

# Synthese und Eigenschaften von Bor- und Übergangsmetallkomplexen mit Curcuminoidliganden



---

seit 1558

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der

Friedrich-Schiller-Universität Jena

von M.Sc. Henning Egbert Albert Harald Weiss

geboren am 05.08.1984 in Geleen, Niederlande

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolfgang Weigand, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. PD Dr. Dieter Weiß, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 05.07.2017



# Inhalt

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Curcumin und Curcuminoide in der Natur .....</b>	<b>1</b>
1.1.1	Biosynthese der Curcuminstruktur .....	1
1.1.2	Biologischer und chemischer Abbau .....	2
<b>1.2</b>	<b>Biologische Aktivitäten von Curcumin .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3</b>	<b>Synthetische Aspekte .....</b>	<b>5</b>
<b>1.4</b>	<b>Fluoreszenzfarbstoffe .....</b>	<b>6</b>
1.4.1	Photodynamische Therapie .....	8
<b>1.5</b>	<b>Metallkomplexe von Curcuminoiden.....</b>	<b>10</b>
<b>1.6</b>	<b>Monosaccharide und Tumorzellen .....</b>	<b>12</b>
<b>1.7</b>	<b>Konjugierte Bisferrocene .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>MOTIVATION UND ZIELSTELLUNG.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Synthese der aromatischen Aldehyde .....</b>	<b>17</b>
3.1.1	Benzaldehyde .....	17
3.1.2	Polycyclische aromatische Aldehyde .....	18
<b>3.2</b>	<b>Versuche zur Direktsynthese der Curcuminoide .....</b>	<b>21</b>
3.2.1	Synthese nach Literatur .....	22
3.2.2	Syntheseoptimierung.....	22
<b>3.3</b>	<b>Strukturaufklärung.....</b>	<b>27</b>
<b>3.4</b>	<b>Optische Spektroskopie.....</b>	<b>33</b>
3.4.1	Absorptions-Spektren.....	33
3.4.2	Emission.....	39
<b>3.5</b>	<b>Elektrochemische Untersuchung von Verbindung 50 .....</b>	<b>47</b>
<b>3.6</b>	<b>Hydrolyse der BF<sub>2</sub>-Gruppe .....</b>	<b>51</b>

3.6.1	Mechanistische Betrachtung der Hydrolyse .....	55
3.6.2	Unterschiede zwischen den ortho-, meta- und para-substituierten OMe Regioisomeren 36, 37 und 38 .....	59
3.6.3	Strukturanalyse von Curcuminderivat 61 .....	60
<b>3.7</b>	<b>Übergangsmetallkomplexe.....</b>	<b>61</b>
3.7.1	Ruthenium.....	63
3.7.2	Rhodium und Iridium .....	68
3.7.3	Palladium .....	70
3.7.4	Platin .....	74
3.7.5	Titan .....	78
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>80</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>86</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeine Angaben .....</b>	<b>86</b>
<b>5.2</b>	<b>Synthese der aromatischen Aldehyde und deren Vorstufen.....</b>	<b>88</b>
5.2.1	Allgemeine Vorschrift (Aldehyde 1-6 und 12 und Cumarin 12) .....	88
5.2.2	Allgemeine Vorschrift (Aldehyde 8 und 9) .....	88
5.2.3	3-Methoxy-4-propargyloxy-benzaldehyd (1).....	89
5.2.4	4-Propargyloxy-benzaldehyd (2).....	90
5.2.5	3-Bromo-4-propargyloxy-5-methoxy-benzaldehyd (3).....	90
5.2.6	3-Bromo-4-propargyloxy-benzaldehyd (4) .....	91
5.2.7	3,4-di(propargyloxy)-benzaldehyd (5) .....	92
5.2.8	4-(Pent-4-in-1-yloxy)-benzaldehyd (6) .....	92
5.2.9	3-Propargyloxy-4-methoxy-benzaldehyd (7) .....	93
5.2.10	3-Ethoxybenzaldehyd (8) .....	94
5.2.11	3-Butoxybenzaldehyd (9).....	95
5.2.12	Allgemeine Vorschrift (Oxidationen mit Selendioxid).....	95
5.2.13	4-Formyl-7-ethoxycumarin (13) .....	96
5.2.14	6-Formylcumarin (15).....	96
5.2.15	Allgemeine Vorschrift (Verbindung 16-18) analog .....	97
5.2.16	<i>N</i> -([1-1'-Biphenyl]-2-yl)-acetamid (16).....	97
5.2.17	<i>N</i> -([1-1'-Biphenyl]-2-yl)-2-chloroacetamid (17) .....	98
5.2.18	<i>N</i> -([1-1'-Biphenyl]-2-yl)-2-bromoacetamid (18) .....	98
5.2.19	Allgemeine Vorschrift (Verbindung 19-21).....	99
5.2.20	6-Methylphenanthridin (19) .....	99
5.2.21	6-(Chloromethyl)phenanthridin (20).....	100
5.2.22	6-(Bromomethyl)phenanthridin (18).....	100
<b>5.3</b>	<b>Synthese der BF<sub>2</sub>-Komplexe .....</b>	<b>101</b>
5.3.1	Allgemeine Vorschrift (Verbindungen 27-50 und 52) .....	101
5.3.2	Beispielreaktion zur HF-freien Synthese von Curcuminoid-BF <sub>2</sub> -Komplexen (27, 51 und 53).....	101
5.3.3	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2- dioxaborinin (27) .....	102
5.3.4	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2- dioxaborinin (28) .....	103
5.3.5	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-4-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (29) .	104

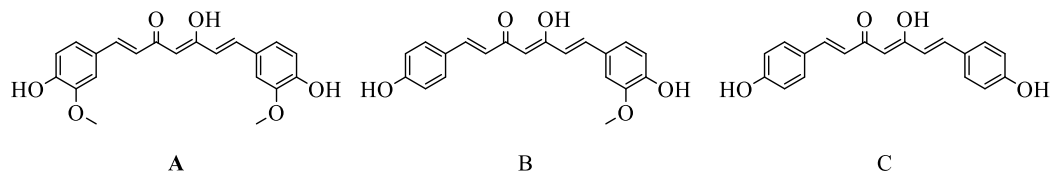
5.3.6	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-bromo-5-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (30) .....	105
5.3.7	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-bromo-4-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (31) .....	106
5.3.8	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3,4-bis(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (32) .....	107
5.3.9	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-4-methoxy-3-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (33) .....	108
5.3.10	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-4-(pent-4-yn-1-yloxy)styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (34) ..	109
5.3.11	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (35).....	110
5.3.12	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-methoxystyryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (37) .....	111
5.3.13	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-2-methoxystyryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (38) .....	112
5.3.14	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-4-methoxystyryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (39) .....	113
5.3.15	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-hydroxystyryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (40) .....	114
5.3.16	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-ethoxystyryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (41) .....	115
5.3.17	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-methylstyryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (43) .....	116
5.3.18	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-(trifluoromethyl)styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (44) .....	117
5.3.19	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-fluorostyryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (45).....	118
5.3.20	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-chlorostyryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (46) .....	119
5.3.21	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-3-bromostyryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (47) .....	120
5.3.22	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-4-(trifluoromethyl)styryl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (48) .....	121
5.3.23	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-2-(thiophen-2-yl)vinyl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (49).....	122
5.3.24	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-2-(ferrocen-1-yl)vinyl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (50).....	123
5.3.25	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-2-(pyridin-4-yl)vinyl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (51) .....	124
5.3.26	2,2-Difluoro-4,6-bis(( <i>E</i> )-2-(pyren-1-yl)vinyl)-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin (52).....	124
<b>5.4</b>	<b>Synthese der freien Curcuminoide durch Hydrolyse der BF<sub>2</sub>-Gruppe .....</b>	<b>125</b>
5.4.1	Allgemeine Vorschrift (Verbindungen 53, 54, 57 und 58).....	125
5.4.2	Allgemeine Vorschrift (Verbindungen 55 und 59) .....	125
5.4.3	Allgemeine Vorschrift (Verbindungen 60-62) .....	126
5.4.4	(1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-5-Hydroxy-1,7-bis(3-methoxy-4-propargyloxyphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (53) .....	126
5.4.5	(1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-5-Hydroxy-1,7-bis(4-propargyloxyphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (54) ..	127
5.4.6	(1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-5-Hydroxy-1,7-bis(3-bromo-4-propargyloxy-5-methoxyphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (55).....	128
5.4.7	(1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-5-Hydroxy-1,7-bis(3,4-bis(propargyloxy)-phenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (57) .....	129
5.4.8	(1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-5-Hydroxy-1,7-bis(3-propargyloxy-4-methoxyphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (58) .....	130
5.4.9	(1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-5-Hydroxy-1,7-bis(4-(pent-4-in-1-yl)oxyphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (59) .....	131
5.4.10	(1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-5-Hydroxy-1,7-bis(4-trifluoromethylphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (60) .....	132
5.4.11	(1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-5-Hydroxy-1,7-bis(thien-2-yl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (61).....	133
5.4.12	(1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-5-Hydroxy-1,7-bis(phenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (62) .....	134
5.4.13	(1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-5-Hydroxy-1,7-bis(ferrocen-1-yl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (63) .....	134
<b>5.5</b>	<b>Synthese der Übergangsmetallkomplexe .....</b>	<b>135</b>
5.5.1	Allgemeine Vorschrift für ungeladene Übergangsmetallkomplexe .....	135
5.5.2	[Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymen)Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )] (64) .....	135
5.5.3	[Rh( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )] (68) .....	136
5.5.4	[Ir( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )] (69) .....	137
5.5.5	[Pd( $\kappa$ C <sup><i>l</i></sup> , $\kappa$ N-dbma)( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )] (75) .....	138
5.5.6	[Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymen)Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )] (65) .....	139

5.5.7	[Rh( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )] (70)	140
5.5.8	[Ir( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )] (71)	141
5.5.9	[Pd( $\kappa$ C', $\kappa$ N-dbma)( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )] (80)	142
5.5.10	[Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymen)Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>49</sub> H <sub>57</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> )] (67)	143
5.5.11	[Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymen)Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> )] (66)	144
5.5.12	[Rh( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> )] (72)	145
5.5.13	[Ir( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> )] (73)	146
5.5.14	[Pd( $\kappa$ C', $\kappa$ N-dbma)( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> )] (79)	147
5.5.15	[Pd( $\kappa$ C', $\kappa$ N-dbma)( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> )] (81)	148
<b>5.6</b>	<b>Synthese der Komplexe <i>cis</i>-[(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][X]<sub>2</sub></b>	<b>149</b>
5.6.1	Allgemeine Vorschrift	149
5.6.2	X = F <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> (91)	149
5.6.3	X = MeSO <sub>3</sub> (92)	149
5.6.4	X = F <sub>3</sub> CSO <sub>3</sub> (93)	149
5.6.5	X = BF <sub>4</sub> (94)	150
5.6.6	X = PF <sub>6</sub> (95)	150
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>151</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG</b>	<b>I</b>
<b>7.1</b>	<b>Kristallografische Daten</b>	<b>I</b>
<b>7.2</b>	<b>UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der BF<sub>2</sub>- Komplexe</b>	<b>III</b>
7.2.1	UV/Vis- Spektren in Dichlormethan	III
7.2.2	Fluoreszenzspektren der BF <sub>2</sub> - Komplexe in Dichlormethan und im Feststoff (gestrichelte Linie; nur 37-52)	VII
<b>7.3</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XI</b>
<b>7.4</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
<b>7.5</b>	<b>Verzeichnis der Schemata</b>	<b>XVII</b>
<b>7.6</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XIX</b>
<b>8</b>	<b>LEBENS LAUF</b>	<b>XX</b>
<b>9</b>	<b>PUBLIKATIONEN UND PRÄSENTATIONEN</b>	<b>XXII</b>
<b>10</b>	<b>DANKSAGUNG</b>	<b>XXIII</b>
<b>11</b>	<b>SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG</b>	<b>XXV</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Curcumin und Curcuminoide in der Natur

Curcumin ist ein sekundärer Pflanzenstoff, der von Pflanzen der Gattung *Curcuma* aus der Familie der Ingwergewächse (*Zingiberaceae*) gebildet wird<sup>[1]</sup>. Der Name wird vom Gewürz Kurkuma abgeleitet, welches aus dem Rhizom von *Curcuma longa* gewonnen wird und durchschnittlich zu zwei bis fünf Prozent aus Curcumin besteht<sup>[2]</sup>. Curcumin ist der für die gelbe Färbung verantwortliche Bestandteil von Curry und wird als Lebensmittelzusatzstoff E 100 auch zur Färbung anderer Lebensmittel eingesetzt<sup>[3]</sup>. Aufgrund von Farbe und Geschmack eignet es sich als Ersatzstoff für den wesentlich teureren Safran<sup>[4]</sup>. Neben Curcumin finden sich auch zwei natürliche Derivate, Demethoxycurcumin und Bisdemethoxycurcumin, in Kurkuma<sup>[5]</sup>. Diese unterscheiden sich durch das Fehlen von einer bzw. zwei Methoxygruppen von der Stammverbindung (Abbildung 1). Alle von der Grundstruktur des Curcumins abgeleiteten Stoffe werden auch als Curcuminoide bezeichnet<sup>[5]</sup>.



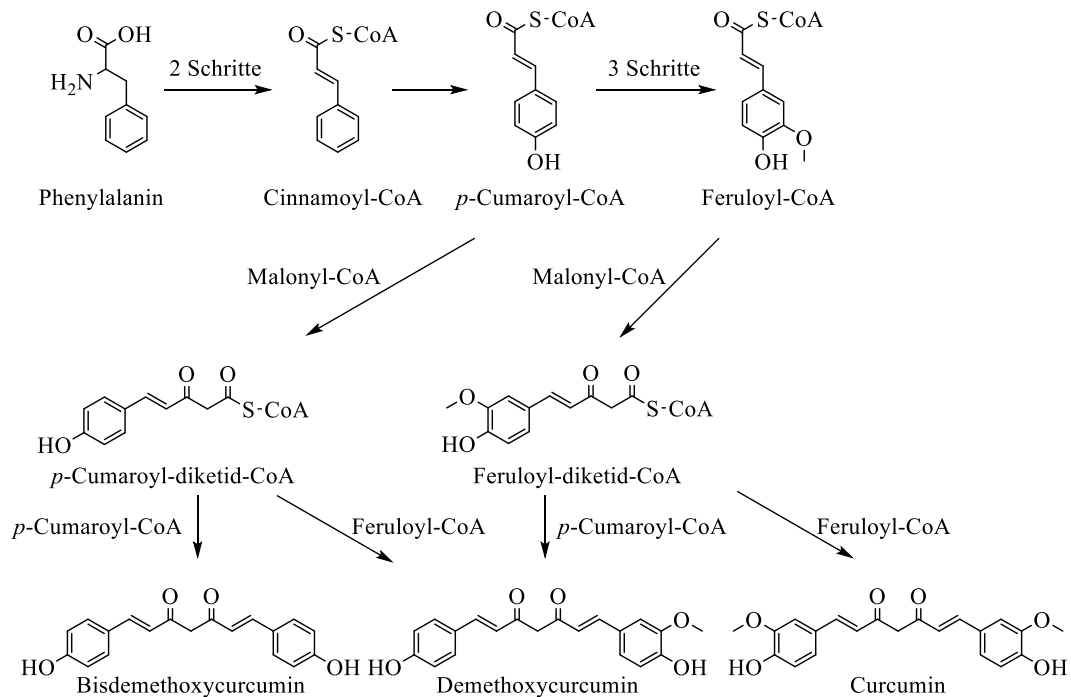
**Abbildung 1: Strukturen von Curcumin (A), Demethoxycurcumin (B) und Bisdemethoxycurcumin (C).**

### 1.1.1 Biosynthese der Curcuminstruktur

Ausgangsstoff für die Biosynthese aller Curcuminoide ist Phenylalanin (Schema 1). Diese Aminosäure wird zunächst zur Zimtsäure desaminiert und im folgenden Schritt mit Coenzym A verestert. Danach entsteht durch *para*-Hydroxylierung als erstes wichtiges Zwischenprodukt *p*-Cumaroyl-CoA. Der Hauptsyntheseweg führt nun in drei Stufen in der Metaposition eine Methoxygruppe ein (Feruloyl-CoA). Auf einem zweiten Syntheseweg hingegen wird das Cumaroyl-CoA direkt mit Malonyl-CoA zur Reaktion gebracht, wodurch die  $\beta$ -Diketostruktur entsteht.



Die gleiche Reaktion findet auch auf dem Hauptsyntheseweg statt. Die entstandenen Diketide werden nun von dem Enzym Curcumin- Synthase entweder mit einem Molekül Cumaroyl-CoA oder Feruloyl-CoA zur Reaktion gebracht, wodurch die jeweiligen Curcuminoide entstehen [6, 7].

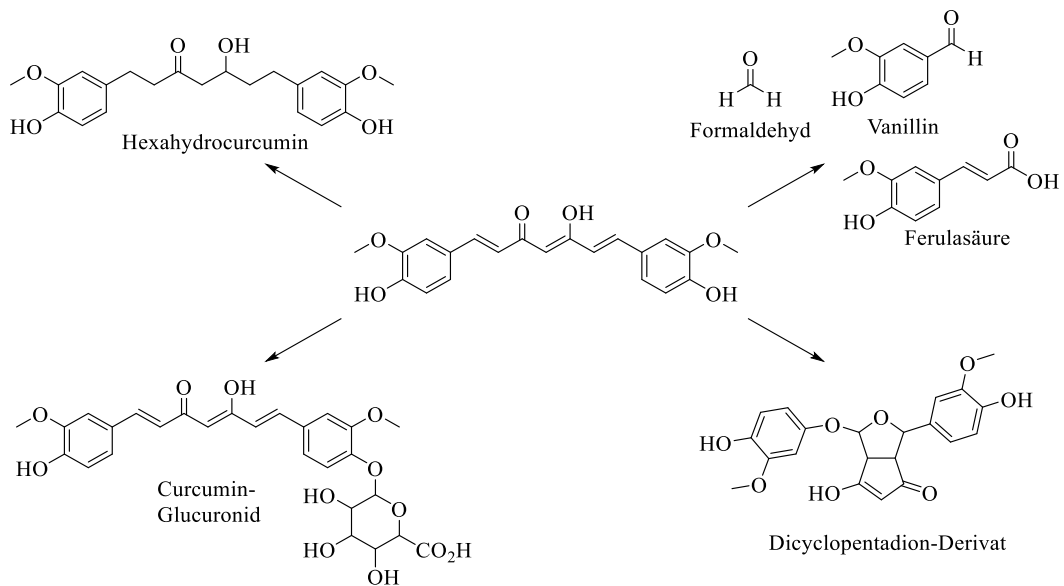


**Schema 1: Biosyntheseweg der natürlichen Curcuminoide (geändert nach Lit. [6]).**

### 1.1.2 Biologischer und chemischer Abbau

In der Natur beginnt der Abbau der Curcuminoide häufig in zwei Schritten: der Reduktion der Doppelbindungen durch die Alkoholdehydrogenase und der Konjugation mit Sulfat oder Glucuronat zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit<sup>[8-10]</sup>. Zusätzlich wurden zwei weitere Abbaumechanismen *in vitro* beschrieben: die oxidative Spaltung des Rückgrats sowie die Autoxidation<sup>[11, 12]</sup>. Beim Erstgenannten führt die Spaltung zu substituierten Benzaldehyden und Zimtsäuren. Im Fall des Curcumins sind es Vanillin und Ferulasäure. Dies geschieht ebenfalls bei der Zersetzung von Curcuminoide in basischen Medien<sup>[13]</sup>. Beim Autoxidationsmechanismus folgt der Abstraktion eines Protons

eine radikalische Cyclisierung, welche letztendlich zu Dicyclopentadienen führt<sup>[14]</sup>.



**Schema 2: Metabolismus von Curcumin (geändert nach Lit. <sup>[14]</sup>).**

Ein zusätzlicher Abbauweg ist die der radikalische Zersetzung des Curcumins. Bei der homolytischen Spaltung der zentralen Doppelbindung entstehen Ferulasäure und Coniferylaldehyd, jedoch kein Formaldehyd<sup>[15]</sup>.

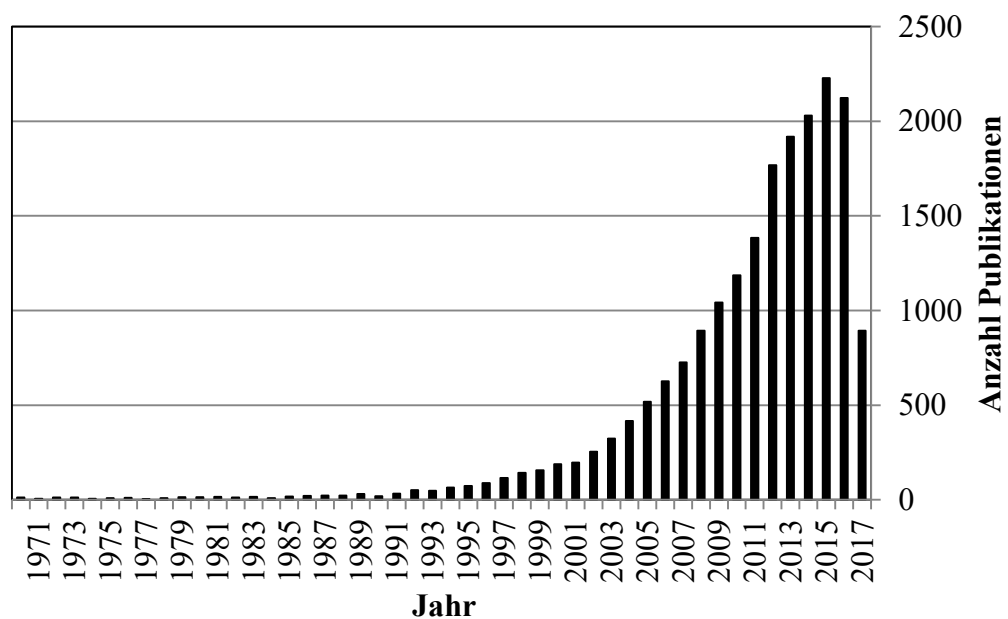
## 1.2 Biologische Aktivitäten von Curcumin

In der traditionellen indischen und chinesischen Medizin wird Kurkuma seit über tausend Jahren als entzündungshemmende Arznei zur Wundheilung sowie zur Behandlung von Bauch- und Zahnschmerzen, Menstruationsbeschwerden und Koliken eingesetzt<sup>[16]</sup>. Es konnten in der jüngeren Vergangenheit verschiedenste medizinisch relevante Eigenschaften von Curcumin nachgewiesen werden. Die schmerzlindernde und antiinflammatorische Wirkung des Curcumins wurde auf die Inhibition die Enzyme Cyclooxygenase-2, Lipoxygenase und NO-Synthase zurückgeführt<sup>[17]</sup>. Weiterhin zeigt Curcumin verschiedene kanzerostatische und antikarzinogene Eigenschaften<sup>[18]</sup>. Es kann der Bildung von Darmkrebs durch die Reduktion der Anzahl und Größe von Darmpolypen vorbeugen<sup>[19]</sup>. Zudem wurde in mehreren Studien eine Hemmung der Metastasenbildung bei Prostata- und

Brustkrebs aufgezeigt<sup>[20, 21]</sup>. Weitere Studien untersuchten die Wirksamkeit von Curcumin in der Behandlung von Arthrose<sup>[22]</sup>, Morbus Alzheimer<sup>[23]</sup>, Morbus Parkinson<sup>[24]</sup> und Nebeneffekten von Diabetes mellitus<sup>[25]</sup>.

Obwohl Curcumin keine bekannten Nebenwirkungen zeigt, stellt die geringe Bioverfügbarkeit ein großes Hindernis für die medizinische Anwendbarkeit dar. Die geringe Wasserlöslichkeit in Verbindung mit dem schnellen enzymatischen Abbau und der Empfindlichkeit gegenüber einer basisch induzierten Spaltung der Struktur des Curcumins stellen hierbei die Hauptprobleme dar<sup>[26, 27]</sup>.

Aufgrund seines breiten Spektrums an Eigenschaften hat Curcumin, insbesondere in den letzten fünfzehn Jahren, eine stetig wachsende Aufmerksamkeit geweckt (Abbildung 2).

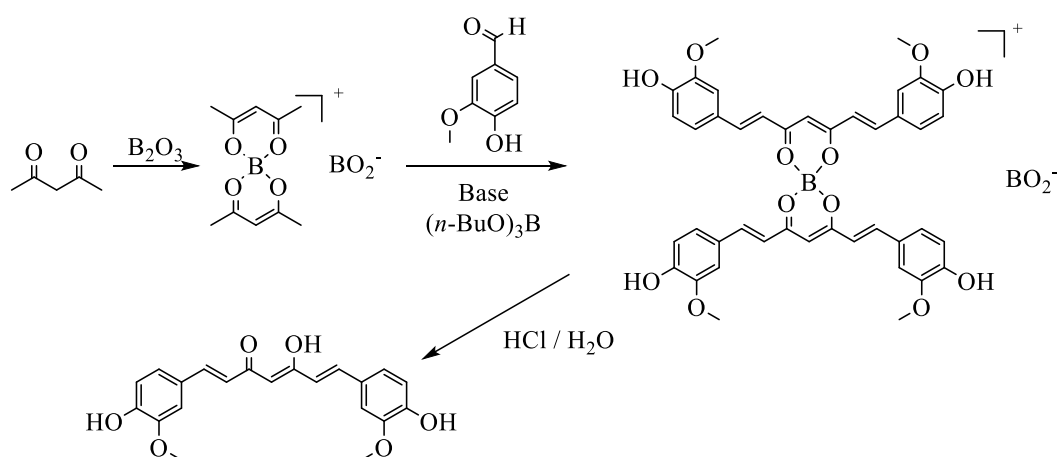


**Abbildung 2: Statistik über die Anzahl der publizierten Fachartikel und Patente mit dem Schlagwort Curcumin im Zeitraum von 1970 bis 2016.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Basierend auf Einträgen in Chemical Abstracts, abgerufen über SciFinder am 06.02.2017

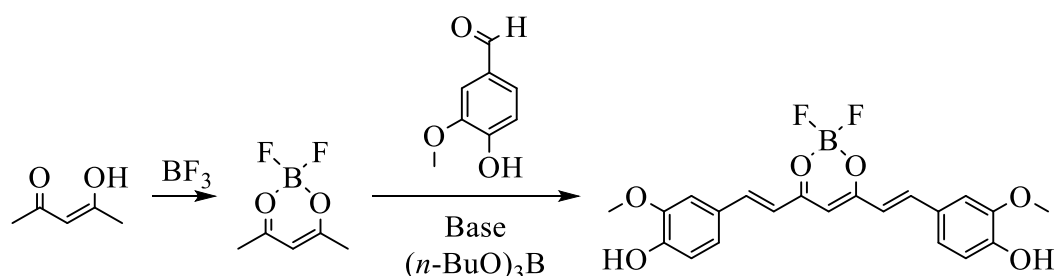
### 1.3 Synthetische Aspekte

Die chemische Synthese der Curcuminstruktur erfolgt durch zweifache basenkatalysierte Aldolkondensation eines entsprechenden Aldehyds mit 2,4-Pentandion (Acetylaceton). Im Acetylaceton liegen zwei Tautomere im Gleichgewicht miteinander vor, die Diketo- und die Keto- Enolform. In der Diketoform befindet sich das acideste Proton am Kohlenstoff C-3, wohingegen sich in der Keto- Enolform die acidesten Protonen nach dem *OH*- Proton an den Kohlenstoffen C-1 und C-5 befinden<sup>[28]</sup>. Um die sonst an C-3 stattfindende KNOEVENAGEL-Reaktion zu unterdrücken, wird traditionell nach PABON das Acetylaceton mit Borsäure oder Bortrioxid in Ethylacetat umgesetzt, um es in die Enolform zu zwingen<sup>[29]</sup>. Es bildet sich ein tetraedrischer Komplex, welcher nach Abschluss der Reaktion durch wässrig- saure Hydrolyse wieder zerstört wird (Schema 3). Als Base hat sich neben Piperidin aufgrund der höheren Basizität *n*-Butylamin durchgesetzt. Um das während der Reaktion entstehende Wasser abzufangen, wird zusätzlich Tri-*n*-butylborat eingesetzt. Die Aufarbeitung umfasst in der Regel die wässrige Extraktion von Borsäure, *n*-Butanol sowie nicht umgesetztem Acetylaceton. Danach erfolgen säulenchromatographische Abtrennungen des nicht vollständig abreagierten Aldehyds sowie des noch vorhandenen Borkomplexes und die Umkristallisation der erhaltenen Produktphase. Die Gesamtausbeute beträgt bis zu 70 Prozent<sup>[29]</sup>.



Schema 3: Synthese von Curcumin mit Bortrioxid.

Neben der aufwändigen Aufarbeitung gibt es noch das weitere Problem, dass je stärker die Substituenten an den aromatischen Ringsystemen variiert werden, desto geringer die nach der Aufarbeitung erhaltene Ausbeute ausfällt<sup>[30]</sup>. Ein zuerst 2011 von RAO beschriebener Ansatz verwendet  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  als Komplexbildner<sup>[31]</sup>. Die Reaktionsführung wurde 2013 von ZHANG weiterentwickelt<sup>[32]</sup>. Durch den Einsatz von Toluol als Lösungsmittel fällt das gewünschte Curcuminoid als  $\text{BF}_2$ -Komplex aus der Reaktionsmischung aus und kann durch Filtration isoliert werden (Schema 4). Die Aufarbeitung wird dadurch auf das Waschen des Niederschlags mit Toluol und Wasser reduziert. Gleichzeitig steigt die Ausbeute trotz verschiedenartigster Derivatisierungen auf über 80 Prozent.



**Schema 4: Synthese des Curcumin- $\text{BF}_2$ -Komplexes**

Die anschließende Freisetzung des Curcuminoids aus dem  $\text{BF}_2$ -Komplex ist im Fall von Curcumin laut RAO in einem mit wässriger NaOH versetzten Gemisch aus Methanol und Wasser im Verhältnis von acht zu zwei bei einer Temperatur von 65 °C möglich<sup>[31]</sup>. ZHANG gibt für die gleiche Reaktion ein nicht näher definiertes Gemisch aus Methanol und DMSO bei 100 °C an<sup>[32]</sup>.

## 1.4 Fluoreszenzfarbstoffe

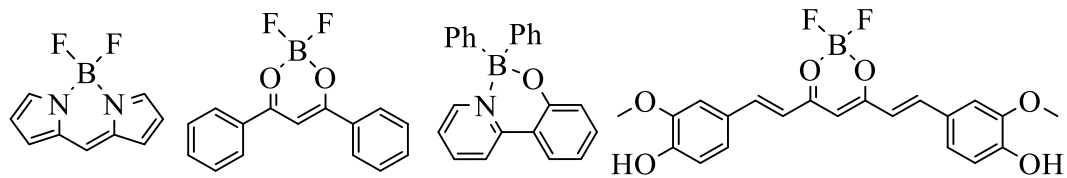
Organische Fluoreszenzfarbstoffe haben in der jüngeren Vergangenheit ein hohes Interesse geweckt. Wichtig für diese Farbstoffe sind hohe Quantenausbeuten, Photostabilität, Stokes-Verschiebungen sowie die einfache Möglichkeit, ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften zu variieren. Mögliche Anwendungsbereiche sind organische Solarzellen<sup>[33]</sup>, Photokatalysatoren<sup>[34-36]</sup>,

Sensoren<sup>[37]</sup>, optische Bildgebungsverfahren<sup>[38]</sup>, medizinische Diagnostik<sup>[39]</sup> und die photodynamische Therapie<sup>[40]</sup>.

Fluoreszenz-Eigenschaften wie Emissionswellenlänge, Quantenausbeute und Lebensdauer hängen jedoch von einigen entscheidenden Faktoren ab. Dies sind neben intrinsischen Eigenschaften wie der Größe des delokalisierten  $\pi$ -Systems sowie induktiven oder mesomeren Effekten diverser Substituenten insbesondere die Kristallpackung und daraus resultierend intermolekulare Wechselwirkungen<sup>[41–44]</sup>. Letztere können die Fluoreszenz von in Lösung fluoreszierenden Farbstoffen im Feststoff völlig auslöschen. Die häufigsten Gründe für das Quenchen von Festkörperfluoreszenz sind intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[45–47]</sup>.

Eine wichtige Möglichkeit zur Generierung von Festkörperfluoreszenz ist also vor allem die Störung der Kristallpackung. Durch die dadurch resultierenden höheren intermolekularen Abstände verringern sich auch die intermolekularen Wechselwirkungen, was wiederum die Intensität der Festkörperfluoreszenz steigert. Dies funktioniert beispielsweise durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten<sup>[48]</sup>, die Verringerung der Molekülsymmetrie<sup>[49]</sup> sowie die Cokristallisation mit anderen Molekülen<sup>[50]</sup>.

Eine wichtige Gruppe von Fluoreszenzfarbstoffen beruhen auf vierfach koordinierten Borkomplexen, insbesondere solche mit  $\text{BF}_2$ -Gruppen<sup>[51–63]</sup>. Betrachtet man die auf  $\text{BF}_2$ -Komplexen beruhenden Fluoreszenzfarbstoffe, gelangt man unweigerlich zu 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen, besser bekannt als BODIPY (difluoroboron *dipyrromethene*)<sup>[64]</sup>. Trotz exzellenter Quantenausbeuten, schmaler Fluoreszenzbanden sowie hoher Stabilität mangelt es Farbstoffen dieses Typs häufig an größeren Stokes-Verschiebungen<sup>[65–69]</sup>. Daher wurde bereits auf verschiedene Arten versucht, alternative Strukturen zu Dipyrrolylmethen als Ligand zu entwickeln. Dies umfasst unter anderem verschiedene heterocyclische  $N,N$ -<sup>[70, 71]</sup> und  $N,O$ -Chelate<sup>[72, 73]</sup> sowie  $O,O$ -Chelate, welche auf der Grundstruktur von Dibenzoylmethan beruhen<sup>[74–76]</sup> (Abbildung 3).



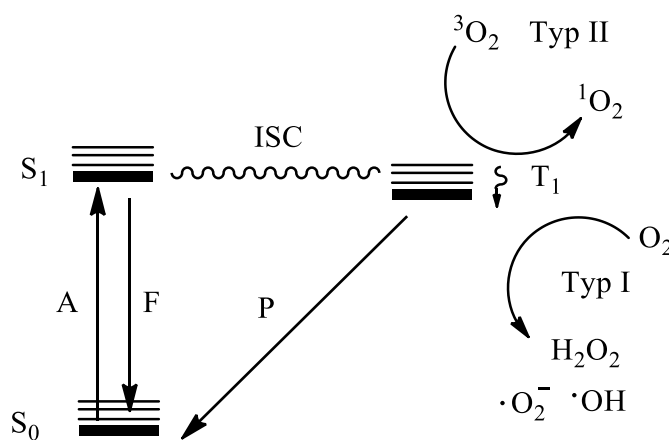
**Abbildung 3: Beispiele für fluoreszierende vierfach koordinierte Borkomplexe.**

Durch das verhältnismäßig kleine delokalisierte  $\pi$ - System von Dibenzoylmethan liegen die Anregungs- und Emissionswellenlängen dieser Systeme im ultravioletten bis blauen Spektralbereich. Dies steht aufgrund der mit Strahlung dieser Wellenlängen einhergehenden Gewebeschäden einer potentiellen medizinischen Anwendung in der photodynamischen Therapie entgegen. Die Vergrößerung des  $\pi$ - Systems, z. B. durch den Wechsel von Dibenzoylmethan zu Diferuloylmethan (Curcumin), kann jedoch die Anregungs- und Emissionswellenlängen weiter in den sichtbaren Bereich verschieben<sup>[77-79]</sup>. Es wurde bereits gezeigt, dass einige Vertreter dieser Verbindungsklasse über hohe Quantenausbeuten und Stokes- Verschiebungen sowie eine gute Photostabilität verfügen<sup>[79]</sup>.

### 1.4.1 Photodynamische Therapie

Die photodynamische Therapie beruht auf der Generierung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS =  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$ ) oder Singulett-Sauerstoff durch Bestrahlung mit Licht<sup>[80]</sup>. Hierbei wird der verwendete Farbstoff in das entsprechende Gewebe injiziert und durch Bestrahlung elektronisch angeregt. Nun kann die Relaxation in den Grundzustand ( $S_0$ ) auf verschiedene Weisen erfolgen (Schema 5). Neben der Relaxation durch die Aussendung eines Lichtquants (Fluoreszenz) oder der Umwandlung in einen stark vibronisch angeregten  $S_0$  (Internal Conversion) kann auch Spinumkehr in einen elektronisch angeregten Triplettzustand  $T_1$  (Intersystem Crossing) erfolgen. Da der Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  das Pauli- Prinzip verletzen würde, handelt es sich um einen verbotenen Übergang. Zur Relaxation dieses Zustands existieren zwei Möglichkeiten. Zum einen kann nach erneuter Spinumkehr die Energie durch Aussendung eines Lichtquants (Phosphoreszenz) passieren. Bei Anwesenheit von Sauerstoffmolekülen kann es

auch zu einem Energieübertrag auf diese kommen. Dies ist erlaubt, da Sauerstoff ein Molekül mit einem Triplett- Grundzustand ist. Dabei erfährt eines der ungepaarten Elektronen des Sauerstoffmoleküls eine Spinumkehr und es erfolgt eine Spinpaarung der Elektronen im  $\pi^*$ -Orbital. Dieser Vorgang wird bezüglich der Erzeugung von ROS auch als Typ-II-Mechanismus bezeichnet<sup>[81]</sup>. Alternativ kann auch aus  $T_1$  ein Elektron direkt auf den molekularen Sauerstoff übertragen werden (Typ-I-Mechanismus<sup>[81]</sup>). Es entsteht ein Superoxid- Anion, aus welchem durch Folgereaktionen auch Wasserstoffperoxid und Hydroxylradikale entstehen können<sup>[82]</sup>.



**Schema 5: Vereinfachtes JABLONSKI-Diagramm zur Illustration der Generierung reaktiver Sauerstoffspezies (S: Singulettzustand; T: Triplettzustand; A: Absorption; F: Fluoreszenz; ISC: Intersystem Crossing; P: Phosphoreszenz).**

Die erzeugten Spezies schädigen an der bestrahlten Stelle benachbartes Gewebe. Der Vorteil dieser Behandlung ist die sehr exakte und lokal beschränkte Schädigung des Gewebes. Daher eignet sich diese Therapie besonders für die Behandlung von Tumoren. Der Nachteil ist jedoch die geringe Eindringtiefe des Lichtes in das zu behandelnde Gewebe. Dies beschränkt die Anwendbarkeit dieser Methode auf Hauttumore und endoskopisch erreichbares Gewebe<sup>[80]</sup>.

Farbstoffe, welche sich für die photodynamische Therapie eignen sollen, müssen einige Kriterien erfüllen: Neben einer hohen Photostabilität und einer geringen Toxizität im Dunkeln müssen sie auch eine ausreichende Stabilität gegenüber der Oxidation durch  $^1O_2$  und  $H_2O_2$  aufweisen.

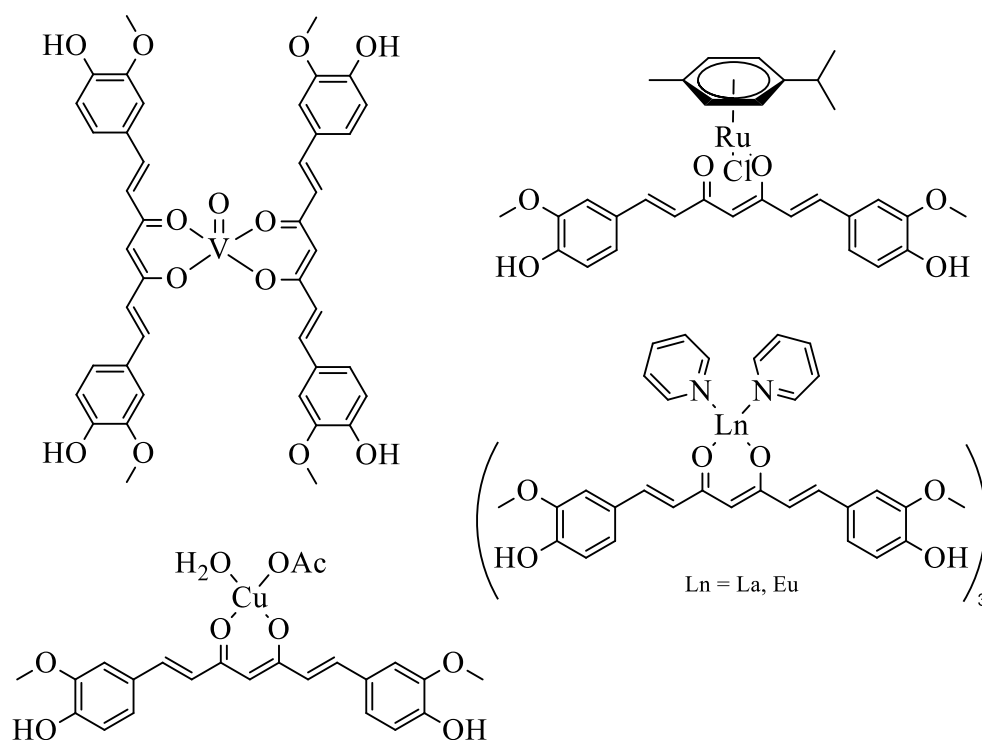


## 1.5 Metallkomplexe von Curcuminoiden

Um die Bioverfügbarkeit sowie die biologische Wirksamkeit, insbesondere gegen Krebs, zu verbessern, wird nicht nur durch die Modifikation der Curcuminstruktur an sich, sondern auch durch die Bildung von Metallkomplexen versucht, die Wasserlöslichkeit sowie die Stabilität zu verbessern<sup>[18, 83]</sup>.

Die erste Publikation über Metallkomplexe von Curcumin und seinen Derivaten stammt aus dem Jahr 1988 von BEYER<sup>[84]</sup> und beschäftigt sich ausschließlich mit Kupfer- und Nickelkomplexen. Die nächste Publikation bezüglich der Curcumin-Metallkomplexe erschien erst neun Jahre später durch BECK im Rahmen einer Serie von Publikationen über Metallkomplexe von Farbstoffen. Hierbei verbreiterte sich das Spektrum der Metalle auf Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium, Iridium und Cobalt<sup>[85]</sup>. Seit Anfang der 2000er Jahre hat sich die Anzahl der Publikationen mit dem Thema Metallkomplexe von Curcuminoiden sehr stark erhöht<sup>[18, 83, 86]</sup>.

Die Komplexierung an sich erhöht einerseits die Rigidität des Rückgrats und entfernt andererseits ein acides Proton aus dem System. Beides erhöht die Stabilität des Liganden gegenüber photoinduzierter oder oxidativer Zersetzung<sup>[87, 88]</sup>.



**Schema 6: Beispiele für literaturbekannte Metallkomplexe von Curcumin (cur)<sup>[89-92]</sup>.**

Abhängig von Metall und Coliganden sind für Curcumin-Metall-Komplexe verschiedenste Eigenschaften berichtet worden. Der Kupferkomplex [Cu(cur)(H<sub>2</sub>O)(OAc)] zeigt deutlich bessere Eigenschaften als freies Curcumin beim Abfangen freier Hydroperoxid-Radikale<sup>[89]</sup>. Lanthan- und Gadolinium-<sup>[93]</sup> sowie Europium- und Dysprosium-Komplexe<sup>[94]</sup> verstärken neben den antibakteriellen Eigenschaften auch die Photozytotoxizität des Liganden. Lanthanoid-Komplexe von Curcumin und seinen Derivaten haben außerdem eine potentielle Anwendung als Fluoreszenzmarker in der Bioanalytik<sup>[90]</sup>.

Neben Zink<sup>[88]</sup> und Palladium<sup>[87]</sup> sind vor allem Komplexe von Ruthenium<sup>[92, 95]</sup> und Oxovanadium<sup>[91, 96]</sup> auf ihre Zytotoxizität untersucht worden. Ziel ist es, eine höhere Selektivität als, bisher nur äußerst unspezifisch wirkende, Krebsmedikamente wie Cisplatin<sup>[97-99]</sup> zu erreichen. Zusätzlich könnten andere Metalle und Liganden auch eine Veränderung des Wirkmechanismus induzieren und so bestehende Resistenzen umgehen. Interessanterweise beschränken sich die Rutheniumkomplexe auf *p*-Cymen als Coligand. Ruthenium-Curcumin-Komplexe mit anderen Liganden sind nicht bekannt. Ebenso interessant ist die

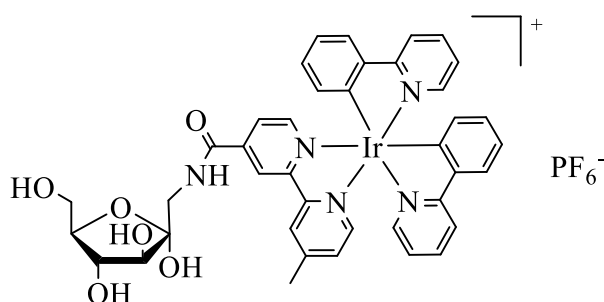
verhältnismäßig geringe Anzahl an Publikationen von entsprechenden Platinkomplexen. Zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit wurden lediglich vier Platinkomplexe des Curcumins in drei Publikationen beschrieben: Zwei Komplexe mit Phosphanliganden<sup>[85]</sup>, der Bichelat-Komplex<sup>[100]</sup> und der Diammin-Komplex<sup>[101]</sup>. Noch geringer ist die Zahl der bisher publizierten Titanocen-Komplexe mit Curcuminoid-Liganden. Diese Art von Komplexen ist gänzlich unbekannt. Es existieren nur Publikationen über die entsprechenden Komplexe mit Acetylacetonato-Liganden<sup>[102-104]</sup>.

Für die meisten Metallkomplexe werden hohe Stabilitäten gegenüber höheren Temperaturen, Licht, Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit beschrieben. Jedoch wurde in der jüngeren Vergangenheit ein Problem von Komplexen mit Curcuminliganden, insbesondere von Übergangsmetallen der sechsten Periode, aufgezeigt. So berichtet beispielsweise DYSON über eine deutlich höhere Tendenz von Iridium-Halbsandwichkomplexen, in einem Wasser-DMSO-Gemisch den Curcuminliganden gegen Lösungsmittel auszutauschen<sup>[105]</sup>. Der entsprechende Rhodiumkomplex ist über 96 Stunden stabil gegenüber Hydrolyse. In wässriger Natriumchloridlösung in intra- oder extrazellulärer Konzentration (5 bzw. 100 mM) erfolgt jedoch bereits nach 24 Stunden eine Hydrolyse. Eine erhöhte Instabilität von Iridium- gegenüber Rhodiumkomplexen ist allerdings auch für andere Ligandensysteme bekannt<sup>[106, 107]</sup>.

## 1.6 Monosaccharide und Tumorzellen

Monosaccharide werden über hochspezifische, membranständige Transportproteine in Zellen aufgenommen<sup>[108]</sup> oder bilden als Substituenten an hochmolekularen Proteinen bzw. Oligosaccharidketten die entscheidenden „Andockstationen“ für komplexe Erkennungsprozesse<sup>[109]</sup>. Besonders wichtig dabei ist, dass sich die Expression der einzelnen Transportproteine und Rezeptoren je nach Zelltyp und -status stark unterscheidet. Zum Beispiel wird der Glucosetransporter GLUT1 von den meisten Zelltypen exprimiert; er ist jedoch hochspezifisch für D-Glucose und toleriert so gut wie keine strukturelle Modifikation seines Substrates. So können beispielsweise entsprechende

glucosesubstituierte Metallkomplexe nicht mehr über den Transporter aufgenommen werden<sup>[110]</sup>. Im Gegensatz dazu wird der D-Fructose-spezifische Transporter GLUT5 nur von ausgewählten Zelltypen in deren Membran eingebaut (in Niere und Dünndarm, aber u.a. auch in 85 % von 33 getesteten Brustkrebszelllinien)<sup>[111]</sup>. Zudem konnte LEVI nachweisen, dass große organische Reste an 1-Position der D-Fructose bei der Aufnahme durch den Transporter toleriert werden<sup>[112]</sup>. Aktuelle Forschungen in diesem Bereich haben gezeigt, dass auch sterisch anspruchsvolle Metallkomplexe durch GLUT5 aufgenommen werden (Abbildung 4)<sup>[113]</sup>.



