R. Dalpozzo, F. J. Ciminale, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* **1985**, 773.
- [45] K. W. Rosenmund, E. Struck, *Chem. Ber.* **1919**, 52, 1749.
- [46] J. von Braun, G. Manz, *Liebigs Ann. Chem.* **1931**, 488, 111.
- [47] D. E. Rivett, J. Rosevear, J. F. K. Wilshire, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 1649.
- [48] K. Takagi, T. Okamoto, Y. Sakakibara, A. Ohno, S. Oka, N. Hayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 3298; J. R. Dalton, S. L. Regen, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4443; S. L. Regen, S. Quici, S. J. Liaw, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 2029; M. Prochazka, M. Siroky, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1983**, 48, 1765; Y. Akita, M. Shimazaki, A. Ohta, *Synthesis* **1981**, 974; A. Sekiya, N. Ishikawa, *Chem. Lett.* **1975**, 277; L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, C57; T. Funabiki, H. Nakamura, S. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 95; N. Chatani, T. Hanafusa, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4714.

- [49] D. Chen, A. E. Martell, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6895; J. Gawronski, H. Kolbon, M. Kwit, A. Katrusiak, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5768.
- [50] J. B. Greving, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **2004**.
- [51] <http://www.vitan-papier.de/funk6c.htm>
- [52] R. A. Nicolaus in: *Chemistry of Natural Products*, E. Lendered (Ed.), Hermann, Paris, **1968**; K. Lerch, *Enzymatic Browning and its Prevention* **1995**, *600*, 64.
- [53] W. Pfannhauser, *Essentielle Spurenelemente in der Nahrung*, Springer Verlag, Berlin, **1989**.
- [54] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 43.
- [55] B. G. Malmström, *Annu. Rev. Biochem.* **1982**, *51*, 21; T. G. Spiro (Ed.), *Copper Proteins*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1981**; E. I. Solomon, K. W. Penfield, D. E. Wilcox, *Struct. Bonding* (Berlin), **1983**, *53*, 1; R. Lonti (Ed.), *Copper Proteins and Copper Enzymes*, CRC Press, Boca Raton, **1984**; K. D. Karlin, J. Zubieta (Eds.), *Copper Coordination Chemistry: Biochemical & Inorganic Perspectives*, Adenine Press, Guilderland, New York, **1983**; K. D. Karlin, J. Zubieta (Eds.), *Biological & Inorganic Copper Chemistry*, Adenine Press, Guilderland, New York, **1986**.
- [56] E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 521; N. Kitajima, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 1.
- [57] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. A. M. Ramshaw, M. P. V. Venkatappa, *Nature* **1978**, *272*, 319.
- [58] J. A. Tainer, E. D. Getzoff, K. M. Beem, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *J. Mol. Biol.* **1982**, *160*, 181.
- [59] K. Balasingam, W. Ferdinand, *Biochem. J.* **1970**, *118*, 15.
- [60] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nature Struct. Biol.* **1998**, *5*, 1084.
- [61] N. Oishi, Y. Nishida, K. Ida, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2847.
- [62] U. Casellato, S. Tamburini, P. A. Vigato, A. de Stefani, M. Vidali, D. E. Fenton, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 45; M. R. Malachowski, M. G. Davidson, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *162*, 199.
- [63] J. Reim, *Dissertation*, Universität Münster, **1996**; J. Reim, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2649.
- [64] M. R. Malachowski, H. B. Huynh, L. J. Tomlinson, R. S. Kelly, J. W. Furbee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 31.

- [65] C.-H. Kao, H.-H. Wei, Y.-H. Kiu, G.-H. Lee, Y. Wang, C.-J. Lee, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *84*, 171.
- [66] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [67] M. Lüken, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **2000**.
- [68] R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1995**, *49*, 486; G. Luft, *Chem. in unserer Zeit* **2000**, *34*, 190.
- [69] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323; K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541; K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545.
- [70] G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143; G. Natta, P. Pino, O. Corradini, F. Dausso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708; G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393; G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553.
- [71] P. Galli, P. C. Barbe, L. Noristi, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *120*, 73; T. Simonazzi, G. Cecchin, S. Mazzullo, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 303.
- [72] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, G. Natta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
- [73] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81.
- [74] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [75] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeld, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6346; G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300; P. Czisch, G. Erker, H.-G. Kroth, R. Sustmann, *Organometallics* **1984**, *3*, 945.
- [76] B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867.
- [77] B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 919; J. Karl, G. Erker, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1261; J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11165; J. Karl, G. Erker, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 85; J. Karl, M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5643; M. Dahlmann, G. Erker, M. Nissinen, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2820; M. Dahlmann, R. Fröhlich, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1789; M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7986; M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 2956; G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309.
- [78] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414; L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267; C. M. Killian,