**Abbildung 4: Durch GLUT5 tolerierter Iridiumkomplex<sup>[113]</sup>.**

Über Inhibitionsexperimente konnte TATIBOUET indirekt zeigen, dass ein Allylsubstituent in 6-Position der D-Fructose keine verminderte Affinität zu GLUT5 zur Folge hat<sup>[114]</sup>. Den damit vorgezeichneten D-Fructose-Derivaten kommt somit ein hohes Potenzial für die Synthese von selektiven, aktiven Metallkomplexen zu, welche ein Targeting von GLUT5-exprimierenden Zellen ermöglichen können. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass durch die Hydrophilisierung der Metallkomplexe deren unspezifische Aufnahme in andere Zellen meist nicht mehr möglich ist und sie dadurch für diese Zellen nicht toxisch sind.

## 1.7 Konjugierte Bisferrocene

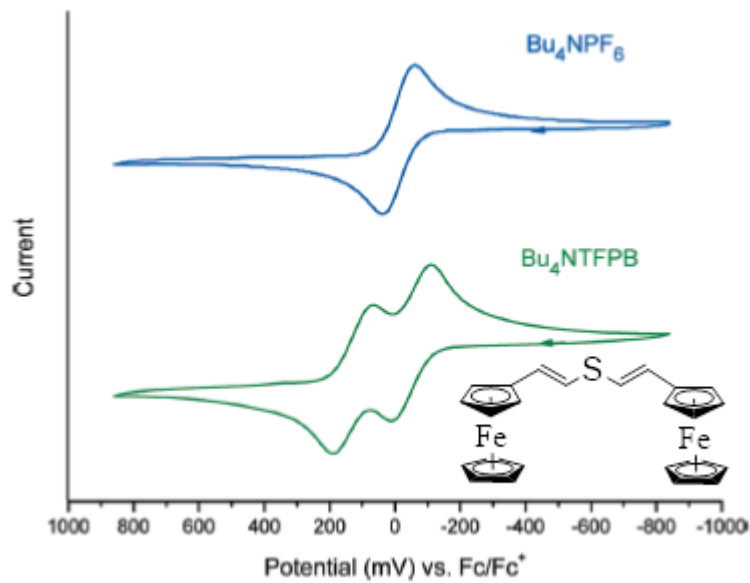
Durch konjugierte Systeme verbrückte Bisferrocene haben in der Vergangenheit Aufmerksamkeit aufgrund ihrer Eigenschaften als molekulare Leiter (engl. „molecular wires“) erregt. Diese Leiter könnten als Bausteine für zukünftige nanodimensionierte elektrische Geräte dienen. Besondere Merkmale dieser

Struktur motive sind die einfache und reversible Oxidierbarkeit des Ferrocens sowie die hohe Stabilität des Ferrocenium-Fragments.

Durch den Einsatz eines konjugierten Systems als Linker wird, wenn das Molekül einfach oxidiert wird, die entstehende positive Ladung über das System delokalisiert. Dieser Effekt in gemischtvalenten Systemen wird auch als elektronische Kommunikation zwischen den Untereinheiten bezeichnet. Für dieses Verhalten existieren zwei unterschiedliche Erklärungsansätze, genannt „Superexchange“ und „Hopping“<sup>[115–120]</sup>.

Bisher wurden Bisferrocene, die über einen sowie über beide Cyclopentadienylringe verknüpft sind<sup>[121]</sup>, zahlreiche weitere Linkersysteme wie Alkene<sup>[122]</sup>, Alkine<sup>[121, 123, 124]</sup>, (poly-) heteroaromatische Systeme<sup>[125]</sup> und Cumulene<sup>[126, 127]</sup> untersucht. Zusätzlich wurden Untersuchungen bezüglich der Rolle von eingefügten Heteroatomen<sup>[128]</sup> wie Sauerstoff, Phosphor, Schwefel oder Selen, aber auch Ruthenium als Linker<sup>[129]</sup>, angestellt.

Weiterhin ist bekannt, dass durch einen Wechsel des Elektrolyten eine elektronische Kommunikation in konjugierten Bisferrocenen nachweisbar werden kann. Sollte die Separation der beiden Oxidationspeaks nur gering sein, kann ein schwächer koordinierendes Anion die Separation verbessern (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Veränderung des Cyclovoltammogramms von  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-S-C}\equiv\text{C-Fc}$  durch Variation des Elektrolyten ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  = Tetra-*n*-butylammonium Hexafluorophosphat;  $\text{Bu}_4\text{NTFPB}$  = Tetra-*n*-butylammonium Tetrakis-(3,5-bis-(trifluoromethyl)phenyl)borat. Scanrate 50 mV/s. Abbildung geändert nach Literatur<sup>[128]</sup>. Copyright (2010) American Chemical Society.

Zwar wurde Ferrocenylcurcumin bereits beschrieben, jedoch wurden nur seine Kupfer- und Nickelkomplexe elektrochemisch untersucht. Hierbei wurde keine separate Oxidierbarkeit der einzelnen Ferrocenyl-Untereinheiten festgestellt<sup>[130]</sup>.

## 2 Motivation und Zielstellung

Die Chemie des Curcumins und seiner Derivate ist äußerst variabel und vielseitig. Aufgrund des breiten Spektrums an biologischen Aktivitäten und optischen Eigenschaften könnten Curcuminderivate sowohl medizinische als auch Anwendungen im technischen Bereich haben.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, neuartige Curcuminoide zu synthetisieren und zu charakterisieren. Hierbei sollen mehrere Schwerpunkte bearbeitet werden.

Entscheidend ist zunächst die Optimierung der Curcuminsynthese entweder durch Verbesserungen der Bortrioxid-Route oder durch eine Zweistufensynthese über die  $\text{BF}_2$ -Komplexe und deren anschließende Hydrolyse. Dies soll dann der Entwicklung einer Plattform zur Anbringung von Zucker-Azid-Derivaten mittels „Click“-Reaktionen an Curcuminderivate durch die Arbeitsgruppe GOTTSCHALDT dienen.

Im Folgenden sollen neuartige carbo-, poly- und heterocyclische Curcuminderivate sowie Ferrocenylcurcumin und deren  $\text{BF}_2$ -Komplexe synthetisiert werden. Der Fokus der carbocyclischen Curcuminoide soll neben der Bereitstellung von „Click“-Targets auf elektronenziehenden und Substituenten in *meta*-Position liegen. Alle erhaltenen  $\text{BF}_2$ -Komplexe sollen spektroskopisch bezüglich ihrer Fluoreszenzeigenschaften in Lösung und eventuelle Festkörperfluoreszenz untersucht werden. Zusätzlich sollen das Ferrocenylcurcumin und sein  $\text{BF}_2$ -Komplex mittels Cyclovoltammetrie auf eventuelle elektronische Kommunikation zwischen den Eisenatomen bei Oxidation des Moleküls überprüft werden.

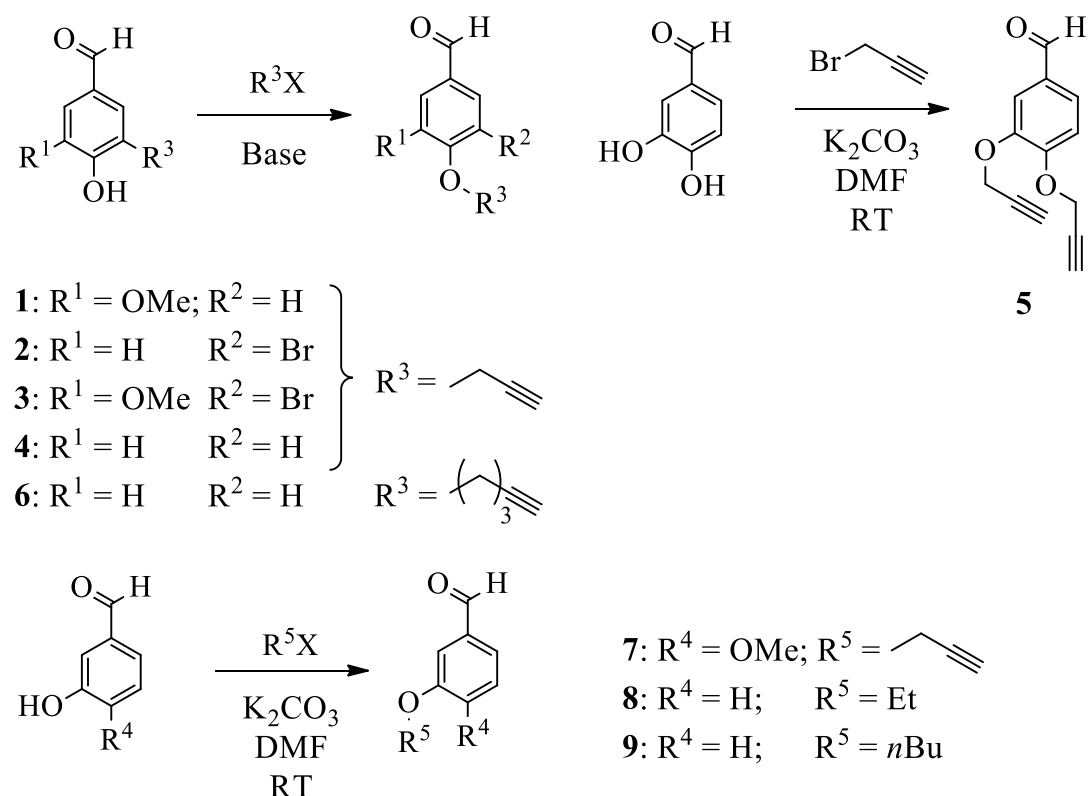
Ein letztes Ziel ist die Untersuchung der Koordinationsschemie der gewonnenen Curcuminoide durch die Synthese von Titan-, Ruthenium-, Rhodium-, Iridium-, Palladium- und Platin- Komplexen.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Synthese der aromatischen Aldehyde

##### 3.1.1 Benzaldehyde

Die Benzaldehyde 1-9 konnten mittels Williamson- Ethersynthese in Dimethylformamid bzw. Acetonitril in exzellenten Ausbeuten erhalten werden (Schema 7).



**Schema 7: Synthese der Benzaldehyde. Bedingungen 1-4, 7, 9: X = Br,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF, RT; 6: X = Cl,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , Acetonitril, 80 °C; 8: X = I,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF, RT.**

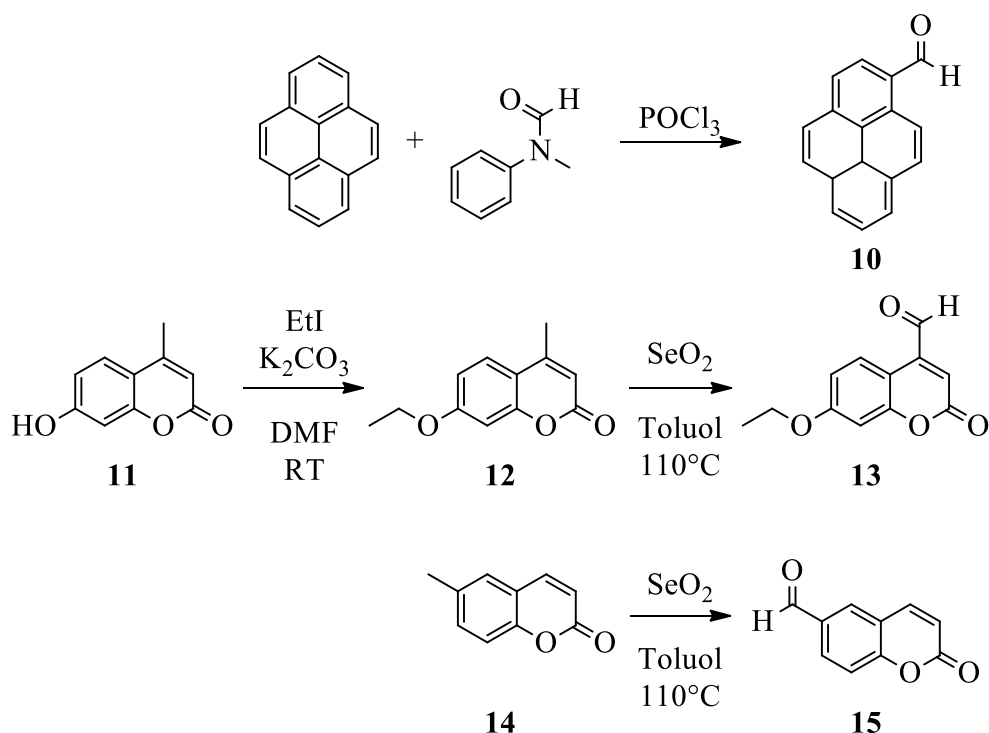
Für die Aldehyde 1-4 und 6 erwies sich die Reaktionsführung in DMF als effektiver als in Acetonitril oder Methanol. Laut den für diese Aldehyde in der Literatur publizierten Vorschriften<sup>[131-133]</sup> wären für die Aufreinigung eine Extraktion sowie Säulenchromatographie nötig. Diese Aufreinigungsschritte konnten erfolgreich durch das Einbringen des Reaktionsgemisches in Eiswasser und anschließender Filtration des ausgefallenen Produktes umgangen werden.



Diese Vorgehensweise hatte keinen negativen Einfluss auf die Ausbeute oder die Reinheit des Produktes. Die flüssigen Aldehyde **8** und **9** wurden mittels Extraktion und Vakuumdestillation als Reinsubstanzen erhalten. Verbindung **5** wurde aufgrund von Verunreinigungen mit nicht vollständig umgesetztem 3,4-Dihydroxybenzaldehyd säulenchromatographisch gereinigt. Die Anpassung der Synthese von **7** erwies sich als nicht effektiv. Daher wurde **7** nach der Literaturvorschrift<sup>[134]</sup> synthetisiert. Vermutlich reichte die Reaktivität des 5-Chloropent-1-ins als Nucleofug trotz Zugabe von Kaliumiodid nicht aus, um bei Raumtemperatur die gewünschte Reaktion zu erhalten. In allen Fällen konnten gute Übereinstimmungen der NMR-Daten mit Daten aus der Literatur<sup>[131–136]</sup> gefunden werden.

### 3.1.2 Polycyclische aromatische Aldehyde

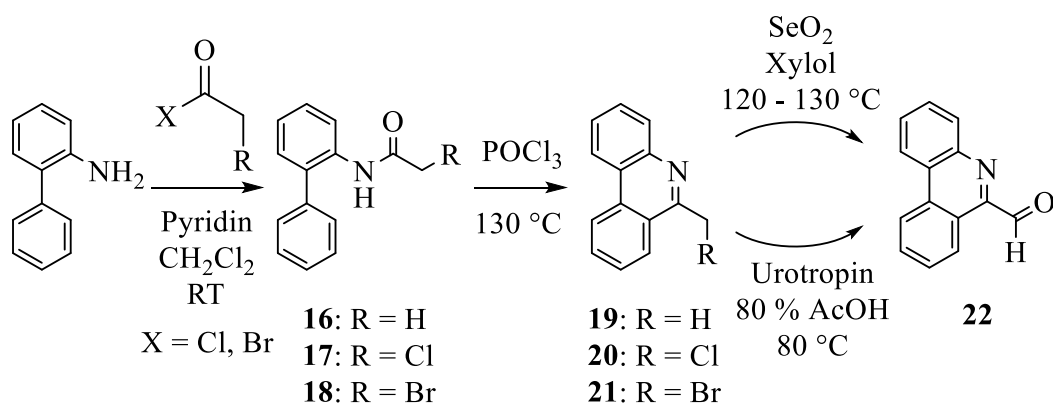
Pyren-1-aldehyd **10** wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>[137]</sup> durch eine VILSMEIER-HAACK-Reaktion an Pyren gewonnen (Schema 8).



Schema 8: Synthesestrategien für Pyren- und Coumarin- Aldehyde.

Es wurden zwei Formylcumarine synthetisiert. Dabei wurde die Aldehydfunktion einmal in Position 4 (**13**) und einmal in Position 6 (**15**) eingeführt. Dazu wurde zunächst analog zu den Aldehyden **1-4** und **7** ausgehend von kommerziell erhältlichem 4-Methyl-7-hydroxycumarin **11** die Hydroxylgruppe mit Ethyliodid in DMF alkyliert. Dies war wegen der besseren Löslichkeit in Toluol notwendig. Das erhaltene Cumarin **12** sowie 6-Methylcumarin **14** wurden dann im Sinne einer RILEY-Oxidation mit Selendioxid in Toluol für acht Stunden unter Rückfluss erhitzt. Hierbei konnten die Produkte **13** und **15** in einer guten Ausbeute erhalten werden.

Da im Gegensatz zu Pyren keine Direktsynthese des entsprechenden Aldehyds mittels der VILSMEIER-HAACK-Reaktion bekannt ist, wurden mehrere alternative Syntheserouten mit dem Ziel, Phenanthridin-6-aldehyd **22** zu erhalten, untersucht. Als Aldehydsynthesen wurden die Oxidation einer Methylgruppe mit Selendioxid (RILEY-Oxidation) sowie die SOMMELET-Synthese, die Oxidation eines Benzylhalogenids durch Urotropin, in Betracht gezogen (Schema 9).



#### Schema 9: Versuche der Synthese von Phenanthridin-6-aldehyd **22**.

Hierfür wurde zunächst 2-Aminobiphenyl mit Acetylchlorid, Chloracetylchlorid bzw. Bromacetylchlorid in Dichlormethan unter Zusatz von Pyridin als Hilfsbase zum entsprechenden Carbonsäureamid **16-18** umgesetzt. Diese Amide wurden im Folgenden in Phosphorylchlorid unter Dehydratisierung bei 130 °C zum jeweiligen substituierten Phenanthridin **19-21** cyclisiert. Beide Schritte wurden analog zu einer Literaturvorschrift für Verbindung **20** durchgeführt<sup>[138]</sup>. Im

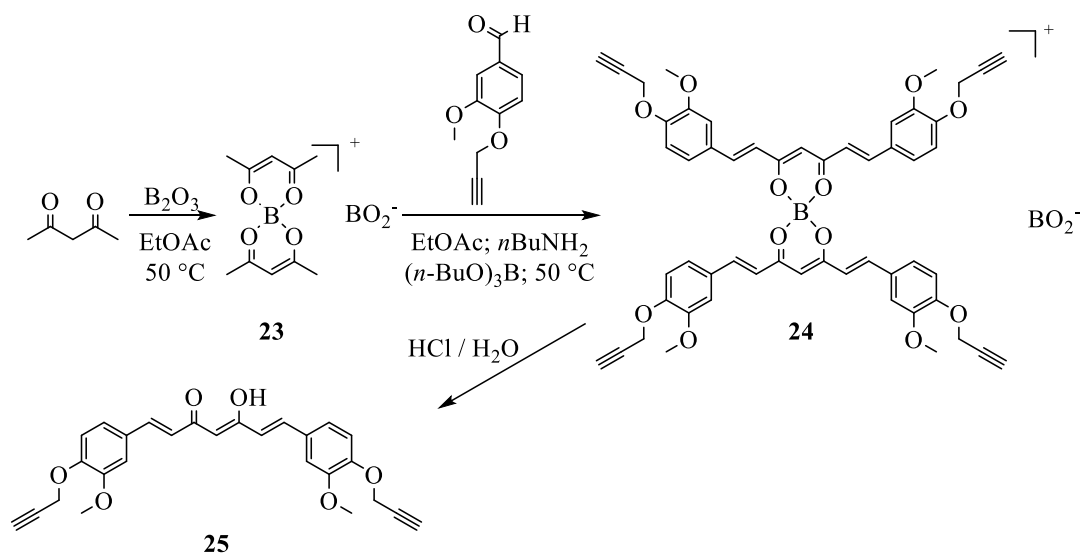
Rahmen der Aufarbeitung der Phenanthridine wurde jedoch statt Salzsäure Schwefelsäure verwendet, was zu einer geringfügigen Verbesserung der Ausbeute führte.

Die schon bei der Synthese von Cumarinaldehyd effektive RILEY-Oxidation wurde im Folgenden anhand einer Literaturvorschrift<sup>[139]</sup> auf Verbindung **19** angewendet. Hierbei wurde das Ausgangsmaterial in trockenem Xylol gelöst, Selendioxid hinzugefügt und das Gemisch für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach der Abtrennung des grauen Selens und Aufreinigung mittels Aktivkohle wurde zwar ein Produkt erhalten, welches aber nur äußerst breite Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ergab, die keinerlei Rückschlüsse auf das Produkt zuließen. Auch massenspektrometrisch war keine Identifikation des Produktes möglich.

Da die Oxidation von **19** nicht zum Erfolg führte, wurde versucht, **20** mit Urotropin in 80 %iger wässriger Essigsäure zur Reaktion zu bringen. Hierbei sollte das Halogenid zunächst als Abgangsgruppe und im Folgenden zur Deprotonierung einer Zwischenstufe dienen. Es wurde nach der Aufarbeitung ausschließlich Ausgangsmaterial gefunden. Um auszuschließen, dass es sich bei dem Chlorid möglicherweise um eine zu schlechte Abgangsgruppe handelt, wurde die gleiche Reaktion noch mit **21** durchgeführt, jedoch mit dem gleichen Ergebnis. Da sich nach beiden Syntheserouten kein Phenanthridin-6-aldehyd synthetisieren ließ, wurde von weiteren Versuchen zur Synthese von **22** abgesehen.

### 3.2 Versuche zur Direktsynthese der Curcuminoide

Zunächst wurde die Einstufensynthese des Curcuminoids **25** analog zur Methode nach Pabon<sup>[29]</sup> in Betracht gezogen (Schema 10). Diese Methode wurde in der Arbeitsgruppe bereits erfolgreich für dreifach mit langkettigen Alkoxygruppen substituierte Aldehyde angewandt<sup>[140]</sup>.



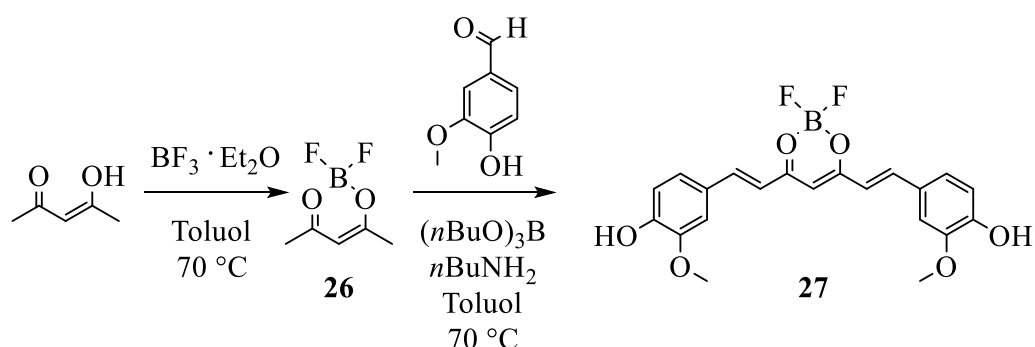
**Schema 10: Durchgeführte klassische Curcuminoid-Synthese.**

Nach dem Zutropfen der Base wurde eine deutliche Rotfärbung der Lösung beobachtet, was auf die Bildung der Rosocyanin ähnlichen Zwischenstufe **24** hinweist<sup>[141]</sup>. Zur Zerstörung dieses Komplexes sollte laut Literatur wässrige Salzsäure verwendet werden. Der vollständige Umsatz von **24** zu **25** konnte jedoch zu keinem Zeitpunkt erreicht werden, was sowohl durch die weiterhin vorhandene rote Färbung der Reaktionslösung als auch durch Dünnschichtchromatographie bestätigt wurde. Eine säulenchromatographische Aufreinigung mit häufig in der Literatur verwendeten Lösungsmittelgemischen aus Ethylacetat und *n*-Hexan ergab eine Ausbeute von 12 % reinem Produkt. Zusätzliche Fraktionen enthielten neben dem gewünschten Produkt noch verschiedene weitere nicht genauer identifizierbare Nebenprodukte. Die Erhöhung der Temperatur bis auf  $70\text{ }^\circ C$ , eine Verlängerung der Hydrolysezeit um bis zu drei

Stunden und die Variation der Säurekonzentration erhöhten die Ausbeute auf maximal 18 %.

### 3.2.1 Synthese nach Literatur

Da sich die Direktsynthese nach PABON als nicht effektiv herausstellte, wurde die Synthese nach ZHANG<sup>[32]</sup> versucht. Anfangs wurde streng nach der entsprechenden Vorschrift und in der gleichen Ansatzgröße (0,2 mmol) versucht, aus Vanillin den entsprechenden BF<sub>2</sub>-Komplex des Curcumins **27** herzustellen (Schema 11).



**Schema 11: Synthese des Curcumin-BF<sub>2</sub>-Komplexes.**

Hierzu wurde zunächst *in situ* der Acetylaceton-BF<sub>2</sub>-Komplex **26** aus Acetylaceton und Trifluoroborat - Diethyletherat bei 65 °C in Toluol hergestellt. Danach wurden Vanillin, Tributylborat und 20 mol% Butylamin hinzugefügt und die Reaktion bei 65 °C über Nacht gerührt. Dies stellte sich als nur bedingt effektiv heraus. Zwar konnte das gewünschte Produkt gewonnen werden, jedoch in deutlich geringeren Ausbeuten (47 %) als in der Literatur beschrieben (94 %). Bei der Erhöhung der Ansatzgröße von 0,3 auf 3 mmol wurde keine Reaktion beobachtet.

### 3.2.2 Syntheseoptimierung

Es stellte sich nach weiteren Versuchen zur Reaktionsoptimierung heraus, dass sich die von ZHANG angegebene Ausbeute, auch bei größeren Ansätzen, erst bei Zugabe von über 50 mol% Butylamin reproduzieren ließ. Da während der Bildung des Acetylaceton-BF<sub>2</sub>-Komplexes Fluorwasserstoff frei wurde, reagierte dieser

nach der Zugabe der Base mit dieser unter Bildung von schwerlöslichem *n*-Butylammoniumfluorid. Durch die so inaktivierte Base stand keine ausreichende Menge an freier Base für die Katalyse der Aldolkondensation zur Verfügung. Wahrscheinlich konnte in der Literatur aufgrund der kleinen Ansatzgröße und der relativ hohen Verdünnung trotz der geringeren Menge an Base ein ausreichender Umsatz erzielt werden.

Neben der Erhöhung der Menge an Butylamin stellte sich auch das vorherige Lösen des jeweiligen Benzaldehyd-Derivates in Toluol als vorteilhaft heraus. So konnte gewährleistet werden, dass das Ausgangsmaterial sich vor Beginn der Reaktion vollständig in Lösung befand und gleichzeitig nicht zu viel Lösungsmittel verwendet wurde. Die Menge an Toluol erwies sich als weiterer entscheidender Faktor für den gewünschten Ablauf der Reaktion. Wurde zu wenig Toluol eingesetzt, wurde häufig nicht gelöstes Ausgangsmaterial von sich bereits bildendem Produktniederschlag eingeschlossen, was die Aufreinigung erschwerte und die Ausbeute verringerte. Bei einer zu großen Menge an Toluol hingegen bestand die Gefahr, dass sich kein Produktniederschlag bildete. In diesem Fall wurde häufig nur ein schwarzer Feststoff isoliert, bei welchem es sich um ein Gemisch verschiedenster nicht genauer charakterisierbarer Zersetzungsprodukte handelte. Die Untersuchung des Filtrats per Dünnschichtchromatographie ergab eine größere Anzahl an Bestandteilen, bei denen es sich neben dem gewünschten Produkt und Zersetzungsprodukten auch um nur einfach kondensiertes Material handelte. Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Auftrennung dieser Gemische und dem erwarteten nur geringen Potential zur Erhöhung der Gesamtausbeute wurde auf eine weitere Aufarbeitung der Mutterlauge verzichtet.

Die Aufarbeitung des ausgefallenen Produktes hingegen gestaltete sich als äußerst unproblematisch. Der Feststoff wurde in der Regel mit zur Entfernung von anhaftenden aromatischen Verunreinigungen mit Toluol und danach zur Entfernung von Butanol und Butylammoniumfluorid mit Wasser gewaschen. Wie die Untersuchung des Rohproduktes mittels NMR-Spektroskopie zeigte, handelte es sich bei der einzig verbliebenen Verunreinigung um verbliebenes Butylammoniumfluorid. Dieses wurde zunächst durch Umkristallisation aus

Aceton / Wasser versucht zu entfernen. Das Verfahren erwies sich zwar als effektiv, jedoch wurde im erhaltenen Produkt bereits ein signifikanter Anteil an Curcumin, was durch Hydrolyse der BF<sub>2</sub>-Gruppe in wässrigem Aceton entstanden war, festgestellt. Um diese zu diesem Zeitpunkt ungewollte Reaktion zu unterbinden, wurde das Rohprodukt in Aceton gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren langsam mit Wasser versetzt, um die Fällung des reinen Produktes zu erreichen. Auf diese Weise konnten die BF<sub>2</sub>-Komplexe **28-34** der mit Alkinen substituierten Curcuminoide sowie die BF<sub>2</sub>-Komplexe **35-53** synthetisiert werden (Tabelle 1). Die Verbindungen **27-34**, **36-41**, **43**, **46-47** und **53** mit ihren elektronenschiebenden Substituenten sowie **49** und **50** mit elektronenreichen Aromaten stellen Donor-Akzeptor-Donor-Systeme (D-A-D) dar. Verbindung **52** fällt ebenfalls in diese Kategorie, ist jedoch elektronenärmer als die beiden letzteren Verbindungen. Die BF<sub>2</sub>- $\beta$ -Diketo-Einheit fungiert als Akzeptor für Elektronendichte. Die Verbindungen **44**, **45** und **48** mit den elektronenziehenden Substituenten und **51** mit dem elektronenarmen Aromaten hingegen stellen Akzeptor-Akzeptor-Akzeptor-Systeme (A-A-A) dar. Trotz mehrfacher Versuche bei verringertem Volumen an Toluol konnte Komplex **42** nicht isoliert werden.

Tabelle 1: Übersicht über die Curcuminoid-BF<sub>2</sub>-Komplexe 27-53.

$\text{Curcumin} + \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} + \text{Ar-CHO} \longrightarrow \text{Ar-Curcumin-BF}_2\text{-Ar}$				
Verb.	27 <sup>[32, 79]</sup>	28	29	30
Ar				
Verb.	31	32	33	34
Ar				
Verb.	35 <sup>[32, 79]</sup>	36	37	38
Ar				
Verb.	39 <sup>[32, 79]</sup>	40	41	42 <sup>a</sup>
Ar				
Verb.	43	44	45	46
Ar				
Verb.	47	48	49	50
Ar				
Verb.	51	52	53	
Ar				

<sup>a</sup> Synthese nicht erfolgreich



### 3.2.2.1 Modifikation für basische Aldehyde

Ein grundsätzliches Problem bei der Synthese ist der während der Reaktion zwischen  $\text{BF}_3$  und Acetylaceton frei werdende Fluorwasserstoff. In den meisten Fällen ist er vernachlässigbar und sorgt nur für einen höheren Verbrauch an Base. Sollte jedoch ein gegenüber Fluorid oder Säure empfindlicher Aldehyd eingesetzt werden, kann dies zu einer erheblichen Beeinträchtigung der Synthese führen. So können beispielsweise Silylether gespalten werden oder basische Aldehyde in Toluol schwer lösliche Hydrogenfluoride bilden, so dass sie zur Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen.

Um diesem Problem entgegenzuwirken konnte eine Modifikation der oben beschriebenen Route entwickelt werden. Statt Acetylaceton wurde Natriumacetylacetonat eingesetzt. Das handelsübliche Salz liegt als Trihydrat vor und muss zunächst von Kristallwasser befreit werden, um die Reaktion des Kristallwassers mit  $\text{BF}_3$  zu verhindern. Dies konnte durch langsames Erhitzen des Feststoffes auf 80 bis 100 °C für zwei Stunden bei ca. 5 mbar erreicht werden.

Die Effektivität der neuen Methode wurde mit mehreren Aldehyden getestet. Zunächst wurde mit Vanillin die generelle Durchführbarkeit der Reaktion unter den geänderten Bedingungen überprüft. Dabei konnte neben dem erwarteten deutlich geringeren Verbrauch an Base (ca. 5 mol%) ebenfalls eine andere Färbung des Rohproduktes festgestellt werden. Das nach der Standardmethode hergestellte Curcumin- $\text{BF}_2$ -Addukt ist vor der Aufarbeitung violett gefärbt, wohingegen das nach der alternativen Methode erhaltene Rohprodukt, wie das Reinprodukt, rot gefärbt ist. Ein Vergleich mittels NMR-Spektroskopie ergab einen deutlich verringerten Anteil an *n*-Butylammoniumsalzen im Rohprodukt.

Weiterhin wurde die Methode mit zwei basischen Aldehyden, 4-Pyridinaldehyd (Isonicotinaldehyd) und 4-Dimethylaminobenzaldehyd, durchgeführt. In ersterem Fall konnte die Synthese einmalig durchgeführt werden. Sie konnte im Folgenden nicht mehr reproduziert werden. Nach der Standardmethode war eine Synthese des Isonicotin-Curcuminoids **51** nicht möglich. Beides könnte auf die Instabilität des 4-Pyridinaldehyds bei erhöhten Temperaturen zurückzuführen sein. In

letzterem Fall konnte die Synthese mehrfach auf diese Weise reproduziert und eine deutliche Verbesserung Ausbeute erreicht werden.

Sämtliche erhaltenen BF<sub>2</sub>-Komplexe erwiesen sich als luftstabil und in trockenem Zustand unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit. In wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln konnte eine vom  $\pi$ -System abhängige Hydrolyseempfindlichkeit beobachtet werden. Elektronenziehende Gruppen wie die Trifluoromethylgruppe in **44** bzw. **48** steigerten die Empfindlichkeit, mit elektronenschiebenden Ethergruppen substituierte Verbindungen erwiesen sich als weniger empfindlich (siehe auch Abschnitt 3.6.1).

### 3.3 Strukturaufklärung

Alle synthetisierten BF<sub>2</sub>-Komplexe wurden mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Von Verbindung **52** konnten aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln keine auswertbaren <sup>13</sup>C- oder <sup>11</sup>B-NMR-Spektren erhalten werden. Ebenso konnten keine Signalzuordnungen der Protonensignale der Pyrensubstituenten getroffen werden. Trotz mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton und Wasser wie unter 3.3.2 beschrieben konnten von den Verbindungen **41** und **46** keine Elementaranalysenergebnisse innerhalb der Toleranz von  $\pm 0,4$  % erhalten werden. Aufgrund der erhaltenen NMR- Daten ist dennoch von einer ausreichenden Reinheit der Verbindungen 41 und 46 auszugehen.

Sämtliche Verbindungen zeigten in ihren NMR-Spektren einige charakteristische Signale. So konnte im <sup>1</sup>H-NMR- Spektrum das Singulett im Bereich von 6 ppm dem zentralen Proton in Position 4 zugeordnet werden. Die Protonen der *trans*-Doppelbindung wurden im Bereich von 7 (H-2) bzw. 8 (H-1) detektiert und konnten anhand ihrer charakteristischen Kopplungskonstante von 15,5 bis 16 Hz als solche zugeordnet werden.

Die <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale konnten im Bereich von 0,9 bis 1 ppm als bis zu 1 ppm breite Singuletts gefunden werden. Die Signalbreite ist darauf

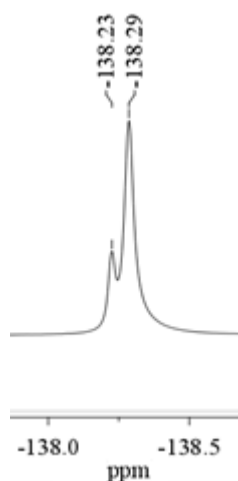
zurückzuführen, dass es sich bei  $^{11}\text{B}$  um einen Kern mit Spin  $3/2$  handelt und die Komplexe nur  $C_2$ -Symmetrie besitzen. Es wurde, wahrscheinlich wegen der Breite des Signals, keine Kopplung mit  $^{19}\text{F}$  beobachtet. Die genaue Detektion des  $^{11}\text{B}$ -Signals gestaltete sich je nach Verbindung aufgrund der stark variierenden Löslichkeiten in deuteriertem DMSO als teilweise schwierig. Zusätzlich begann durch im Lösungsmittel vorhandenes Wasser bei längerer Wartezeit auf die Messung bereits eine partielle Hydrolyse. Dabei bildete sich hauptsächlich  $\text{HBF}_4$ , dessen Signale durch Vergleich mit einer authentischen Probe zugeordnet werden konnten. Im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde zwar ebenfalls keine Kopplung zum Bor festgestellt, jedoch wurden Signale für die  $^{10}\text{B}^{19}\text{F}$ - und  $^{11}\text{B}^{19}\text{F}$ -Isotopomere mit  $\Delta\delta = 0,1$  ppm im Bereich von -138 bis -145 ppm gefunden (Abbildung 6). Das Signalverhältnis von etwa 1:4 entspricht dem natürlichen Isotopenverhältnis von Bor<sup>[142]</sup>.

Die Beobachtung von zwei Signalen lässt sich mithilfe des gyromagnetischen Verhältnisses  $\gamma$  erklären. Die Masse  $m$  des Teilchens geht nach Gleichung 1 in die Berechnung von  $\gamma$  ein. Dieses geht nach Gleichung 2 in die Formel zur Berechnung der Resonanzfrequenz  $\nu$  ein.

$$\gamma = \frac{\mu}{\hbar} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{q}{2m} \hbar \quad (1)$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2)$$

Daher macht sich der verhältnismäßig große Massenunterschied zwischen  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$  durch zwei getrennte Signale bemerkbar (Abbildung 6).

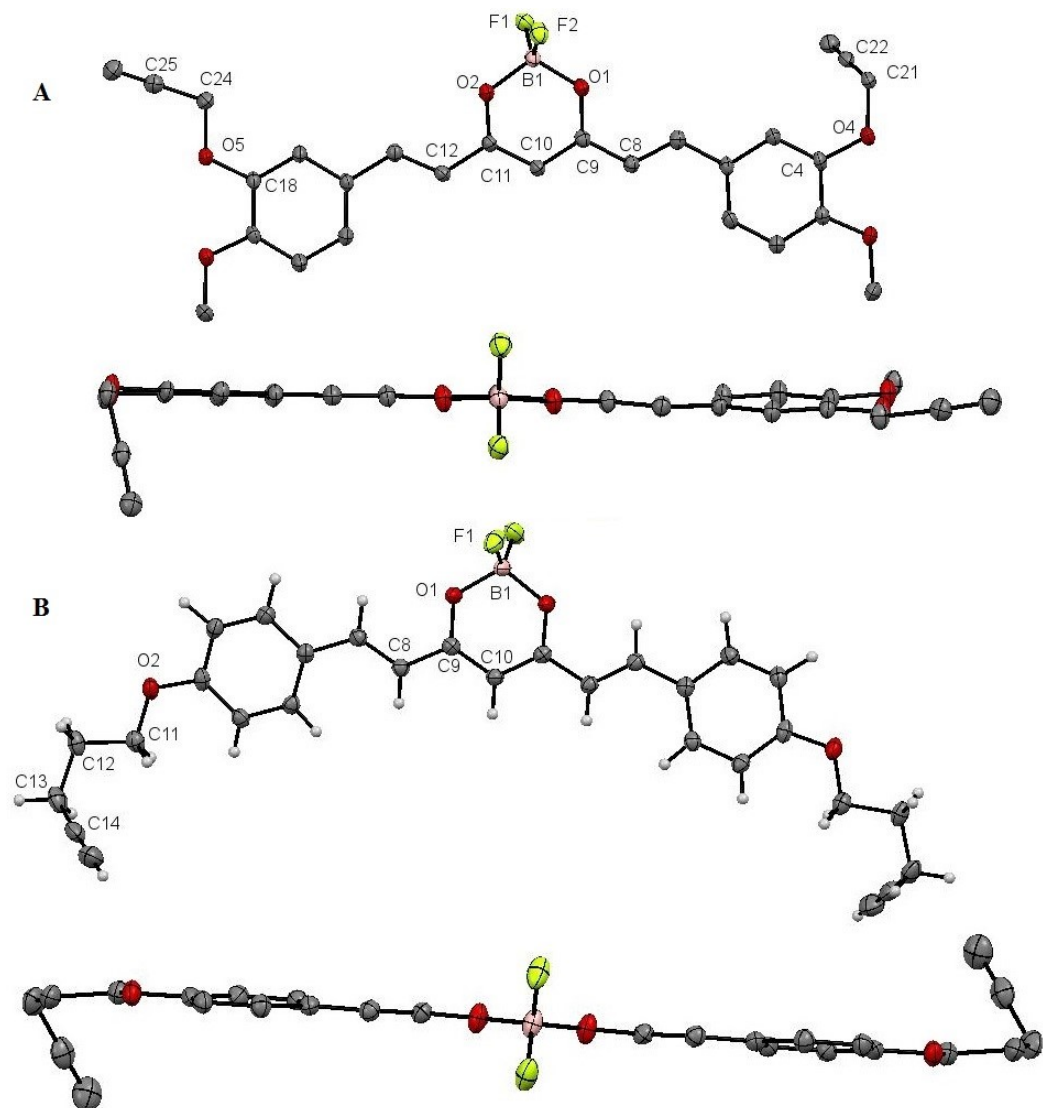


**Abbildung 6: Ausschnitt aus dem  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (188 MHz, DMSO- $d_6$ ) von **28**.**

Auch bei der Massenspektrometrie mit DEI-Ionisierung konnten einige charakteristische Fragmentierungen beobachtet werden. So wurden in der Regel neben  $[\text{M-F}]^+$ ,  $[\text{M-2F}]^+$ ,  $[\text{M-BF}_2]^+$  auch für Curcuminoide typische Fragmentierungen des Rückgrats beobachtet.

Viele  $\text{BF}_2$ -Komplexe neigten zur Einlagerung geringer Mengen von Wasser, was sich in den Elementaranalysen widerspiegelte. Es wurden Wassergehalte bis hin zu einem Äquivalent festgestellt.

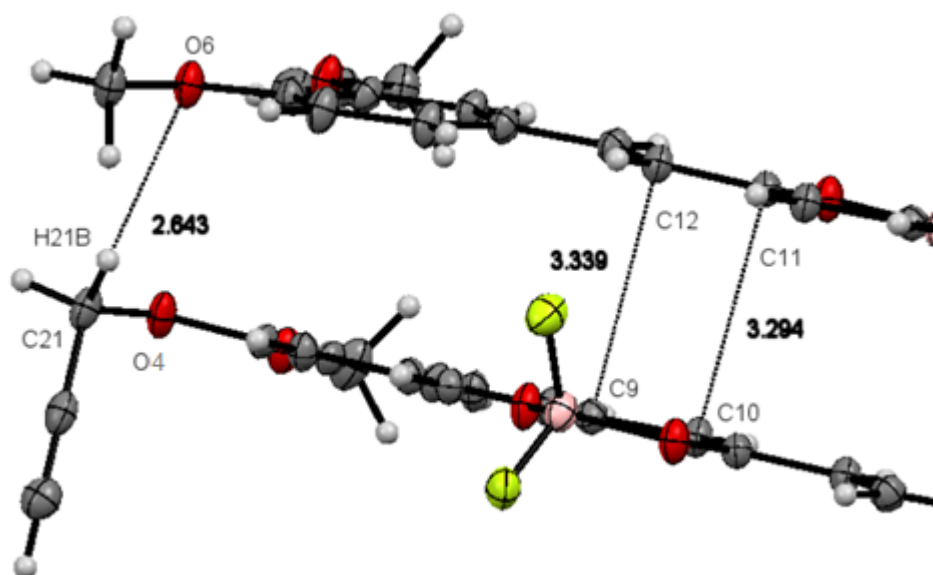
Durch Diffusion von *n*-Hexan in konzentrierte Lösungen der  $\text{BF}_2$ -Komplexe **33** und **34** in Dichlormethan konnten für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle gewonnen werden (Abbildung 7, Tabelle 2). Verbindung **33** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , **34** in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Für beide Verbindungen kann die erwartete tetraedrische Koordination des Boratoms, die *all-trans*- Geometrie der olefinischen Doppelbindungen sowie die nahezu planare Anordnung der Phenylringe und des Rückgrats beobachtet werden.



**Abbildung 7: ORTEP- Diagramme in Ansicht von der Seite und von oben auf Verbindung 33 (A) und 34 (B) (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome bei der Draufsicht nicht angezeigt.**

Bei **33** fällt auf, dass ein Phenylring um ca.  $8^\circ$  aus der Ebene, welche durch das Rückgrat und den zweiten Phenylring aufgespannt wird, herausgedreht ist. Dies wird durch eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen H21B und O6 stabilisiert. Nach STEINER lässt sich eine Wechselwirkung zwischen C-H und einem Sauerstoff mit einem Abstand von unter  $3,2 \text{ \AA}$  und einem C-H-O-Winkel von  $90$  bis  $180^\circ$  als Spezialfall einer Wasserstoffbrücke bezeichnen<sup>[143]</sup>. Mit ca.  $2,6 \text{ \AA}$  und ca.  $155^\circ$  fällt diese Wechselwirkung in diese Kategorie. Dadurch

bedingt ist die an O4 gebundene Propargylgruppe um ca.  $89,4^\circ$  aus der Ebene des Rückgrats gedreht. Die gegenüberliegende Propargylgruppe an O5, welche keine intermolekularen Wechselwirkungen aufzeigt, ist hingegen nur um ca.  $12,3^\circ$  gedreht.



**Abbildung 8: Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen von Verbindung 33 (ORTEP- Darstellung; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).**

Die Molekülstruktur von **34** weist mit einer durch B1 und C10 verlaufende zweizählige Drehachse eine höhere Symmetrie auf. Die Dreifachbindung ist um etwa  $54^\circ$  aus der Ebene des Rückgrats herausgedreht. Die gesamte Pent-4-in-1-yl-Gruppe liegt mit Torsionswinkeln von etwa  $175$  und  $57^\circ$  in einer verzerrten *gauche/anti*-Konformation vor.

Anhand der unterschiedlichen Bindungslängen zwischen C7-C8 ( $1,348(4)$  Å) und C8-C9 ( $1,433(4)$  Å) lässt sich erkennen, dass im Festkörper die beiden äußeren Doppelbindungen lokalisiert vorliegen. Die Bindungslänge zwischen C7 und C8 liegt genau im Bereich einer C-C-Doppelbindung, wohingegen die Länge der Bindung C8-C9 im Bereich einer Einfachbindung zweier  $sp^2$ -Kohlenstoffe anzusiedeln ist (Tabelle 2)<sup>[144]</sup>.

**Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel und -längen von 33 und 34.**

	<b>Bindungs- winkel</b>	<b>Winkel [°]</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungs- länge [Å]</b>	<b>Torsions- winkel</b>	<b>Winkel [°]</b>
<b>33</b>	F1-B1-F2	110,6(3)	B1-F1	1,377(4)	C4-O4- C21-C22	69,81
	F1-B1-O1	108,5(3)	B1-F2	1,378(4)	C18-O5- C24-C25	170,24
	F1-B1-O2	108,0(3)	B1-O1	1,482(4)		
	F2-B1-O1	108,6(3)	B1-O2	1,485(4)		
	F2-B1-O2	108,9(3)	O1-C9	1,318(4)		
	O1-B1-O2	112,3(3)	O2-C11	1,313(4)		
			C7-C8	1,348(4)		
			C8-C9	1,433(4)		
<b>34</b>	F1-B1-F1'	111,01(19)	B1-F1	1,3768(16)	O2-C11- C12-C13	175,44
	F1-B1-O1	107,99(6)	B1-O1	1,4767(16)	C11-C12- C13-C14	57,18
	O1-B1-O1'	111,97(17)	O1-C9	1,3119(18)		
			C7-C8	1,343(2)		
			C8-C9	1,440(2)		

### 3.4 Optische Spektroskopie

#### 3.4.1 Absorptions-Spektren

Zur Analyse ihrer Eigenschaften als Fluoreszenzfarbstoffe wurden die BF<sub>2</sub>-Komplexe **28-34** und **36-52** mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Als Lösungsmittel wurde aufgrund der für die meisten BF<sub>2</sub>-Komplexe guten Löslichkeit Dichlormethan verwendet. Zum Vergleich wurden die Literaturdaten (Tabelle 3) von Verbindung **35** (Abbildung 9) herangezogen<sup>[79]</sup>.

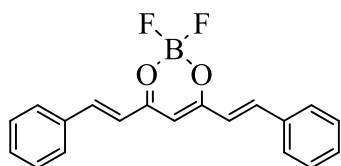


Abbildung 9: Vergleichsverbindung **35**

Ausgewählte Spektren sind in Abbildung 10 dargestellt, alle anderen Spektren befinden sich im Anhang (Kapitel 7.2).

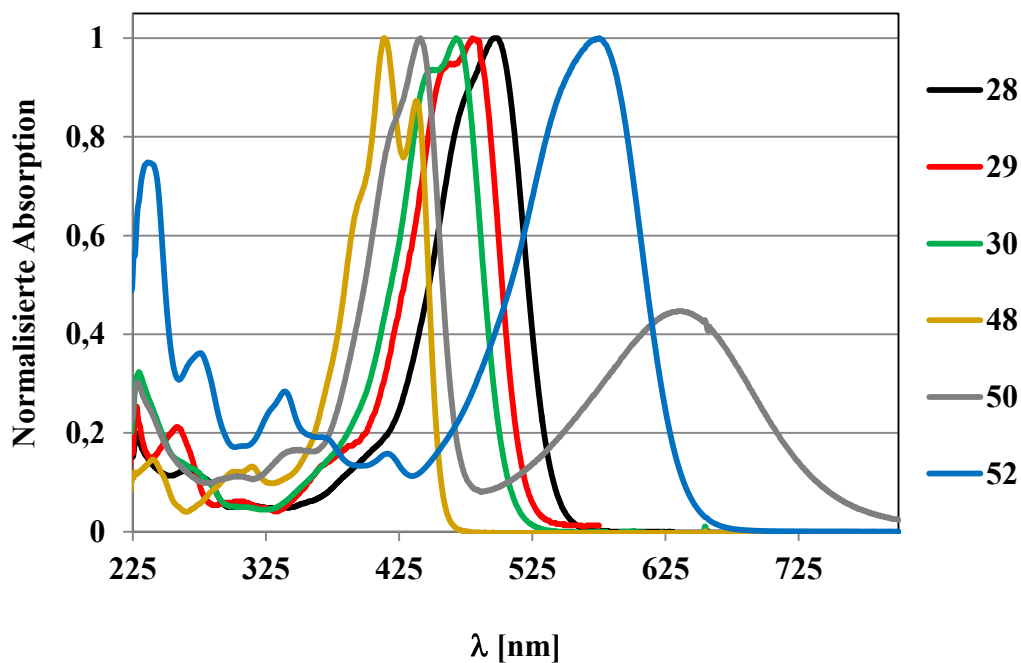


Abbildung 10: UV/Vis- Spektren der Komplexe **28-30**, **48**, **50** und **52** in Dichlormethan.



Alle Verbindungen zeigen eine starke Absorptionsbande, welche sich dem  $n-\pi^*$ - oder dem  $\pi-\pi^*$ - Übergang zuordnen lässt. Diese liegt für die meisten Verbindungen zwischen 475 und 500 nm. Ausnahmen bilden der mit zwei elektronenziehenden Gruppen substituierte Komplex **48** mit 414 nm sowie der über ein größeres  $\pi$ -System verfügende Komplex **52** mit 576 nm. Im Spektrum von **52** sind noch drei weitere lokale Maxima bei 339, 364 und 416 nm zu erkennen. Eine mögliche Zuordnung wäre der verbotene  $n-\pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppen. Komplex **50** weist zusätzlich eine sehr breite und klar abgegrenzte Absorption zwischen 500 und 750 nm auf. Diese wird durch die Übertragung von  $\pi$ -Elektronendichte des Liganden in das LUMO des Ferrocens erzeugt. Es handelt sich also um einen Ligand-zu-Metall Ladungstransfer (LMCT). Die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  liegen zwischen 9500 und 52800  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  für die alkinsubstituierten Komplexe **28-34** und zwischen 16300 und 80600  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  für **35-52**. Die Regioisomere **28** und **33** verfügen zwar über ein identisches Absorptionsspektrum, dennoch konnten deutliche Unterschiede bezüglich des Extinktionskoeffizienten ausgemacht werden.

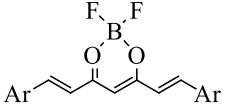
Generell scheinen die Stärke der induktiven und mesomeren Effekte von Substituenten in Metaposition einen starken Einfluss auf das Absorptionsverhalten zu haben. So bewirkt die Anwesenheit einer Methoxygruppe (mittelstarker +M-Effekt, geringer -I-Effekt) einen Unterschied von 17 nm hinsichtlich der Wellenlängen der Absorptionsmaxima von **28** und **29**. Die zusätzliche Einführung eines Bromosubstituenten (schwacher +M-Effekt, starker -I-Effekt) sorgt zwar von **28** nach **30** für eine hypsochrome Verschiebung von 22 nm, jedoch von **29** nach **31** nur von 4 nm.

Erwartungsgemäß absorbieren im Vergleich zum unsubstituierten Komplex die elektronenreicheren Systeme bei höheren Wellenlängen. Gleiches gilt auch für das Pyren-Derivat **52**, welches aufgrund des erweiterten  $\pi$ -Systems eine stärker bathochrome Verschiebung erfährt. Trotz zweier Trifluoromethylgruppen werden die Absorptionsmaxima von **48** relativ zur Vergleichsverbindung nur um ca. 10 nm hypsochrom verschoben.

Aufgrund des ausgedehnten delokalisierten  $\pi$ - Systems erfährt der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang eine bathochrome Verschiebung und nähert sich energetisch der des  $n$ - $\pi^*$ -Übergangs an. Die Energie dieser beiden Übergänge ist für die meisten Komplexe so ähnlich, sodass einer der beiden nur als Schulter oder lokales Maximum neben dem absoluten Absorptionsmaximum zu erkennen ist. Anders ist dies bei Komplex **48**. Aufgrund des elektronenärmeren  $\pi$ - Systems, bedingt durch das A-A-A-System, steigt der Abstand zwischen HOMO und LUMO an. Dadurch wird der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang energetisch erhöht und hypsochrom verschoben. Somit ist der  $n$ - $\pi^*$ -Übergang als klar abgegrenztes lokales Maximum bei 438 nm zu erkennen.

Bei Betrachtung der in *meta*-Position mit Halogenen bzw. Trifluoromethylgruppen substituierten Komplexe **44-47** fällt der, trotz unterschiedlich starker -I- Effekte, geringe Unterschied zwischen den Absorptionsmaxima auf. Diese liegen innerhalb von 7 nm, die Absorptionsmaxima der Komplexe **45**, **46** und **47** liegen jeweils nur um 1 nm versetzt zueinander. Offensichtlich spielt der induktive Effekt, selbst wenn kein gegenläufiger +M- Effekt vorhanden ist, nur eine untergeordnete Rolle für die optischen Eigenschaften des jeweiligen Curcuminoid-BF<sub>2</sub>-Komplexes.

Tabelle 3: Eigenschaften der Farbstoffe 28-35 und 48-52 in Dichlormethan.

		Ar	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$	$\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$ ]	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$	Stokes- Verschiebung [nm]	$\phi^a$	$\tau^b$ [ns]	$k_f^c$ [ $10^7 \text{ s}^{-1}$ ]	$k_{nr}^d$ [ $10^8 \text{ s}^{-1}$ ]
			[nm]		[nm]					
28		3-OMe-4-(OPropargyl)-Ph	497	41,0	548	49	0,51	1,68	0,30	0,29
29		4-OPropargyl-Ph	480	10,1	528	48	0,29	1,21	0,24	0,59
30		3-OMe-4-(OPropargyl)-5-Br-Ph	476	48,5	522	46	0,27	1,01	0,27	0,72
31		4-OPropargyl-5-Br-Ph	475	19,8	524	49	0,25	1,01	0,25	0,74
32		3,4-Bis-OPropargyl-Ph	487	30,0	547	60	0,38	1,56	0,24	0,40
33		3-OPropargyl-4-OMe-Ph	497	52,8	550	53	0,49	1,55	0,32	0,33
34		4-O(5-Pent-1-yn-yl)-Ph	489	9,5	542	53	0,18	1,50	0,12	0,55
35 <sup>[79]</sup>		Ph	424; 447	44,7	484	60	0,24 <sup>c</sup>	1,31	0,18	0,58
48		4-CF <sub>3</sub> -Ph	414; 438	59,1	456	42	0,12	0,51	0,24	1,73
49		2-Thienyl	481	16,3	528	47	0,14	0,59	0,24	1,71
50		1-Ferrocenyl	441	28,2	525	84	< 0,01	-	-	-
51		4-Pyridyl	493	42,1	532	39	-	-	-	-
52		1-Pyrenyl	576	80,6	663	87	0,54	-	-	-

<sup>a</sup> Quantenausbeute gegen Rhodamin 6G in Ethanol ( $\phi = 0,95$ )

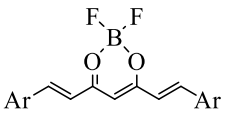
<sup>d</sup> Geschwindigkeitskonstante für nichtstrahlenden Übergang

<sup>b</sup> Fluoreszenzlebensdauer

<sup>c</sup> Geschwindigkeitskonstante für strahlenden Übergang

<sup>e</sup> Quantenausbeute gegen Fluorescein in 0,1 M NaOH ( $\phi = 0,85$ )

Tabelle 4: Eigenschaften der Farbstoffe 36-47 in Dichlormethan sowie im Feststoff.

	Ar	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$	$\epsilon$ Lösung	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$	Stokes-	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$	$\Delta\lambda_{\max}^{\text{em}}$
		Lösung <sup>a</sup> [nm]	[M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup> ]	Lösung [nm]	Verschiebung Lösung [nm]	Feststoff [nm]	Feststoff - Lösung
<b>36</b> <sup>[79]</sup>	4-OMe-Ph	465 (sh); <b>489</b>	75,9	546	57	675	129
<b>37</b>	3-OMePh	433; <b>454</b>	48,0; 52,6	502	69	611	109
<b>38</b>	2-OMePh	<b>454</b> ; 472	65,2; 64,9	524	68	633	109
<b>39</b>	4-OH-Ph	460 (sh); <b>482</b>	34,4	539	57	-	-
<b>40</b>	3-OH-Ph	431; <b>454</b>	33,7; 38,7	503	72	583	80
<b>41</b>	3-OEt-Ph	434; <b>456</b>	52,3; 56,8	500	66	633	133
<b>43</b>	3-Me-Ph	<b>430</b> ; <b>453</b>	28,4; 28,4	480	50	598	118
<b>44</b>	3-CF <sub>3</sub> -Ph	<b>414</b> ; 438	37,1; 31,8	<b>455</b> ; 482	41	579	124
<b>45</b>	3-F-Ph	<b>419</b> ; 443	32,1; 29,0	<b>464</b> ; 485	45	571	117
<b>46</b>	3-Cl-Ph	<b>420</b> ; 444	35,5; 32,4	<b>465</b> ; 483	45	602	137
<b>47</b>	3-Br-Ph	<b>421</b> ; 445	39,7; 34,5	<b>466</b> ; 488	45	595	129

<sup>a</sup> Absolute Maxima sind fett hervorgehoben

Für Komplex **29** wurde zusätzlich die Solvatochromie untersucht. Dazu wurde die Verschiebung des Absorptionsmaximums in fünf verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet (Abbildung 11). Die Lösungsmittel wurden nach ihrer Polarität, definiert durch ihre  $E_T(30)$ -Werte nach REICHARDT, ausgewählt<sup>[145]</sup> (Tabelle 5).

**Tabelle 5:  $E_T(30)$ -Werte der eingesetzten Lösungsmittel.**

Lösungsmittel	Toluol	THF	DCM	DMSO	MeOH
<b><math>E_T(30)</math>-Wert<sup>[145]</sup></b>	33,9	37,4	40,7	45,1	55,4

Auffällig ist das wechselnde Solvatochromieverhalten bei steigender Polarität. Zunächst gibt es eine geringe bathochrome Verschiebung vom Toluol hin zum Dichlormethan (positive Solvatochromie). In DMSO wird das Absorptionsmaximum um weitere 13 nm bathochrom verschoben. Bei weiter steigender Polarität erfolgt in Methanol aber ein hypsochromer Shift von 23 nm (negative Solvatochromie). Offenbar scheint DMSO den angeregten Zustand besonders zu stabilisieren, was eine energetische Absenkung desselben bewirkt. In Methanol scheint genau der gegenteilige Effekt einzutreten. Hier wird der angeregte Zustand deutlich weniger stark stabilisiert, was eine Erhöhung der Energie des Übergangs zur Folge hat.

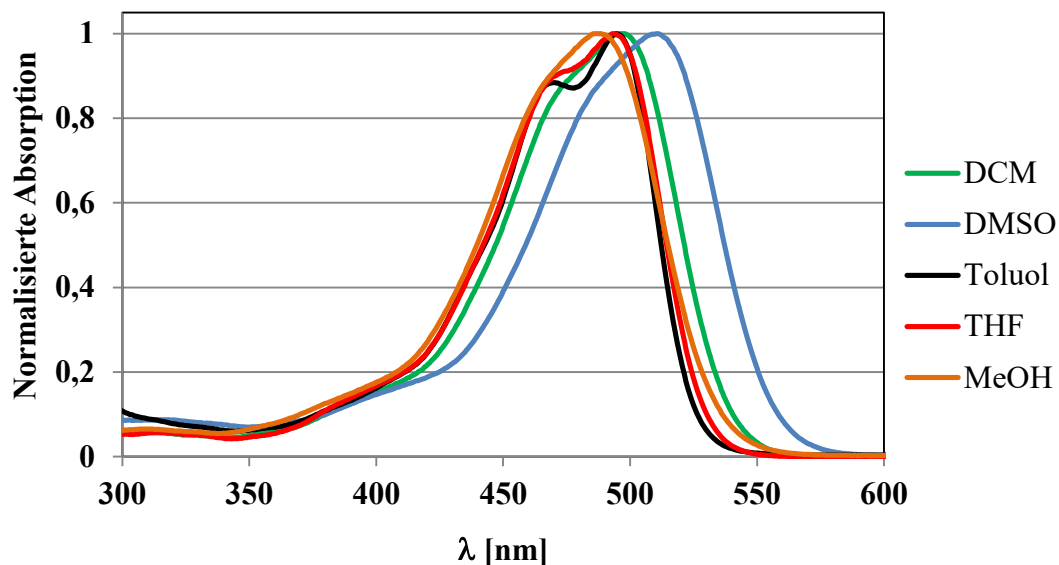


Abbildung 11: Absorptionsspektren von 29 in fünf verschiedenen Lösungsmitteln.

### 3.4.2 Emission

#### 3.4.2.1 Emission in Lösung

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurden verdünnte Lösungen in Dichlormethan mit einer Absorbanz von 0,02 bis 0,06 hergestellt und die jeweiligen Fluoreszenzspektren aufgenommen. Durch Integration der Flächen unter den Emissionsbanden und Vergleich mit den entsprechenden Werten von Rhodamin 6G in Ethanol ( $\phi = 0,95$ )<sup>[146]</sup> konnten die entsprechenden Quantenausbeuten nach Gleichung (3) berechnet werden<sup>[79, 147]</sup>.

$$\phi_X = \phi_S \left( \frac{I_X}{I_S} \right) \left( \frac{A_S}{A_X} \right) \left( \frac{\zeta_X}{\zeta_S} \right)^2 \quad (3)$$

Hierbei stehen  $\phi$  für die Quantenausbeute, I für das Integral unter der Emissionsbande, A für die Absorbanz,  $\eta$  für den Brechungsindex des Lösungsmittels, X für die jeweilige Probe und S für den Standard.

Die Fluoreszenzlebensdauern  $\tau$  wurden mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (TCSPC) nach Anregung durch einen gepulsten Laser ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ) bestimmt. Es wurde versucht, für die  $\text{BF}_2$ -Komplexe **28-34** und **48-**

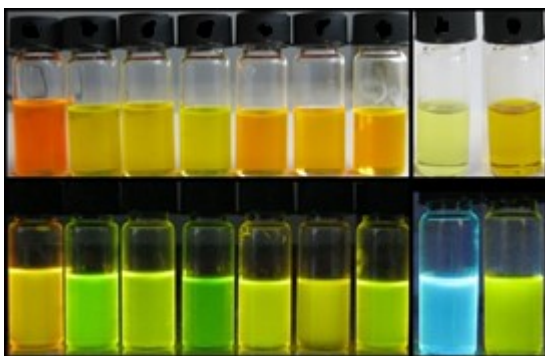
**52** entsprechende Lebensdauern zu bestimmen, was für alle Farbstoffe außer **50** und **52** gelang. Verbindung **50** wies eine zu geringe Quantenausbeute auf, wohingegen die technisch bedingt zur Verfügung stehende Anregungswellenlänge von 400 nm nicht zur Anregung der Hauptabsorptionsbande von **52** geeignet war. Für Verbindungen mit einer monoexponentiellen Abnahme der Fluoreszenz, die also nur einen strahlenden Relaxationsmechanismus aufweisen, wurden zusätzlich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_f$  und  $k_{nr}$  nach den Gleichungen (4) und (5) bestimmt.

$$k_f = \frac{\phi}{\hat{\delta}} \quad (4)$$

$$k_{nr} = \frac{(1 - \phi)}{\hat{\delta}} \quad (5)$$

Hierbei steht  $k_f$  für die Geschwindigkeitskonstante des strahlenden Übergangs und  $k_{nr}$  für die Geschwindigkeitskonstante sämtlicher nichtstrahlender Relaxationswege.

Die Verbindungen **28-34** sowie **49** fluoreszieren gelb bis grünlich mit Emissionsmaxima zwischen 520 und 550 nm. Die A-A-A-Verbindung **48** sticht durch ihre intensiv blaue Fluoreszenz ( $\lambda_{max} = 456$  nm) hervor, was einen starken Kontrast zur Belichtung mit Tageslicht darstellt, wo sie nur blassgelb erscheint (Abbildung 12). Für das entsprechende *meta*-Regioisomer **44** wurden in Lösung ähnliche Eigenschaften festgestellt. **52** fluoresziert intensiv rot ( $\lambda_{max} = 663$  nm), was jedoch nur bei der Bestrahlung mit monochromatischem Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 480 nm zu beobachten ist. Die Fluoreszenzbande ist breiter als die der anderen Verbindungen und reicht bis in den Nahinfrarot-Bereich hinein. Die grüne Fluoreszenz von **50** ist deutlich schwächer als die der anderen Verbindungen ( $\phi < 0,01$ ). Diese Fluoreszenzlöschung (Quenching) wird vermutlich bedingt durch eine intramolekulare Energieübertragung auf das Eisen und folgende vibronische Relaxation in den Grundzustand.



**Abbildung 12: 28-34 und 48-49 (v. l. n. r.) in Dichlormethan bei Tageslicht (oben) und unter Belichtung mit UV- Strahlung ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , unten).**

Betrachtet man die Fluoreszenzspektren von **28-34**, so fällt neben dem Emissionsmaximum ein lokales Maximum auf. Dieses ist für **29-31** nur eine ausgeprägte Schulter, wird aber mit steigender  $\pi$ -Elektronendichte hyperchromer. Der Unterschied der Wellenlängen der beiden Maxima liegt zwischen 36 und 46 nm und ist somit sehr groß für eine Schwingungsfeinstruktur. Es könnte sich aber trotz der relativ geringen Konzentration der vermessenen Lösung um angeregte Dimere handeln. Deutlich zeigt sich dies auch für **48** und insbesondere **50**. Beide Verbindungen zeigen neben der Hauptemissionsbande ein zweites klar abgegrenztes lokales Maximum. Zusätzlich tritt, wie bei **49** auch, eine Schulter mit einer relativen Fluoreszenzintensität von 0,3 bis 0,4 gegenüber der des Maximums auf.

Ähnlich wie bei der Absorption negiert auch bei der Emission ein zusätzlicher Bromosubstituent den Einfluss der Methoxygruppe auf die Fluoreszenzeigenschaften. Der Unterschied zwischen den Wellenlängen der Emissionsmaxima beträgt für **28** und **29** 20 nm, wohingegen er für **30** und **31** nur 2 nm beträgt.

Die Stokes-Verschiebung liegt für die alkinsubstituierten Derivate zwischen 1870 und 2250  $\text{cm}^{-1}$ , was im Erwartungsbereich für mit Alkoxy- und Hydroxygruppen substituierten Curcumin- $\text{BF}_2$ -Komplexen liegt<sup>[79]</sup>. Verbindung **52** weist trotz des erweiterten  $\pi$ -Systems nur eine Verschiebung von ca. 2270  $\text{cm}^{-1}$  auf. Offenbar scheint die Art der Vergrößerung des  $\pi$ -Systems einen entscheidenden Einfluss auf



die Stokes-Verschiebung zu haben. Findet die Erweiterung durch das Einfügen von weiteren Doppelbindungen in das Rückgrat statt, hat dies offenbar einen größeren Einfluss. Das entsprechende auf Zimtaldehyd anstatt auf Benzaldehyd basierende Derivat besitzt eine Stokes-Verschiebung von über  $3000\text{ cm}^{-1}$  [79].

### 3.4.2.2 Emission im Festkörper

Für die  $\text{BF}_2$ - Komplexe **37**, **38**, **40**, **43** und **45-47** wurde zusätzlich bei UV-Bestrahlung ( $\lambda = 365\text{ nm}$ ) eine deutliche Fluoreszenz im Festkörper beobachtet. Hierbei stachen die Komplexe **37** (3-OMe) und **43** (3-Me) durch besonders intensive orangefarbene Fluoreszenz hervor (Abbildung 13).

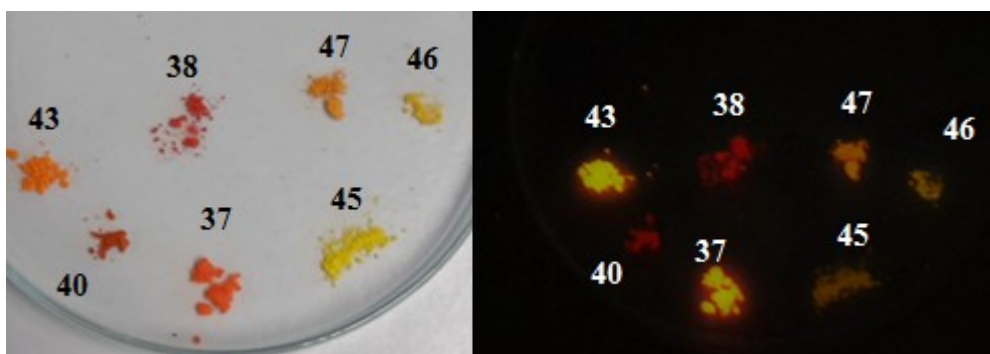


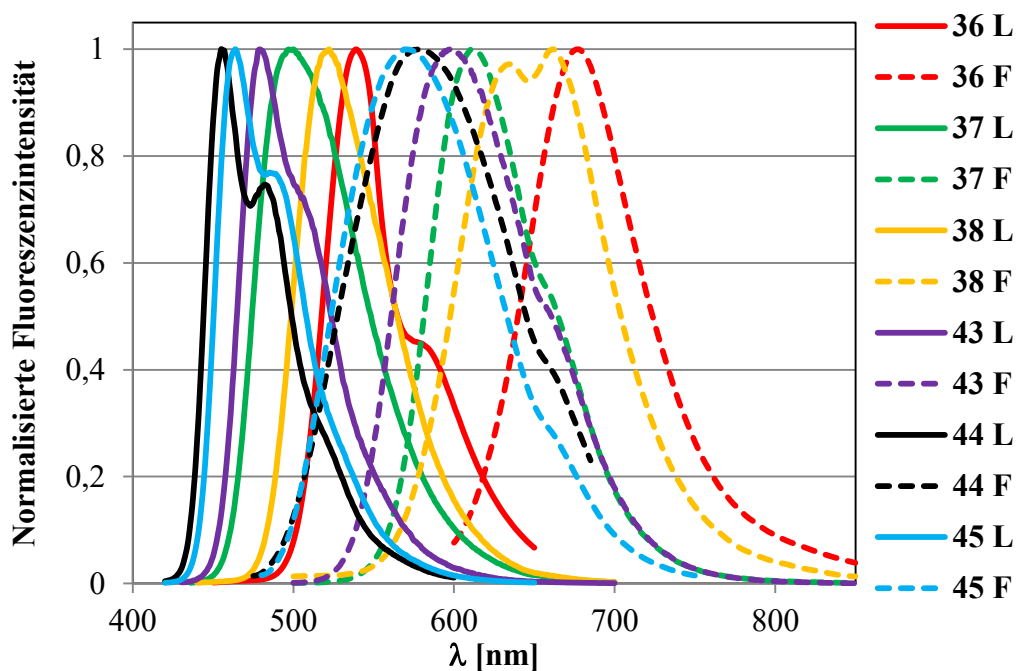
Abbildung 13:  $\text{BF}_2$ -Komplexe **37-38**, **40**, **43** und **45-47** im Festkörper bei Tageslicht (links) und unter Belichtung mit UV-Strahlung ( $\lambda = 365\text{ nm}$ , rechts).

Diese für diesen Typ Fluoreszenzfarbstoff sehr ungewöhnliche Eigenschaft wurde zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Sämtliche dieser Komplexe sind nicht in der *para*-, sondern, mit Ausnahme der *ortho*-substituierten Verbindung **38**, in der *meta*-Position substituiert. Somit wird die  $\text{C}_2$ -Symmetrie an den Phenylringen der Komplexe aufgehoben. Die verringerte Symmetrie sorgt für eine Störung der Packung der einzelnen Moleküle im Festkörper, was wiederum eine Verringerung von intermolekularen Wechselwirkungen wie  $\pi$ - $\pi$ -stacking zur Folge hat. Unter anderem sind diese Wechselwirkungen bei Komplexen mit höherer Symmetrie für die überwiegende

Fluoreszenzlöschung im Festkörper verantwortlich<sup>[45-47]</sup>. Zusätzlich müssen jedoch noch weitere Faktoren diese Löschung verursachen, da die ebenfalls an den Phenylringen nicht C<sub>2</sub>-symmetrischen Komplexe **28-33** trotz ihrer eindeutigen Befähigung zur Fluoreszenz in Lösung keine Festkörperfluoreszenz aufweisen.

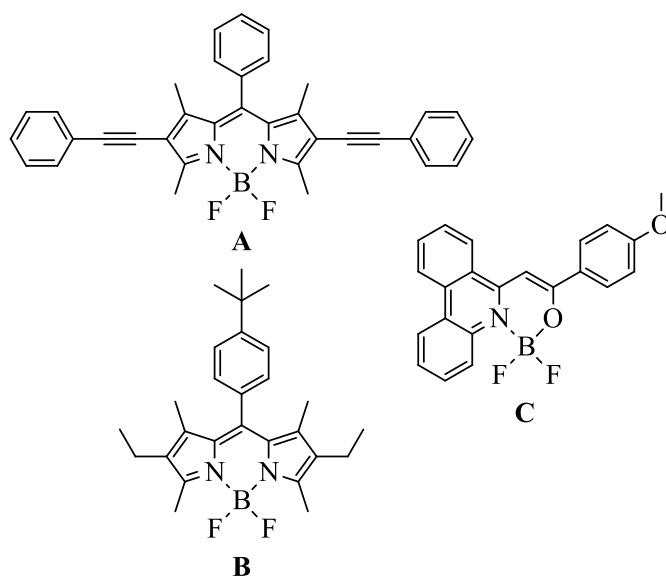
Die Komplexe **36-47** wurden daher mittels Festkörper-Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Ausgesuchte Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt. Hierbei konnte für alle dieser Verbindungen außer **39** (4-OH-substituiert) eine Festkörperfluoreszenz nachgewiesen werden. Hierbei wird wahrscheinlich durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen die Festkörperfluoreszenz vollständig gelöscht.



**Abbildung 14:** Emissionsspektren der BF<sub>2</sub>-Komplexe **36-38** und **43-45** in Dichlormethan (L, durchgezogene Linie) und im Feststoff (F, gestrichelte Linie).

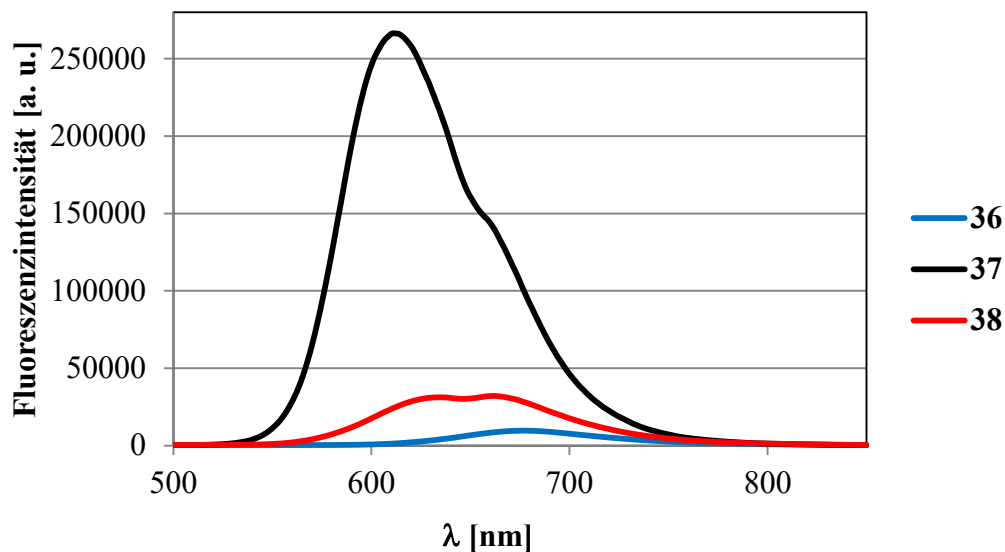
Die Emissionsmaxima sind im Feststoff gegenüber den Maxima in Dichlormethan zwischen 80 und 137 nm bathochrom verschoben. Da keine, auf dem gleichen Grundgerüst basierende und im Festkörper emittierende, Beispiele in der Literatur bekannt sind, gestaltet sich die Einordnung dieser Daten als schwierig. Beschriebene Derivate von BODIPY, welche Festkörperfluoreszenz durch sterisch

anspruchsvolle Substituenten erzeugen, weisen nur eine Rotverschiebung der Emission von 16 bis 48 nm zwischen der Lösung in THF (Abbildung 15 A) und dem Festkörper<sup>[30]</sup> bzw. ca. 70 nm zwischen Chloroform (Abbildung 15 B)<sup>[148]</sup> und dem Festkörper auf. Hingegen zeigen BF<sub>2</sub>- Komplexe mit (*Z*)-2-[Phenanthridin-6(5*H*)-yliden]-1-phenylethanon und seinen Derivaten Rotverschiebungen von 87 bis 117 nm zwischen der Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und dem Festkörper (Abbildung 15 C)<sup>[149]</sup>.



**Abbildung 15: Beispiele für literaturbekannte BF<sub>2</sub>- Komplexe mit Festkörperfluoreszenz.**

Die Emission des mit Methoxygruppen substituierten Komplexes **36** ist im Gegensatz zu seinen Regioisomeren **37** und **38** zwar vorhanden, jedoch nur sehr schwach ausgeprägt. Zur Verdeutlichung dieses Unterschieds wurden die Fluoreszenzspektren der Komplexe **36-38** im Festkörper bei gleichen Einstellungen bezüglich der Spaltbreiten für das Anregungslicht und den Detektor gemessen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 16: Intensität der Fluoreszenz der Verbindungen 36-38 im Festkörper.**

Die gemessene Intensität der Fluoreszenz von **37** ist im Verhältnis zu **36** um den Faktor 25 intensiver. **38** fluoresziert um den Faktor 3 stärker als **36**. Es ist davon auszugehen, dass die Emission von Komplex **36** mit bloßem Auge aufgrund der schwachen Intensität nur schwer sichtbar sein dürfte. Weitere Unterschiede zwischen diesen Regioisomeren werden unter 3.6.2 diskutiert.

### 3.4.2.3 Einschluss von Komplex 37 in Mizellen

Aufgrund der intensiven Fluoreszenz im Festkörper wurde Verbindung **37** ausgewählt, um in Mizellen aus einem Block-Copolymer aus Polybutylmethacrylat (PBMA) und Poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylat) (PDMAEMA) eingeschlossen zu werden. Der Block aus PBMA diente hierbei als hydrophober Teil, der Block aus PDMAEMA als hydrophile Corona. Die Arbeiten zum Einschluss erfolgten durch Mitarbeiter der Arbeitsgruppe SCHACHER.

Hierbei wären für den Fall der Einlagerung von **37** in die Mizellen mehrere Möglichkeiten denkbar. Zum einen könnte der Komplex getrennt vom Polymer innerhalb des Kerns der Mizellen vorliegen und zum anderen könnte sich der Komplex im hydrophoben Block des Polymers lösen. Zur Untersuchung dieser Möglichkeiten wurden die ca. 20 nm großen Mizellen zunächst gefriergetrocknet.

Im Anschluss wurden sie in Wasser gelöst und mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht (Abbildung 17).

Die Lage des Emissionsmaximums der Mizellen liegt bei 623 nm, das des reinen Komplexes im Festkörper bei 611 nm. Aufgrund der ähnlichen Lage ist davon auszugehen, dass Komplex **37** in der Mizelle größtenteils als Feststoff vorliegt und nicht im Polymer „gelöst“ ist. Allerdings ist die beobachtete Intensität der Emission der Mizellen gegenüber dem reinen Feststoff deutlich verringert. Dies könnte auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen **37** und dem PBMA-Block zurückzuführen sein.

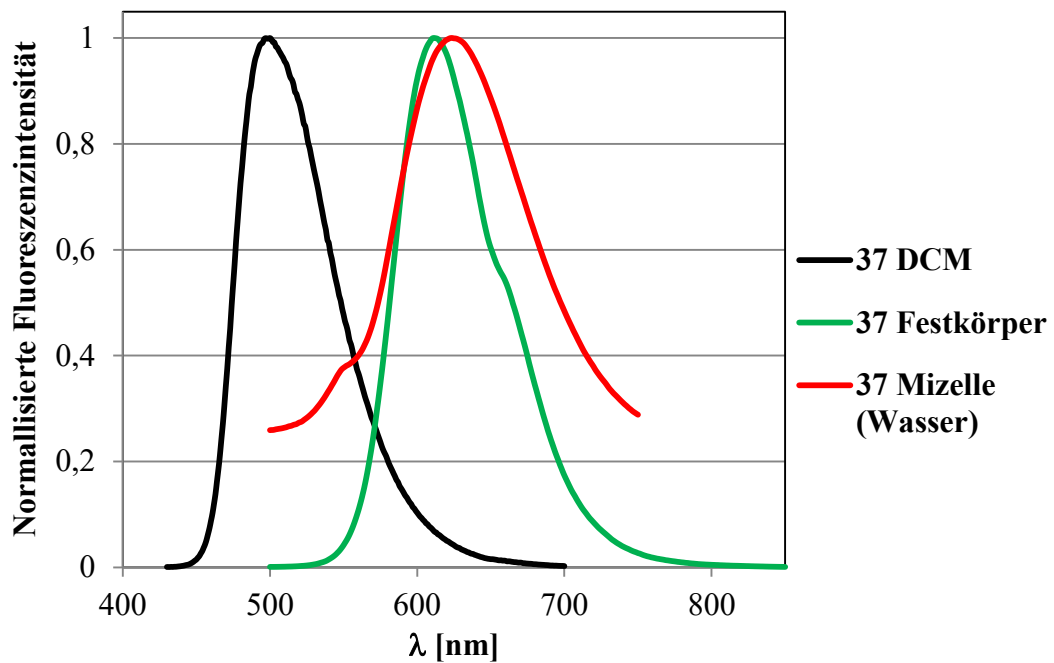
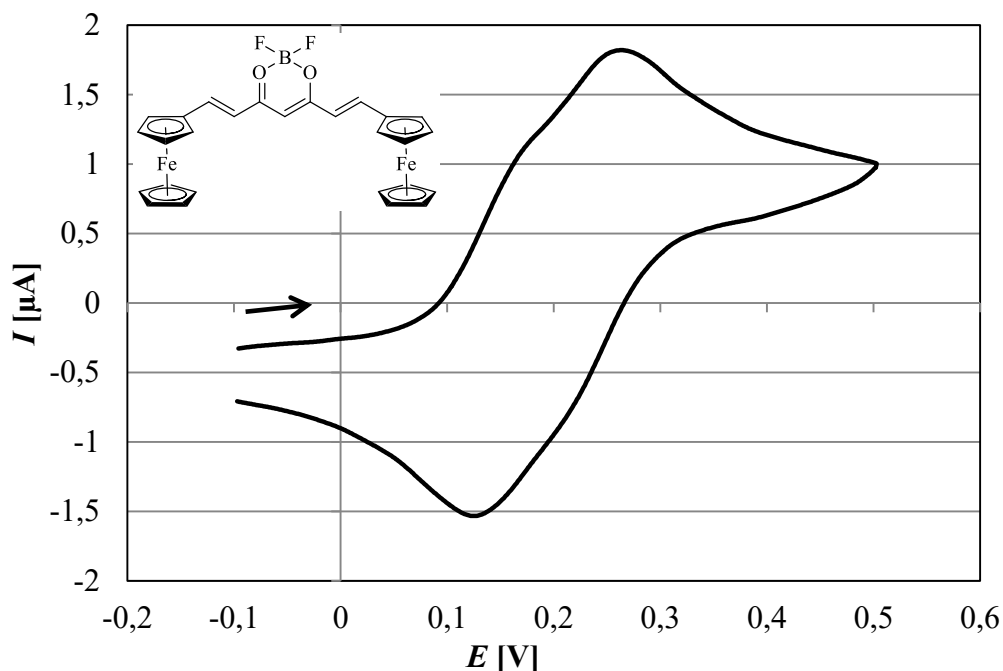


Abbildung 17: Vergleich Fluoreszenzspektren von Komplex **37** in Dichlormethan, im Festkörper und der Komplex **37** beinhaltenden Mizellen in Wasser.

### 3.5 Elektrochemische Untersuchung von Verbindung 50

Da es sich bei Verbindung **50** auch um ein verbrücktes Bisferrocen handelt, wurde ihr elektrochemisches Verhalten mittels Cyclovoltammetrie untersucht.

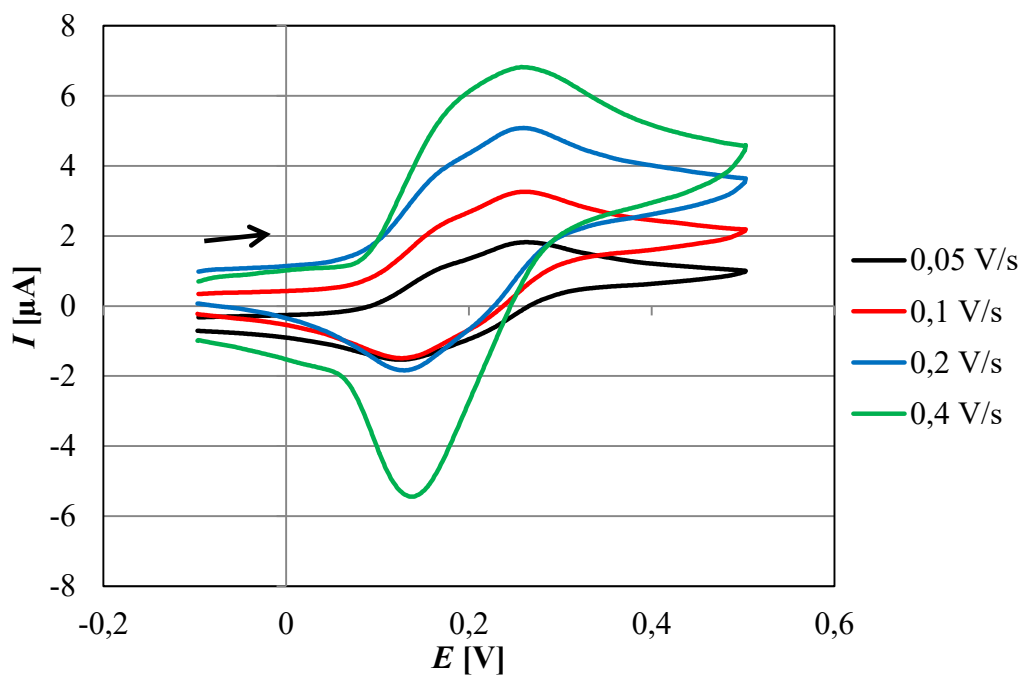


**Abbildung 18:** Cyclovoltammogramm von BF<sub>2</sub>-Komplex **50** in Dichlormethan (Leitelektrolyt 0,1 M [(nBu)<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]). Potential E in V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>. Vorschubgeschwindigkeit 0,05 V/s. Die Messrichtung entspricht dem Pfeil.

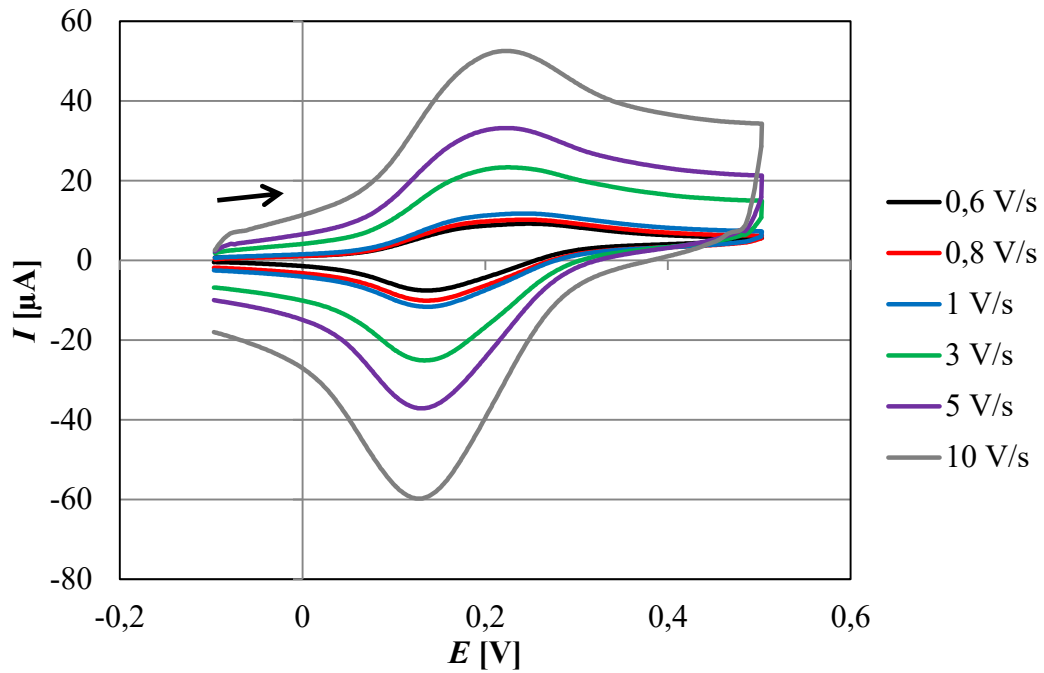
Bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten des Potentials bis 0,2 V/s können zwei getrennte, jeweils reversible Oxidationsprozesse beobachtet werden (Abbildung 18). Durch die geringe Aufspaltung der beiden Peaks erscheint der erste Prozess nur als Schulter des zweiten Peaks. Die Potentiale betragen 0,17 V und 0,26 V. Gleichzeitig verhindert die geringe Aufspaltung auch die Erstellung einer Stromverlaufskurve für die einzelnen Peaks. Es ist davon auszugehen, dass es sich um die jeweiligen Oxidationen der Ferrocenyl-Untereinheiten von Verbindung **50** handelt.

Bei Vorschubgeschwindigkeiten ab 0,4 V/s sinkt die Separation der Oxidationspeaks noch weiter, so dass nur noch ein breites Oxidationssignal zu erkennen ist (Abbildung 19). Die Oxidation bleibt reversibel, jedoch ist die

entsprechende Reduktion nun nicht mehr in zwei getrennte Prozesse separiert. Dieses Verhalten ändert sich bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 V/s nicht weiter (Abbildung 20). Dies weist darauf hin, dass die Reduktion des Kations  $[50]^+$  zum neutralen Komplex **50** schneller als die Reduktion von  $[50]^{2+}$  zu  $[50]^+$  abläuft. Für die Rückreaktion scheint also eine Potentialinversion vorzuliegen.



**Abbildung 19: Cyclovoltammogramme von BF<sub>2</sub>-Komplex **50** in Dichlormethan in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeiten von 0,05 V/s bis 0,4 V/s (Leitelektrolyt 0,1 M [(*n*Bu)<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]). Potential E in V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>. Die Messrichtung entspricht dem Pfeil.**



**Abbildung 20: Cyclovoltammogramme von BF<sub>2</sub>-Komplex 50 in Dichlormethan in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeiten von 0,6 V/s bis 10 V/s (Leitelektrolyt 0,1 M [(nBu)<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]). Potential E in V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>. Die Messrichtung entspricht dem Pfeil.**

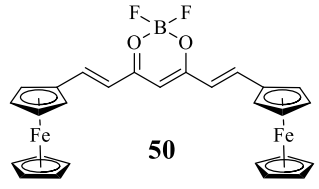
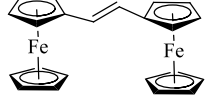
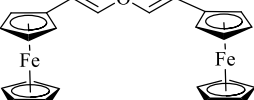
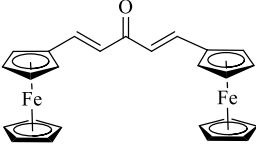
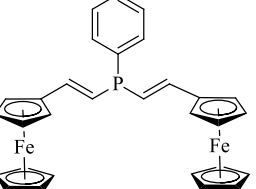
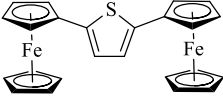
Mittels Gleichung 6 lässt sich die Komproportionierungskonstante  $K_c$  bestimmen.

$$\Delta E = \left(\frac{RT}{F}\right) \ln K_c \quad (6)$$

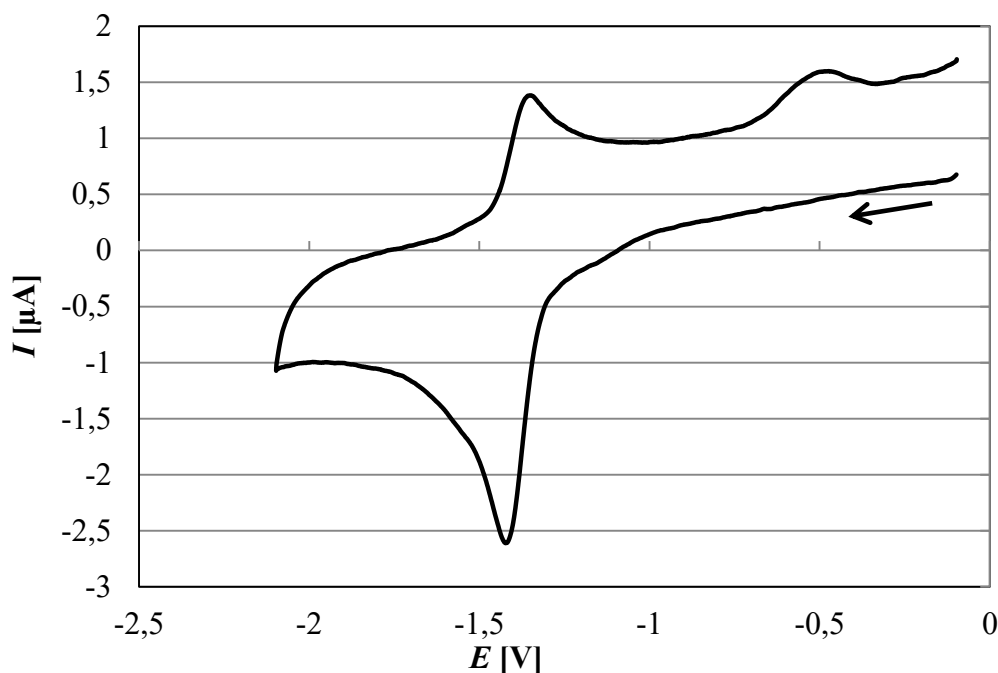
Hierbei gibt  $\Delta E$  die Differenz der Potentiale der jeweiligen Oxidationspeaks an. Diese ist mit einem Wert von 34 sehr klein im Verhältnis zu anderen literaturbekannten Beispielen mit Separation der Oxidationspeaks (Tabelle 6).