- D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11665; C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005; S. Mecking, L. K. Johnson, L. K. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888; B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143; S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
- [79] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513; N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147; N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 83.
- [80] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1986**; H. H. Szmant, *Organic building blocks of the chemical industry*, Wiley, New York, **1989**.
- [81] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *Chem. Lett. Jpn.* **1992**, 2177; C. Amatore, A. Jutand, A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9531.
- [82] F. Diedrich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [83] S. Ma, J. Zhang, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 194.
- [84] [www.combiphos.com](http://www.combiphos.com)
- [85] Y. Uozumi, R. Nakao, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 204.
- [86] B. M. Choudary, S. Madhi, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127; C. E. Song, J. W. Yang, E. J. Roh, S.-G. Lee, J. H. Ahn, H. Han, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4008.
- [87] N. Bremeyer, S. V. Ley, C. Ramarao, I. M. Shirley, S. C. Smith, *Synlett* **2002**, 1843.
- [88] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.
- [89] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363.
- [90] E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 210; J. A. Loch, R. H. Crabtree, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 119.
- [91] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804.
- [92] G. A. Grasa, A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1077.
- [93] C. Mazet, L. H. Gade, *Organometallics* **2001**, *20*, 4144.
- [94] H. Weissman, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1999**, 1901.
- [95] R. Fuks, M. Strebelle, A. Wenders, *Synthesis* **1977**, 788.
- [96] C. Wu, H. Nakamura, A. Murai, S. Inouye, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9575.

- [97] P. Beak, R. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 34.
- [98] E. C. Taylor, P. M. Harrington, C. Shih, *Heterocycles* **1989**, *28*, 1169.
- [99] T. Hatta, M. Kawano, Y. Imaizumi, A. Tsuge, T. Moriguchi, *Heterocycles* **1997**, *46*, 651.
- [100] Z. Yu, S. Alesso, D. Pears, P. A. Worthington, R. W. A. Luke, M. Bradley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 1947.
- [101] A. R. Tajbakhsh, F. B. Dias, Y. Zheng, P. V. Wright, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *323*, 69.





An dieser Stelle möchte ich mich für das freundschaftliche Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft besonders bei Klaus Gerdes und Jan Renger sowie allen weiteren Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken.

Mein spezieller Dank gilt Nils Habersaat für die tolle Unterstützung bei so unendlich vielen Dingen und Jürgen Dieker für seine mannigfaltige Hilfe und für die Möglichkeit einen etwas anderen Blickwinkel für viele Probleme zu erhalten.

Mein weiterer besonderer Dank gilt Nadine Heße und Julia Bilke für ihre Unterstützung im und außerhalb des Labors.

Meinem Nachfolger Jan-Bernd Greving, der für mich immer mein Praktikant bleiben wird, wünsche ich alles Gute bei der Fortführung meiner (jetzt seiner) Arbeit.

Bei den Forschungspraktikanten Angelika Gabor, Falko Schappacher, Stefanie Bovens und Henning Schröder möchte ich mich für deren engagierte Arbeit bedanken.

Für die Unterstützung bei verschiedenen Teilen dieser Arbeit danke ich Matthias Lüken, Stephane Bredau, Mareike Gerenkamp und Thorsten von Fehren.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern der Fachabteilungen und der Bibliothek des Organisch-Chemischen Institutes. Speziell für die Anfertigung der zahlreichen Röntgenstrukturanalysen danke Dr. Roland Fröhlich und Birgit Wibbeling. Karin Voß danke ich für die vielen interessanten Gespräche auf den verschiedenen Gängen des Institutes.

Weiter möchte ich mich bei allen Kommilitonen und Freunden für die zahlreiche Hilfe im Laufe des Studiums bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinen Geschwistern Kathrin und Jan, die mich auf meinem Weg begleitet, unterstützt und gefördert haben. Jan danke ich besonders für die Unterstützung beim Fußball.