**Tabelle 6: Vergleich der Komproportionierungskonstante von 50 mit Beispielen aus der Literatur.**

	 <p style="text-align: center;"><b>50</b></p>		
<b>K<sub>c</sub></b>	34	700 <sup>[122]</sup> bzw. 1100 <sup>[128]</sup>	2400 <sup>[128]</sup>
			
<b>K<sub>c</sub></b>	130 <sup>[128]</sup>	1100 <sup>[128]</sup>	500 <sup>[125]</sup>

Die Reduktionskurve von Verbindung **50** ist in Abbildung 21 dargestellt. Es lässt sich ein partiell reversibler und ein irreversibler Prozess beobachten. Die einzigen reduzierbaren Strukturelemente des Moleküls sind die Ferrocen- Untereinheiten und das  $\beta$ - Diekton. Da sich jedoch Ferrocen nicht reversibel reduzieren lässt, ist davon auszugehen, dass es sich um die Reduktion der  $\beta$ - Diekton- Einheit handelt. Diese könnte, nachdem sie mit zwei Elektronen reduziert worden ist, schrittweise wieder oxidiert werden.



**Abbildung 21: Cyclovoltammogramm im reduzierenden Bereich von BF<sub>2</sub>-Komplex **50** in Dichlormethan (Leitelektrolyt 0,1 M [(*n*Bu)<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]). Potential *E* in V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>. Vorschubgeschwindigkeit 0,2 V/s. Die Messrichtung entspricht dem Pfeil.**

### 3.6 Hydrolyse der BF<sub>2</sub>-Gruppe

Um die freien Liganden zu erhalten musste eine geeignete Strategie zur Hydrolyse der BF<sub>2</sub>-Gruppe entwickelt werden.

Zunächst wurde versucht, die Hydrolyse analog zum in der Literatur<sup>[32]</sup> beschriebenen Hinweis durchzuführen: Laut der Publikation ließen sich die Verbindungen durch Erhitzen auf 100 °C in Methanol/DMSO hydrolysieren. Diese Vorgehensweise erwies sich jedoch beim Hochskalieren der Ansatzgröße von 0,2 auf 2 mmol als ineffektiv. Im Rahmen der Kooperation mit der Arbeitsgruppe GOTTSCHALDT wurde entdeckt, dass während der Klick-Reaktion zwischen **29** und den jeweiligen Azidozuckern gleichzeitig die BF<sub>2</sub>-Gruppe hydrolysiert wurde. Diese Reaktion wurde bei 50 °C in wässrigem THF durchgeführt. Ein Test mit **29** in wässrigem THF ergab eine 80 %-ige an Ausbeute Curcuminoid **54**. Das Rohprodukt stellte sich als mit Zersetzungsprodukten

verunreinigt heraus, welche auf eine baseninduzierte Spaltung des Rückgrats zurückzuführen waren. Die Base stammte aus dem THF, welches über KOH gelagert worden war. Daher wurde das THF für alle weiteren Reaktionen vor dem Beginn der Reaktion frisch destilliert. Als Gegenprobe wurde noch eine Reaktion in wasserfreiem THF durchgeführt. Aus diesem Ansatz konnte wie erwartet das Ausgangsmaterial ohne Hydrolyse wieder zurückgewonnen werden. Interessanterweise fiel die Ausbeute bei der Weiderholung des Experiments mit destilliertem THF auf ca. 40 % ab. Es stellte sich nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle der Reaktion heraus, dass die Reaktion bis zu einem gewissen Grad ablief und danach stoppte. Eine Erhöhung der Temperatur von 50 °C auf bis zu 80 °C oder eine längere Reaktionszeit ergaben keine signifikanten Veränderungen. Lediglich ein höherer Grad an Zersetzung wurde mit steigender Temperatur und Reaktionszeit festgestellt. Interessanterweise konnte jedoch bei Erhöhung des Lösungsmittelvolumens ein höherer Umsatz erzielt werden.

Zur Verringerung des Gehaltes an Nebenprodukten wurde das Lösungsmittel von THF zu auch von RAO verwendetem Methanol mit zwanzig Prozent Wassergehalt gewechselt. Ein protisch-polares Lösungsmittel solvatisiert die Base stärker, was zu einer Verringerung der Nucleophilie und damit von Nebenreaktionen führt. Als Base erwies sich 5 %ige wässrige Natronlauge als effektiv. Für schlechter lösliche Derivate wurden drei Viertel der Wassermenge durch DMSO ersetzt. Da sich **31** und **34** als besonders empfindlich herausstellten, wurde die Base für die Hydrolyse dieser BF<sub>2</sub>-Komplexe durch das wesentlich weniger nucleophile Triethylamin ersetzt. Dies bewirkte aber eine Erhöhung der benötigten Reaktionszeit auf bis zu 18 Stunden, vermutlich aufgrund der mit der Verwendung einer schwachen Base einhergehenden Abpufferung der Lösung.

Die Curcuminoide **53-59** konnten auf diese Weise in Ausbeuten von 80 bis 95 % gewonnen werden.

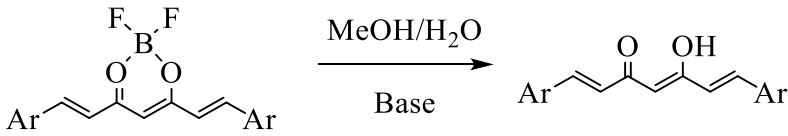
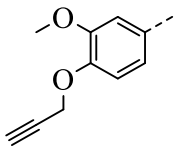
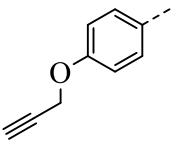
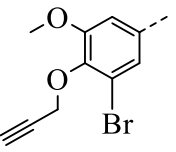
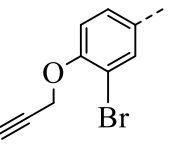
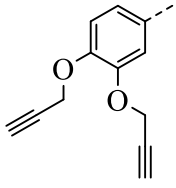
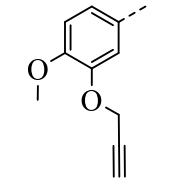
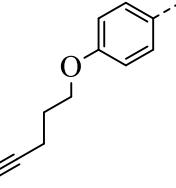
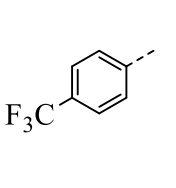


Die Hydrolyse von **48** stellte sich als sehr einfach heraus. Durch das elektronenarme System erwies sich der BF<sub>2</sub>-Komplex so empfindlich gegenüber

einer Hydrolyse, dass sich die Reaktion schon bei Raumtemperatur ohne den Einsatz einer Base durchführen ließ.

Als problematisch erwiesen sich **49**, **50** und **52** aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Methanol. Eine Änderung des Lösungsmittels zu THF, DMF oder Ethylacetat ergab nur die Isolierung von mit Zersetzungsprodukten verunreinigtem Ausgangsmaterial. Auch der Einsatz von Calciumhydroxid als heterogene und damit gegenüber dem Ausgangsmaterial weniger reaktive Base erwies sich als nicht erfolgreich. Letztendlich wurde in großen Mengen Methanol (250 mL pro 100 mg Komplex) mit geringem Wasseranteil gearbeitet, um **49** in Lösung zu bringen und erfolgreich zu hydrolysieren. Hierfür wurde keine Base benötigt. Generell stellte sich der Zusatz von Basen wie Calcium-, Natrium-, Kaliumhydroxid oder Triethylamin gar als kontraproduktiv heraus, da hierdurch nur die Zersetzung begünstigt wurde.

Der ferrocenylsubstituierte Komplex **50** brachte bei der Hydrolyse ein weiteres Problem mit sich, da durch Luftsauerstoff eine partielle Oxidation mindestens einer Ferrocenyleinheit stattfand. Dies äußerte sich in merklich verbreiterten Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Zusätzlich zeigte der Komplex eine noch geringere Löslichkeit in Methanol als **49**. Die Verbindungen **51** und **52** dagegen ließen sich nicht erfolgreich hydrolysieren, auf weitere Arbeiten wurde verzichtet.

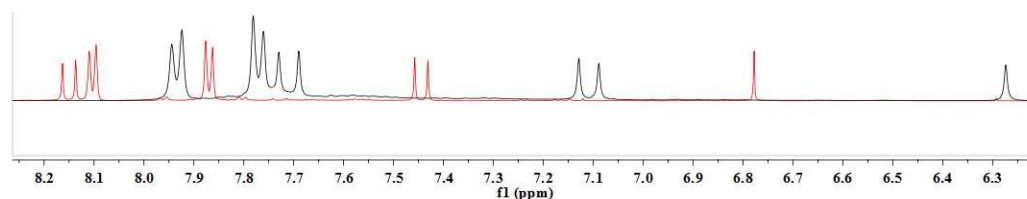
**Tabelle 7: Hydrolyse der BF<sub>2</sub>-Gruppe.**

				
Verb.	53	54	55	56
Ar				
Verb.	57	58	59	60
Ar				
Verb.	61	62		
Ar				

Zur Aufarbeitung wurden die meisten Präliganden aus Aceton oder Ethanol und Wasser umkristallisiert, um geringfügige Verunreinigungen mit Zersetzungsprodukten zu entfernen. Alle erhaltenen Verbindungen wurden mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

Neben dem Fehlen von entsprechenden Signalen im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-Spektrum lieferte auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einige deutliche Hinweise auf die erfolgreiche Hydrolyse der BF<sub>2</sub>-Gruppe. So werden sämtliche Signale der im Bereich des delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems liegenden Protonen aufgrund der im Vergleich zum Ausgangsstoff gestiegenen Elektronendichte zu hohem Feld

verschoben. Das zentrale Proton H-4 erfährt den größten Shift mit je nach Verbindung zwischen 0,5 und 1 ppm.

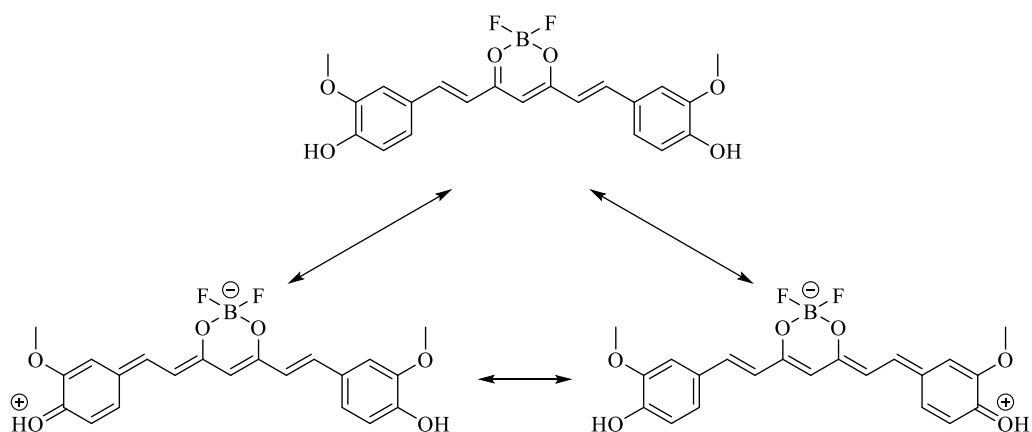


**Abbildung 22: Ausschnitt-Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) von 48 (rot) und 60 (schwarz).**

Mittels Massenspektrometrie konnten neben den jeweiligen Molpeaks auch durch Fragmentierungsmuster das Fehlen der  $\text{BF}_2$ -Gruppe bestätigt werden. Es konnten keine Fragmente wie  $[\text{M-F}]^+$ , die auf eine Anwesenheit von  $\text{BF}_2$ -Gruppen schließen lassen würden, gefunden werden. Stattdessen waren häufig Abspaltungen von Wasser zu beobachten. Dieses ist neben der Spaltung des Rückgrats ein typisches Muster bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von nicht in Komplexen gebundenen Curcuminoiden.

### 3.6.1 Mechanistische Betrachtung der Hydrolyse

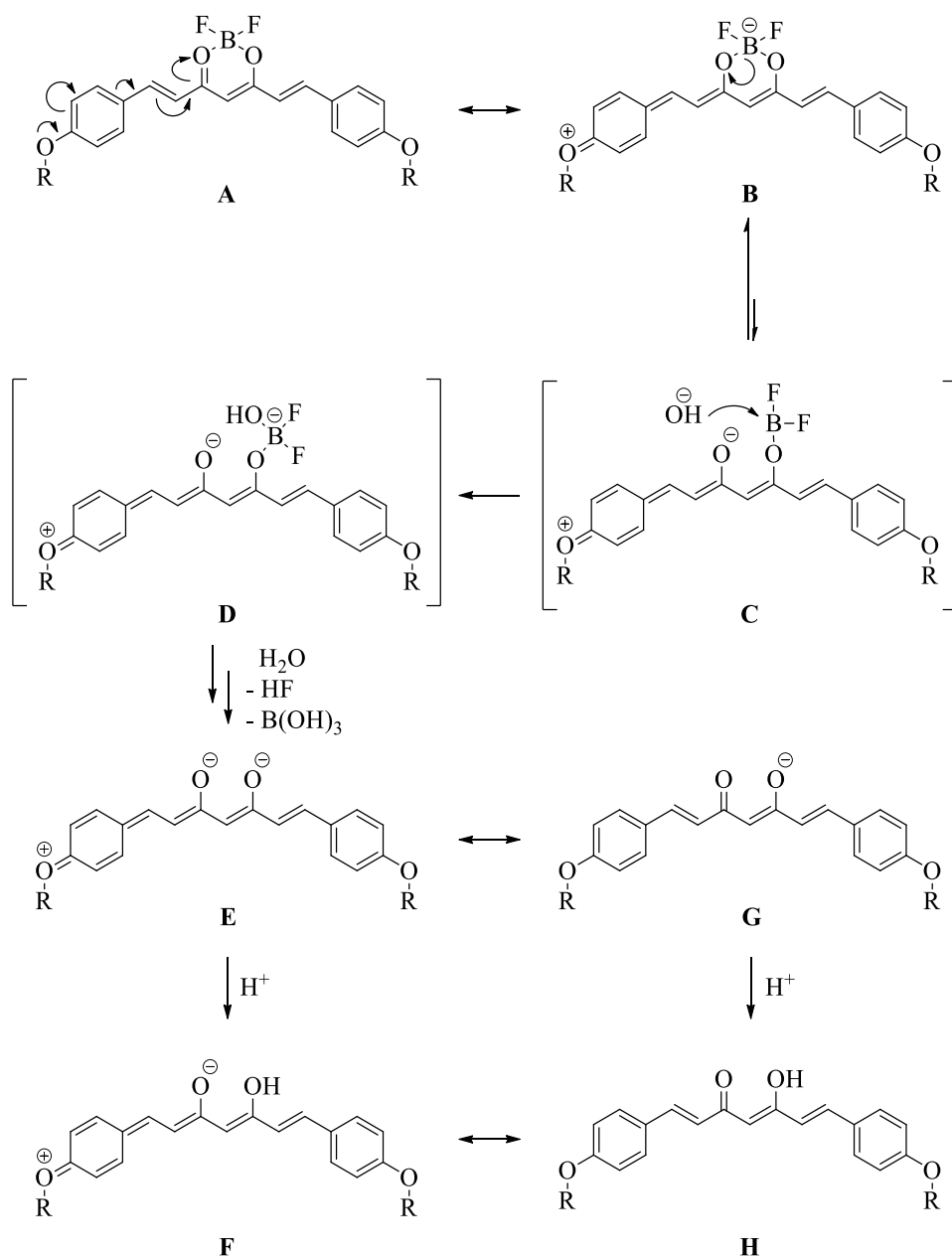
Ein ähnliches Verhalten wie unter 3.6.1 beschrieben wurde von RAO bereits für Curcuminoid- $\text{BF}_2$ -Komplexe mit freien Hydroxylgruppen berichtet<sup>[31]</sup>. Laut der entsprechenden Publikation existiert vom  $\text{BF}_2$ -Komplex von Curcumin in Lösung eine geladene chinoide Grenzstruktur, welche als schwache Säure fungiert (Schema 12). Nur die deprotonierte Form dieser Säure ist hydrolysierbar.



**Schema 12: Mesomere Grenzstrukturen des Curcumin-BF<sub>2</sub>-Komplexes in Lösung.**

Dies erklärt jedoch nicht die beobachtete Abhängigkeit vom pH-Wert für die Hydrolyse von Derivaten mit *para*-ständigen Etherfunktionalitäten. Aufgrund der ebenfalls zu beobachtenden deutlichen Farbänderung zwischen Lösung und Feststoff bei **28-34** erscheint das Vorhandensein von chinoiden Strukturen in Lösung als möglich. Im Feststoff hingegen liegt, wie durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie gezeigt, keine chinoide Form vor. Die Bindungslängen zwischen den Sauerstoffatomen der Etherfunktionalitäten und den benachbarten Kohlenstoffatomen liegen im typischen Bereich von C-O-Einfachbindungen.

Im Gegensatz zu RAO's Annahme steht folgender Mechanismusvorschlag mit den beobachteten Ergebnissen im Einklang (Schema 13).



**Schema 13: Postulierter Mechanismus zur Hydrolyse der  $\text{BF}_2$ -Gruppe für Curcuminoide mit *para*-ständigem +M- Substituenten am Beispiel eines Ethers.**

In Lösung kann man neben der im Festkörper vorliegenden ungeladenen Struktur **A** auch die chinoide Struktur **B** annehmen. In beiden Strukturen ist ein thermisch induzierter Bruch einer Bor-Sauerstoff-Bindung zum Intermediat **C** möglich. Die intramolekulare Rückreaktion ist jedoch stark bevorzugt, da nach dem Bruch der Bindung das Boratom nur über sechs Valenzelektronen verfügt. Die durch die chinoide Struktur induzierte formale Ladung am Sauerstoff verstärkt diesen Effekt



noch zusätzlich. Aufgrund dessen ist das Boratom von **C** nur von einem ausreichend starken Nucleophil wie einem Hydroxidion angreifbar, jedoch nicht von Wasser. Es entsteht ein Difluoro-Hydroxyborat (Intermediat **D**). Dieses ist wesentlich anfälliger gegenüber einer Hydrolyse als **A** oder **B**, wobei zwei Äquivalente Fluorwasserstoff und ein Äquivalent Borsäure entstehen. Es erfolgt eine rasche Hydrolyse zum Anion **E**, welches als mesomere Grenzformel **G** geschrieben werden kann. Schlussendlich können beide mesomere Formen protoniert werden. Es entstehen die nach außen neutralen Mesomere **F** und **H**. Ähnliche Substituenten in *ortho*-Position würden den gleichen Effekt hervorrufen, wohingegen die *meta*-Position zwar eine chinoide Form ausbilden kann, diese jedoch nicht das Rückgrat beeinflusst.

Dies erklärt ebenfalls die Abhängigkeit vom pH-Wert für diese Reaktion. Wird keine externe Base hinzugefügt, ist die Reaktion ausschließlich von den durch Autoprotolyse des Wassers entstehenden Hydroxidionen abhängig. Zunächst läuft die Reaktion wie erwartet ab, mit sinkendem pH-Wert sinkt jedoch die Konzentration der Hydroxidionen soweit ab, dass die Reaktion effektiv zum Stillstand kommt.

Somit lässt sich auch die leichte Hydrolysierbarkeit von **48** erklären. Der starke  $-I$ -Effekt der Trifluoromethylgruppen senkt die Elektronendichte an beiden Sauerstoffen des  $\beta$ -Diketons soweit ab, dass die Bindungsspaltung schon bei Raumtemperatur möglich ist. Zusätzlich wird die Rückreaktion soweit verlangsamt, dass auch Wasser für den Angriff auf das Boratom ausreichend ist.

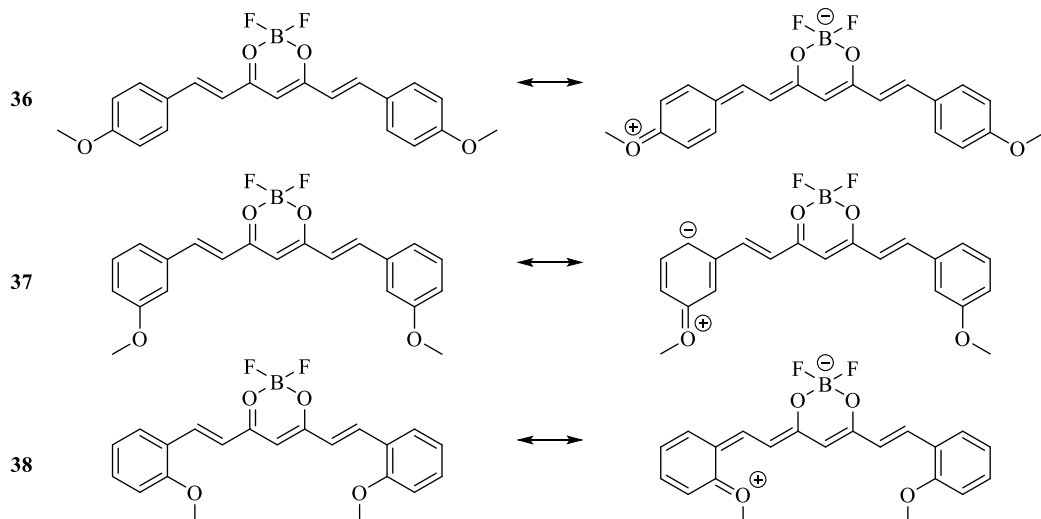
Im Gegenzug wirkt sich der  $+I$ -Effekt des elektronenreichen Thiophens stabilisierend auf die  $BF_2$ -Gruppe aus. Dies erklärt, neben der geringen Löslichkeit, die hohe Stabilität von **49**.

Basierend auf den obigen beschriebenen Beobachtungen lassen sich folgende vier Gruppen in Bezug auf ihre Stabilität gegenüber einer Hydrolyse bilden:

1. Substituent mit +M-Effekt (-OH, -OR, -NR<sub>2</sub>) in *ortho* bzw. *para*-Position
  - Hohe Stabilität, pH-Abhängigkeit
2. Substituent mit -M-Effekt (-SO<sub>3</sub>H, -CO<sub>2</sub>R, -NO<sub>2</sub>, -CN, -CHO, -C(O)R) in *ortho*- bzw. *para*-Position
  - Sehr geringe Stabilität, keine pH-Abhängigkeit
3. Substituent mit +M-Effekt in *meta*-Position, elektronenreicher Heteroaromat (Thiophen) oder Polyaromat
  - Stabilität erhöht, keine pH-Abhängigkeit
4. Substituent mit -I-Effekt ohne mesomeren Effekt (-CF<sub>3</sub>), elektronenarmer Heteroaromat (Pyridin) oder Substituent mit -M-Effekt in *meta*-Position
  - Stabilität erniedrigt, keine pH-Abhängigkeit

### 3.6.2 Unterschiede zwischen den *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten OMe Regioisomeren 36, 37 und 38

Die Anwesenheit der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen chinoiden Grenzstrukturen (Schema 14) lässt sich durch die Betrachtung der Regioisomere **36**, **37** und **38** verdeutlichen. Die anteiligen chinoiden Strukturen haben einen Einfluss auf die NMR- und UV/Vis- Spektren..



**Schema 14: Mesomere Grenzstrukturen bei den Verbindungen 36-38.**

Die erhöhte Elektronendichte im Rückgrat der 2- und 4-OMe- Regioisomere induziert eine leicht erhöhte Abschirmung der Kerne gegenüber dem externen Magnetfeld. Dies äußert sich in einer geringfügigen Hochfeldverschiebung der jeweiligen Signale gegenüber denen des 3-OMe-Regioisomers, hier gezeigt an der zentralen Position 5 des Rückgrats (Tabelle 8).

**Tabelle 8: NMR- und optische Eigenschaften der Verbindungen 36, 37 und 38.**

Verbindung	Position OMe	<sup>1</sup> H-NMR- <sup>a</sup> Signal H-5 [ppm]	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR- <sup>b</sup> Signal C-5 [ppm]	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [nm]	$\varepsilon$ ( $\lambda_{\max}$ ) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup> ]
<b>36</b>	<i>para</i>	6,51	101,7	<b>489</b>	79,9
<b>37</b>	<i>meta</i>	6,67	102,4	433; <b>454</b>	48,0; 52,6
<b>38</b>	<i>ortho</i>	6,64	102,3	<b>454</b> ; 472	65,2; 64,9

<sup>a</sup> 400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Raumtemperatur

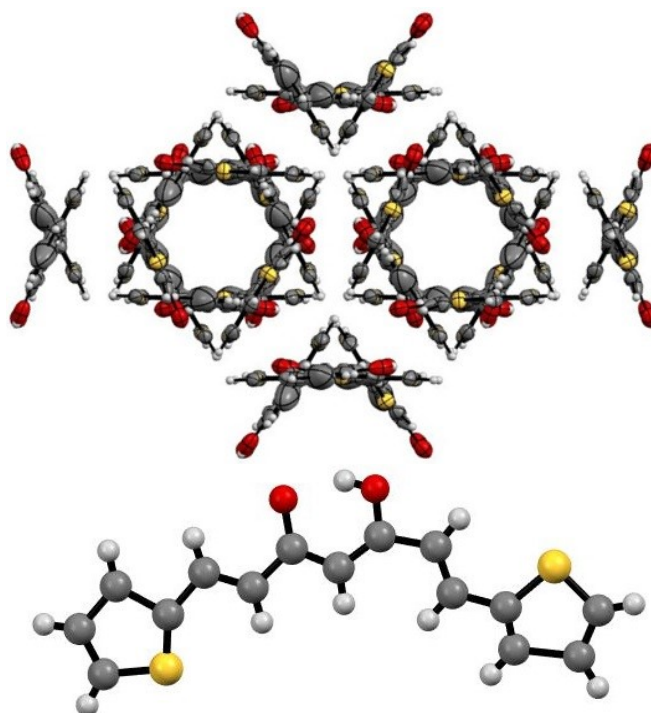
<sup>b</sup> 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Raumtemperatur

Für **36** und **38** kann eine vollständige Delokalisation der Doppelbindungen und damit ein erhöhter Austausch von Elektronendichte zwischen Donor- und Akzeptorfunktionalität angenommen werden. Dies führt zu einer stärkeren bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von **37**. Zwar liegt das absolute Maximum bei **37** und **38** bei der gleichen Wellenlänge, aber das zweite Maximum liegt für **37** zu kürzeren, bei **38** zu längeren Wellenlängen verschoben. Zusätzlich liegen die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima für **36** und **38** deutlich über denen von **37**.

### 3.6.3 Strukturanalyse von Curcuminderivat 61

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von Verbindung **61** konnten Einkristalle erhalten werden, welche mittels Röntgendiffraktometrie untersucht wurden. Aufgrund von multiplen unregelmäßigen Fehlordnungen und den daraus resultierenden hohen Standardabweichungen konnte jedoch nur ein Strukturmotiv ohne die Möglichkeit zur Angabe verlässlicher Informationen über

Bindungslängen oder -winkel gewonnen werden. Die nachfolgende Abbildung 23 dient daher nur der reinen qualitativen Darstellung.



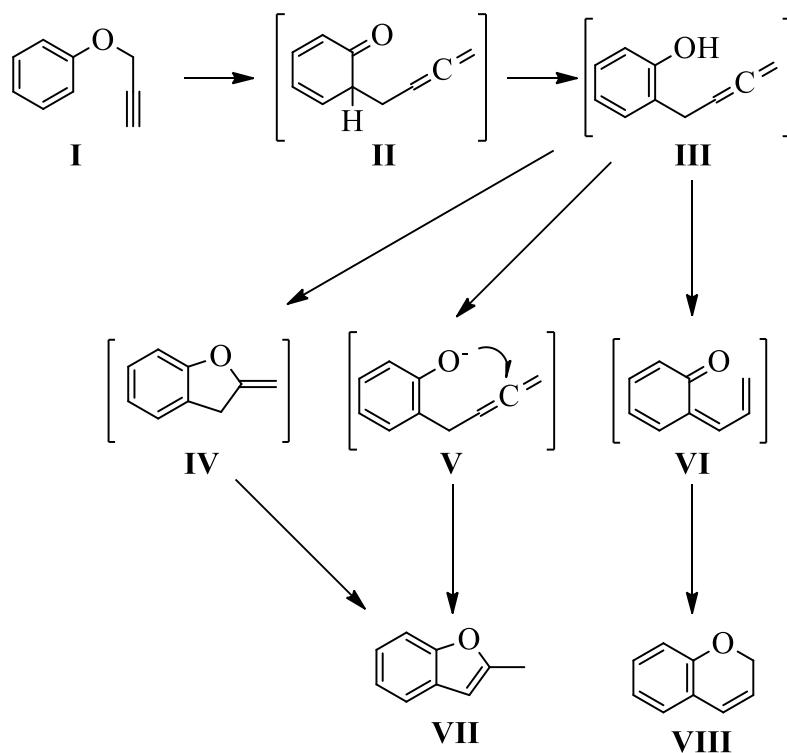
**Abbildung 23:** Ansicht des Strukturmotivs (unten) sowie Ansicht entlang der c-Achse der Elementarzelle (oben) von Verbindung 61.

### 3.7 Übergangsmetallkomplexe

Es wurde zunächst versucht, die alkinsubstituierten Liganden mit  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Cl}_2]_2$  und  $[\text{Pt}(\text{PoTol}_3)\text{Cl}_2]_2$  analog zu Vorschriften von BECK<sup>[85]</sup> zur Reaktion zu bringen. Dazu wurde als Testsubstanz **54** in Methanol gelöst und mit einem Äquivalent Kaliumhydroxid versetzt. Nach einer Stunde wurde der entsprechende Metallpräkursor zugegeben und die Reaktion bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach ca. dreißig Minuten konnte die Bildung eines braunen Niederschlags beobachtet werden, welcher sich nach Filtration der Lösung als in allen gängigen NMR-Lösungsmitteln nahezu unlöslich erwies. Der lösliche Bestandteil enthielt zwar einer Curcuminoidstruktur zuzuordnende Signale, konnte jedoch aufgrund der Vielfalt der detektierten Signale nicht genauer charakterisiert werden. Eine Analyse mittels DEI- und ESI-Massenspektrometrie

konnte keine Signale, welche dem  $[M]^+$ - Ion oder eindeutig zuzuordnender Fragmente der gewünschten Zielprodukte entsprechen, aufzeigen.

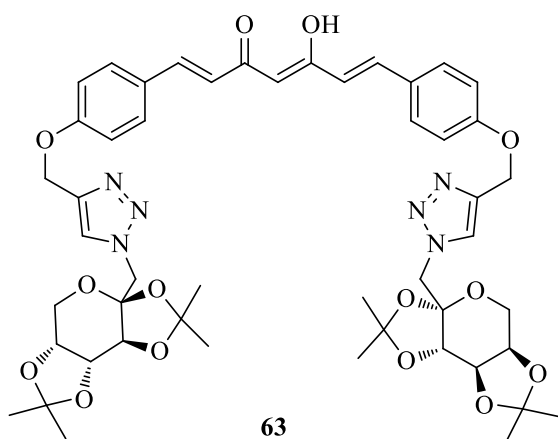
Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte eine durch Ruthenium und Platin katalysierte CLAISEN-Umlagerung der aromatischen Propargylether oder eine Art Polymerisation sein. Eine entsprechende Umlagerung zu Benzofuranen katalysiert durch Caesiumfluorid wurde bereits beschrieben<sup>[150]</sup>. Eine theoretische Studie zeigt ebenfalls eine mögliche Oxa-DIELS-ALDER-Reaktion eines Intermediats mit Benzo-2*H*-Pyranen als Endprodukt auf (Schema 15)<sup>[151]</sup>. Sowohl Furan- als auch 2*H*-Pyran-Derivate können als Diene in DIELS-ALDER-Reaktionen reagieren, deren Endprodukte im Anschluss als schwer lösliche Rückstände ausgefallen sein könnten.



**Schema 15: Möglicher Umlagerungsmechanismus eines aromatischen Propargylethers (geändert nach Lit.<sup>[151]</sup>).**

Da sich **54** als Edukt nicht zur gewünschten Komplexbildung eignete, wurden noch **53** und **55** als in *ortho*-Position zum Propargylether ein- und zweifach substituierte Derivate eingesetzt. Auch hier wurden die gleichen schwer löslichen

Rückstände erhalten. Aufgrund dieser Resultate wurde auf den möglichen Reaktionsweg, zunächst mit alkinsubstituierten Liganden Metallkomplexe zu bilden und die Klick-Reaktion im Nachhinein durchzuführen, verzichtet. Stattdessen wurde zunächst **29** von der Arbeitsgruppe GOTTSCHALDT mit verschiedenen Azidozuckern umgesetzt. Ein Ergebnis dieser Reaktionen ist das mit Isopropylidengruppen geschützter D-Fructose versehene Curcuminoid **63** (Abbildung 24). Dieses wurde im Folgenden mit Ruthenium<sup>II</sup> komplexiert.

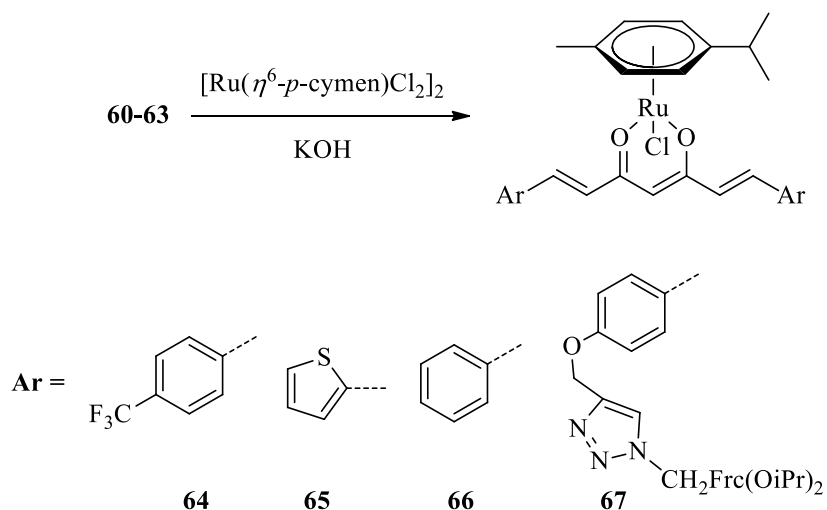


**Abbildung 24: Struktur von Curcuminoid 63.**

Zur Untersuchung der Koordinationschemie wurden für die Synthese von Ruthenium<sup>II</sup>-, Palladium<sup>II</sup>-, Rhodium<sup>III</sup>- und Iridium<sup>III</sup>-Komplexen die Curcuminoide **60-62** verwendet. Als zusätzlicher Ligand für die Synthese von Palladiumkomplexen kam kommerziell erworbenes synthetisches Curcumin (**74**) zum Einsatz. Weiterhin wurden Versuche zur Komplexsynthese mit Platin<sup>II</sup> und Titan<sup>IV</sup> unternommen.

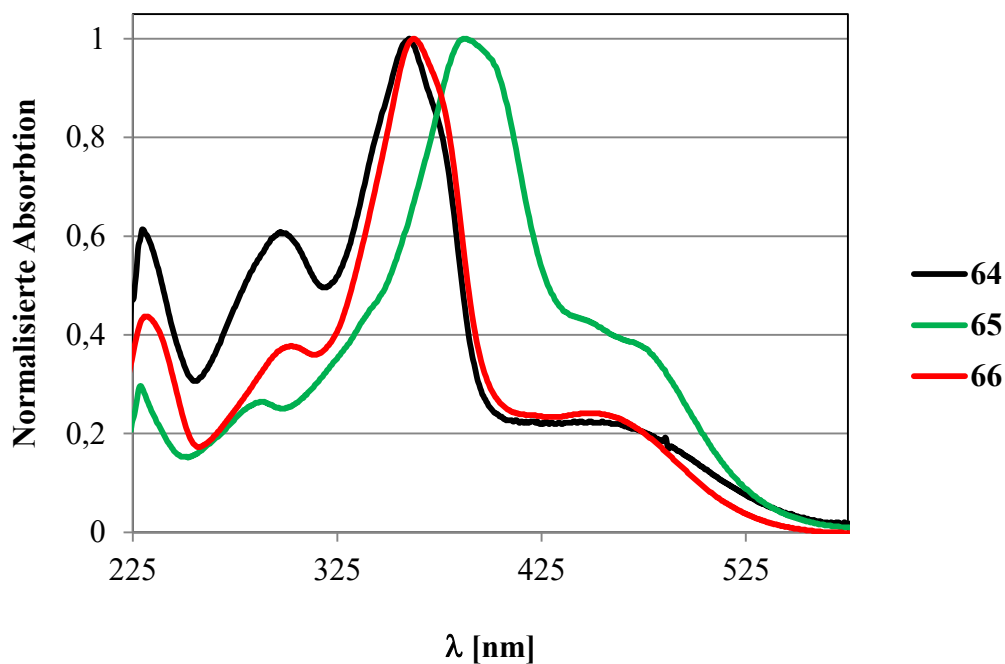
### 3.7.1 Ruthenium

Die Synthese der ungeladenen Rutheniumkomplexe erfolgte durch Umsatz des *in situ* gebildeten Kaliumsalzes des jeweiligen Liganden mit dem chloroverbrückten *p*-Cymen-Ruthenium Präkursorkomplex in Methanol (Schema 16). Die nach dem Rühren über Nacht ausgefallenen Zielverbindungen konnten durch Filtration als hell- bis dunkelrote Feststoffe isoliert werden. Die nötige Aufarbeitung beschränkte sich auf das Entfernen von Kaliumchlorid durch Waschen mit Wasser.



### Schema 16: Synthetisierte Rutheniumkomplexe

Die erhaltenen Komplexe wurden mittels NMR- und UV/Vis- Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Absorptionsspektren der Komplexe **64-66** sind in Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25: Absorptionsspektren der Komplexe 64-66 in Dichlormethan.**

Alle Komplexe erwiesen sich als luft-, wasser- und lichtstabil. Photophysikalische Untersuchungen der Arbeitsgruppe DIETZEK zeigten für **64** und **65** jedoch eine

Empfindlichkeit gegenüber Licht, wenn sie intensiverer Bestrahlung durch einen Laser ausgesetzt wurden. Hierbei zeigte sich auch eine ausgeprägte Solvatochromie von Komplex **65**. Es konnte durch die Arbeitsgruppe DIETZEK auch gezeigt werden, dass durch den Wechsel des Lösungsmittels jeweils ein anderer elektronisch angeregter Zustand stabilisiert wird.

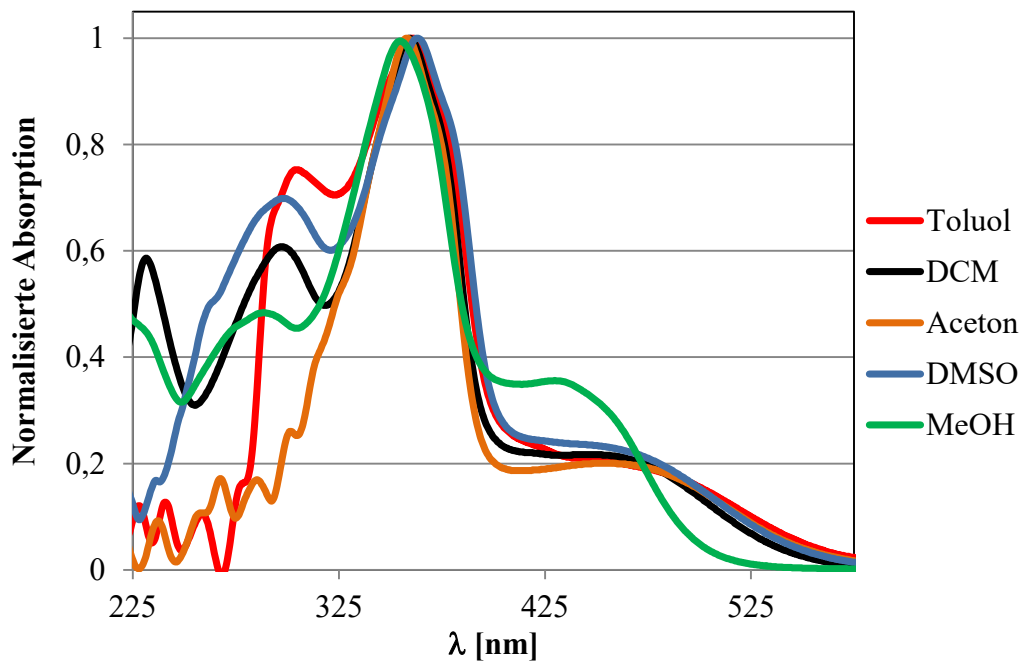
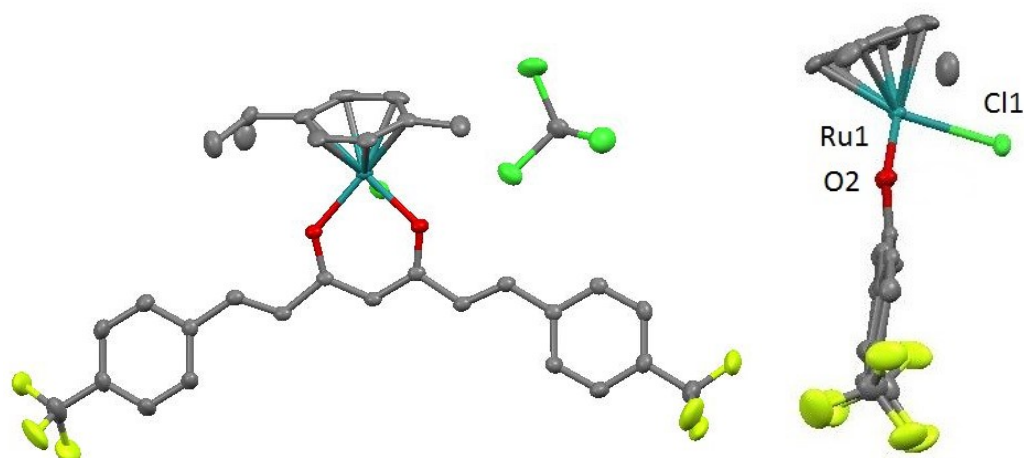


Abbildung 26: Absorptionsspektren von Komplex **64** in verschiedenen Lösungsmitteln.



Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung von **64** in Chloroform konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden.



**Abbildung 27: Molekülstruktur von Komplex 64: Frontansicht (links) und um 90° gedreht (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome, keine fehlgeordneten Kohlenstoff- und Fluoratome sowie in der rechten Ansicht kein Lösungsmittel dargestellt.**

Der Komplex kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  zusammen mit einem Molekül Chloroform. Sowohl die Isopropylgruppe, als auch die auf derselben Seite des Moleküls befindliche Trifluoromethylgruppe sind fehlgeordnet.

Die Liganden am Ruthenium bilden die für Halbsandwichkomplexe übliche Pianostuhl-Konfiguration. Durch die Koordination des Curcuminoid-Liganden an das Ruthenium erfolgt eine Verzerrung an der Diketonato-Einheit. Diese äußert sich in um ca.  $6^\circ$  von den idealen  $120^\circ$  abweichenden C-C-O-Winkeln der Carbonylgruppen. Sämtliche Bindungslängen und -winkel im unmittelbaren Umfeld des Rutheniums sind vergleichbar mit der Struktur des entsprechenden Rutheniumkomplexes von Curcumin als Ligand<sup>[91]</sup>. Auffällig ist hingegen der im Vergleich zum Curcumin höhere Torsionswinkel C-O-Ru-O' von ca.  $16,8^\circ$  sowie die gestaffelt zueinander stehenden Phenylringe inklusive deren Substituenten. Zusätzlich beträgt der Winkel zwischen der aus beiden Carbonylfunktionen aufgespannten Ebene und der Ebene des Rückgrats etwa  $11,7^\circ$ . Verbindung **64**

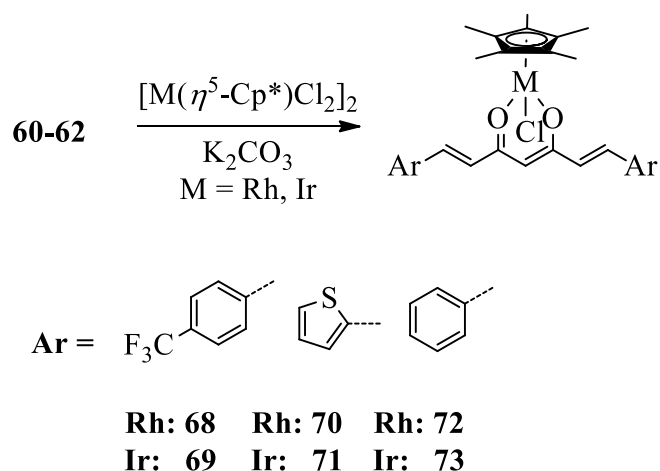
weist im Vergleich zu der bereits publizierten Struktur von **65**<sup>[146]</sup> etwas größere Bindungslängen um das Rutheniumatom sowie die im zentralen Bereich des Liganden auf. Dies lässt sich durch die geringere Elektronendichte von **64** gegenüber **65** erklären.

**Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex 64 im Vergleich zu Komplex 65.**

	Winkel	Bindungswinkel [°]	Bindung	Bindungslänge [Å]
<b>64</b>	O1-Ru1-O2	88,02(6)	Ru1-O1	2,0756(15)
	O1-Ru1-C11	84,49(4)	Ru1-O2	2,0760(15)
	O2-Ru1-C11	85,64(5)	Ru1-C11	2,4274(6)
	C1-O1-Ru1	125,66(14)	O1-C1	1,286(3)
	C3-O2-Ru1	125,82(14)	O2-C3	1,285(3)
	O1-C1-C2	126,0(2)	Ru1-C (min)	2,176(2)
	O1-C1-C13	116,35(19)	Ru1-C (max)	2,204(3)
	O2-C3-C2	125,7(2)		
	O2-C3-C4	117,3(2)		
<b>65</b> [152]	O1-Ru1-O2	88,422(122)	Ru1-O1	2,0705(27)
	O1-Ru1-C11	85,011(95)	Ru1-O2	2,0634(35)
	O2-Ru1-C11	84,686(96)	Ru1-C11	2,4214(11)
			O1-C	1,2696(69)
			O2-C	1,2791(59)

### 3.7.2 Rhodium und Iridium

Die Rhodium- und Iridiumkomplexe **68-73** wurden entsprechend der Methode für die Ruthenium- Halbsandwichkomplexe synthetisiert (Schema 17).

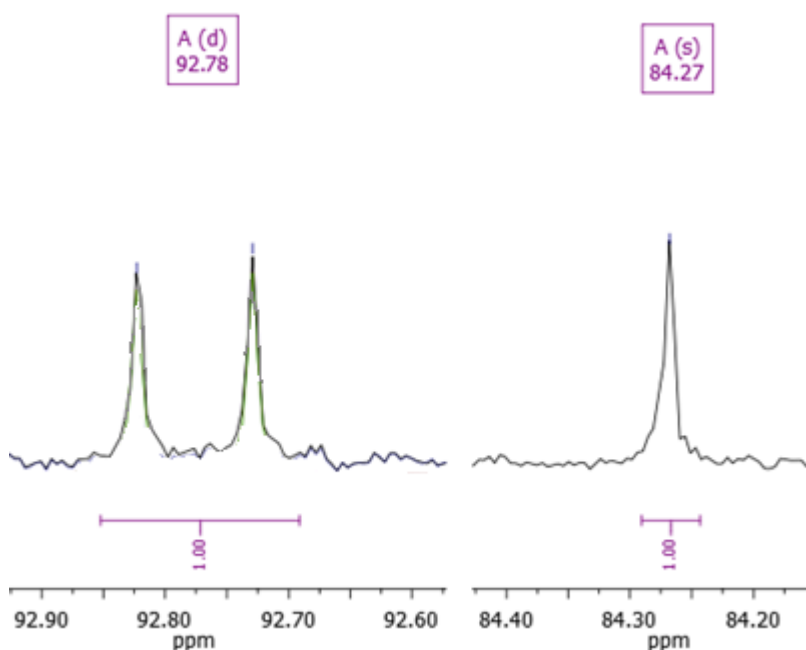


#### Schema 17: Synthetisierte Rhodium- und Iridiumkomplexe.

Hierbei zeigte sich jedoch ein signifikanter Unterschied zum Ruthenium. Wurde ein Überschuss an Kaliumhydroxid als Base verwendet, hatte dies einen deutlichen Einfluss auf die Menge an aus der Reaktionslösung ausgefallenem Produkt. Wahrscheinlich wurden überschüssige Hydroxidionen irreversibel am Metall koordiniert, was den Präkursor für die eigentliche Reaktion inert werden ließ. Durch einen Wechsel zu Kaliumcarbonat als Base konnte dieses Problem umgangen werden. Es wurde jedoch nur für **60** eine vollständige Deprotonierung durch Kaliumcarbonat erreicht. Alle anderen Curcuminoiden bildeten statt einer klaren Lösung, was für eine vollständige Deprotonierung spräche, eine Suspension in Methanol. Es wurde jedoch unmittelbar nach der Zugabe des Metallpräkursors eine vollständige Auflösung des Liganden beobachtet. Aufgrund der hohen Ausbeuten von über 70 % wurde keine weitere Optimierung hinsichtlich der Base unternommen.

Die erhaltenen Komplexe wurden mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Obwohl sich die

Komplexe **70-73** wie erwartet gut in Dichlormethan und Chloroform lösen, zeigten **68** und **69** eine wesentlich geringere Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln auf. Dies führte im Fall von Komplex **68** dazu, dass kein auswertbares  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten werden konnte. Wie schon bei den Rutheniumkomplexen zeigte sich eine deutliche Hochfeldverschiebung sämtlicher Signale im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des jeweiligen Curcuminoids, bedingt durch die Koordination an das jeweilige Metall. Für Rhodium konnte ebenfalls die  $^1J_{\text{C-Rh}}$ -Kopplung von ca. 9 Hz zwischen den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffen und dem Metallatom beobachtet werden ( $I(^{103}\text{Rh}) = \frac{1}{2}$ ). Abbildung 28 verdeutlicht für die äquivalenten Komplexe **72** und **73** neben der unterschiedlichen Signalmultiplizität auch die stärkere Hochfeldverschiebung des Signals der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffe für den Iridiumkomplex. Letzteres wird durch den stärkeren Schweratomeffekt des Iridiums gegenüber Rhodium verursacht.



**Abbildung 28:** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der Komplexe **70** (links) und **71** (rechts).

Die ESI-Massenspektren zeigten für alle Komplexe einen Basispeak auf, welcher sich dem Fragment  $[\text{M-Cl}]^+$  zuordnen ließ.

Die Absorptionsspektren der Komplexe **68-73** zeigen im Wesentlichen drei Hauptabsorptionsbanden (Abbildung 29). Die ersten beiden Banden im Bereich von 230 bis 250 nm sowie zwischen 275 und 325 nm sind mehreren MLCT-Übergängen vom jeweiligen Zentralatom auf die Cp\*- Ringe bzw. den Curcuminoid- Liganden zuzuordnen. Die Banden mit der höchsten Absorption im Bereich von 375 bis 425 nm werden von den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen der Curcuminoid-Liganden verursacht.

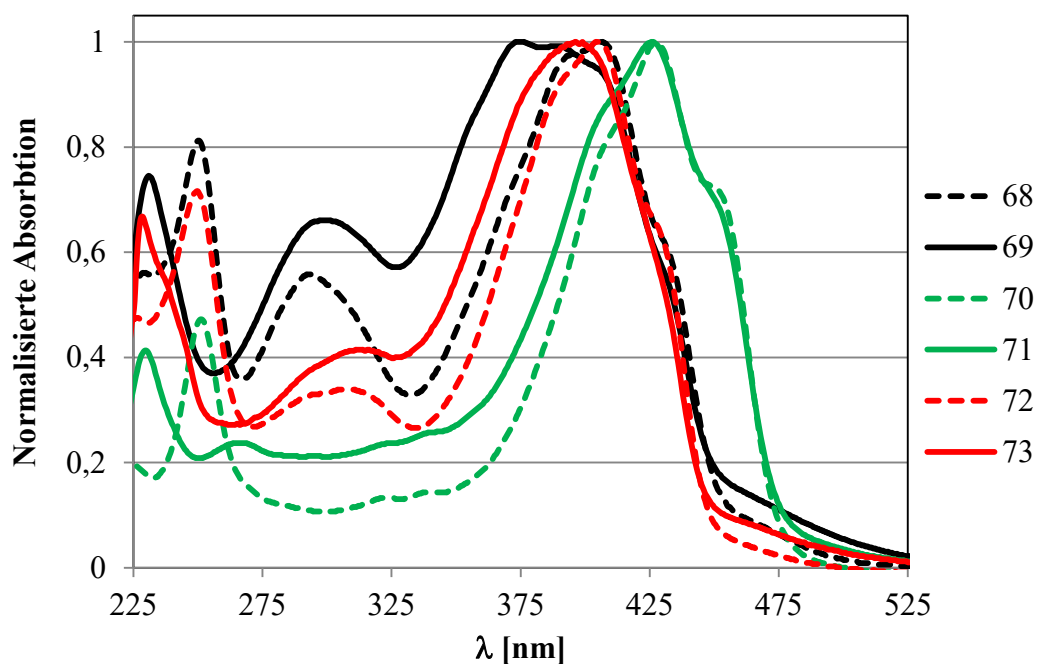
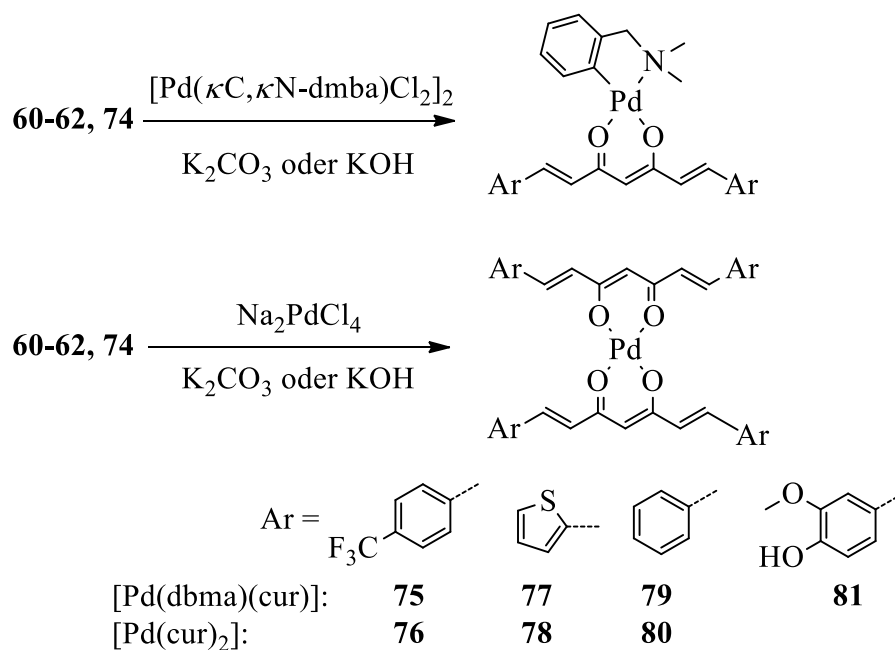


Abbildung 29: Absorptionsspektren der Komplexe 68-73 in Dichlormethan.

### 3.7.3 Palladium

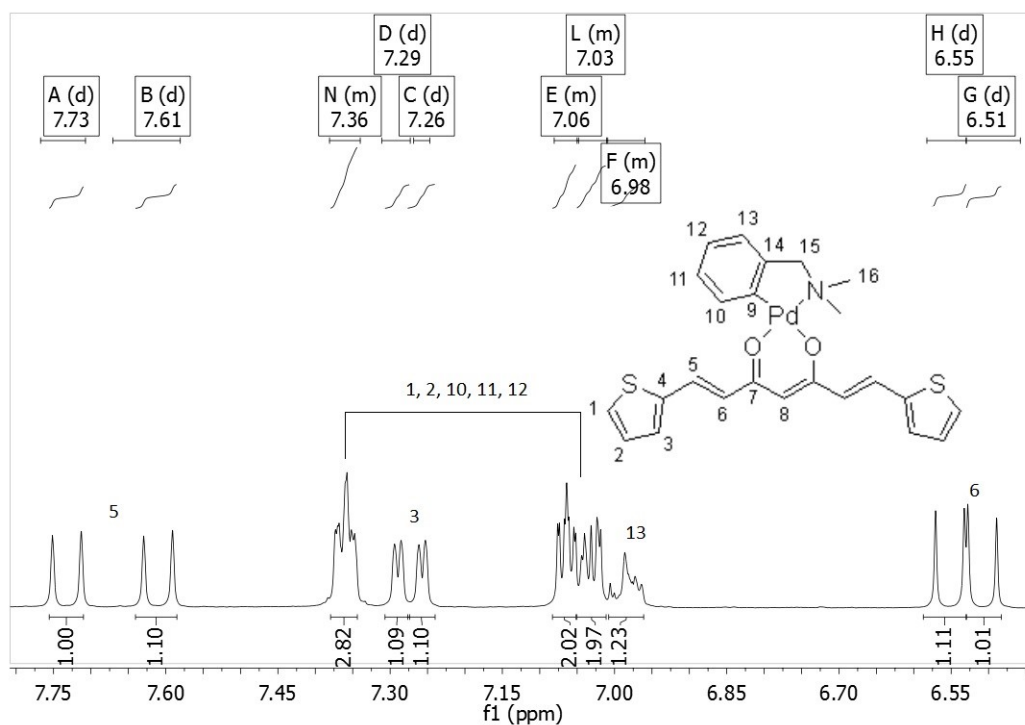
Als Präkursor für die heteroleptischen Palladiumkomplexe **75, 77, 79 und 81** wurden  $[(\text{dmba})\text{Pd}(\text{Cl})_2]$  und  $[(\text{dmba})\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  verwendet<sup>[147]</sup> (Schema 18).



### Schema 18: Palladiumkomplexe.

Der Chloro-verbrückte Komplex  $[(\text{dmdba})\text{Pd}(\text{Cl})]_2$  erwies sich in der Synthese als einfacher und stabiler, jedoch erforderte die geringe Löslichkeit in Methanol eine längere Reaktionszeit mit den jeweiligen deprotonierten Curcuminoiden. Zur Synthese der entsprechenden Komplexe wurden die jeweiligen Liganden zusammen mit dem Präkursor für 8 bzw. 24 Stunden bei Raumtemperatur in Methanol gerührt. Eine Deaktivierung des Präkursors durch überschüssige Base wurde nicht festgestellt.

Bei der Betrachtung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der heteroleptischen Komplexe fiel die vollständige Aufhebung der  $\text{C}_2$ -Symmetrie des Curcuminoid-Liganden, bedingt durch die unterschiedlichen *trans*-Einflüsse von Kohlenstoff und Stickstoff des Coliganden, auf. Dies äußerte sich darin, dass sämtliche im Liganden äquivalenten Kerne nun jeweils als separierte Signale beobachtet werden (Abbildung 30).



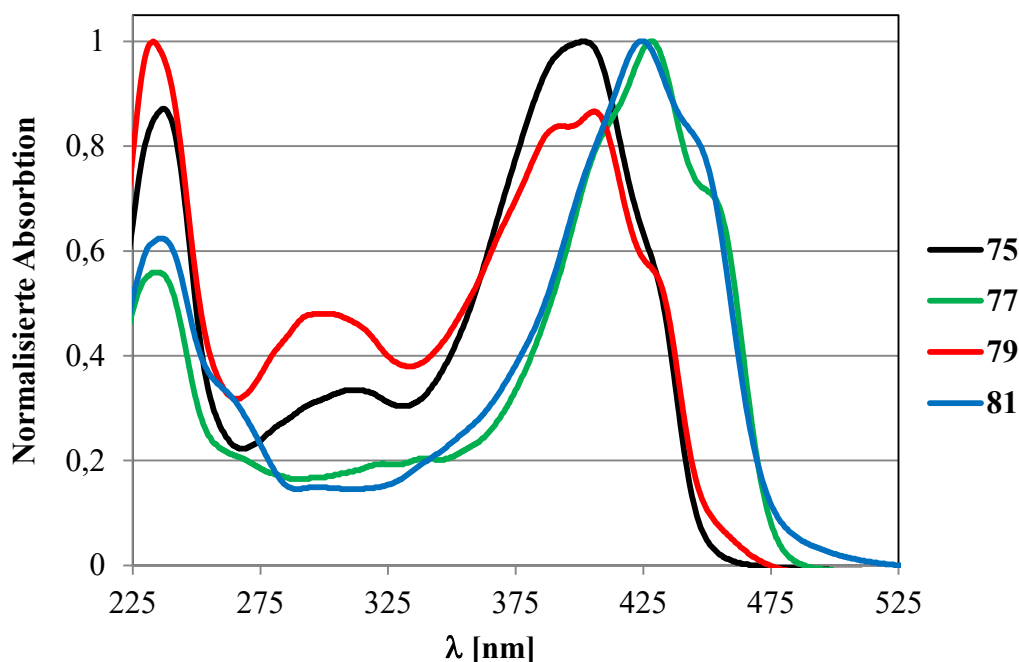
**Abbildung 30: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von Komplex 77 mit Zuordnung der Signale.**

Im Vergleich zu Rhodium und Iridium konnte ein schnellerer Reaktionsverlauf beobachtet werden. Insbesondere für **75** und **81** konnte innerhalb von Sekunden nach der Zugabe des Präkursors die Bildung des entsprechenden Produktes als Niederschlag beobachtet werden. Die Komplexe wurden als intensiv gelbe, licht-, wasser- und luftstabile Feststoffe erhalten. Auffällig war jedoch, dass der thiophenhaltige Komplex **77** nach ca. 24 Stunden in Lösung ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) einen unlöslichen Feststoff bildete. Dies war bei den analogen Komplexen **75** und **79** nicht der Fall. Möglicherweise wurde durch das Palladium eine Polymerisation des Curcuminoidliganden katalysiert.

Im Vergleich zu den Halbsandwichkomplexen wurde für das Palladium kein eindeutiger Farbunterschied im Feststoff zwischen den Komplexen mit elektronenreichen oder -armen Liganden beobachtet.

Auch für die Palladiumkomplexe konnten mehrere charakteristische Absorptionsbanden festgestellt werden (Abbildung 31). Bei den MLCT-

Übergängen im Bereich zwischen 230 und 330 nm fällt auf, dass diese bei den Komplexen **75** und **79** mit elektronenärmeren Curcuminoiden als Liganden deutlich intensiver ausfallen als bei den Komplexen **77** und **81**. Ebenfalls sind die  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorptionsbanden bei letzteren Komplexen um etwa 25 nm bathochrom verschoben.



**Abbildung 31: Absorptionsspektren der Komplexe 75, 77, 79 und 81 in Dichlormethan.**

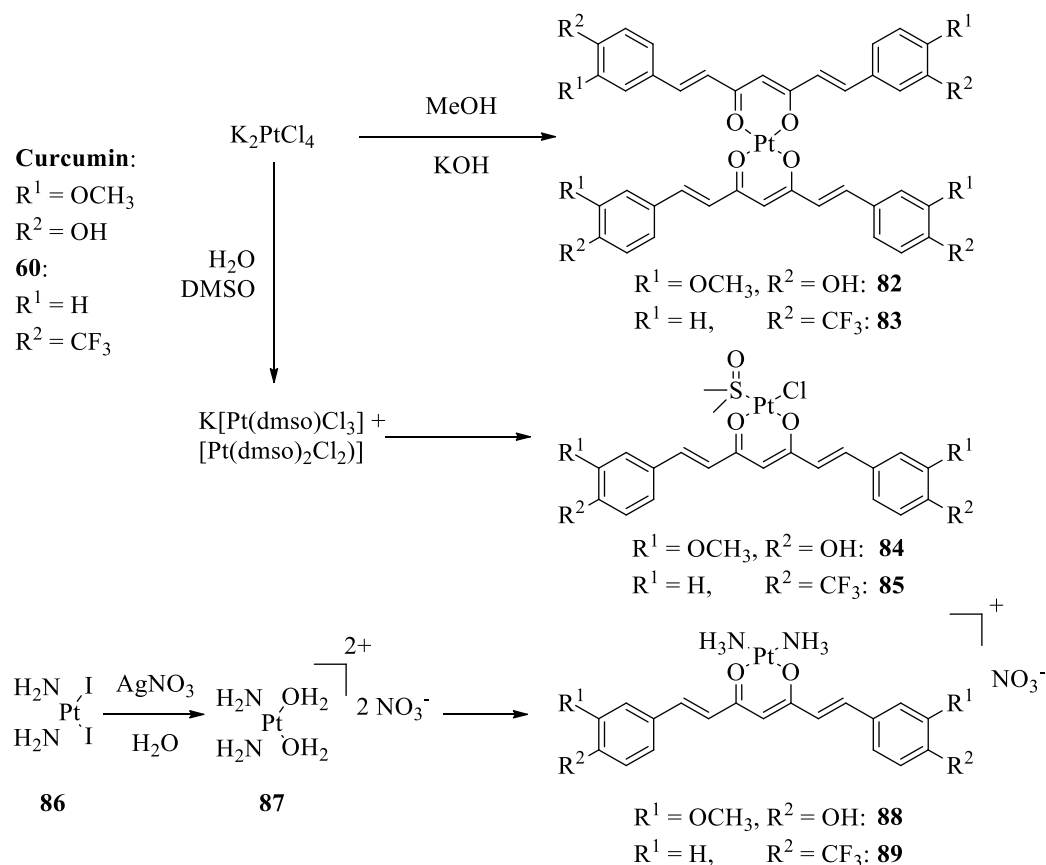
Die Versuche der Synthese der homoleptischen Komplexe erfolgten nach einer modifizierten Vorschrift für den bereits literaturbekannten Komplex **80**<sup>[153]</sup>. Hierbei wurde statt Palladiumchlorid in Methanol und Aceton Natriumtetrachloropalladat in Methanol verwendet. Es war nicht notwendig, die Reaktionstemperatur zu erhöhen, um einen ausreichenden Reaktionsumsatz zu erhalten. Obwohl sich Komplex **80** nach dieser modifizierten Vorschrift synthetisieren lässt, konnten die Komplexe **76** und **78** nach dieser Vorgehensweise nicht erhalten werden. Es wurden wie schon für die Curcuminoiden **53-55** nur schwer lösliche und nicht charakterisierbare braune Feststoffe zurückgewonnen. Dies könnte im Fall von Komplex **76** durch eine generelle Instabilität der homoleptischen Komplexe mit derartig elektronenarmen Liganden bzw. für **78**



durch eine durch das Palladium katalysierte Polymerisation des Curcuminoids bedingt sein.

### 3.7.4 Platin

Zur Synthese der Platinkomplexe wurde zunächst die zu Ruthenium analoge Reaktionsführung versucht (Schema 19).



**Schema 19: Syntheserouten für die Platinkomplexe.**

Es wurden zwei Präkursoren eingesetzt.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  wurde mit dem Ziel verwendet, die homoleptischen Komplexe **82** und **83** zu erzeugen. Das in der Arbeitsgruppe etablierte<sup>[154, 155]</sup> Gemisch aus  $[\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2]$  und  $\text{K}[\text{Pt}(\text{dmsO})\text{Cl}_3]$ , welches bei der Reaktion zwischen DMSO und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  entsteht<sup>[156]</sup>, sollte als Präkursor der heteroleptischen Komplexe **84** und **85** dienen. Dieser wurde als Alternative zu  $[\text{Pt}(\text{dbma})\text{Cl}]_2$  ausgewählt, da letzterer Komplex sich wegen zahlreicher Nebenreaktionen nur aufwändig und in geringen Ausbeuten synthetisieren

lässt<sup>[157]</sup>. Als Liganden-Vorstufen wurden kommerziell verfügbares Curcumin (**78**) und, aufgrund der einfachen und in größeren Maßstäben durchführbaren Synthese, **60** eingesetzt. In allen Fällen wurde keine Komplexbildung beobachtet. Es wurde nach der Aufarbeitung nur ein roter Feststoff isoliert, welcher sich als das Anion des jeweiligen Liganden herausstellte. Da jedoch auch alle anderen Ansätze sich als nicht erfolgreich herausstellten, wurden alternative Syntheserouten über reaktivere Platin(II)-Spezies in Betracht gezogen.

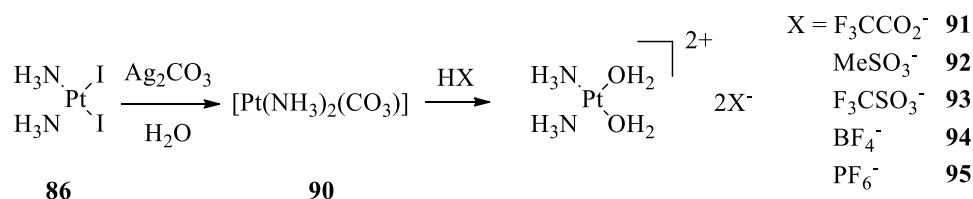
Dazu wurde eine an LIPPARD's Synthese von Platinkomplexen mit von Acetylaceton abgeleiteten Liganden<sup>[158]</sup> angelehnte Strategie verfolgt. Hierbei wurde *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] **86** zunächst mit Silbernitrat in Wasser hydrolysiert, um *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> **87** zu erhalten. Dies wurde langsam in eine Lösung des entsprechenden Curcuminats in Methanol getropft. Der Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zu Methanol ließ sich wegen der geringen Wasserlöslichkeit der Curcuminat nicht vermeiden. Auch hier konnte wieder nur das jeweilige Anion isoliert werden.

Schließlich wurde versucht, die 2015 von KONDAIAH und CHAKRAVARTY beschriebene Synthese<sup>[101]</sup> von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(κO,κO'-cur)]NO<sub>3</sub> **88** zu reproduzieren. Der Ansatz verfolgt eine ähnliche Vorgehensweise wie LIPPARD für die Acetylacetonato-Komplexe. Der einzige Unterschied ist der Wechsel von Wasser zu DMF. Die Vorschrift erwies sich auch nach mehrmaliger Durchführung als nicht reproduzierbar. Es konnte zwar ein wie beschrieben rotes Öl während der Aufarbeitung erhalten werden, jedoch bildete sich beim Überschichten mit Diethylether kein gelber Niederschlag. Dies änderte sich auch nach mehreren Tagen bei -20 °C nicht. Eine Analyse des Öls mittels NMR-Spektroskopie ergab zu großen Teilen die entsprechenden Salze der Curcuminoiden. Es konnten zwar Signale detektiert werden, welche möglicherweise auf den gewünschten Komplex hindeuteten, jedoch handelte es sich nur um Spuren.

#### 3.7.4.1 Diaqua-Pt-Komplexe

Da sich weder mit elektronenreichen, noch mit elektronenarmen Curcuminoiden Platinkomplexe synthetisieren ließen, wurde die Synthese von möglicherweise

noch reaktiveren da mit schwächer koordinierenden Anionen versehenen Platinspezies als Präkursoren untersucht.



**Schema 20: Synthese der *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexe 91-95.**

Hierzu wurde zunächst *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] **86** mit Silbercarbonat in Wasser umgesetzt, um ein Gemisch aus Silberiodid und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)] **90** zu erhalten. Dieses Gemisch ließ sich zwar isolieren, aber nicht auftrennen. Eine Trennung durch Komplexierung des Silbers, beispielsweise durch *N*-Donor-Liganden, hätte gleichzeitig zur Komplexierung des Platins und damit zu einer Erzeugung von weniger reaktiven Spezies geführt. Stattdessen wurde das Gemisch nach Zentrifugierung wieder in Wasser suspendiert und verschiedene Säuren hinzugefügt. Dabei konnten eine Gasentwicklung und eine Farbänderung der Suspension von bläulich grau nach blaugrün beobachtet werden.

Der blaue Farbton rührte vermutlich von sogenanntem Platinblau her<sup>[159]</sup>. Dabei handelt es sich um eine unreaktive, durch Carbonate oder Hydroxide verbrückte, polymere Struktur von Amin-Platin-Untereinheiten. Der Bildung dieses Nebenproduktes wurde durch das Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre, der Verwendung von entgastem Wasser und Lichtausschluss versucht, entgegenzuwirken. Sie ließ sich aber zu keinem Zeitpunkt vollständig unterdrücken.

Als Säuren wurden Trifluoroessigsäure, Methansulfonsäure, Trifluoromethansulfonsäure, Tetrafluoroborsäure sowie Hexafluorophosphorsäure eingesetzt, deren Anionen nur schwach koordinierend wirken und so die entstandenen Diaquakomplexe besser stabilisieren sollten. Nach der Entfernung des Silberiodids und des Platinblaus konnte eine gelbliche Lösung gewonnen werden. Wegen der Empfindlichkeit der darin enthaltenen Platinverbindungen

wurde das Wasser mittels eines Stickstoffstroms, welcher bei Raumtemperatur über die Lösung geleitet wurde, entfernt. So konnten die entsprechenden Komplexe *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][X]<sub>2</sub> **91-94** in Ausbeuten von 26 bis 87 % erhalten werden. Die Struktur konnte mittels <sup>1</sup>H- und Heterokern-NMR- Spektroskopie bestätigt werden. Alle isolierten Komplexe wiesen im <sup>195</sup>Pt-NMR- Spektrum ein breites Signal im Bereich von -1560 bis -1588 ppm auf, welches den Literaturangaben<sup>[160]</sup> bezüglich *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] entsprach. Einzig das Hexafluorophosphat **95** ließ sich nach dieser Syntheseroute nicht isolieren. Es wurde zwar wie bei den anderen Säuren eine gelbe Lösung erhalten, die sich beim Einengen selbiger aber zunächst grün und dann dunkelblau verfärbte. Der entstandene Feststoff löste sich nur noch geringfügig in Wasser. Eine Untersuchung mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektroskopie ergab neben einem Signal, welches Phosphat zugeordnet werden konnte, auch weitere nicht genauer zuzuordnende Signale. Zunächst wurde vermutet, dass im Überschuss vorhandenes HPF<sub>6</sub> sich bei den hohen Konzentrationen zersetzt haben könnte und infolgedessen sich schwer lösliche Platin-Amin-Phosphat-Komplexe gebildet haben könnten. Ein zweiter Ansatz mit der halben Stoffmenge an HPF<sub>6</sub> ergab aber das gleiche Ergebnis. Stattdessen könnte beim Aufkonzentrieren der Lösung Hexafluorophosphat durch das an das Platin koordinierte Wasser protoniert und im Anschluss zersetzt worden sein, was ebenfalls die Bildung von Phosphat erklären würde.

Zur Überprüfung der Reaktivität von frisch synthetisiertem *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> wurde dies langsam in eine Lösung von Natriumcurcuminat in Methanol getropft und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung konnte auch hier nur das Anion des Liganden zurückgewonnen werden.

#### 3.7.4.2 „PtCO<sub>3</sub>“

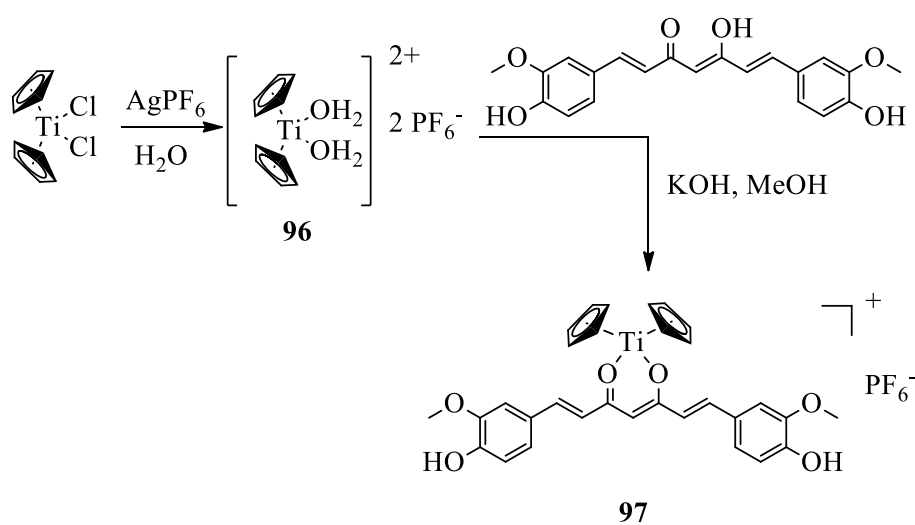
Als letzten Ansatz zur Erzeugung reaktiverer Platinspezies wurden Versuche zur Synthese von bisher unbekanntem Platincarbonat unternommen. Dieses könnte direkt mit Curcuminoiden zu den entsprechenden Komplexen reagieren. Hierzu

wurde zunächst  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  mit Silbercarbonat in entgastem Wasser umgesetzt, um ein Gemisch aus  $\text{AgCl}$  und „ $\text{PtCO}_3$ “ zu erhalten. Es entstand sofort ein dunkelbrauner, sich bei Lichteinfall langsam schwarz verfärbender Niederschlag. Dieser erwies sich in allen gängigen Lösungsmitteln als unlöslich. Nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure wurde nur eine geringfügige Auflösung des Niederschlags beobachtet.

Das Infrarotspektrum des getrockneten Feststoffes zeigte keine charakteristischen Banden, welche auf Schwingungen von Carbonylgruppen hinwiesen. Es wurde lediglich eine schwache Bande bei  $500\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms des Feststoffes mit dem eines in der Literatur<sup>[161]</sup> beschriebenen Produkts aus der Reaktion von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{AgNO}_3$  und Natriumcitrat legt den Rückschluss nahe, dass es sich bei dem synthetisierten Feststoff um  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_4$  handelte.

### 3.7.5 Titan

Es wurde versucht, anhand einer für Acetylaceton bekannten Syntheseroute<sup>[102]</sup>, ausgehend von Titanocendichlorid den entsprechenden Komplex **97** mit Curcumin zu erhalten (Schema 21).



Schema 21: Synthese des Titanocen-Curcumin-Komplexes.

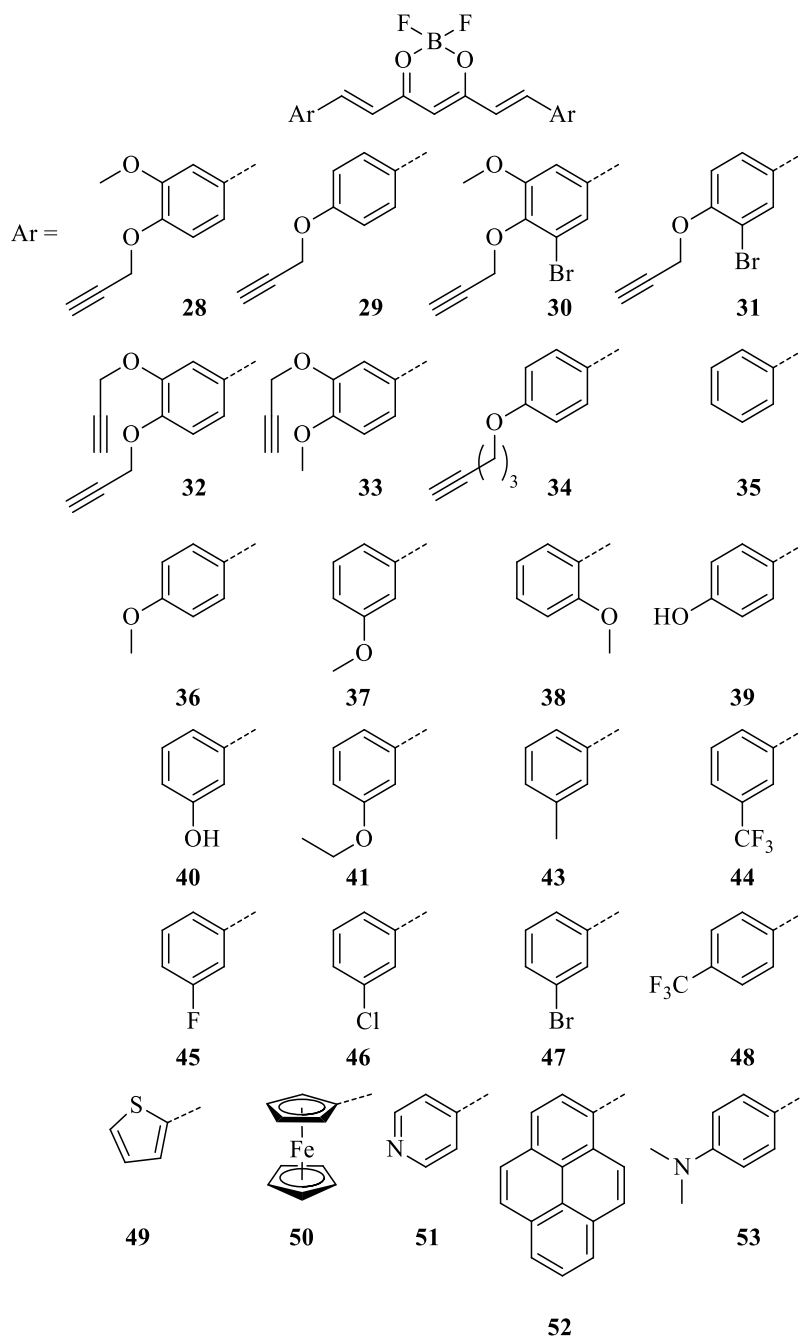
Dazu wurde zunächst das Titanocendichlorid in entgastem Wasser suspendiert, mit Silberhexafluorophosphat versetzt und das entstandene Silbernitrat abgetrennt. Die so erhaltene Diaquatitanocenspezies **96** wurde dann zu einer Lösung von Kaliumcurcuminat in Methanol getropft. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur konnte ein dunkelgrüner Feststoff isoliert werden. Dieser wies zwar dem freien Curcumin sehr ähnliche Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf, jedoch konnte massenspektrometrisch kein Curcumin gefunden werden. Eine mögliche Erklärung könnte die Deaktivierung der Titanocenspezies durch Abstraktion von Fluoriden des Hexafluorophosphats gewesen sein. Im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde aber nur das für Hexafluorophosphat charakteristische Dublett mit  $^1J_{\text{F-P}} = 711$  Hz beobachtet, was zumindest im isolierten Feststoff die Anwesenheit von Titankomplexen mit Fluoroliganden ausschließt.

## 4 Zusammenfassung

Während der hier vorgestellten Arbeiten wurde zunächst versucht, eine effektivere Synthese der Curcuminstruktur zu entwickeln. Dies war notwendig, da sich die klassische Syntheseroute nach PABON<sup>[29]</sup> über den homoleptischen Borkomplex mit weniger als 20 % Ausbeute nach Extraktion und Säulenchromatographie als unzureichend erwies.

Stattdessen wurde die von ZHANG<sup>[32]</sup> publizierte Syntheseroute verwendet, welche zunächst den heteroleptischen BF<sub>2</sub>- Komplex erzeugt. Bei exakter Befolgung der publizierten Vorschrift stellte sich heraus, dass diese nur für Ansatzgrößen von weniger als 200 mg geeignet war. Bei diesen Ansatzgrößen ist die bei der Bildung des BF<sub>2</sub>- Komplexes von Acetylaceton freigesetzte Menge an Fluorwasserstoff gering genug, um die als Katalysator und in entsprechender Menge (0,1 Äquivalente) zugesetzte Base *n*-Butylamin nicht vollständig zu deaktivieren. Bei größeren Ansätzen wird die Base, bedingt durch die höhere relative Konzentration an HF, vollständig protoniert und somit in Form von *n*-Butylammoniumfluorid deaktiviert. Eine Reaktion ist unter diesen Umständen nicht möglich. Erst nach Zugabe von 0,5 bis 0,6 Äquivalenten Base war es möglich, einen Reaktionsumsatz zu erhalten.

Nach dieser Reaktionsoptimierung war es möglich, die mit terminalen Alkinen substituierten BF<sub>2</sub>- Komplexe **28-34**, der unsubstituierte Komplex **35**, die mit Ethern, Halogenen, Dimethylamino-, Methyl- und Trifluoromethylgruppen Komplexe **36-48** und **53**, sowie die mit Hetero- und Polyaromaten bzw. Ferrocen versehenen Derivate **49-52** zu synthetisieren (Abbildung 32). Für die Synthese der basischen Curcuminoid-BF<sub>2</sub>- Komplexe **51** und **53** wurde diese Syntheseroute dahingehend verändert, dass statt Acetylaceton dessen Natriumsalz eingesetzt wurde. So entstand während der initialen Komplexsynthese statt Fluorwasserstoff Natriumfluorid. Dies vermied die Reaktion von Fluorwasserstoff mit dem basischen Aldehyd.



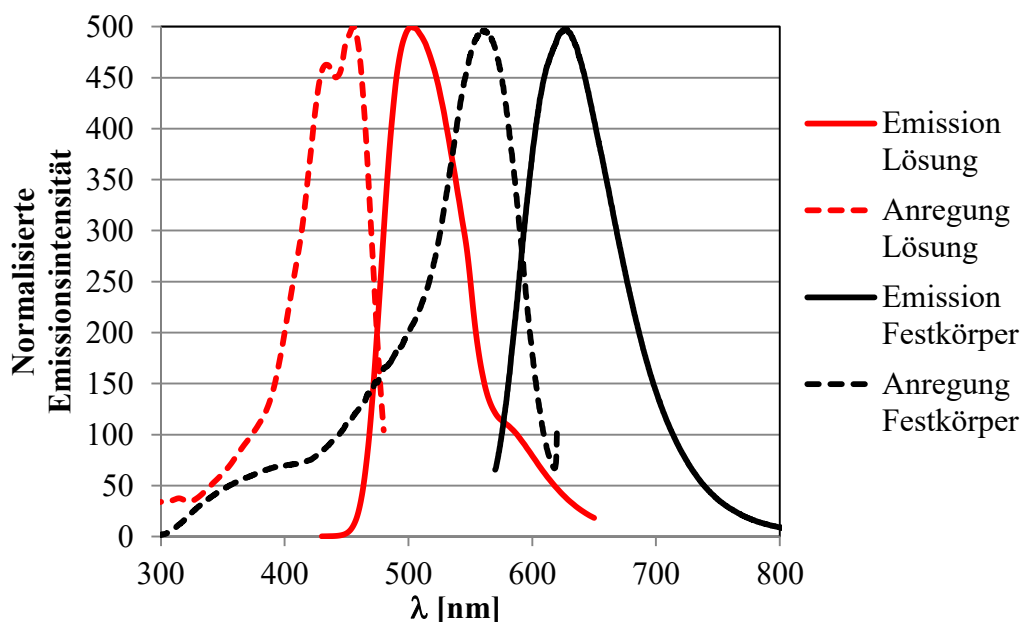
**Abbildung 32: Synthetisierte  $\text{BF}_2$ - Komplexe.**

Alle Komplexe wurden mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Komplexe **33** und **34** konnten ebenfalls mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie untersucht werden.



Alle BF<sub>2</sub>- Komplexe zeigten intensive Färbungen von gelb bis violett sowie intensive Fluoreszenz. Es wurden daher Lösungen der entsprechenden Verbindungen in Dichlormethan mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurden für die Komplexe **28-34** sowie **48-50** und **52** Quantenausbeuten bestimmt. Für alle diese Komplexe bis auf **50** und **52** wurden zusätzlich Fluoreszenzlebensdauern gemessen. Alle BF<sub>2</sub>- Komplexe fluoreszieren im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit Emissionsmaxima zwischen 410 und 665 nm. Die Quantenausbeuten liegen zwischen 0,1 und 0,55 und nehmen mit steigendem Donorcharakter der Substituenten zu. Die Fluoreszenzlebensdauern sind mit weniger als zwei Nanosekunden sehr kurz. Es liegt demnach keinerlei Phosphoreszenz vor. Die zusätzliche Substitution mit Bromatomen verkürzt sogar die Fluoreszenzlebensdauer noch weiter.

Für die in *ortho*- und *meta*- Position substituierten Komplexe **37**, **38** und **40-47** wurde bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht der Wellenlänge 375 nm zusätzlich eine Fluoreszenz im Festkörper festgestellt (Abbildung 33). Diese Eigenschaft ist für diesen Strukturtyp unerwartet und bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Die spektroskopische Untersuchung der Festkörperfluoreszenz zeigte Emissionsmaxima zwischen 580 und 675 nm bei einer Rotverschiebung des Maximums von 80 bis 137 nm. Diese Werte liegen deutlich über beschriebenen Werten für BODIPY- Derivate<sup>[30, 148]</sup>, aber im Bereich für andere BF<sub>2</sub>- Komplexe<sup>[149]</sup>. Für die *para*-, *meta*- und *ortho*- OMe-Regioisomere **36-38** wurden außerdem beträchtliche Unterschiede in der Intensität der Festkörperfluoreszenz festgestellt.

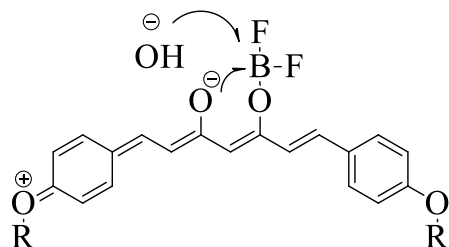


**Abbildung 33: Emissions- und Anregungsspektren von Komplex 37 in Dichlormethan (rot) und im Festkörper (schwarz).**

Um aus den erhaltenen  $\text{BF}_2$ -Komplexen die freien Curcuminoide zu synthetisieren wurde anhand von Verbindung **29** eine effektive Strategie zur Hydrolyse der  $\text{BF}_2$ -Gruppe entwickelt. Dazu wurde das entsprechende Derivat in einem Gemisch aus Methanol und Wasser – bzw. bei geringerer Löslichkeit in Methanol, Wasser und DMSO – gelöst, und für mehrere Stunden auf  $70\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei stellte sich heraus, dass ohne Zusatz einer Base oder einer höheren Verdünnung der Reaktionslösung die Reaktion ab einem gewissen Punkt stoppte. Als Basen wurden Natriumhydroxid oder Triethylamin eingesetzt. Die Inhibition der Hydrolyse wurde jedoch nur bei Derivaten mit +M-Substituenten in *para*-Position beobachtet. Bei elektronenarmen Derivaten wie Verbindung **48** hingegen wurde die  $\text{BF}_2$ -Gruppe bereits bei Raumtemperatur und ohne den Zusatz einer Base hydrolysiert.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Hydrolysemechanismus postuliert, welcher das beobachtete Reaktionsverhalten erklärt. (Abbildung 34) Dieser beruht auf der Notwendigkeit des nucleophilen Angriffs eines Hydroxidions an das Boratom nach einer thermisch induzierten Spaltung der Bor-Sauerstoff-Bindung. Dies ist aufgrund von in Lösung vorhandenen chinoiden Strukturen und der damit

verbundenen höheren Elektronendichte im Bereich des  $\beta$ -Diketons notwendig. Für elektronenärmere oder in *meta*-Position substituierte Verbindungen dagegen genügt die Nucleophile von Wasser, um eine Reaktion zu gewährleisten.



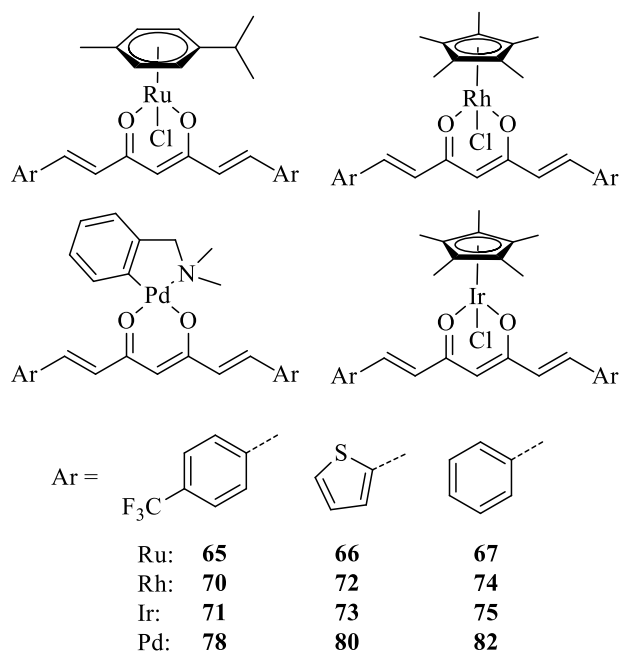
**Abbildung 34: Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularem Angriff auf das Boratom nach thermischer Bindungsspaltung.**

Nach der erfolgreichen Etablierung der Reaktionsstrategie konnten die Komplexe **28-35**, **48** und **49** zu den Curcuminoiden **53-62** in guten bis exzellenten Ausbeuten umgesetzt werden. Diese wurden mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ - NMR- Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und UV/Vis- Absorptionsspektroskopie charakterisiert. Verbindung **61** wurde zusätzlich mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie untersucht. Die starken Fehlorderungen im Kristall erlaubten aber nur die Erstellung eines Strukturmotivs.

Bei der nachfolgenden Komplexsynthese konnten beim Einsatz von mit Dreifachbindungen substituierten Curcuminoiden **28-35** nur unlösliche braune Feststoffe isoliert werden. Eine spektroskopische Charakterisierung dieser Reaktionsprodukte war aufgrund ihrer geringen Löslichkeit nicht möglich. Studien der möglichen Reaktionen von Aryl- Propargylethern weisen jedoch auf die Möglichkeit von Umlagerungen zu Benzofuranen hin <sup>[150, 151]</sup>. Metallkatalysierten Umlagerungen oder Polymerisationen der terminalen Alkine sind daher mögliche Ursachen für die Bildung dieser Niederschläge.

Im Gegensatz zu den Verbindungen **28-35** ergaben nach erfolgter Deprotonierung die Reaktionen von **35**, **48** und **49** mit dimeren chlorverbrückten Palladium-, Rhodium- und Iridium- Präkursoren die jeweiligen metallorganischen Komplexe **65-67**, **70-75**, **78**, **80** und **82**. Zusätzlich wurde der nicht literaturbekannte Palladiumkomplex **83** mit Curcumin als Ligand synthetisiert (Abbildung 35). Die

Charakterisierungsmethoden umfassten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ - NMR- Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und UV/Vis- Absorptionsspektroskopie sowie im Fall des Rutheniumkomplexes **65** Einkristall- Röntgendiffraktometrie. Sämtliche Komplexe erwiesen sich als stabil gegenüber Sauerstoff, Licht und höheren Temperaturen. Im Gegensatz zu den Ruthenium-, Rhodium- und Palladiumkomplexen zeigten die Iridiumkomplexe aber eine langsame Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit.



**Abbildung 35: Synthetisierte Metallkomplexe.**

Zu keinem Zeitpunkt konnte, trotz einiger weniger in der Literatur beschriebener Beispiele<sup>[101]</sup>, eine nennenswerte Reaktivität der Curcuminderivate gegenüber Platin beobachtet werden. Zwar konnten einige Diammin- diaqua- Komplexe des Platins synthetisiert werden (Verbindungen **94-98**), aber auch diese reaktiven Spezies zeigten keine Tendenz zu einer Komplexbildung mit Curcuminoiden.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Angaben

Insofern nicht anders angegeben, erfolgten die Synthesen unter Luftatmosphäre. Synthesen, welche eine inerte Reaktionsführung bedurften, wurden unter Stickstoff unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Die dazu verwendeten Lösungsmittel wurden mittels gängiger Methoden<sup>[162]</sup> getrocknet. Sauerstoffreies Wasser bzw. Methanol/DMSO/Wasser-Gemische wurden durch dreistündiges Erhitzen des jeweiligen Lösungsmittels auf 100 °C unter Durchleitung von Stickstoff erhalten.

Schmelzpunkte wurden mittels einer THMS 600 Heizeinheit von Linkam Scientific Instruments in Kombination mit einem Axilab Mikroskop von Zeiss bestimmt und nicht korrigiert. Die NMR-Spektren wurden auf Geräten der Firma Bruker (Avance I 200 und 400 sowie Avance III 400 und 600) gemessen. Die Referenzierung erfolgte bei  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Experimenten auf die jeweiligen Lösungsmittelsignale relativ zu TMS. Als externe Standards dienten für  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$   $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , für  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$   $\text{NH}_3$ , für  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$   $\text{CF}_3\text{Cl}$ , für  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und für  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$   $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels COSY-, HSQC- und HMBC-Experimenten und ist wie folgt (falls zutreffend) dargestellt: Chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Anzahl Protonen, Kopplungskonstante in Hertz, Signalzuordnung). Die zur Signalzuordnung für die jeweiligen Atome gewählten Zahlen sind willkürlich gewählt und entsprechen deshalb nicht zwangsläufig der IUPAC-Nomenklatur. Die für  $\text{BF}_2$ -Gruppen angegebenen Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR beziehen sich ausschließlich auf den  $[^{11}\text{B}^{19}\text{F}]$ -Peak.

DEI- und ESI-TOF-Massenspektren wurden auf Mat SSQ 710 oder Mat 95 XL Geräten von Finnigen gemessen. Die Angabe der Daten erfolgt als Masse-zu-Ladung-Verhältnis  $m/z$ , gefolgt von der relativen Intensität des Signals in Prozent.

Die Aufnahme von UV/Vis-Absorptionsspektren erfolgte auf einem Specord D 600 Spektrometer der Firma Analytik Jena. Extinktionskoeffizienten in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

wurden durch lineare Regression von drei bis fünf Messungen aus Lösungen bekannter Konzentrationen ermittelt.

Qualitative Anregungs- und Emissionsspektren wurden auf einem Jasco FP-6300 Fluoreszenzspektrometer gemessen.

Zur Aufnahme von Fluoreszenzabnahmekurven wurde eine Hamamatsu HPDTA Streak Kamera eingesetzt. Proben wurden durch auf eine Wellenlänge von 400 nm, generiert durch Frequenzverdopplung des Lichtes eines Ti:Saphir Lasers (Tsunami Newport Spectra-Physics GmbH), zentrierte Pulse angeregt. Die Wiederholrate wurde mittels eines Pulsspektors (Modell 3980, Newport Spectra-Physics GmbH) auf 400 kHz reduziert. Die von den in 1 cm Küvetten befindlichen Proben emittierte Strahlung wurde im  $90^\circ$  Winkel zur Anregungsstrahlung aufgenommen und auf den Detektor mittels eines CHROMEX Spektrographen verteilt. Messungen wurden mit einem Polarisator, welcher auf  $54,7^\circ$  zur Polarisation der Anregungsstrahlung eingestellt war, durchgeführt. Die Analyse der zeitaufgelösten Emissionsdaten erfolgte mittels der Software DecayFit<sup>[163]</sup>. Alle Abnahmekurven passten zu einem monoexponentiellen Abnahmmodell.

Chemische Zusammensetzungen wurden mittels eines Vario EL III CHNS-Gerätes der Firma Elementar Analysensysteme GmbH Hanau als Einzelmessungen bestimmt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden unter Verwendung der Drei-Elektroden-Anordnung (Glaskohlenstoffelektrode mit  $d = 1,6$  mm als Arbeitselektrode, Ag/Ag<sup>+</sup> in Acetonitril als Referenzelektrode, Platindraht als Gegenelektrode) unter Nutzung eines Reference 600 Potentiostats der Firma Gamry Instruments durchgeführt. Dichlormethan als Lösungsmittel wurde vor der Messung getrocknet und der Sauerstoff durch Einleiten von Stickstoff entfernt. Während der Messung wurde der Stickstoffstrom beibehalten. Alle Potentiale sind auf das Redoxpaar Fc/Fc<sup>+</sup> bezogen und wurden unter Nutzung von [Bu<sub>4</sub>N][BF<sub>4</sub>] ( $c = 0,1$  M) als Leitelektrolyt erhalten. Die Glaskohlenstoffelektrode

wurde zwischen den Messungen intensiv gereinigt und die Oberfläche mit einer Aluminiumoxid- Polierpaste (0,05 mm, ALS) poliert.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: 2-Methoxybenzaldehyd<sup>[164]</sup>, 3-Bromo-4-hydroxy-5-methoxybenzaldehyd und 3-Bromo-4-hydroxybenzaldehyd<sup>[165]</sup>, Pyren-1-aldehyd<sup>[137]</sup>, [Ru(*p*-cymen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[166]</sup>, *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>[167]</sup>, [Pt(en)Cl<sub>2</sub>]<sup>[168]</sup>, [Pt(DACH)Cl<sub>2</sub>]<sup>[167]</sup>, H<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]<sup>[169]</sup>, Ferroceniumhexafluorophosphat [Fc][PF<sub>6</sub>]<sup>[170]</sup>.

Folgende Ausgangsverbindungen waren bereits aus Synthesen von Studenten vorhanden und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt: [Pd(dmba)OAc]<sub>2</sub><sup>[171]</sup>, [(Cp\*)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [(Cp\*)IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Alle weiteren als Ausgangsverbindungen verwendeten Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern (VWR, Aldrich, Strem, abcr, Merck, TCI, Acros Organics, Carl Roth, Alfa Aesar, Umicore) erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Das Curcuminoid **63** wurde von Michael Pröhl auf Basis von BF<sub>2</sub>-Komplex **29** im Rahmen seiner Dissertation hergestellt.

## **5.2 Synthese der aromatischen Aldehyde und deren Vorstufen**

### **5.2.1 Allgemeine Vorschrift (Aldehyde 1-6 und 12 und Cumarin 12)**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 6 mmol des entsprechenden Benzaldehyds zusammen mit 3,3 g (24 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt und in trockenem DMF suspendiert. Danach wurden 0.63 mL (6,6 mmol) Propargylbromid (80 %ige Lösung in Toluol) zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Dann wurde die Suspension in Eiswasser überführt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

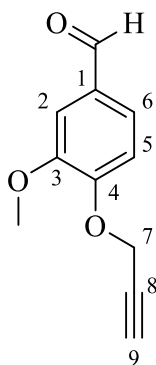
### **5.2.2 Allgemeine Vorschrift (Aldehyde 8 und 9)**

Die Synthese erfolgte unter Verwendung von Ethyliodid bzw. 1-Brombutan analog zur unter 5.2.1 beschriebenen Vorschrift, jedoch wurden nach Abschluss

der Reaktion zunächst Wasser bis zur vollständigen Auflösung des ungelösten Feststoffs und dann 30 mL Ethylacetat zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase vier Mal mit je 20 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das gewonnene Öl wurde anschließend im Hochvakuum destilliert.

### 5.2.3 3-Methoxy-4-propargyloxy-benzaldehyd (1)

Literatur: <sup>[131]</sup>



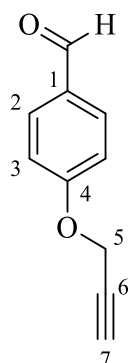
Ausbeute 95 %, farbloser Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2,56 (t, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,4 Hz, H-9); 3,92 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4,84 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,4 Hz, H-7); 7,13 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,2 Hz, H-5); 7,41 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,8 Hz, H-2); 7,45 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,8 Hz, H-6); 9,85 (s, 1H, CHO).



### 5.2.4 4-Propargyloxy-benzaldehyd (2)

Literatur: <sup>[132]</sup>



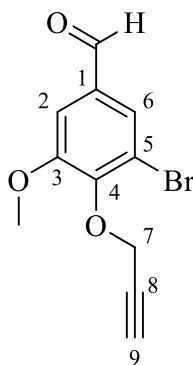
Ausbeute 99 %, farbloser Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,57 (t, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,4 Hz, H-7); 4,76 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,3 Hz, H-5); 7,07 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,7 Hz, H-); 7,84 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,8 Hz, H-); 9,88 (s, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 56,0; 76,5; 77,6; 115,3; 130,7; 132,0; 162,5; 190,9.

### 5.2.5 3-Bromo-4-propargyloxy-5-methoxy-benzaldehyd (3)

Literatur: <sup>[132]</sup>

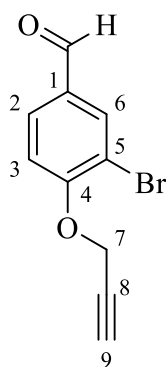


Ausbeute 96 %, beigefarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,49$  (t, 1H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,4$  Hz, H-9); 3,93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4,87 (d, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,4$  Hz, H-7); 7,38 (d, 1H,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,7$  Hz, H-2); 7,65 (d, 1H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,4$  Hz, H-6); 9,84 (s, 1H,  $\text{CHO}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56,4$  ( $\text{CH}_3$ ); 60,3 (C-7); 76,3 (C-9); 78,2 (C-8); 110,1 (C-2); 118,8 (C-5); 128,8 (C-6); 133,6 (C-1); 149,3 (C-4); 154,3 (C-3); 198,6 ( $\text{CHO}$ ).

### 5.2.6 3-Bromo-4-propargyloxy-benzaldehyd (4)



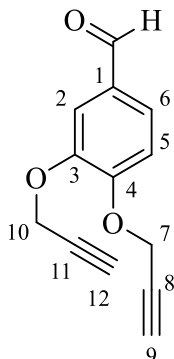
Ausbeute 88 %, beigebrauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,60$  (t, 1H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,4$  Hz, H-9); 4,87 (d, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,4$  Hz, H-7); 7,17 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$  Hz, H-3), 7,82 (dd, 1H  $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,0$  Hz, H-2), 8,09 (d, 1H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,0$  Hz, H-6), 9,85 (s, 1H,  $\text{CHO}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 57,0$  (C-7); 77,0 (C-8); 77,3 (C-9); 113,2 (C-1); 113,3 (C-3); 130,9 (C-2); 131,4 (C-5); 135,0 (C-6); 158,7 (C-4); 189,7 ( $\text{CHO}$ ).

### 5.2.7 3,4-di(propargyloxy)-benzaldehyd (5)

Literatur: <sup>[133]</sup>



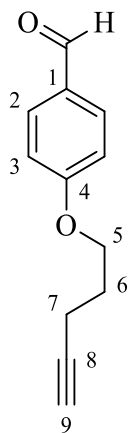
Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (Ethylacetat / *n*-Hexan 1:2) aufgereinigt.

Ausbeute 68 %, farbloser Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,58 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,8 Hz, H-2); 7,,53 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,2, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,8 Hz, H-6); 7,18 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,3 Hz, H-5); 4,86 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,4 Hz); 4,83 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,4 Hz); 2,57 (t, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,4 Hz); 2,55 (t, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,4 Hz); 9,88 (s, 1H, CHO).

### 5.2.8 4-(Pent-4-in-1-yloxy)-benzaldehyd (6)

Literatur: <sup>[134]</sup>



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 0,73 g (6 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd zusammen mit 2,9 g (9 mmol) Cäsiumcarbonat sowie 1,0 g (6 mmol) Kaliumiodid vorgelegt und in 30 mL trockenem Acetonitril suspendiert. Danach wurden 0,7 mL (6,6 mmol) 5-Chloropent-1-in zugegeben und die Mischung über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden je 15 mL Wasser und Ethylacetat hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde drei Mal mit je 15 mL Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt.

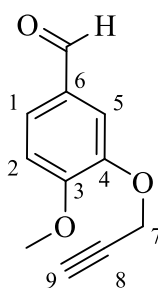
Ausbeute 93 %, blassgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1,88 – 1,97 (m, 2H, H-6); 2,34 (td, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 7,1 Hz,  $^4J_{\text{H-H}}$  = 2,8 Hz, H-7); 2,80 (t, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 2,8 Hz, H-9); 4,14 (t, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 6,2 Hz, H-5); 7,11 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 8,7 Hz H-3); 7,85 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 8,7 Hz, H-2); 9,86 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 14,5 (C-7); 27,5 (C-6); 66,6 (C-5); 71,7 (C-9); 83,5 (C-8); 114,9 (C-3); 129,7 (C-1); 131,9 (C-2); 163,5 (C-4); 191,3 (CHO).

### 5.2.9 3-Propargyloxy-4-methoxy-benzaldehyd (7)

Literatur: <sup>[132]</sup>



Ausbeute 88 %, farbloser Feststoff.

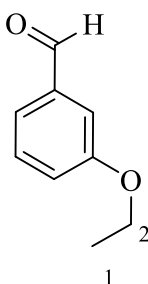
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2,52 (t, 1H,  $^4J_{\text{H-H}}$  = 2,4 Hz, H-9); 3,88 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4,75 (d, 2H,  $^4J_{\text{H-H}}$  = 2,4 Hz, H-7); 6,94 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 8,2 Hz, H-2); 7,44

(dd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,7$  Hz, H-1); 7,46 (d, 1H,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,7$  Hz, H-5); 9,78 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56,1$  ( $\text{OCH}_3$ ); 56,6 (C-7); 76,5 (C-9); 77,8 (C-8); 110,9 (C-2); 112,0 (C-5); 127,2 (C-1); 129,8 (C-6); 142,2 (C-4); 154,9 (C-3); 190,6 (CHO).

### 5.2.10 3-Ethoxybenzaldehyd (8)

Literatur: <sup>[172, 173]</sup>

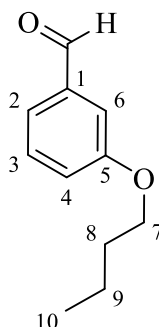


Ausbeute 73 %, farbloses Öl.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,42$  (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz, H-1); 4,07 (q, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz, H-2); 7,12 – 7,17 (m, 1H); 7,35 – 7,37 (m, 1H); 7,39 – 7,44 (m, 2H); 9,95 (s, 1H, CHO).

### 5.2.11 3-Butoxybenzaldehyd (9)

Literatur: <sup>[136]</sup>



Ausbeute 83 %, farbloses Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0,97 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,4 Hz, H-10); 1,44 – 1,54 (m, 2H, H-9); 1,73 – 1,81 (m, 2H, H-8); 4,00 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,5 Hz, H-7); 7,12 – 7,18 (m, 1H, H-4); 7,37 – 7,40 (m, 1H, H-2); 7,39 – 7,44 (m, 2H, H-3 u. H-6); 9,95 (s, 1H, CHO).

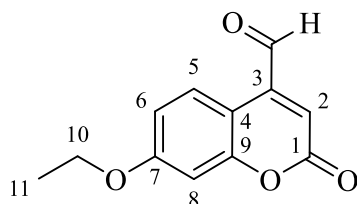
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13,9 (C-10); 19,3 (C-9); 31,3 (C-8); 68,1 (C-7); 112,9 (C-2); 122,0 (C-4); 123,3 (C-6); 130,1 (C-3); 137,8 (C-1); 159,8 (C-5); 190,3 (CHO).

### 5.2.12 Allgemeine Vorschrift (Oxidationen mit Selendioxid)

Literatur: <sup>[174]</sup> 5 mmol des jeweiligen Methylcumarins wurden in 50 mL trockenem Xylol (Gemisch der Regioisomere) gelöst und mit 5,1 mmol Selendioxid auf 100 bis 110 °C erhitzt. Dabei verfärbte sich die Suspension zunächst rot und dann schwarz. Nach acht Stunden wurde der schwarze Feststoff heiß abfiltriert, das Filtrat auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht stehen gelassen, wobei ein Niederschlag entstand. Dieser wurde abfiltriert, mit Benzol und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

### 5.2.13 4-Formyl-7-ethoxycumarin (13)

Literatur: <sup>[175]</sup>



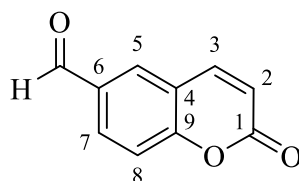
Ausbeute 79 %, blassgelber Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1,46 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, H-11); 4,11 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, H-10); 6,70 (s, 1H, H-2); 6,84 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,5 Hz, H-8); 6,90 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,5 Hz, H-6); 8,47 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,0 Hz, H-5); 10,07 (s, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14,7 (C-11); 64,4 (C-10); 101,7 (C-8); 108,2 (C-4); 113,8 (C-6); 122,1 (C-2); 127,5 (C-5); 143,9 (C-3); 156,6 (C-9); 161,0 (C-1); 162,9 (C-7); 193,9 (CHO).

### 5.2.14 6-Formylcumarin (15)

Literatur: <sup>[176]</sup>



Ausbeute 75 %, blassgelber Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6,53 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,6 Hz, H-2); 7,48 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,4 Hz, H-8); 7,80 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,6 Hz, H-3); 8,04 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,9 Hz, H-5); 8,06 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,0 Hz, H-7); 10,04 (s, 1H, CHO).

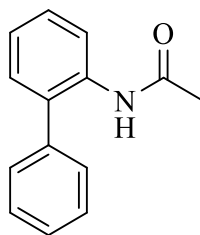
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118,1$  (C-2 u. C-8); 119,3 (C-4); 130,2 (C-7); 132,6 (C-5); 133,0 (C-6); 143,0 (C-3); 157,9 (C-9); 159,6 (C-1); 190,1 (CHO).

### 5.2.15 Allgemeine Vorschrift (Verbindung 16-18) analog

Literatur: <sup>[138]</sup> Unter Stickstoffatmosphäre 7,02 g (41,5 mmol) 2-Aminobiphenyl und 3,5 mL (43,4 mmol) Pyridin in 70 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und danach über einen Zeitraum von 60 Minuten eine Lösung aus 43,6 mmol des jeweiligen Säurehalogenids (Acetylchlorid, Chloracetylchlorid oder Boromacetyl bromid) in 28 mL Dichlormethan zugetropft. Nach 4 Stunden bei 0 °C wurde die trübe Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Filtrat mit 70 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit 50 mL Chloroform verdünnt, zweimal mit je 50 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Im Anschluss wurden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

### 5.2.16 *N*-([1-1'-Biphenyl]-2-yl)-acetamid (16)

Literatur: <sup>[177]</sup>



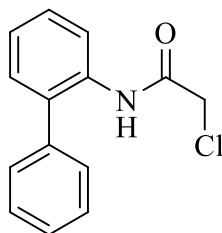
Ausbeute 76 %, farbloser kristalliner Feststoff.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,98$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 7,11 – 7,21 (m, 2H); 7,21 – 7,29 (m, 1H); 7,32 – 7,38 (m, 3H); 7,37 – 7,45 (m, 1H); 7,45 – 7,51 (m, 2H); 8,23 (br s, 1H, *NH*).



### 5.2.17 *N*-([1-1'-Biphenyl]-2-yl)-2-chloroacetamid (17)

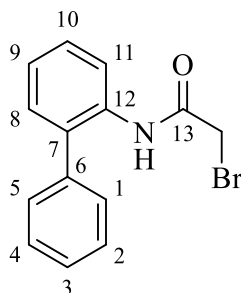
Literatur: <sup>[138]</sup>



Ausbeute 96 %, farbloser kristalliner Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4,05 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl); 7,23 (td, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,2 Hz); 7,30 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,8 Hz); 7,36 – 7,46 (m, 4H); 7,46 – 7,53 (m, 2H); 8,37 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,2 Hz); 8,48 (br s, 1H, NH).

### 5.2.18 *N*-([1-1'-Biphenyl]-2-yl)-2-bromoacetamid (18)



Ausbeute 85 %, farbloser kristalliner Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,88 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br); 7,21 – 7,24 (m, 1H); 7,29 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,9 Hz); 7,37 – 7,44 (m, 4H); 7,48 – 7,52 (m, 2H); 8,32 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,4 Hz).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 29,7 (CH<sub>2</sub>Br); 120,8; 125,0; 128,3; 128,5; 129,2; 129,5; 130,2; 132,8; 134,2; 137,5; 163,2.

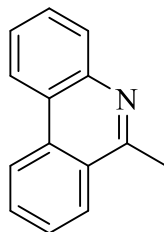
MS (ESI): m/z = 312 (100 %) [M+Na]<sup>+</sup>; 289 (33 %) [M]<sup>+</sup>.

### 5.2.19 Allgemeine Vorschrift (Verbindung 19-21)

Vorschrift modifiziert nach Literatur: <sup>[138]</sup> Es wurden 36 mmol des jeweiligen Amids in 28 mL (270 mmol) Phosphorylchlorid gelöst und für 20 Stunden bei 130 °C gerührt. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde auf 50 °C abgekühlt danach auf 500 g Eis geschüttet. Die Mischung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und die entstandene hellbraune Suspension im Anschluss filtriert. Der abfiltrierte Feststoff wurde in 300 mL 1 M Schwefelsäure suspendiert, auf 50 °C erhitzt und erneut durch eine Glasfilterfritte filtriert. Die Filtrate wurden vereint, auf 30 °C erwärmt und der abfiltrierte Feststoff damit gewaschen. Der pH-Wert des Filtrats wurde mit Natriumhydroxid auf ca. 4 bis 5 und danach mit Kaliumcarbonat auf 7 bis 8 eingestellt. Der während der Neutralisation entstandene Feststoff wurde abfiltriert, in mehreren Portionen insgesamt mit 80 mL kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

### 5.2.20 6-Methylphenanthridin (19)

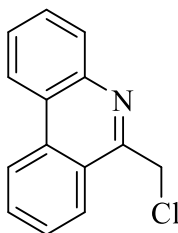
Literatur: <sup>[177]</sup>



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3,07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7,62 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,4 Hz); 7,66 – 7,77 (m, 2H); 7,85 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,3 Hz); 8,13 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,1 Hz); 8,23 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,3 Hz); 8,54 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,3 Hz); 8,64 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,3 Hz).

### 5.2.21 6-(Chloromethyl)phenanthridin (20)

Literatur: [138]

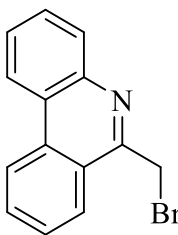


Ausbeute 60 %, blassgelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 5,34 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7,74 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,4$  Hz); 7,78 (dd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,5$  Hz); 7,83 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,2$  Hz); 7,96 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,3$  Hz); 8,08 (dd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,5$  Hz); 8,41 (dd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,3$  Hz); 8,76 (dd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,5$  Hz); 8,85 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz).

### 5.2.22 6-(Bromomethyl)phenanthridin (18)

Literatur: [177]



Ausbeute 85 %, farbloser kristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 5,28 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 7,70 (td, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,0$  Hz); 7,76 (qd, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,0$  Hz); 7,89 (t, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$  Hz); 8,17 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$  Hz); 8,37 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$  Hz); 8,58 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$  Hz); 8,68 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$  Hz).

## 5.3 Synthese der BF<sub>2</sub>-Komplexe

### 5.3.1 Allgemeine Vorschrift (Verbindungen 27-50 und 52)

In einem Dreihalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 0,3 mL (3 mmol) Acetylaceton, 0,55 mL (0,45 mmol) BF<sub>3</sub>-Etherat und 5 mL trockenes Toluol vorgelegt und bei 65 °C gerührt. Parallel dazu wurden in einem Zweihalskolben unter Stickstoffatmosphäre 0,6 mmol des jeweiligen Benzaldehyds in der minimalen Menge trockenem Toluol gelöst. Nach 2 Stunden wurde die Benzaldehydlösung mittels Transferkanüle in die Reaktionslösung überführt, 1,85 (7,4 mmol) Tributylborat zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und für weitere 30 Minuten bei 65 °C gerührt. Danach wurden ca. 0,36 mmol *n*-Butylamin zugetropft, bis ein Farbumschlag zu beobachten war und ein Feststoff auszufallen begann. Nach weiterem Rühren bei 65 °C über Nacht und dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle (Ethylacetat / *n*-Hexan 2:3) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit kleinen Mengen kaltem Toluol und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt wurde bei Raumtemperatur in Aceton gelöst, langsam mit Wasser versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das erhaltene Produkt wird zunächst an der Luft und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

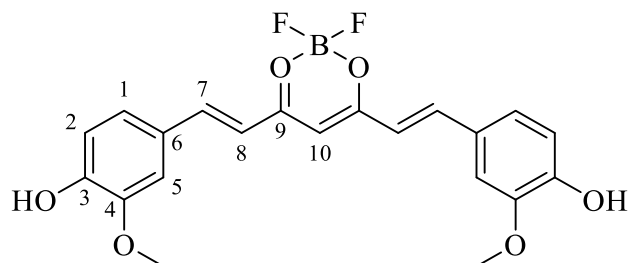
### 5.3.2 Beispielreaktion zur HF-freien Synthese von Curcuminoid-BF<sub>2</sub>-Komplexen (27, 51 und 53)

Zunächst wurden 3 mmol Natriumacetylacetonat Hydrat in einem Dreihalskolben im Hochvakuum langsam auf 80 °C erwärmt und für zwei Stunden bei dieser Temperatur stehen gelassen. Im Anschluss wurde der Kolben mit Stickstoff gespült und auf ca. 40 °C abgekühlt. 5 mL trockenes Toluol sowie 0,55 mL (4,5 mmol) BF<sub>3</sub>-Etherat hinzugefügt und bei 65 °C gerührt. Parallel dazu wurden in einem Zweihalskolben unter Stickstoffatmosphäre 0,6 mmol Vanillin in der minimalen Menge trockenem Toluol gelöst. Nach 2 Stunden wurde die Vanillinlösung mittels Transferkanüle in die Reaktionslösung überführt, 1,85 mL (7,4 mmol) Tributylborat zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und für weitere

30 Minuten bei 65 °C gerührt. Danach wurden ca. 0,36 mmol *n*-Butylamin zugetropft, bis ein Farbumschlag nach rot zu beobachten war und ein Feststoff auszufallen begann. Nach weiterem Rühren bei 65 °C über Nacht und dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle (Ethylacetat / *n*-Hexan 2:3) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit kleinen Mengen kaltem Toluol und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt wurde bei Raumtemperatur in Aceton gelöst, langsam mit Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das erhaltene Produkt wird zunächst an der Luft und später im Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt stimmte mit literaturbekannten Daten bezüglich des Curcumin-BF<sub>2</sub>-Komplexes **27** überein. Die Synthesen von **51** und **53** erfolgten entsprechend.

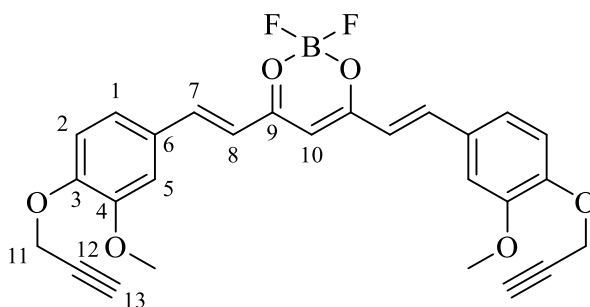
### 5.3.3 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (**27**)

Literatur: [32, 79]



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3,85 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 6,45 (s, 1H, H-10); 6,88 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,2 Hz, H-2); 7,02 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,6 Hz, H-8); 7,34 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,0 Hz, H-1); 7,47 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,0 Hz, H-5); 7,92 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,6 Hz, H-7); 10,10 (s, 2H, OH).

**5.3.4 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (28)**



Schmp.: 221,5 – 222,5 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,61 (t, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,5$  Hz, H-13); 3,85 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 4,90 (d, 4H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,8$  Hz, H-11); 7,12 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,4$  Hz, H-8); 7,13 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz, H-2); 7,24 (t, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$  Hz, H-10); 7,46 (dd, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,2$  Hz, H-1); 7,51 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 2,2$  Hz, H-5); 7,97 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,6$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 40,1 (C-12); 55,8 ( $\text{CH}_3$ ); 56,1 (C-11); 78,8 (C-13); 111,8 (C-5); 113,6 (C-2); 119,4 (C-8); 124,5 (C-1); 125,4 (C-10); 128,0 (C-6); 146,7 (C-7); 149,4 (C-4); 150,2 (C-3); 179,3 (C-9).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0,9 (s).

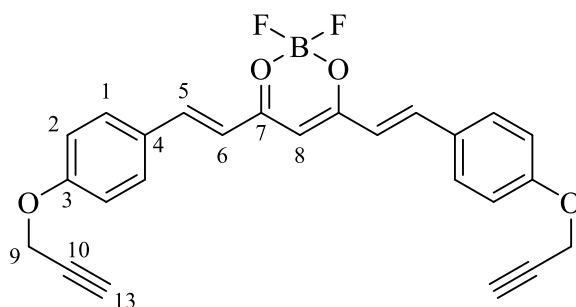
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -138,3 (s).

MS (DEI):  $m/z$  (%) = 492 (15)  $[\text{M}]^+$ ; 387 (25); 215 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 497 (41013).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BF}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C (63,55); H (4,94). Gefunden: C (69,27); H (4,72).

### 5.3.5 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-4-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (29)



Schmp.: 253 – 254 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,62 (s, 2 H, H-11); 4,91 (s, 4H, H-9); 6,53 (s, 1H, H-8); 7,07 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,4$  Hz, H-6); 7,10 (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz, H-2); 7,85 (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$  Hz, H-1); 7,98 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,4$  Hz, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 55,8 (C-9); 78,8 (C-11); 101,8 (C-8); 115,6 (C-2); 119,2 (C-6); 127,5 (C-3); 131,6 (C-1); 146,3 (C-5); 160,4 (C-3); 179,4 (C-7).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -1,26 (s).

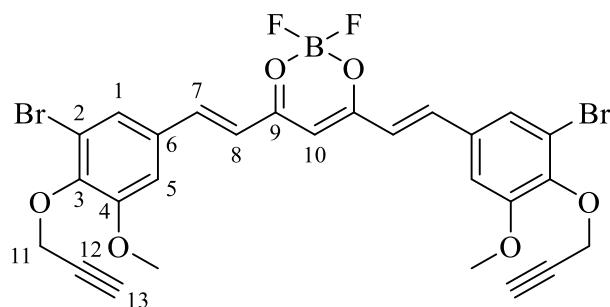
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -138,1 (s).

MS (DEI):  $m/z$  (%) = 432 (60)  $[\text{M}]^+$ ; 413 (20); 393 (5); 327 (35); 185 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 480 (10128).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{O}_4$ : C (69,47); H (4,43). Gefunden: C (69,44); H (4,56).

**5.3.6 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-bromo-5-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (30)**



Schmp.: 279,5 – 280 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,57 (t, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,5$  Hz, H-13); 3,91 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 4,83 (d, 4H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,6$  Hz, H-11); 6,53 (s, 1H, H-10); 7,32 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-8); 7,61 (d, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,9$  Hz, H-5); 7,79 (d, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,9$  Hz, H-1); 7,99 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,7$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 56,5 ( $\text{OCH}_3$ ); 59,8 (C-11); 78,7 (C-13); 78,9 (C-12); 102,6 (C-10); 113,4 (C-5); 117,9 (C-2); 122,2 (C-8); 125,8 (C-1); 131,9 (C-6); 145,2 (C-7); 146,0 (C-3); 153,5 (C-4); 179,9 (C-9).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -137,5 (s).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0,90 (s).

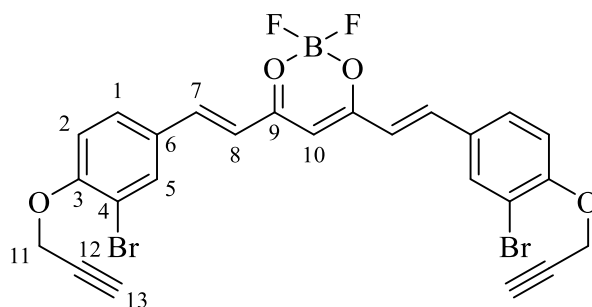
MS (DEI):  $m/z$  (%) = 650 (1); 611 (5); 545 (2); 293 (2); 96 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 476 (48514).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C (48,54); H (3,47). Gefunden: C (48,49); H (3,29).



**5.3.7 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-bromo-4-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (31)**



Schmp.: 251 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,68 (s, 2H, H-13); 5,03 (s, 4H, H-11); 6,50 (s, 1H, H-10); 7,22 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 15,7 Hz, H-8); 7,29 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 8,5 Hz, H-2); 7,90 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 8,3 Hz, H-1); 7,96 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 15,7 Hz, H-7); 8,22 (s, 2H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 56,9 (C-11); 78,2 (C-12); 79,3 (C-13); 102,4 (C-10); 112,0 (C-2); 114,3 (C-2); 120,6 (C-8); 129,0 (C-6); 131,2 (C-1); 133,8 (C-5); 145,0 (C-7); 156,2 (C-3); 179,6 (C-9).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0,88 (s).

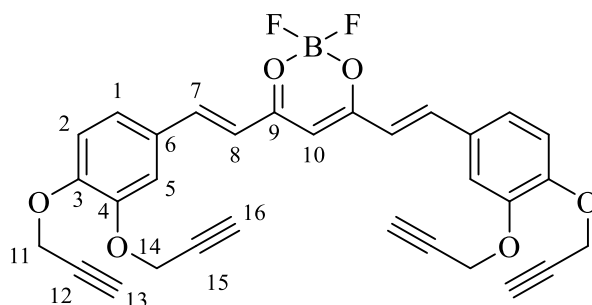
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -137,8 (s).

MS (DEI):  $m/z$  (%) = 590 (2)  $[\text{M}]^+$ ; 485 (2); 39 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 476 (48514).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BF}_2\text{O}_4$ : C (50,89); H (2,90). Gefunden: C (50,58); H (2,83).

**5.3.8 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3,4-bis(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (32)**



Schmp.: 251,5 – 252,5 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,61 (t, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,3$  Hz, H-); 3,64 (t, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,3$  Hz, H-); 4,90 (d, 4H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,3$  Hz, H-11); 4,93 (d, 4H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,3$  Hz, H-14); 6,58 (s, 1H, H-10); 7,10 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,7$  Hz, H-8); 7,18 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$  Hz, H-2); 7,52 (dd, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,8$  Hz, H-1); 7,59 (d, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,8$  Hz, H-5); 7,98 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,6$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 56,1 (C-11 u. C-14); 78,7 (C-13 u. C-16); 78,87 u. 78,92 (C-12 u. C-15); 102,4 (C-10); 113,9 (C-2 u. C-5); 119,5 (C-8); 125,2 (C-1); 127,6 (C-6); 146,6 (C-7); 147,0 (C-3); 150,5 (C-4); 179,3 (C-9).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -0,88 (s).

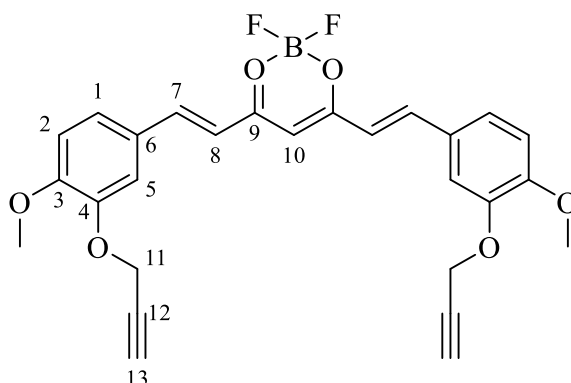
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -138,27 (s).

MS (DEI):  $m/z$  (%) = 540 (12)  $[\text{M}]^+$ ; 344 (48); 305 (84); 91 (55); 28 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 487 (29973).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{BF}_2\text{O}_6$ : C (68,91); H (4,29). Gefunden: C (68,74); H (4,37).

**5.3.9 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-4-methoxy-3-(prop-2-yn-1-yloxy)styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (33)**



Schmp.: 208 – 209,5 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,58 (t, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,7$  Hz, H-13); 3,85 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 4,88 (d, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,6$  Hz, H-11); 6,54 (s, 1H, H-10); 7,05 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,7$  Hz, H-8); 7,11 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$  Hz, H-2); 7,50 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz, H-1); 7,55 (s, 2H, H-5); 7,96 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,6$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 55,9 (OCH<sub>3</sub>); 56,2 (C-11); 78,6 (C-13); 79,0 (C-12); 101,4 (C-10); 112,3 (C-1); 113,6 (C-5); 119,1 (C-7); 125,9 (C-2); 126,9 (C-6); 146,7 (C-4); 146,8 (C-8); 152,9 (C-3); 179,2 (C-9).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -138,3.

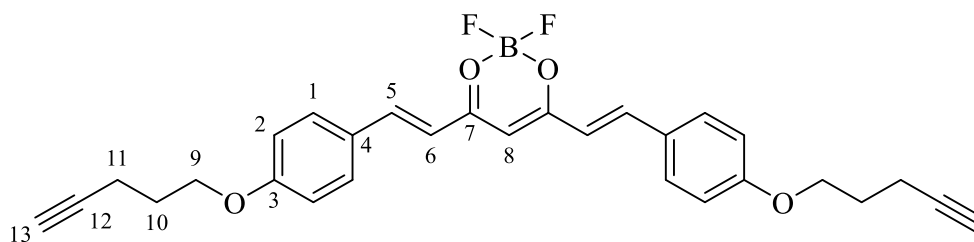
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0,90.

MS (DEI):  $m/z$  (%) = 492 (60); 426 (42); 387 (44); 215 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 497 (52812).

Anal. berechnet [%] für C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>BF<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·0,4H<sub>2</sub>O: C (64,93); H (4,80). Gefunden: C (64,96); H (4,70).

**5.3.10 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-4-(pent-4-yn-1-yloxy)styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (34)**



Ausbeute 87 %, orangefarbener Feststoff. Schmp.: 225 – 226 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1,91 (qui, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$  Hz; H-10), 2,34 (td, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,9$  Hz, H-11); 2,82 (t, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 3,1$  Hz, H-13); 4,13 (t, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,2$  Hz, H-9); 6,51 (s, 1H, H-8); 7,06 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 16,0$  Hz, H-6); 7,06 (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$  Hz, H-2); 7,83 (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$  Hz, H-1); 7,97 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,6$  Hz, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO):  $\delta$  = 14,4 (C-11); 27,6 (C-10); 66,4 (C-9); 71,7 (C-13); 83,5 (C-12); 101,6 (C-8); 115,3 (C-2); 118,8 (C-6); 126,9 (C-4); 131,8 (C-1); 146,4 (C-5); 161,8 (C-3); 179,2 (C-7).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -138,2 (s).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0,88 (s).

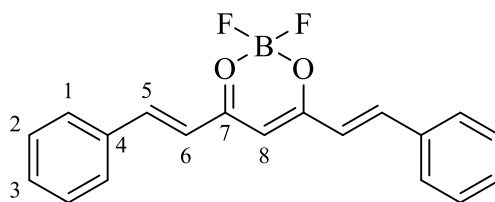
MS (DEI):  $m/z$  (%) = 488 (63); 469 (16); 422 (36); 344 (88); 213 (100); 147 (58).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 489 (9481).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{BF}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ : C (70,04); H (5,67). Gefunden: C (70,20); H (5,75).

### 5.3.11 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (35)

Literatur: [79]



Ausbeute 92 %, roter Feststoff.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6,69 (s, 1H, H-8); 7,26 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-6); 7,48 – 7,56 (m, 6H, H-2 u. H-3); 8,06 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-5); 7,86 – 7,90 (m, 2H, H-1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 102,3 (C-8); 121,5 (C-6); 129,2 (C-2); 129,6 (C-3); 132,0 (C-1); 134,1 (C-4); 146,9 (C-5); 180,2 (C-7).

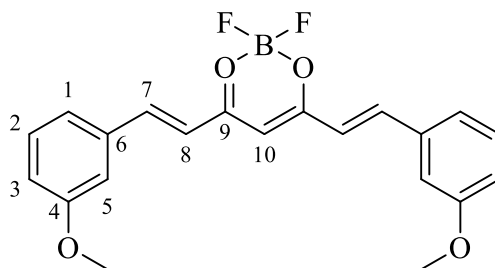
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -137.55 (s).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -0.96 (s).

MS (DEI):  $m/z$  (%) = 384 (85)  $[\text{M}]^+$ ; 305 (30)  $[\text{M-F}]^+$ ; 258 (100).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{O}_2$ : C (70,41); H (4,66). Gefunden: C (70,10); H (4,65).

### 5.3.12 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-methoxystyryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (37)



Ausbeute 91 %, orangefarbener Feststoff. Schmp.: 238 – 239 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,83 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,67 (s, 1H, H-10); 7,08 – 7,13 (m, 2H, H-1); 7,28 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-8); 7,39 – 7,46 (m, 4H, H-2 u. H-3); 7,47 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 2,0$  Hz, H-5); 8,03 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 55,3 ( $\text{CH}_3$ ); 102,3 (C-10); 114,1 (C-5); 118,2 (C-1); 121,8 (C-8); 122,2 (C-3); 130,2 (C-2); 135,4 (C-6); 146,9 (C-7); 159,7 (C-4); 180,2 (C-9).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -137,2 (s).

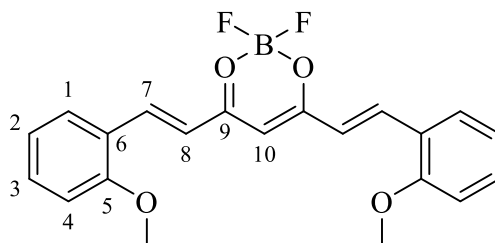
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,87 (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 384 (6)  $[\text{M}]^+$ ; 365 (1)  $[\text{M-F}]^+$ ; 318 (10); 161 (20); 28 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 433 (52635); 454 (48054).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{O}_4$ : C (65,65); H (4,99). Gefunden: C (65,72); H (4,95).

### 5.3.13 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-2-methoxystyryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (38)



Ausbeute 88 %, roter Feststoff. Schmp.: > 280 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,93 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 6,64 (s, 1H, H-10); 7,04 – 7,09 (m, 2H, H-2); 7,16 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz, H-4); 7,21 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-8); 7,53 (ddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,8$  Hz, H-3); 7,84 (dd, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,8$  Hz, H-1); 8,21 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 56,0 (OCH<sub>3</sub>); 102,4 (C-10)<sup>2</sup>; 112,3 (C-4); 121,2 (C-2); 121,4 (C-8); 122,4 (C-6); 129,7 (C-1); 134,2 (C-3); 141,3 (C-7); 159,1 (C-5); 180,0 (C-9).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (377 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -137,4(s).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0,74 (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = (384) [M]<sup>+</sup> (36); 365 [M-F]<sup>+</sup> (18). 287 (100); 223 (96); 161 (100).

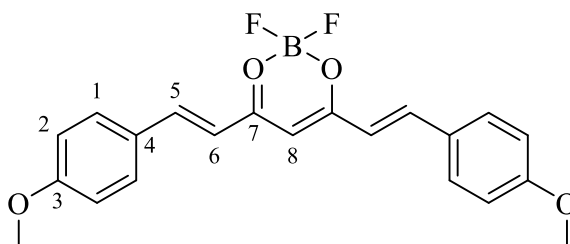
UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 454 (65254); 472 (64939).

Anal. berechnet [%] für C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>BF<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C (66,65); H (4,99). Gefunden: C (65,31); H (4,97).

<sup>2</sup> Das Signal wurde durch das HSQC-Experiment detektiert.

### 5.3.14 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-4-methoxystyryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (39)

Literatur: [79]



Ausbeute 90 %, rotvioletter Feststoff. Schmp.: 282 – 283 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,84 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,52 (s, 1H, H-8); 7,05 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 16,1$  Hz, H-6); 7,06 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$  Hz, H-2); 7,84 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz, H-1); 7,97 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 55,6 ( $\text{OCH}_3$ ); 101,7 (C-8); 115,3 (C-2); 119,2 (C-6); 127,3 (C-4); 132,2 (C-1); 146,8 (C-5); 163,0 (C-3); 179,6 (C-7).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -137,8 (s).

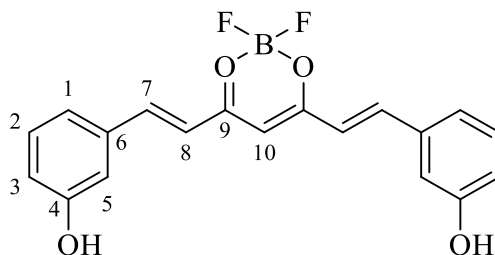
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0,91 (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 384 (100)  $[\text{M}]^+$ ; 365 (20)  $[\text{M-F}]^+$ ; 318 (38); 240 (75); 161 (97).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{O}_4$ : C (65,65); H (4,98). Gefunden: C (65,42); H (5,08).



### 5.3.15 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-hydroxystyryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (40)



Ausbeute 97 %, roter Feststoff. Schmp.: > 290 °C.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6,71 (s, 1H, H-10); 6,91 – 6,99 (m, 2H, H-3); 7,13 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-8); 7,21 (d, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,8$  Hz, H-5); 7,27 – 7,33 (m, 4H, H-1 u. H-2); 7,95 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-7); 9,78 (s, 2H, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 100,2 (C-10); 115,6 (C-5); 119,3 (C-3); 120,8 (C-1); 121,3 (C-8); 130,2 (C-2); 135,3 (C-6); 147,1 (C-7); 157,9 (C-4); 180,1 (C-9).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -137,1 (s).

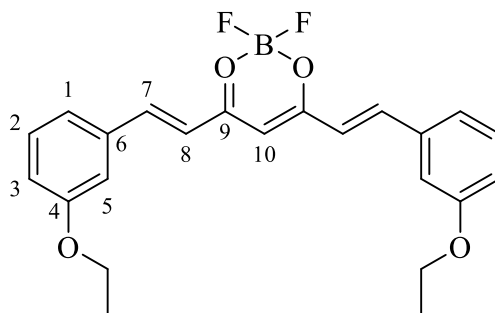
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,90 (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 356 (15)  $[\text{M}]^+$ ; 252 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 431 (33684); 454 (38706).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{O}_4$ : C (64,08); H (4,25). Gefunden: C (63,91); H (4,32).

### 5.3.16 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-ethoxystyryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (41)



Ausbeute 70 %, orangefarbener Feststoff. Schmp.: 217 – 218 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1,35 (s, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 4,10 (q, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 6,63 (s, 1H, H-10); 7,04 – 7,12 (m, 2H, H-3); 7,28 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-8); 7,35 – 7,48 (m, 6H, H-1 u. H-2 u. H-5); 8,02 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 14,6 ( $\text{CH}_3$ ); 63,3 ( $\text{CH}_2$ ); 102,4 (C-10); 114,6 (C-5); 118,5 (C-3); 121,8 (C-8); 122,2 (C-1); 130,3 (C-2); 135,4 (C-6); 146,9 (C-7); 159,0 (C-4); 180,1 (C-9).

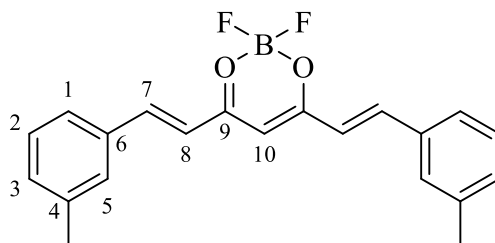
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -137,2 (s).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,05 (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 412 (35)  $[\text{M}]^+$ ; 393 (5)  $[\text{M-F}]^+$ ; 346 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 434 (56846); 456 (52344).

### 5.3.17 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-methylstyryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (43)



Ausbeute 85 %, orangefarbener Feststoff. Schmp.: 272 – 274 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 2,37$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,65 (s, 1H, H-10); 7,24 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-8); 7,33 – 7,43 (m, 4H, H-2 u. H-3); 6,67 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$  Hz, H-1); 7,71 (s, 2H, H-5); 8,01 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 20,9$  ( $\text{CH}_3$ ); 102,3 (C-10); 121,3 (C-8); 127,1 (C-1); 129,1 (C-3); 129,8 (C-5); 132,8 (C-2); 134,0 (C-6); 138,5 (C-4); 147,0 (C-7); 180,1 (C-9).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -137,2$  (s).

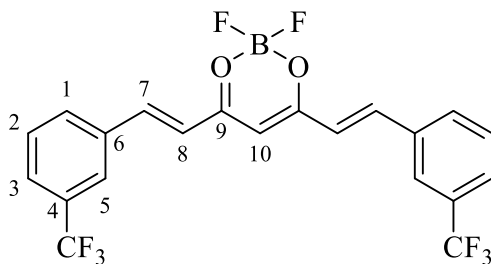
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,02$  (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 352 (60)  $[\text{M}]^+$ ; 271 (90); 145 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 430 (28358); 453 (28358).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{O}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ : C (70,71); H (5,51). Gefunden: C (70,35); H (5,28).

**5.3.18 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-(trifluoromethyl)styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (44)**



Ausbeute 72 %, gelber Feststoff. Schmp.: 269,5 – 270 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6,69 (s, 1H, H-10); 7,49 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-8); 7,72 – 7,76 (m, 2H, H-2); 7,85 – 7,88 (m, 2H, H-3); 8,14 – 8,21 (m, 4H, H-1 u. H-7); 8,30 (s, 2H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 103,1 (C-10); 122,4 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 295,7$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 123,5 (C-8); 126,0 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3,4$  Hz, C-5); 128,0 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3,4$  Hz, C-3); 130,0 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 31,8$  Hz, C-4); 130,3 (C-2); 133,3 (C-1); 135,1 (C-6); 145,3 (C-7); 180,5 (C-9).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -136,6 (s,  $\text{BF}_2$ ); -61,3 (s,  $\text{CF}_3$ ).

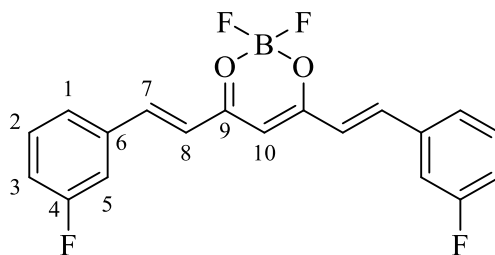
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,91 (s).

MS (ESI):  $m/z$  (%) = 483 (100)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; 441 (5)  $[\text{M}-\text{F}]^+$ .

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 414 (37120); 438 (31767).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{BF}_8\text{O}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ : C (54,18); H (2,94). Gefunden: C (53,98); H (2,96).

### 5.3.19 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-fluorostyryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (45)



Ausbeute 82 %, gelber Feststoff. Schmp.: > 280 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6,64 (s, 1H, H-10); 7,32 – 7,41 (m, 4H, H-3 u. H-8); 7,50 – 7,58 (m, 2H, H-2); 7,72 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$  Hz, H-1); 7,76 – 7,82 (m, 2H, H-5); 8,05 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 103,0 (C-10); 115,5 (d,  $^2J_{\text{C-F}} = 22,1$  Hz, C-5); 118,7 (d,  $^2J_{\text{C-F}} = 21,4$  Hz, C-1); 123,0 (C-8); 126,1 (d,  $^4J_{\text{C-F}} = 2,4$  Hz, C-1); 131,2 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 7,2$  Hz, C-2); 136,5 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 8,1$  Hz, C-6); 145,6 (d,  $^4J_{\text{C-F}} = 2,6$  Hz, C-7); 162,5 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 244,5$  Hz, C-4); 180,4 (C-9).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -136,8 (s,  $\text{BF}_2$ ); -112,3 (s, Ar-F).

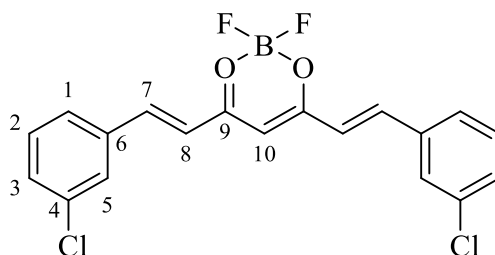
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,04 (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 360 (100)  $[\text{M}]^+$ ; 294 (62); 265 (40); 149 (80).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 419 (32114); 443 (29003).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{O}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ : C (63,06); H (3,68). Gefunden: C (62,68); H (3,59).

### 5.3.20 2,2-Difluoro-4,6-bis(*E*-3-chlorostyryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (46)



Ausbeute 80 %, hellorange gefärbter Feststoff. Schmp.: > 280 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6,62 (s, 1H, H-10); 7,38 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-8); 7,50 – 7,59 (m, 4H, H-2 u. H-3); 7,84 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$  Hz, H-1); 8,00 – 8,07 (m, 4H, H-5 u. H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 103,1 (C-10); 123,1 (C-8); 128,4 (C-1); 128,7 (C-5); 131,0 (C-2); 131,4 (C-3); 134,0 (C-4); 136,2 (C-6); 145,3 (C-7); 180,3 (C-9).

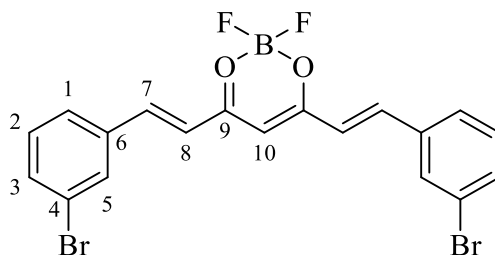
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -136,7 (s).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,02 (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 392 (100)  $[\text{M}]^+$ ; 326 (92); 291 (80); 281 (36); 165 (90).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 420 (35492); 444 (32409).

### 5.3.21 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-3-bromostyryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (47)



Ausbeute 91 %, orangefarbener Feststoff. Schmp.: 263,5 – 264,5 °C.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6,62 (s, 1H, H-10); 7,38 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-8); 7,46 (t, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$  Hz, H-2); 7,70 (dd, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,9$  Hz, H-3); 7,88 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$  Hz, H-1); 8,02 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-7); 8,15 (s, 2H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 103,1 (C-10); 122,6 (C-8); 123,0 (C-4); 128,8 (C-1); 131,2 (C-2); 131,6 (C-5); 134,3 (C-3); 136,5 (C-6); 146,3 (C-7); 180,3 (C-9).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = - 136,7 (s).

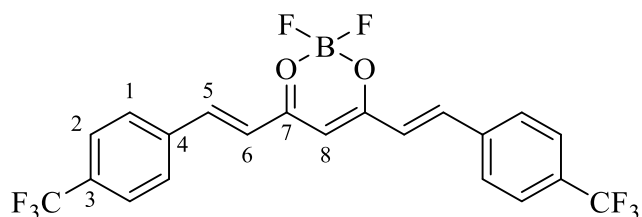
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,0 (br s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 482 (60)  $[\text{M}]^+$ ; 416 (100); 335 (45); 209 (40).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 421 (39722); 445 (34870).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BBBr}_2\text{F}_2\text{O}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ : C (46,83); H (2,81). Gefunden: C (46,45); H (2,70).

**5.3.22 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-4-(trifluoromethyl)styryl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin (48)**



Ausbeute 82 %, gelborangener Feststoff. Schmp.: > 280 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 6,78 (s, 1H, H-8); 7,44 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,9 Hz, H-6); 7,87 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,3 Hz, H-2); 8,10 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,3 Hz, H-1); 8,15 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,9 Hz, H-5).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 103,2 (C-8); 123,9 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 272,4 Hz, CF<sub>3</sub>); 124,2 (C-6); 126,0 (q, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 3,6 Hz, C-2); 130,1 (C-1); 131,0 (q, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 32,0 Hz, C-3); 137,9 (C-4); 145,2 (C-5); 180,6 (C-7).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (193 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1,1 (br s).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (188 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -61,8 (s, CF<sub>3</sub>); -137,0 (s, BF<sub>2</sub>).

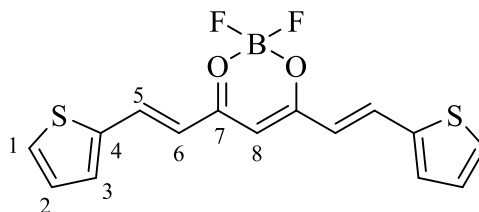
MS (EI): m/z (%) = 460 (50) [M]<sup>+</sup>; 441 (36); 273 (20); 199 (100 %).

UV/Vis: λ<sub>max</sub> [nm] (ε [M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>]) = 414 (59085); 438 (43274).

Anal. berechnet [%] für C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>BF<sub>8</sub>O<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O: C (52,75); H (3,16). Gefunden: C (52,97); H (2,94).



**5.3.23 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-2-(thiophen-2-yl)vinyl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin  
(49)**



Ausbeute 94 %, violetter Feststoff. Schmp.: > 280 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6,63 (s, 1H, C-8); 6,81 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,4$  Hz, H-6); 7,23-7,28 (m, 2H, H-2); 7,78 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 2,8$  Hz, H-3); 7,95 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 4,7$  Hz, H-1); 8,21 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,4$  Hz, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ): = 102,0 (C-8); 119,4 (C-6); 129,4 (C-2); 133,6 (C-1); 135,3 (C-3); 139,3 (C-5); 139,6 (C-4); 178,9 (C-7).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (193 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0,87 (s).

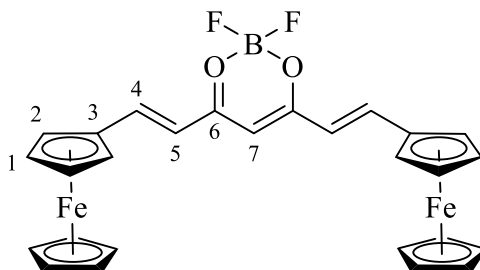
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -138,2 (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 336 (50)  $[\text{M}]^+$ ; 317 (48).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 493 (42089).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_2\text{S}_2$ : C (53,59); H (3,30); S (19,08).  
Gefunden: C (53,26); H (3,53); S (18,85).

**5.3.24 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-2-(ferrocen-1-yl)vinyl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin  
(50)**



Ausbeute 83 %, dunkelblauer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4,22 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 4,61 (s, 4H, H-2); 4,63 (s, 4H, H-1); 5,80 (s, 1H, H-7); 6,25 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,1$  Hz, H-5); 8,00 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,1$  Hz, H-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 69,8 (C-2); 70,5 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 73,0 (C-1); 78,9 (C-3); 100,7 (C-7); 117,8 (C-5); 149,8 (C-4); 177,6 (C-6).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -142,2 (s).

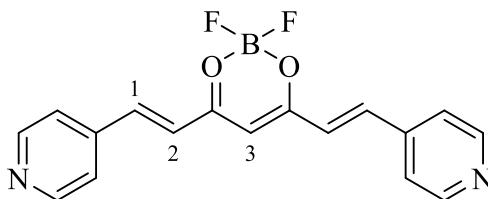
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,9 (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 540 (22)  $[\text{M}]^+$ ; 400 (25); 91 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 441 (28190).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BF}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ : C (60,06); H (4,29). Gefunden: C (59,80); H (4,32).

**5.3.25 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-2-(pyridin-4-yl)vinyl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin**  
(51)

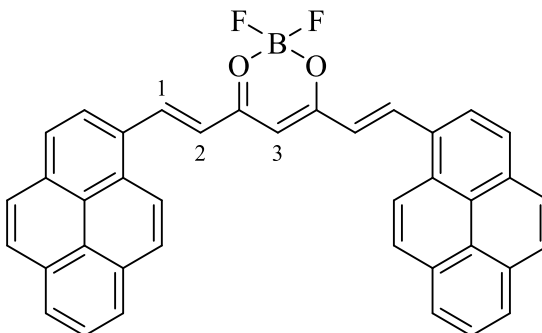


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6,02 (s, 1H, H-3); 6,60 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,5$  Hz, H-2); 7,03 (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz); 7,59 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,9$  Hz); 8,01 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,6$  Hz, H-1).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 327 (17)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; 185 (95); 145 (75); 71 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 481 (16300).

**5.3.26 2,2-Difluoro-4,6-bis((*E*)-2-(pyren-1-yl)vinyl)-2*H*-1,3,2-dioxaborinin**  
(52)



Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten aus den  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ - sowie den zweidimensionalen NMR-Experimenten keine Daten gewonnen werden.

Ausbeute 96 % dunkelvioletter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 7,19 (s, 1H, H-3); 7,64 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,4$  Hz, H-2); 7,16 – 7,20 (m, 2H), 8,30 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,9$  Hz); 8,38 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,9$  Hz); 8,42 – 8,48 (m, 4H), 8,75 – 8,83 (m, 2H), 9,18 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,5$  Hz, H-1).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -137,5$  (s).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 576 (80622).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{39}\text{H}_{23}\text{BF}_2\text{O}_2$ : C (81,83), H (4,05). Gefunden: C (81.59), H (4.18).

## **5.4 Synthese der freien Curcuminoide durch Hydrolyse der $\text{BF}_2$ -Gruppe**

### **5.4.1 Allgemeine Vorschrift (Verbindungen 53, 54, 57 und 58)**

In einem Rundkolben wurden 2 mmol des jeweiligen  $\text{BF}_2$ -Komplexes in einem Gemisch aus 80 % Methanol und 20 % Wasser gelöst und mit 100  $\mu\text{L}$  5 %iger NaOH- Lösung versetzt. Die dunkelrot gefärbte Reaktionsmischung wurde im Anschluss für 3 bis 6 Stunden auf 60 °C erhitzt, bis mittels Dünnschichtchromatographie kein Ausgangsmaterial mehr feststellbar war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die nun orange gefärbte Reaktionslösung mit 10 mL 2 M HCl- Lösung angesäuert, 20 mL Wasser zugegeben und das Methanol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Aceton / Wasser oder Ethanol / Wasser umkristallisiert.

### **5.4.2 Allgemeine Vorschrift (Verbindungen 55 und 59)**

In einem Rundkolben wurden 2 mmol des jeweiligen  $\text{BF}_2$ -Komplexes in einem Gemisch aus 80 % Methanol, 5 % Wasser und 15 % DMSO suspendiert und mit 4 mmol Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss für 18 Stunden auf 50 °C erhitzt, bis mittels Dünnschichtchromatographie kein Ausgangsmaterial mehr feststellbar war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die nun klare, gelb bis orange gefärbte Reaktionslösung mit 10 mL 2 M HCl- Lösung angesäuert, wobei eine Intensivierung des Orangetons zu beobachten war. Nach dem Entfernen des Methanols am

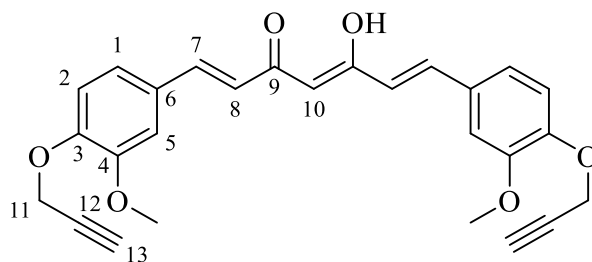
Rotationsverdampfer wurde das erhaltene orange gefärbte Öl wurde in 200 mL Eiswasser gegeben und für 5 Minuten gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 20 mL Wasser gewaschen und aus Aceton / Wasser oder Ethanol / Wasser umkristallisiert.

#### 5.4.3 Allgemeine Vorschrift (Verbindungen 60-62)

In einem Rundkolben wurden 2 mmol des jeweiligen  $\text{BF}_2$ -Komplexes in einem Gemisch aus 95 % Methanol und 5 % Wasser gelöst. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss für 18 bis 72 Stunden auf 60 °C erhitzt, bis mittels Dünnschichtchromatographie kein Ausgangsmaterial mehr feststellbar war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zur Reaktionslösung 20 mL Wasser zugegeben und das Methanol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Aceton / Wasser umkristallisiert.

#### 5.4.4 (1*E*,4*Z*,6*E*)-5-Hydroxy-1,7-bis(3-methoxy-4-propargyloxyphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (53)

Literatur: <sup>[178]</sup>



Ausbeute 87 %, gelborangener Feststoff. Schmp.: 170 – 171 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 3,60$  (t, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,6$  Hz, H-13); 3,84 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ); 4,86 (d, 4H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,6$  Hz, H-11); 6,13 (s, 1H, H-10); 6,87 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-8); 7,08 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz, H-2); 7,28 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,9$  Hz, H-1); 7,39 (d, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,9$  Hz, H-5); 7,59 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-7).

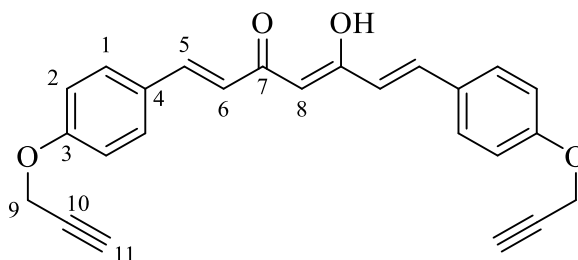
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 55,6$  (OCH $_3$ ); 56,1 (C-11); 78,2 (C-13); 78,8 (C-12); 100,8 (C-10); 111,2 (C-5); 114,0 (C-2); 122,1 (C-1); 122,5 (C-8); 128,5 (C-6); 140,0 (C-7); 148,5 (C-3); 149,4 (C-4); 183,0 (C-9).

MS (DEI):  $m/z$  (%) = 444 (30) [M] $^+$ ; 426 (25); 405 (8); 387 (38); 215 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [M $^{-1}$ cm $^{-1}$ ]): 414 (17254).

Anal. berechnet [%] für C $_{27}$ H $_{26}$ O $_6$ ·0,5H $_2$ O: C (71,51); H (5,56). Gefunden: C (71,18); H (5,75).

#### 5.4.5 (1E,4Z,6E)-5-Hydroxy-1,7-bis(4-propargyloxyphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (54)



Ausbeute 92 %, bräunlich gelber Feststoff. Schmp.: 176 – 178 °C.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 3,61$  (t, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,3$  Hz, H-11); 4,87 (d, 4H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,3$  Hz, H-9); 6,11 (s, 1H, H-8); 6,81 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-6); 7,05 d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz, H-2); 7,60 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-5); 7,70 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$  Hz, H-1).

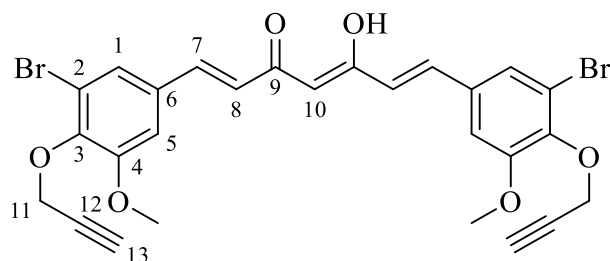
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 55,6$  (C-9); 78,6 (C-11); 79,0 (C-10); 101,4 (C-8); 115,4 (C-2); 123,3 (C-6); 128,0 (C-4); 130,1 (C-1); 139,9 (C-5); 158,9 (C-3); 183,2 (C-7).

MS (DEI):  $m/z$  (%) = 384 (25) [M] $^+$ ; 185 (90); 180 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [M $^{-1}$ cm $^{-1}$ ]): 410 (41437).

Anal. berechnet [%] für  $C_{25}H_{20}O_4 \cdot 0,25 H_2O$ : C (77,20); H (5,31). Gefunden: C (77,57); H (5,18).

#### 5.4.6 (1E,4Z,6E)-5-Hydroxy-1,7-bis(3-bromo-4-propargyloxy-5-methoxyphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (55)



Ausbeute 95 %, gelborangener Feststoff. Schmp.: 207,5 – 209,5 °C.

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,54 (t, 2H,  $^4J_{H-H}$  = 2,4 Hz, H-13); 3,90 (s, 6H,  $OCH_3$ ); 4,78 (d, 4H,  $^4J_{H-H}$  = 2,6 Hz, H-11); 6,14 (s, 1H, H-8); 7,02 (d, 4H,  $^3J_{H-H}$  = 15,8 Hz, H-8); 7,47 (d, 2H,  $^4J_{H-H}$  = 2,0 Hz, H-5); 7,58 (d, 4H,  $^3J_{H-H}$  = 15,9 Hz, H-7); 7,61 (d, 2H,  $^4J_{H-H}$  = 2,0 Hz, H-1).

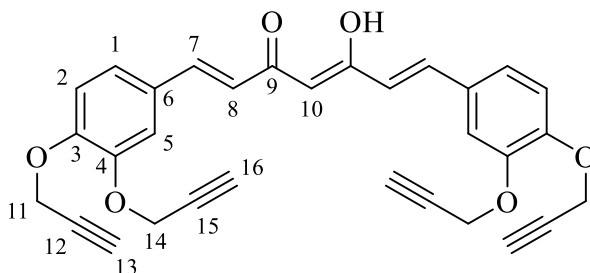
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 56,4 ( $OCH_3$ ); 59,7 (C-11); 78,8 u. 78,9 (C-12 u. C-13); 102,1 (C-10); 112,0 (C-5); 117,8 (C-2); 124,6 (C-1); 125,2 (C-8); 132,7 (C-6); 138,8 (C-7); 144,6 (C-3); 153,6 (C-4); 183,1 (C-9).

MS (DEI):  $m/z$  (%) = 602 (18)  $[M]^+$ ; 584 (10); 563 (17); 545 (35); 517 (13).

UV/Vis  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]): 405 (36739).

Anal. berechnet [%] für  $C_{27}H_{22}Br_2O_6 \cdot 0,5H_2O$ : C (53,05); H (3,79). Gefunden: C (52,89); H (3,72).

**5.4.7 (1E,4Z,6E)-5-Hydroxy-1,7-bis(3,4-bis(propargyloxy)-phenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (57)**



Ausbeute 84 %, gelber Feststoff. Schmp.: 153 – 154 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,60 - 3,62 (m, 4H, H-13 u. H-16); 4,88 (d, 4H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,3$  Hz, H-14); 4,89 (d, 4H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,4$  Hz, H-11); 6,14 (s, 1H, H-10); 6,84 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-8); 7,12 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$  Hz, H-2); 7,33 (dd, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,7$  Hz, H-1); 7,45 (d, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,8$  Hz, H-5); 7,58 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 56,0 u. 56,1 (C-11 u. C-14); 78,6 u. 78,7 (C-13 u. C-16); 78,9 u. 79,0 (C-12 u. C-15); 101,1 (C-10); 113,0 (C-5); 113,9 (C-2); 122,7 (C-8); 123,3 (C-1); 128,2 (C-6); 140,1 (C-7); 147,0 (C-3); 148,9 (C-4); 183,2 (C-9).

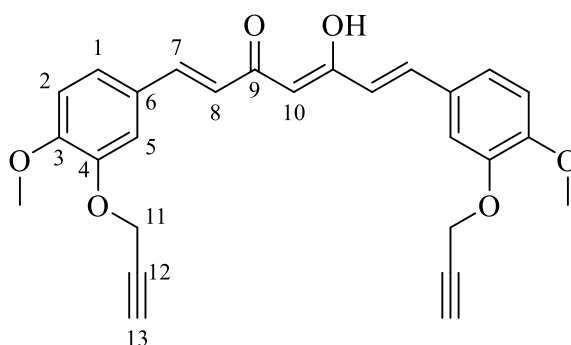
MS (DEI):  $m/z$  (%) = 492 (20); 474 (8); 453 (17); 239 (100).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 405 (50732).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ : C (74.24); H (5.02). Gefunden: C (74.11); H (4.93).



**5.4.8 (1E,4Z,6E)-5-Hydroxy-1,7-bis(3-propargyloxy-4-methoxyphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (58)**



Ausbeute 92 %, gelb-orangefarbener Feststoff. Schmp.: 176 – 177 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,58 (t, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 2,2$  Hz, H-13); 3,83 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ); 4,87 (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 2,2$  Hz, H-11); 6,13 (s, 1H, H-10); 6,81 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-8); 7,06 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$  Hz, H-2); 7,58 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-7); 7,43 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 1,5$  Hz, H-5); 7,33 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$  Hz, 1,4 Hz, H-1)

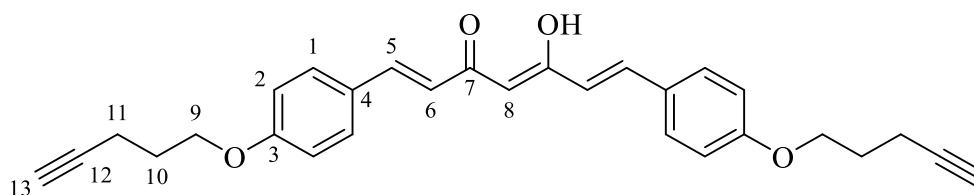
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 55,7 ( $\text{OCH}_3$ ); 56,1 (C-11); 78,5 (C-13); 79,2 (C-12); 101,0 (C-10); 112,2 (C-2); 112,7 (C-5); 122,3 (C-8); 123,9 (C-1); 127,4 (C-6); 140,3 (C-7); 146,7 (C-4); 151,4 (C-3); 183,2 (C-9).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 444 (19)  $[\text{M}]^+$ ; 426 (17); 405 (10); 215 (60); 188 (100); 173 (75).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 418 (25029).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ : C (71,23); H (5,58). Gefunden: C (71,03); H (5,26).

**5.4.9 (1E,4Z,6E)-5-Hydroxy-1,7-bis(4-(pent-4-yn-1-yl)oxyphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (59)**



Ausbeute 95 %, orangefarbener Feststoff. Schmp.: 153,5 – 154,5 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1,90 (qui, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$  Hz; H-10); 2,34 (td, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,6$  Hz, H-11); 2,82 (t, 2H,  $^4J_{\text{H-H}} = 2,6$  Hz, H-13); 4,09 (t, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,2$  Hz, H-9); 6,08 (s, 1H, H-8); 6,78 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-6); 7,00 (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz, H-2); 7,59 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$  Hz, H-5); 7,67 (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz, H-1); 16,32 (br s, 1H, OH).

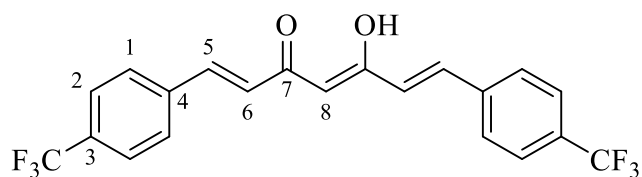
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 14,4 (C-11); 27,6 (C-10); 66,2 (C-9); 71,7 (C-13); 83,6 (C-12); 101,2 (C-8); 114,9 (C-2); 121,9 (C-6); 127,4 (C-4); 130,2 (C-1); 140,0 (C-5); 160,3 (C-3); 183,2 (C-7).

EI-MS:  $m/z$  (%) = 440 (41) ; 422 (40).

UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 414 (29870).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_4$ : C (79,07); H (6,41). Gefunden: C (78,86); H (6,36).

**5.4.10 (1E,4Z,6E)-5-Hydroxy-1,7-bis(4-trifluoromethylphenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (60)**



Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt.

Ausbeute 90 %, gelbbrauner Feststoff. Schmp.: 189 – 190,5 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 6,27 (s, 1H, H-8); 7,11 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 16,0 Hz, H-6); 7,71 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 16,0 Hz, H-5); 7,77 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,2 Hz, H-2); 7,93 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,1 Hz, H-1).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 102,7 (C-8); 124,0 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 272 Hz, CF<sub>3</sub>); 125,7 (q, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 4 Hz, C-2); 126,9 (C-6); 128,9 (C-1); 129,7 (q, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 32 Hz, C-3); 138,6 (C-4); 138,7 (C-5); 183,0 (C-7).

<sup>19</sup>F-NMR (188 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -61.7 (s).

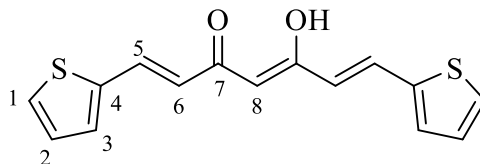
MS (DEI): m/z (%) = 412 (100) [M]<sup>+</sup>; 393 (35); 343 (10); 199 (40).

UV/Vis λ<sub>max</sub> [nm] (ε [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]): 375 (23489).

Anal. berechnet [%] für C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>·0,25H<sub>2</sub>O: C (60,51); H (3,51). Gefunden: C (60,31); H (3,64).

#### 5.4.11 (1E,4Z,6E)-5-Hydroxy-1,7-bis(thien-2-yl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (61)

Literatur: <sup>[152]</sup>



Ausbeute 49 %, gelber Feststoff. Schmp.: 214,5 – 215,5 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 6,19 (s, 1H, H-8); 6,56 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,7 Hz, H-6); 7,17 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,7 Hz, H-2); 7,54 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = H-3,4 Hz, H-3); 7,75 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,0 Hz, H-1); 7,81 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,7 Hz, H-5).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 101,5 (C-8); 122,7 (C-6); 128,8 (C-2); 130,1 (C-1); 132,1 (C-3); 133,2 (C-5); 139,8 (C-4); 182,5 (C-7).

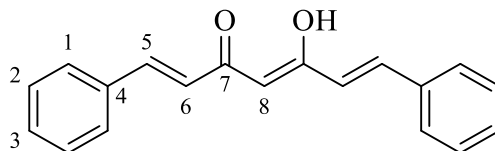
MS (DEI): m/z (%) = 288 (100) [M]<sup>+</sup>; 270 (78).

UV/Vis λ<sub>max</sub> [nm] (ε [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]): 421 (37994).

Anal. berechnet [%] für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·0,2EtOH: C (62,15); H (4,47); S (21,55).  
Gefunden: C (62,36); H (4,19); S (21,68).

#### 5.4.12 (1E,4Z,6E)-5-Hydroxy-1,7-bis(phenyl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (62)

Literatur: [179, 180]



Ausbeute 88 %, gelber Feststoff. Schmp.: 141,5 – 143 °C (Lit.<sup>[180]</sup> 140 -142 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 6.22 (s, 1H, H-8); 6,96 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 16.0 Hz, H-6); 7,41 – 7,48 (m, 6H, H-2 u. H-3); 7,66 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 16.0 Hz, H-5); 7,72 – 7,75 (m, 4H, H-1).

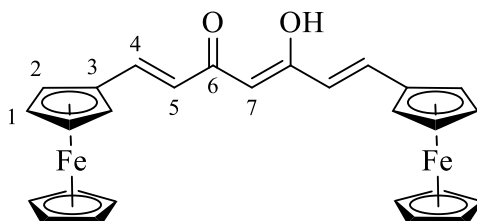
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 101,8 (C-8); 124,3 (C-6); 128,4 (C-1); 129,0 (C-2); 130,3 (C-3); 134,7 (C-4); 140,4 (C-5); 183,2 (C-7).

MS (DEI): m/z (%) = 276 (100) [M]<sup>+</sup>; 199 (10); 144 (12); 131 (35).

Anal. berechnet [%] für C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>·0,2H<sub>2</sub>O: C (81,52); H (5,90). Gefunden: C (81,21); H (5,74).

#### 5.4.13 (1E,4Z,6E)-5-Hydroxy-1,7-bis(ferrocen-1-yl)-hepta-1,4,6-trien-3-on (63)

Literatur: [130]



Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde die Synthese in wie unter 5.1 beschrieben von Sauerstoff befreitem Lösungsmittel und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.17$  (s, 10H, Cp); 4.44 (s, 4H, H-1); 4.52 (s, 4H, H-2); 5.64 (s, 1H, H-7); 6.21 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.6$  Hz, H-5); 7.54 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.4$  Hz, H-4).

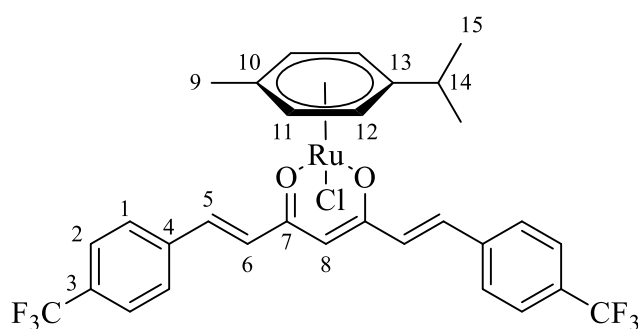
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68.7$  (C-2); 69.9 (Cp); 71.2 (C-1); 79.9 (C-3); 100.2<sup>3</sup> (C-7); 121.5 (C-5); 141.6 (C-4).

## 5.5 Synthese der Übergangsmetallkomplexe

### 5.5.1 Allgemeine Vorschrift für ungeladene Übergangsmetallkomplexe

Der jeweilige Ligand (0,5 mmol) wurde zusammen mit 28 mg (0,5 mmol) Kaliumhydroxid in Methanol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde der entsprechende verbrückte Präkursorkomplex ( $[\text{Ru}(p\text{-cymen})\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$  oder  $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{OAc}]_2$ , 0,25 mmol) hinzugegeben und die entstandene Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit kleinen Portionen von kaltem Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

### 5.5.2 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Cl}(\kappa\text{O},\kappa\text{O}'\text{-C}_{21}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{O}_2)]$ (64)



Ausbeute 82 %, orangeroter Feststoff. Schmp.: 279 – 279,5 °C (Schm. u. Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,41$  (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz, H-15); 2,35 (s, 3H, H-9); 2,99 (hept, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$  Hz; H-14); 5,32 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,0$  Hz; H-11);

<sup>3</sup> Das Signal wurde durch das HSQC-Experiment detektiert.

5,52 (s, 1H, H-8); 5,59 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,0$  Hz H-12); 6,62 (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-6); 7,50 – 7,67 (m, 10H, H-1, H-2, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18,2$  (C-9); 22,5 (C-15); 31,0 (C-14); 79,4 (C-11); 83,2 (C-12); 97,4 (C-10); 99,9 (C-13); 103,3 (C-8); 124,1 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 272,1$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 125,9 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3,7$  Hz, C-2); 128,0 (C-1); 129,9 (C-6); 130,9 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 32,6$  Hz, C-3); 137,3 (C-5); 139,3 (C-4); 178,4 (C-7).

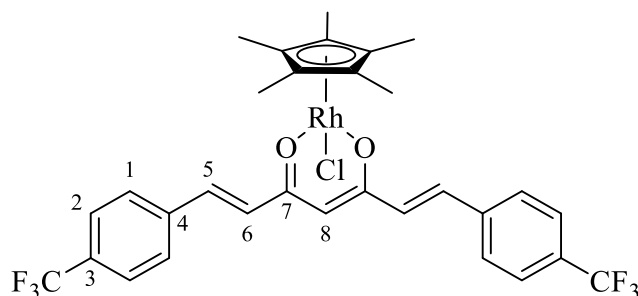
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -63.1$  (s).

MS (ESI):  $m/z = 647.1$  (100 %)  $[\text{M-Cl}]^+$ .

UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 360 (25408); 297 (11626); 230 (11480).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{ClF}_6\text{O}_2\text{Ru}$ : C (54,59); H (3,99); Cl (5,20).  
Gefunden: C (54,82); H (3,98); Cl (4,82).

### 5.5.3 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'\text{-C}_{21}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{O}_2)]$ (68)



Ausbeute 81 %, hellroter Feststoff. Schmp.:  $> 280$  °C.

Aufgrund zu geringer Löslichkeit konnte kein auswertbares  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1,68$  (s, 15H,  $\text{Cp}(\text{CH}_3)_5$ ); 5,50 (s, 1H, H-8); 6,76 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,7$  Hz, H-6); 7,61 – 7,74 (m, 10H, H-1 u. H-2 u. H-5).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (377 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -63.0$  (s).

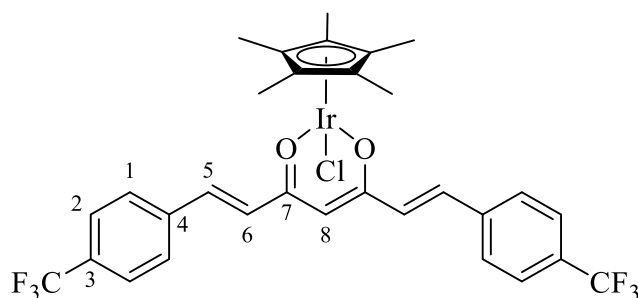
MS (ESI):  $m/z$  (%) = 649 (100)  $[\text{M-Cl}]^+$ .

UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 250 (12912); 293 (9204); 406 (15168).

Anal. berechnet [%] für  $C_{31}H_{28}ClF_6O_2Rh \cdot 0,4H_2O$ : C (53,80); H (4,19); Cl (5,12).

Gefunden: C (53,52); H (4,04); Cl (4,89).

#### 5.5.4 $[Ir(\eta^5-C_5Me_5)Cl(\kappa O, \kappa O'-C_{21}H_{13}F_6O_2)]$ (69)



Ausbeute 70 %, dunkelroter Feststoff. Schmp.: > 280 °C.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 1,65 (s, 15H, Cp-( $CH_3$ )<sub>5</sub>); 5,58 (s, 1H, H-8); 6,72 (d, 2H,  $^3J_{H-H}$  = 15,7 Hz, H-6); 7,65 (d, 4H,  $^3J_{H-H}$  = 8,4 Hz, H-2); 7,66 (d, 2H,  $^3J_{H-H}$  = 15,9 Hz, H-5); 7,71 (d, 4H,  $^3J_{H-H}$  = 8,2 Hz, H-1).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 9,1 (Cp-( $CH_3$ )<sub>5</sub>); 84,6 (Cp-C); 105,2 (C-8); 126,4 (q,  $^3J_{C-F}$  = 3,9 Hz, C-2); 128,5 (C-1); 131,3 (C-6); 136,9 (C-7); 140,1 (C-4); 176,5 (C-7).

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (377 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = -63.0 (s).

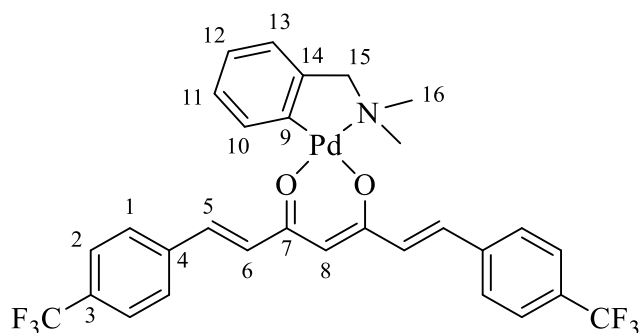
MS (ESI):  $m/z$  (%) = 739 (100)  $[M-Cl]^+$ .

UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 231 (10507); 300 (9509); 375 (16539).

Anal. berechnet [%] für  $C_{31}H_{28}ClF_6O_2Ir$ : C (48,09); H (3,67). Gefunden: C (48,07); H (3,67).



### 5.5.5 $[\text{Pd}(\kappa\text{C}^l, \kappa\text{N-dbma})(\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'\text{-C}_{21}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{O}_2)]$ (75)



Ausbeute 82 %, gelber Feststoff. Schmp.: 171,5 – 172,5 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2,95 (s, 6H, H-16); 4,01 (s, 2H, H-15); 5,71 (s, 1H, H-8); 6,79 u. 6,84 (d, je 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,8$  Hz, H-6 u. H-6'); 6,97 – 7,02 (m, 1H, H-13); 7,02 – 7,09 (m, 2H, H-11 u. H-12); 7,37 – 7,43 (m, 1H, H-10), 7,53 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,7$  Hz, H-5/5'); 7,63 – 7,75 (m, 9H, H-1 u. H-1' u. H-2 u. H-2' u. H-5/H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 52,6 (C-16); 74,0 (H-15); 105,7 (H-8); 121,7 (C-13); 124,9 u. 125,1 (C-11 u. C-12); 126,2 – 126,4 (m, C-2 u. C-2'); 128,5 (C-1); 130,89 u. 131,02 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 32,3$  Hz, C-3); 130,99 (C-10); 131,03 u. 131,6 (C-6 u. C-6'); 136,85 u. 136,90 (C-5 u. C-5'); 140,0 u. 140,1 (q,  $^5J_{\text{C-F}} = 1,3$  Hz, C-4 u. C-4'); 146,2 u. 148,0 (C-9 u. C-14); 178,9 u. 179,1 (C-7 u. C-7').

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (377 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -62,96 (s); -62,99 (s).

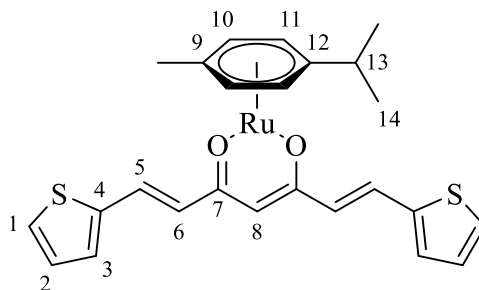
MS (ESI):  $m/z$  (%) = 739 (100)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; 134 (74)  $[\text{dbma}]^+$ .

UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]) = 233 (22436); 300 (8200); 406 (17975).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{NO}_2\text{Pd}$ : C (55,27); H (3,87); N (2,15).  
Gefunden: C (55,50); H (3,98); N (2,21).

### 5.5.6 [Ru( $\eta^6$ -*p*-cymen)Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)] (65)

Literatur: [152]



Ausbeute 85 %, roter Feststoff. Schmp.: 275 – 276 °C (Schm. u. Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1,38 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,9 Hz, H-14); 2,33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,91 – 3,03 (m, 1H, H-13); 5,28 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,7 Hz, H-10); 5,39 (s, 1H, H-8); 5,55 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,7 Hz, H-11); 6,37 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,3 Hz, H-6); 7,03 (m, 2H, H-2); 7,19 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,9 Hz, H-3); 7,30 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,0 Hz, H-1) 7,70 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,4 Hz, H-5).

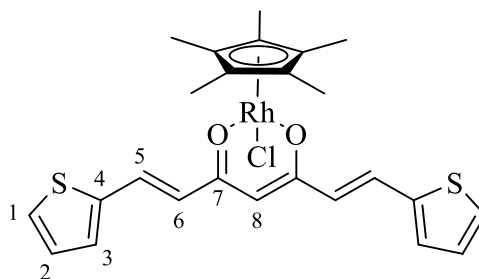
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 18,2 (CH<sub>3</sub>); 22,5 (C-14); 31,0 (C-13); 77,4 (C-); 79,3 (C-10); 83,1 (C-11); 97,7 (C-9); 99,7 (C-12); 102,6 (C-8); 127,0 (C-6); 127,3 (C-1); 128,1 (C-2); 129,6 (C-3); 131,6 (C-5); 141,5 (C-4); 178,0 (C-7).

MS (ESI): m/z (%) = 523 (100) [M-Cl]<sup>+</sup>.

UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 290 (4534); 388 (25390); 470 sh (6628).

Anal. berechnet [%] für C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>ClO<sub>2</sub>RuS<sub>2</sub>: C (53,80); H (4,52); S (11,49).  
Gefunden: C (53,35); H (4,43); S (11,30).

5.5.7 [Rh( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)] (70)



Ausbeute 61 %, roter Feststoff. Schmp.: > 280 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1,65 (s, 15H, Cp-(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 5,33 (s, 1H, H-8); 6,48 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,4 Hz, H-6); 7,06 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,5 Hz, H-2); 7,27 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,4 Hz, H-3); 7,36 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,0 Hz, H-1); 7,76 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,4 Hz, H-5).

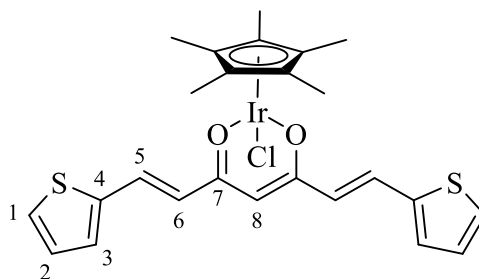
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8,9 (Cp-(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 92,8 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 9,4 Hz, Cp); 103,2 (C-8); 127,7 (C-1); 128,3 (C-6); 128,6 (C-2); 130,2 (C-3); 131,4 (C-5); 141,9 (C-4); 178,5 (C-7).

MS (ESI): m/z (%) = 525 (100) [M-Cl]<sup>+</sup>.

UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 252 (10239); 419 (23259).

Anal. berechnet [%] für C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>ClO<sub>2</sub>RhS<sub>2</sub>·0,3H<sub>2</sub>O: C (53,02); H (4,73); S (11,32); Cl (6,26). Gefunden: C (52,71); H (4,59); S (11,31); Cl (5,95).

5.5.8  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa\text{O},\kappa\text{O}'\text{-C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}_2)]$  (71)



Ausbeute 58 %, dunkelroter Feststoff. Schmp.: 250 - 252 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1,63 (s, 15H, Cp-( $\text{CH}_3$ )<sub>5</sub>); 5,41 (s, 1H, H-8); 6,43 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,4$  Hz, H-6); 7,06 (dd, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5,1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 3,5$  Hz, H-2); 7,29 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 3,5$  Hz, H-3); 7,38 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5,1$  Hz, H-1); 7,74 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,4$  Hz, H-5).

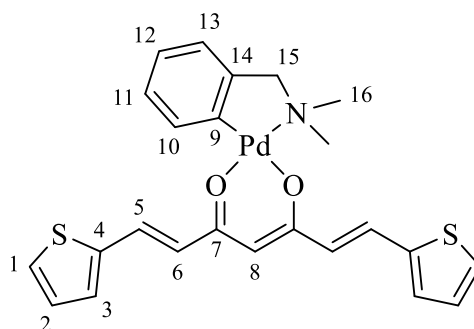
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 9,0 (Cp-( $\text{CH}_3$ )<sub>5</sub>); 84,3 (Cp); 104,4 (C-8); 127,8 (C-1); 128,0 (C-6); 128,8 (C-2); 130,2 (C-3); 131,2 (C-5); 142,1 (C-4); 176,3 (C-7).

MS (ESI):  $m/z$  (%) = 615 (100)  $[\text{M-Cl}]^+$ .

UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 209 (8867); 426 (31382).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{ClO}_2\text{IrS}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ : C (46,05); H (4,05); S (9,83).  
Gefunden: C (54,67); H (4,00); S (9,64).

### 5.5.9 [Pd( $\kappa^1C^I, \kappa^1N$ -dbma)( $\kappa^2O, \kappa^2O'$ -C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)] (80)



Ausbeute 80 %, gelber Feststoff. Schmp.: 249 – 250 °C (Schm. u. Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2,92 (s, 6H, H-16); 3,98 (s, 2H, H-15); 5,55 (s, 1H, H-8); 6,51 u. 6,55 (d, je 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,4 Hz, H-6 u. H-6'); 6,96 – 7,01 (m, 1H, H-13); 7,01 – 7,05 (m, 2H, H-); 7,05 – 7,08 (m, 2H, H-); 7,26 u. 7,29 (d, je 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,5 Hz, H-); 7,34 – 7,38 (m, 3H, H-); 7,61 u. 7,73 (d, je 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,4 Hz, H-5 u. H-5').

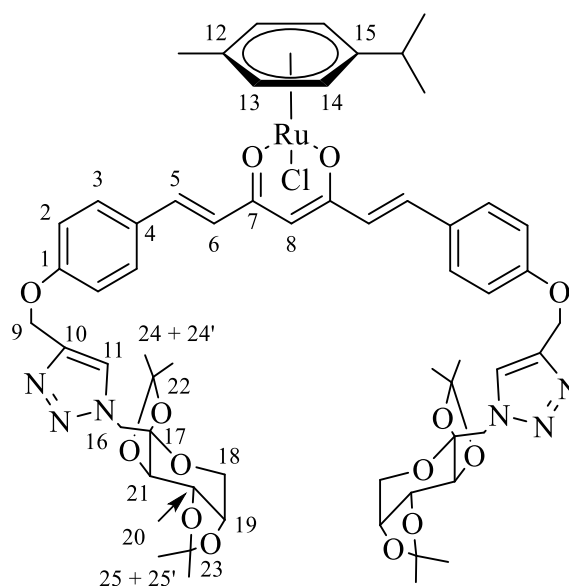
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 52,5 (C-16); 74,0 (C-15); 105,0 (C-8); 121,6 (C-13); 124,7 u. 125,0 (C-6); 127,5 u. 127,7 (C-); 127,9 u. 128,4 (C-9); 128,6 u. 128,7 (C-); 129,97 u. 130,02 (C-); 131,0 (C-); 131,11 u. 131,14 (C-5 u. C-5'); 142,0 u. 142,1 (C-4 u. C-4'); 146,5 (C-14); 148,0 (C-); 178,6 u. 179,9 (C-7 u. C-7').

MS (ESI): m/z (%) = 550 (100) [M+Na]<sup>+</sup>.

UV/Vis: λ<sub>max</sub> [nm] (ε [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 235 (10986); 428 (22544).

Anal. berechnet [%] für C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub>: C (54,60); H (4,39); N (2,65); S (12,14).  
Gefunden: C (54,45); H (4,38); N (2,56); S (11,92).

### 5.5.10 [Ru( $\eta^6$ -*p*-cymen)Cl( $\kappa$ O, $\kappa$ O'-C<sub>49</sub>H<sub>57</sub>N<sub>6</sub>O<sub>14</sub>)] (67)



In einem Rundkolben wurden 50 mg (mmol) **63** und 15 mg (mmol) [Ru( $\mu^6$ -*p*-cymen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 20 mL Methanol gelöst und mit 52  $\mu$ L 1 M wässriger KOH-Lösung versetzt. Die tief rote Lösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bis auf ca. 2 mL eingengt, mit Diethylether überschichtet und über Nacht auf -20 °C abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether und Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute 54 %, hellroter Feststoff. Schmp.: °C.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0,76 (s, 6H, H-); 1,37 (s, 6H, H-); 1,38 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>); 1,50 (s, 6H, H-); 2,30 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>); 2,96 (hept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,9 Hz, *i*Pr-H); 3,74 (d, 2H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13,0 Hz, H-18); 3,90 (dd, 2H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,2 Hz, H-18'); 4,25 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,9 Hz, H-19); 4,41 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,1 Hz, H-21); 4,55 (d, 2H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14,4 Hz, H-16); 4,65 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,0 Hz, H-20); 4,70 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14,4 Hz, H-16'); 5,22 (s, 4H, H-9); 5,28 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,0 Hz, H-13); 5,41 (s, 1H, H-8); 5,55 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,0 Hz, H-14); 6,48 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,7 Hz, H-6); 7,01 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,7 Hz, H-2); 7,51 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,7 Hz, H-3); 7,56 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,6 Hz, H-5); 7,82 (s, 2H, H-10).

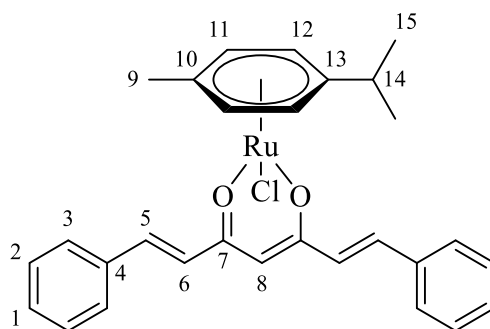
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 18,3$  (Ar- $\text{CH}_3$ ); 22,7 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ); 24,4 (C-); 24,6 (C-); 26,3 (C-); 26,7 (C-); 31,4 (*i*Pr-C); 55,8 (C-16); 62,4 (C-18); 70,7 (C-20); 71,2 (C-19); 71,3 (C-21); 79,7 (C-13); 83,5 (C-14); 97,9 (C-12); 100,1 (C-15); 101,3 (C-22); 102,7 (C-8); 109,8 (C-23); 110,1 (C-17); 115,6 (C-); 126,1 (C-6); 126,5 (C-11); 129,5 (C-4); 129,9 (C-3); 138,5 (C-5); 143,9 (C-10); 160,0 (C-1); 178,8 (C-7).

MS (ESI):  $m/z$  (%) = 1189 (100)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{59}\text{H}_{71}\text{Cl}_{1,8}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{RuK}_{0,8}$ : C (55,17); H (5,58); N (6,54).

Gefunden: C (55,23); H (5,55); N (6,61).

### 5.5.11 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Cl}(\kappa\text{O},\kappa\text{O}'\text{-C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2)]$ (66)



Ausbeute 83 %, roter Feststoff. Schmp.:  $> 280$  °C.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.39$  (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$  Hz, H-15); 2,31 (s, 3H, H-9); 2,97 (hept, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$  Hz, H-14); 5,30 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,0$  Hz, H-11); 5,48 (s, 1H, H-8); 5,57 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,0$  Hz, H-12); 6,61 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,7$  Hz, H-6); 7,33 – 7,43 (m, 6H, H-1 u. H-2); 7,57 (dd, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,4$  Hz, H-3); 7,62 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,7$  Hz, H-5).

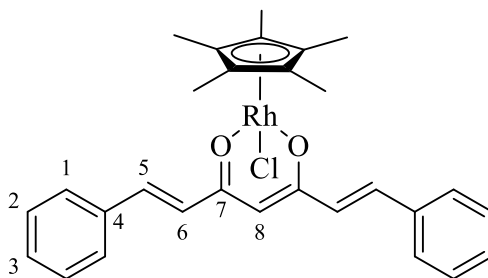
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 18,3$  (C-9); 22,6 (C-15); 31,4 (C-14); 79,8 (C-11); 83,5 (C-12); 98,0 (C-10); 101,2 (C-13); 103,0 (C-8); 128,0 (C-6); 128,3 (C-3); 129,4 (C-2); 129,9 (C-1); 136,3 (C-4); 139,1 (C-5); 178,9 (C-7).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 546 (14)  $[\text{M}]^+$ ; 511 (12)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 212 (8000); 303 (5850); 363 (22503); 449 (4489).

Anal. berechnet [%] für  $C_{29}H_{29}ClO_2Ru$ : C (63,79); H (5,35). Gefunden: C (63,86); H (5,31).

### 5.5.12 $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)Cl(\kappa O, \kappa O'-C_{19}H_{15}O_2)]$ (72)



Ausbeute 76 %, orangeroter Feststoff. Schmp.: > 280 °C.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 1,76 (s, 15H, Cp-( $CH_3$ )<sub>5</sub>); 5,46 (s, 1H, H-8); 6,70 (d, 2H,  $^3J_{H-H}$  = 15,7 Hz, H-6); 7,32 – 7,44 (m, 6H, H-2 u. H-3); 7,59 (dd, 4H,  $^3J_{H-H}$  = 8,2 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1,6 Hz, H-1); 7,66 (d, 2H,  $^3J_{H-H}$  = 15,7 Hz, H-5).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 8,9 (Cp-( $CH_3$ )<sub>5</sub>); 92,8 (d,  $^1J_{Rh-C}$  = 9,3 Hz, Cp); 103,3 (C-8); 128,3 (C-1); 129,1 (C-6); 129,4 (C-2); 129,8 (C-3); 136,4 (C-4); 138,6 (C-5); 179,0 (C-7).

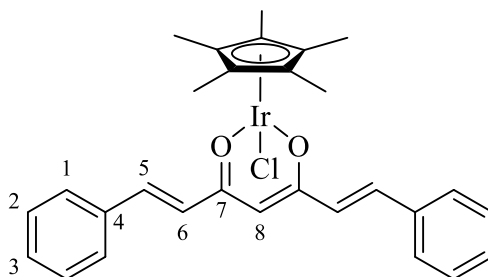
MS (ESI):  $m/z$  (%) = 513 (100)  $[M]^+$ .

UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 250 (15457); 405 (24291).

Anal. berechnet [%] für  $C_{29}H_{30}ClO_2Rh \cdot 0,05CH_2Cl_2$ : C (63,08); H (5,48). Gefunden: C (62,89); H (5,43).



5.5.13  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa\text{O},\kappa\text{O}'\text{-C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2)]$  (73)



Ausbeute 32 %, roter Feststoff. Schmp.: 273,5 – 274 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1,65 (s, 15H, Cp-( $\text{CH}_3$ )<sub>5</sub>); 5,54 (s, 1H, H-8); 6,65 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 15,7 Hz, H-6); 7,37 – 7,41 (m, 6H, H-2 u. H-3); 7,58 – 7,61 (m, 4H, H-1); 7,64 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 15,8 Hz, H-5).

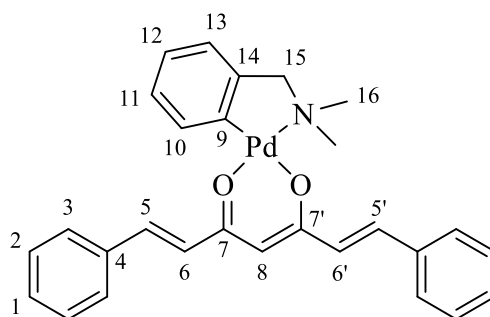
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 9,0 (Cp-( $\text{CH}_3$ )<sub>5</sub>); 84,3 (Cp); 104,5 (C-8); 128,3 (C-1); 128,8 (C-6); 129,5 (C-2); 129,9 (C-3); 136,5 (C-4); 138,5 (C-5); 176,8 (C-7).

MS (ESI):  $m/z$  (%) = 603 (100)  $[\text{M-Cl}]^+$ .

UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 229 (14687); 313 (7695); 396 (23706).

Anal. berechnet [%] für  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{ClO}_2\text{Ir}$ : C (54,58); H (4,74). Gefunden: C (54,54); H (4,75).

5.5.14 [Pd( $\kappa C^I, \kappa N$ -dbma)( $\kappa O, \kappa O'$ -C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)] (79)



Ausbeute 75 %, gelber Feststoff. Schmp.: 275 – 276 °C (Schm. u. Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2,95 (s, 6H, H-16); 4,00 (s, 2H, H-15); 5,67 (s, 1H, H-8); 6,72 u. 6,76 (d, je 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,7 Hz, H- u. H-'); 6,97 – 7,08 (m, 3H, H<sub>arom.</sub>); 7,32 – 7,43 (m, 7H, H<sub>arom.</sub>); 7,52 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,7 Hz, H-5/H-5'); 7,57 – 7,67 (m, 5H, H-3 u. H-5/H-5').

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 52,5 (C-16); 74,0 (C-15); 105,1 (C-8); 124,7 (C<sub>arom.</sub>); 125,1 (C<sub>arom.</sub>); 128,3 (C<sub>arom.</sub>); 128,6 u. 129,2 (C-6 u. C-6'); 129,35 (C<sub>arom.</sub>); 129,39 (C<sub>arom.</sub>); 129,7 (C<sub>arom.</sub>); 129,8 (C<sub>arom.</sub>); 131,1 (C<sub>arom.</sub>); 136,4 (C<sub>arom.</sub>); 136,6 (C<sub>arom.</sub>); 138,45 u. 138,54 (C-5 u. C-5'); 146,6 u. 148,0 (C-9 u. C-14); 179,2 u. 180,4 (C-7 u. C-7').

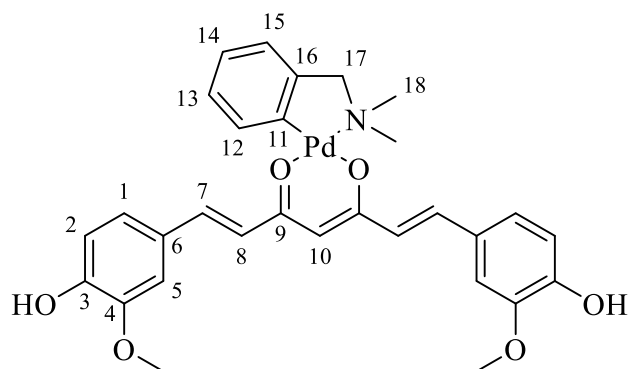
MS (EI): m/z (%) = 517 (6) [M]<sup>+</sup>.

UV/Vis: λ<sub>max</sub> [nm] (ε [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 237 (19761); 311 (6152); 401 (24395).

Anal. berechnet [%] für C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>Pd·0,1H<sub>2</sub>O: C (64,96); H (5,30); N (2,71).

Gefunden: C (64,74); H (5,23); N (2,74).

### 5.5.15 [Pd( $\kappa C^I, \kappa N$ -dbma)( $\kappa O, \kappa O'$ -C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>)] (81)



Ausbeute 80 %, gelber Feststoff. Schmp.: 180 – 181 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2,94 (s, 6H, H-18); 3,95 u. 3,96 (s, je 3H, OCH<sub>3</sub> u. OCH<sub>3</sub>′); 3,99 (s, 2H, H-17); 5,62 (s, 1H, H-10); 5,87 u. 5,88 (s, je 1H, OH); 6,58 u. 6,62 (d, je 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,8 Hz, H-8 u. H-8′); 6,89 u. 6,91 (d, je 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,2 Hz, H-5 u. H-5′); 6,97 – 7,02 (m, 1H, H<sub>arom.</sub>); 7,02 – 7,07 (m, 2H, H<sub>arom.</sub>); 7,08 – 7,16 (m, 4H, H<sub>arom.</sub>); 7,39 – 7,42 (m, 1H, H<sub>arom.</sub>); 7,44 u. 7,56 (d, je 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,8 Hz, H-7 u. H-7′).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 52,5 (C-18); 56,59 u. 56,61 (OCH<sub>3</sub> u. OCH<sub>3</sub>′); 74,0 (C-17); 104,7 (C-10); 109,8 (C<sub>arom.</sub>); 109,9 (C<sub>arom.</sub>); 115,0 u. 115,1 (C-5 u. C-5′); 121,5 (C<sub>arom.</sub>); 122,8 (C<sub>arom.</sub>); 122,9 (C<sub>arom.</sub>); 124,7 (C<sub>arom.</sub>); 125,0 (C<sub>arom.</sub>); 126,4 u. 126,9 (C-8 u. C-8′); 129,1 u. 129,2 (C-); 131,1 (C<sub>arom.</sub>); 138,4 u. 138,5 (C-7 u. C-7′); 146,8 u. 147,7 (C-11 u. C-16); 147,48 u. 147,52 (C-4 u. C-4′); 147,8 u. 148,0 (C-3 u. C-3′); 179,1 u. 180,3 (C-9 u. C-9′).

MS (EI): m/z (%) = 607 (0,02) [M]<sup>+</sup>; 368 (62); 350 (66); 135 (82); 91 (82); 58 (100).

UV/Vis: λ<sub>max</sub> [nm] (ε [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 236 (10216); 425 (20578).

Anal. berechnet [%] für C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>6</sub>Pd·0,5H<sub>2</sub>O: C (58,40); H (5,32); N (2,27).  
Gefunden: C (58,31); H (5,04); N (2,33).

## 5.6 Synthese der Komplexe *cis*-[(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][X]<sub>2</sub>

### 5.6.1 Allgemeine Vorschrift

In einem abgedunkelten Rundkolben wurden 100 mg (0,2 mmol) *cis*-[(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtI<sub>2</sub>] (**86**) und 57,1 mg (0,2 mmol) Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 6 mL wie unter 5.1 beschrieben entgastem Wasser suspendiert und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die entstandene Suspension wurde zentrifugiert (15 min, 1400 U/m) und der abgetrennte Feststoff in Wasser resuspendiert. Danach wurden 0,4 mmol HX hinzugefügt und die Mischung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene blassblaue Suspension wurde zentrifugiert, der Feststoff abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt. Es wurden in allen Fällen gelbe in Lösung stark lichtempfindliche Feststoffe erhalten.

### 5.6.2 X = F<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub> (**91**)

Ausbeute 26 %.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 4,40 - 4,73 (m).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H}-NMR (188 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = -75,2 (s).

<sup>195</sup>Pt-NMR (129 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = -1558 (br m).

### 5.6.3 X = MeSO<sub>3</sub> (**92**)

Ausbeute 59 %.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 3,01 (s); 4,48 - 4,66 (m).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 38,8 (s).

<sup>195</sup>Pt-NMR (129 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = -1583 (br m).

### 5.6.4 X = F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub> (**93**)

Ausbeute 87 %.

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4,45 - 4,72$  (m).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -79,3$  (s).

$^{195}\text{Pt}$ -NMR (129 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -1569$  (br m).

### **5.6.5 X = $\text{BF}_4$ (94)**

Ausbeute 76 %.

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4,43$  (m).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -150,7$  (s).

$^{195}\text{Pt}$ -NMR (129 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -1580$  (br m).

### **5.6.6 X = $\text{PF}_6$ (95)**

Es wurde ein gelber, sich während der Aufarbeitung rasch blau verfärbender und wasserunlöslicher Feststoff erhalten, bei welchem es sich nicht um das gewünschte Zielprodukt handelte.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] K. I. Priyadarsini, *Molecules* **2014**, *19* (12), 20091 – 20112.
- [2] S. C. Gupta, B. Sung, J. H. Kim, S. Prasad, S. Li, B. B. Aggarwal, *Mol. Nutr. Food Res.* **2013**, *57* (9), 1510 – 1528.
- [3] in *Lebensmittelchemie: Mit 90 Tabellen*, Springer-Lehrbuch (Eds: W. Baltes), Springer. Berlin, Heidelberg, New York, NY **2007**.
- [4] T. Esatbeyoglu, P. Huebbe, I. M. A. Ernst, D. Chin, A. E. Wagner, G. Rimbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (22), 5308 – 5332.
- [5] H. H. Tønnesen, J. Karlsen, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **1986**, *182* (3), 215 – 218.
- [6] Y. Katsuyama, T. Kita, N. Funa, S. Horinouchi, *J. Biol. Chem.* **2009**, *284* (17), 11160 – 11170.
- [7] M. d. C. Ramirez-Ahumada, B. N. Timmermann, D. R. Gang, *Phytochemistry* **2006**, *67* (18), 2017 – 2029.
- [8] C. Ireson, S. Orr, D. J. Jones, R. Verschoyle, C. K. Lim, J. L. Luo, L. Howells, S. Plummer, R. Jukes, M. Williams, W. P. Steward, A. Gescher, *Cancer Res.* **2001**, *61* (3), 1058 – 1064.
- [9] C. R. Ireson, D. J. L. Jones, S. Orr, M. W. H. Coughtrie, D. J. Boocock, M. L. Williams, P. B. Farmer, W. P. Steward, A. J. Gescher, *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* **2002**, *11* (1), 105 – 111.
- [10] S. I. Hoehle, E. Pfeiffer, A. M. Solyom, M. Metzler, *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (3), 756 – 764.
- [11] M. Griesser, V. Pistis, T. Suzuki, N. Tejera, D. A. Pratt, C. Schneider, *J. Biol. Chem.* **2011**, *286* (2), 1114 – 1124.
- [12] Y.-J. Wang, M.-H. Pan, A.-L. Cheng, L.-I. Lin, Y.-S. Ho, C.-Y. Hsieh, J.-K. Lin, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1997**, *15* (12), 1867 – 1876.
- [13] H. H. Tønnesen, J. Karlsen, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **1985**, *180* (2), 132 – 134.
- [14] C. Schneider, O. N. Gordon, R. L. Edwards, P. B. Luis, *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63* (35), 7606 – 7614.

- [15] H. H. Tønnesen, J. V. Greenhill, *Int. J. Pharm.* **1992**, *87 (1-3)*, 79 – 87.
- [16] I. A. Khan, E. A. Abourashed, *Leung's encyclopedia of common natural ingredients: Used in food, drugs, and cosmetics*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, N.J. **2010**.
- [17] V. P. Menon, A. R. Sudheer, *Adv. Exp. Med. Biol.* **2007**, *595*, 105 – 125.
- [18] S. Wanninger, V. Lorenz, A. Subhan, F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44 (15)*, 4986 – 5002.
- [19] M. Cruz–Correa, D. A. Shoskes, P. Sanchez, R. Zhao, L. M. Hyland, S. D. Wexner, F. M. Giardiello, *Clin. Gastroenterol. Hepatol.* **2006**, *4 (8)*, 1035 – 1038.
- [20] P. H. Killian, E. Kronschi, K. M. Michalik, O. Barbieri, S. Astigiano, C. P. Sommerhoff, U. Pfeffer, A. G. Nerlich, B. E. Bachmeier, *Carcinogenesis* **2012**, *33 (12)*, 2507 – 2519.
- [21] B. Bachmeier, A. G. Nerlich, C. M. Iancu, M. Cilli, E. Schleicher, R. Vene, R. Dell'Eva, M. Jochum, A. Albini, U. Pfeffer, *Cell. Physiol. Biochem.* **2007**, *19 (1-4)*, 137 – 152.
- [22] G. Belcaro, M. R. Cesarone, M. Dugall, L. Pellegrini, A. Ledda, M. G. Grossi, S. Togni, G. Appendino, *Panminerva Med.* **2010**, *52 (2 Suppl 1)*, 55 – 62.
- [23] J. M. Ringman, S. A. Frautschy, G. M. Cole, D. L. Masterman, J. L. Cummings, *Curr. Alzheimer Res.* **2005**, *2 (2)*, 131 – 136.
- [24] W.-H. Lee, C.-Y. Loo, M. Bebawy, F. Luk, R. S. Mason, R. Rohanizadeh, *Curr. Neuropharmacol.* **2013**, *11 (4)*, 338 – 378.
- [25] R. A. Kowluru, M. Kanwar, *Nutr. Metab.* **2007**, *4*, 8.
- [26] H. H. Tonnesen, M. Masson, T. Loftsson, *Int. J. Pharm.* **2002**, *244 (1-2)*, 127 – 135.
- [27] N. K. Gupta, V. K. Dixit, *J. Pharm. Sci.* **2011**, *100 (5)*, 1987 – 1995.
- [28] A. N. Nurfini, M. S. Reksohadiprodjo, H. Timmerman, U. A. Jenie, D. Sugiyanto, van der Goot, H., *Eur. J. Med. Chem.* **1997**, *32 (4)*, 321 – 328.
- [29] H. J. J. Pabon, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1964**, *83 (4)*, 379 – 386.
- [30] M. A. Khan, R. El-Khatib, K. D. Rainsford, M. W. Whitehouse, *Bioorg. Chem.* **2012**, *40 (1)*, 30 – 38.

- [31] E. V. Rao, P. Sudheer, *Indian J. Pharm. Sci.* **2011**, *73* (3), 262 – 270.
- [32] K. Liu, J. Chen, J. Chojnacki, S. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (16), 2070 – 2073.
- [33] S. Qu, H. Tian, *Chem. Commun.* **2012**, *48* (25), 3039 – 3051.
- [34] C.-H. Tung, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, B. Chen, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (1), 39 – 47.
- [35] D. P. Hari, B. Konig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (18), 4734 – 4743.
- [36] Y. Xi, H. Yi, A. Lei, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (15), 2387 – 2403.
- [37] K. P. Carter, A. M. Young, A. E. Palmer, *Chem. Rev.* **2014**, *114* (8), 4564 – 4601.
- [38] J. M. Baumes, J. J. Gassensmith, J. Giblin, J.-J. Lee, A. G. White, W. J. Culligan, W. M. Leevy, M. Kuno, B. D. Smith, *Nat. Chem.* **2010**, *2* (12), 1025 – 1030.
- [39] H. Kobayashi, M. Ogawa, R. Alford, P. L. Choyke, Y. Urano, *Chem. Rev.* **2010**, *110* (5), 2620 – 2640.
- [40] S. Ozlem, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (1), 48 – 49.
- [41] R. Tamura, M. Miyata, *Advances in Organic Crystal Chemistry: Comprehensive Reviews 2015*, 1st ed., Springer Japan, Tokyo **2015**.
- [42] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brdas, M. Lgdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397* (6715), 121 – 128.
- [43] H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (16), 2427 – 2428.
- [44] A. Dreuw, J. Plotner, L. Lorenz, J. Wachtveitl, J. E. Djanhan, J. Bruning, T. Metz, M. Bolte, M. U. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (47), 7783 – 7786.
- [45] G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989** (10), 621 – 623.
- [46] G. R. Desiraju, *Nature* **2001**, *412* (6845), 397 – 400.
- [47] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101* (6), 1629 – 1658.
- [48] S. Xue, X. Qiu, Q. Sun, W. Yang, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (8), 1568 – 1578.



- [49] S. P. Anthony, *ChemPlusChem* **2012**, *77* (7), 518 – 531.
- [50] B. Dong, M. Wang, C. Xu, Q. Feng, Y. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (12), 5986 – 5993.
- [51] Z. Zhang, B. Xu, J. Su, L. Shen, Y. Xie, H. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (49), 11654 – 11657.
- [52] C. Yu, Y. Xu, L. Jiao, J. Zhou, Z. Wang, E. Hao, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (21), 6437 – 6442.
- [53] N. Adarsh, M. Shanmugasundaram, R. R. Avirah, D. Ramaiah, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (40), 12655 – 12662.
- [54] X. Zhang, Y. Xiao, J. Qi, J. Qu, B. Kim, X. Yue, K. D. Belfield, *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (18), 9153 – 9160.
- [55] L. Jiao, W. Pang, J. Zhou, Y. Wei, X. Mu, G. Bai, E. Hao, *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (24), 9988 – 9996.
- [56] Y. Chen, J. Zhao, H. Guo, L. Xie, *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (5), 2192 – 2206.
- [57] T. Yogo, Y. Urano, Y. Ishitsuka, F. Maniwa, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (35), 12162 – 12163.
- [58] I. Esnal, A. Urias-Benavides, C. F. A. Gomez-Duran, C. A. Osorio-Martinez, I. Garcia-Moreno, A. Costela, J. Banuelos, N. Epelde, I. Lopez Arbeloa, R. Hu, B. Z. Tang, E. Pena-Cabrera, *Chem. Asian J.* **2013**, *8* (11), 2691 – 2700.
- [59] M. Vendrell, G. G. Krishna, K. K. Ghosh, D. Zhai, J.-S. Lee, Q. Zhu, Y. H. Yau, S. G. Shochat, H. Kim, J. Chung, Y.-T. Chang, *Chem. Commun.* **2011**, 47 (29), 8424 – 8426.
- [60] D. Zhai, S.-C. Lee, M. Vendrell, L. P. Leong, Y.-T. Chang, *ACS Comb. Sci.* **2012**, *14* (2), 81 – 84.
- [61] M. J. Ortiz, A. R. Agarrabeitia, G. Duran-Sampedro, J. Bañuelos Prieto, T. A. Lopez, W. A. Massad, H. A. Montejano, N. A. García, I. Lopez Arbeloa, *Tetrahedron* **2012**, *68* (4), 1153 – 1162.
- [62] Y. Yang, Q. Guo, H. Chen, Z. Zhou, Z. Guo, Z. Shen, *Chem. Commun.* **2013**, *49* (38), 3940 – 3942.
- [63] S. G. Awuah, Y. You, *RSC Adv.* **2012**, *2* (30), 11169.
- [64] R. P. Haugland, *The handbook: A guide to fluorescent probes and labeling technologies*, 10th ed., Invitogen Corp., Carlsbad, California **2005**.

- [65] R. Ziessel, G. Ulrich, A. Harriman, *New J. Chem.* **2007**, *31* (4), 496 – 501.
- [66] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (7), 1184 – 1201.
- [67] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107* (11), 4891 – 4932.
- [68] N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (3), 1130 – 1172.
- [69] A. Kamkaew, S. H. Lim, H. B. Lee, L. V. Kiew, L. Y. Chung, K. Burgess, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (1), 77 – 88.
- [70] J. F. Araneda, W. E. Piers, B. Heyne, M. Parvez, R. McDonald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (51), 12214 – 12217.
- [71] W. Li, W. Lin, J. Wang, X. Guan, *Org. Lett.* **2013**, *15* (7), 1768 – 1771.
- [72] Z. Zhang, H. Bi, Y. Zhang, D. Yao, H. Gao, Y. Fan, H. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Z. Chen, D. Ma, *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (15), 7230 – 7236.
- [73] Y. Cui, S. Wang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (17), 6485 – 6496.
- [74] G. Zhang, J. Lu, M. Sabat, C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (7), 2160 – 2162.
- [75] S. Xu, R. E. Evans, T. Liu, G. Zhang, J. N. Demas, C. O. Trindle, C. L. Fraser, *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (7), 3597 – 3610.
- [76] A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, M. Arita, Y. Chujo, *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (21), 8605 – 8607.
- [77] C. Ran, X. Xu, S. B. Raymond, B. J. Ferrara, K. Neal, B. J. Bacskai, Z. Medarova, A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (42), 15257 – 15261.
- [78] A. Chaicham, S. Kulchat, G. Tumcharern, T. Tuntulani, B. Tomapatanaget, *Tetrahedron* **2010**, *66* (32), 6217 – 6223.
- [79] G. Bai, C. Yu, C. Cheng, E. Hao, Y. Wei, X. Mu, L. Jiao, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (10), 1618 – 1626.
- [80] T. Dai, B. B. Fuchs, J. J. Coleman, R. A. Prates, C. Astrakas, T. G. St Denis, M. S. Ribeiro, E. Mylonakis, M. R. Hamblin, G. P. Tegos, *Front. Microbiol.* **2012**, *3*, 120.
- [81] C. S. Foote, *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54* (5), 659.
- [82] C. Tanielian, R. Mechin, R. Seghrouchni, C. Schweitzer, *Photochem. Photobiol.* **2000**, *71* (1), 12 – 19.
- [83] S. Banerjee, A. R. Chakravarty, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (7), 2075 – 2083.

- [84] A. Arrieta, F. Dietze, G. Mann, L. Beyer, J. Hartung, *J. Prakt. Chem.* **1988**, 330 (1), 111 – 118.
- [85] F. Kühlwein, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623 (8), 1211 – 1219.
- [86] M. Pröhl, U. S. Schubert, W. Weigand, M. Gottschaldt, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 307, 32 – 41.
- [87] A. Valentini, F. Conforti, A. Crispini, A. Martino, R. Condello, C. Stellitano, G. Rotilio, M. Ghedini, G. Federici, S. Bernardini, D. Pucci, *J. Med. Chem.* **2009**, 52 (2), 484 – 491.
- [88] D. Pucci, A. Crispini, B. Sanz Mendiguchia, S. Pirillo, M. Ghedini, S. Morelli, L. de Bartolo, *Dalton Trans.* **2013**, 42 (26), 9679 – 9687.
- [89] A. Barik, B. Mishra, L. Shen, H. Mohan, R. M. Kadam, S. Dutta, H.-Y. Zhang, Priyadarsini, K. Indira, *Free Radic. Biol. Med.* **2005**, 39 (6), 811 – 822.
- [90] S.-S. Zhou, X. Xue, J.-F. Wang, Y. Dong, B. Jiang, D. Wei, M.-L. Wan, Y. Jia, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (42), 22774 – 22780.
- [91] K. H. Thompson, K. Böhmerle, E. Polishchuk, C. Martins, P. Toleikis, J. Tse, V. Yuen, J. H. McNeill, C. Orvig, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98 (12), 2063 – 2070.
- [92] F. Caruso, M. Rossi, A. Benson, C. Opazo, D. Freedman, E. Monti, M. B. Gariboldi, J. Shaulky, F. Marchetti, R. Pettinari, C. Pettinari, *J. Med. Chem.* **2012**, 55 (3), 1072 – 1081.
- [93] A. Hussain, K. Somyajit, B. Banik, S. Banerjee, G. Nagaraju, A. R. Chakravarty, *Dalton Trans.* **2012**, 42 (1), 182 – 195.
- [94] Y.-M. Song, J.-P. Xu, L. Ding, Q. Hou, J.-W. Liu, Z.-L. Zhu, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, 103 (3), 396 – 400.
- [95] R. Pettinari, F. Marchetti, F. Condello, C. Pettinari, G. Lupidi, R. Scopelliti, S. Mukhopadhyay, T. Riedel, P. J. Dyson, *Organometallics* **2014**, 33 (14), 3709 – 3715.
- [96] K. Mohammadi, K. H. Thompson, B. O. Patrick, T. Storr, C. Martins, E. Polishchuk, V. G. Yuen, J. H. McNeill, C. Orvig, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99 (11), 2217 – 2225.

- [97] S. C. Dhara, *Ind. J. Chem.* **1970**, *8*, 193 – 194.
- [98] Z. H. Siddik, *Oncogene* **2003**, *22* (47), 7265 – 7279.
- [99] D. F. Long, A. J. Repta, *Biopharm. Drug Dispos.* **1981**, *2* (1), 1 – 16.
- [100] S. Zhou, X. J. Xue, Bo, C. Lu, Y. Tian, M. Jiang, *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69* (19), 2335 – 2340.
- [101] K. Mitra, S. Gautam, P. Kondaiah, A. R. Chakravarty, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (47), 13989 – 13993.
- [102] E. Erasmus, J. Conradie, A. Muller, J. C. Swarts, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360* (7), 2277 – 2283.
- [103] M. A. Casado, J. J. Pérez-Torrente, M. A. Ciriano, A. J. Edwards, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **1999**, *18* (25), 5299 – 5310.
- [104] A. M. Bond, R. Colton, U. Englert, H. Hügel, F. Marken, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235* (1-2), 117 – 126.
- [105] R. Pettinari, F. Marchetti, C. Pettinari, F. Condello, A. Petrini, R. Scopelliti, T. Riedel, P. J. Dyson, *Dalton Trans.* **2015**, *44* (47), 20523 – 20531.
- [106] R. Pettinari, C. Pettinari, F. Marchetti, M. Monari, E. Mosconi, F. de Angelis, *Organometallics* **2013**, *32* (14), 3895 – 3902.
- [107] E. Carmona, A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2003**, *22* (14), 2820 – 2826.
- [108] F.-Q. Zhao, A. Keating, *Curr. Genomics* **2007**, *8* (2), 113 – 128.
- [109] C. R. Bertozzi, *Science* **2001**, *291* (5512), 2357 – 2364.
- [110] R. Schibli, C. Dumas, J. Petrig, L. Spadola, L. Scapozza, E. Garcia-Garayoa, P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16* (1), 105 – 112.
- [111] A. Godoy, V. Ulloa, F. Rodriguez, K. Reinicke, A. J. Yanez, M. d. I. A. Garcia, R. A. Medina, M. Carrasco, S. Barberis, T. Castro, F. Martinez, X. Koch, J. C. Vera, M. T. Poblete, C. D. Figueroa, B. Peruzzo, F. Perez, F. Nualart, *J. Cell. Physiol.* **2006**, *207* (3), 614 – 627.
- [112] J. Levi, Z. Cheng, O. Gheysens, M. Patel, C. T. Chan, Y. Wang, M. Namavari, S. S. Gambhir, *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18* (3), 628 – 634.
- [113] K. K.-W. Lo, W. H.-T. Law, J. C.-Y. Chan, H.-W. Liu, K. Y. Zhang, *Metallomics* **2013**, *5* (7), 808.

- [114] A. Tatibouët, J. Yang, C. Morin, G. D. Holman, *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, *8* (7), 1825 – 1833.
- [115] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43* (2), 679.
- [116] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, *115* (1), 2 – 13.
- [117] E. Sim, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (50), 19093 – 19095.
- [118] E. G. Petrov, V. May, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (45), 10176 – 10186.
- [119] E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (17), 5577 – 5584.
- [120] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97* (3), 637 – 670.
- [121] C. Levanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, *41* (16), 2700 – 2704.
- [122] A.-C. Ribou, J.-P. Launay, M. L. Sachtleben, H. Li, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (13), 3735 – 3740.
- [123] R. D. Adams, B. Qu, M. D. Smith, *Organometallics* **2002**, *21* (19), 3867 – 3872.
- [124] G.-L. Xu, B. Xi, J. B. Updegraff, J. D. Protasiewicz, T. Ren, *Organometallics* **2006**, *25* (22), 5213 – 5215.
- [125] H. Muraoka, Y. Watanabe, A. Takahashi, H. Kamoto, S. Ogawa, *Heteroatom Chem.* **2014**, *25* (5), 473 – 481.
- [126] B. Bildstein, O. Loza, Y. Chizhov, *Organometallics* **2004**, *23* (8), 1825 – 1835.
- [127] W. Skibar, H. Kopacka, K. Wurst, C. Salzmann, K.-H. Ongania, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, B. Bildstein, *Organometallics* **2004**, *23* (5), 1024 – 1041.
- [128] Y. Li, M. Josowicz, L. M. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (30), 10374 – 10382.
- [129] Y.-C. Lin, W.-T. Chen, J. Tai, D. Su, S.-Y. Huang, I. Lin, J.-L. Lin, M. M. Lee, M. F. Chiou, Y.-H. Liu, K.-S. Kwan, Y.-J. Chen, H.-Y. Chen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (5), 1857 – 1870.
- [130] H. Zhao, M. Chen, X. Zhu, S. Chen, Z. Bian, *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41* (6), 3971 – 3980.

- [131] H. Ishi, T. Ishikawa, H. Wada, H. Miyazaki, Y. Kaneko, T. Harayama, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40 (10)*, 2614 – 2619.
- [132] M. Pal, K. Parasuraman, K. R. Yeleswarapu, *Org. Lett.* **2003**, *5 (3)*, 349 – 352.
- [133] R. Kant, D. Kumar, D. Agarwal, R. D. Gupta, R. Tilak, S. K. Awasthi, A. Agarwal, *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *113*, 34 – 49.
- [134] H. Goto, S. Nimori, K. Akagi, *Synt. Met.* **2005**, *155 (3)*, 576 – 587.
- [135] R. C. Durley, M. L. Grapperhaus, B. S. Hickory, M. A. Massa, J. L. Wang, D. P. Spangler, D. A. Mischke, B. L. Parnas, Y. M. Fobian, N. P. Rath, D. D. Honda, M. Zeng, D. T. Connolly, D. M. Heuvelman, B. J. Witherbee, M. A. Melton, K. C. Glenn, E. S. Krul, M. E. Smith, J. A. Sikorski, *J. Med. Chem.* **2002**, *45 (18)*, 3891 – 3904.
- [136] L. J. Lindgren, F. Zhang, M. Andersson, S. Barrau, S. Hellström, W. Mammo, E. Perzon, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Chem. Mater.* **2009**, *21 (15)*, 3491 – 3502.
- [137] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *531 (1)*, 1 – 159.
- [138] L. Raszeja, A. Maghnouj, S. Hahn, N. Metzler-Nolte, *ChemBioChem* **2011**, *12 (3)*, 371 – 376.
- [139] C. Lion, J.-P. Boukou-Poba, C. Charvy, *Bull. Soc. Chim. Belges* **1991**, *100 (2)*, 169 – 174.
- [140] A. G. Martin, *Synthese und Charakterisierung neuartiger metallhaltiger Flüssigkristalle*, Friedrich-Schiller-Universität **2005**.
- [141] L. Clarke, C. L. Jackson, *Am. Chem. J.* **1908**, *39*, 696 – 719.
- [142] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 2015th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida **2015**.
- [143] T. Steiner, *Crystallogr. Rev.* **2003**, *9 (2-3)*, 177 – 228.
- [144] M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen*, Spektrum-Lehrbuch, Spektrum Akadem. Verl., Heidelberg [u.a.] **1995**.
- [145] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94 (8)*, 2319 – 2358.

- [146] D. Magde, R. Wong, P. G. Seybold, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75* (4), 327 – 334.
- [147] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, *108* (1290), 1067.
- [148] A. Barik, Priyadarsini, K. Indira, *Spectrochim. Acta A* **2013**, *105*, 267 – 272.
- [149] S. M. Khopde, Priyadarsini, K. Indira, D. K. Palit, T. Mukherjee, *Photochem. Photobiol.* **2000**, *72* (5), 625 – 631.
- [150] T. Ishikawa, A. Mizutani, C. Miwa, Y. Oku, N. Komano, A. Takami, T. Watanabe, *Heterocycles* **1997**, *45* (11), 2261.
- [151] V. Srinivasadesikan, J.-K. Dai, S.-L. Lee, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (24), 4163 – 4171.
- [152] X. Lei, W. Su, P. Li, Q. Xiao, S. Huang, Q. Qian, C. Huang, D. Qin, H. Lan, *Polyhedron* **2014**, *81*, 614 – 618.
- [153] K. Krishnankutty, P. Venugopalan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1998**, *28* (8), 1313 – 1325.
- [154] C. Mügge, R. Liu, H. Görls, C. Gabbiani, E. Michelucci, N. Rudiger, J. H. Clement, L. Messori, W. Weigand, *Dalton Trans.* **2014**, *43* (8), 3072 – 3086.
- [155] C. Mügge, C. Rothenburger, A. Beyer, H. Görls, C. Gabbiani, A. Casini, E. Michelucci, I. Landini, S. Nobili, E. Mini, L. Messori, W. Weigand, *Dalton Trans.* **2011**, *40* (9), 2006 – 2016.
- [156] F. D. Rochon, C. Bensimon, C. Tessier, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361* (1), 16 – 28.
- [157] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (4), 909 – 913.
- [158] J. J. Wilson, S. J. Lippard, *J. Med. Chem.* **2012**, *55* (11), 5326 – 5336.
- [159] J. K. Barton, S. J. Lippard, *Ann. NY Acad. Sci.* **1978**, *313* (1), 686 – 700.
- [160] T. G. Appleton, A. J. Bailey, K. J. Barnham, J. R. Hall, *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (14), 3077 – 3082.
- [161] B.-S. Choi, S. M. Kim, J. Gong, Y. W. Lee, S. W. Kang, H.-S. Lee, J. Y. Park, S. W. Han, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (37), 11669 – 11674.
- [162] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 24th ed., Wiley-VCH, Weinheim **2015**.
- [163] *DecayFit: Fluorescence Decay Analysis Software*, FluorTools.

- [164] K. Jyothish, Q. Wang, W. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354* (11-12), 2073 – 2078.
- [165] M. Nakhjiri, M. Safavi, E. Alipour, S. Emami, A. F. Atash, M. Jafari-Zavareh, S. K. Ardestani, M. Khoshneviszadeh, A. Foroumadi, A. Shafiee, *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *50*, 113 – 123.
- [166] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974** (2), 233 – 241.
- [167] J. F. Vollano, S. Al-Baker, J. C. Dabrowiak, J. E. Schurig, *J. Med. Chem.* **1987**, *30* (4), 716 – 719.
- [168] G. W. Watt, D. G. Upchurch, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (4), 914 – 917.
- [169] N. G. Klyuchnikov, R. N. Savel'eva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1956**, *1*, 2764 – 2766.
- [170] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96* (2), 877 – 910.
- [171] J. M. Thompson, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1975**, *40* (18), 2667 – 2674.
- [172] H. E. Master, S. I. Khan, K. A. Poojari, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2003**, *13* (7), 1249 – 1251.
- [173] H. E. Master, S. I. Khan, K. A. Poojari, *Bioorganic & medicinal chemistry* **2005**, *13* (16), 4891 – 4899.
- [174] K. Ito, K. Nakajima, *J. Heterocyclic Chem.* **1988**, *25* (2), 511 – 515.
- [175] M. Nagesam, M. K. Raju, M. S. Raju, *Indian J. Pharm. Sci.* **1988**, *50* (1), 49 – 52.
- [176] U. Sharma, T. Naveen, A. Maji, S. Manna, D. Maiti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (48), 12669 – 12673.
- [177] E. A. Weitz, J. Y. Chang, A. H. Rosenfield, V. C. Pierre, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (39), 16099 – 16102.
- [178] D. Gomes, L. Alegrio, M. Lim, L. Leon, C. Araújo, *Arzneim. Forsch.* **2002**, *52* (02), 120 – 124.
- [179] Y. Katsuyama, Y. Hirose, N. Funa, Y. Ohnishi, S. Horinouchi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2010**, *74* (3), 641 – 645.
- [180] W. M. Weber, L. A. Hunsaker, S. F. Abcouwer, L. M. Deck, D. L. Vander Jagt, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13* (11), 3811 – 3820.



## 7 Anhang

### 7.1 Kristallografische Daten

	Verbindung 33	Verbindung 34
Interne Ident.- nummer	FO5964	FO5960
Empirische Formel	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Formelgewicht	492,26	488,32
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/c
Dimensionen der Elementarzelle	a = 8,5535(3) Å	a = 10,7368(3) Å
	b = 10,2782(3) Å	b = 16,3081(5) Å
	c = 14,3695(5) Å	c = 14,5077(5) Å
	$\alpha$ = 101,013(2)°	$\alpha$ = 90°
	$\beta$ = 102,402(2)°	$\beta$ = 102,498(2)°
	$\gamma$ = 101,684(2)°	$\gamma$ = 90°
Volumen der Elementarzelle; Z [Å <sup>3</sup> ]	1171,36(7); 2	2480,06(13); 4
Dichte (berechnet) [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,396	1,308
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,107	0,095
F (000)	512	1024
h	-10 ≤ h ≤ 11	-13 ≤ h ≤ 13
k	-13 ≤ k ≤ 11	-20 ≤ k ≤ 19
l	-18 ≤ l ≤ 18	-18 ≤ l ≤ 18
Kristallgröße [mm]	0,108 x 0,102 x 0,098	0,112 x 0,102 x 0,088
Bereich von $\Theta$ [°]	2,09 – 27,42	2,31 – 27,10
gemessene Reflexe	7699	8445
unabhängige Reflexe	5140	2741
Vollständigkeit $\Theta_{\max}$ [%]	96,1	99,7
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å <sup>3</sup> ]	0,310/-0,310	0,432/-0,223
R <sub>1</sub> <sub>all</sub> (R <sub>1</sub> <sub>obs</sub> )	0,1167 (0,0778)	0,0559 (0,0456)
wR <sub>2</sub> <sub>all</sub> (wR <sub>2</sub> <sub>obs</sub> )	0,1551 (0,1347)	0,1189 (0,1127)
Goodness-of-fit	1,168	1,067

	<b>Verbindung 61</b>	<b>Verbindung 65 · CHCl<sub>3</sub></b>
Interne Identifikationsnummer	FO6194	FO5806
Empirische Formel	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Ru
Formelgewicht	288,37	801,41
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073
Kristallsystem	Trigonal	Monoklin
Raumgruppe	R $\bar{3}c$	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensionen der Elementarzelle	a = 14,4828(3)	a = 10,4075(2) Å
	b = 14,4828(3)	b = 11,2696(3) Å
	c = 66,2183(12)	c = 28,2897(6) Å
	α = 90°	α = 90°
	β = 90°	β = 95,544 (1)°
	γ = 120°	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle; Z [Å <sup>3</sup> ]	12028,6(4); 36	3302,53(13); 1
Dichte (berechnet) [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,433	1,612
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,392	0,861
F (000)	5400	1608
h	-18 ≤ h ≤ 18	-13 ≤ h ≤ 13
k	-18 ≤ k ≤ 18	-14 ≤ k ≤ 14
l	-48 ≤ l ≤ 85	-36 ≤ l ≤ 34
Kristallgröße [mm]	0,122 x 0,102 x 0,088	0,120 x 0,098 x 0,088
Bereich von Θ [°]	1,74 – 27,48	2,31 – 27,10
gemessene Reflexe	36035	21113
unabhängige Reflexe	3072	7249
Vollständigkeit Θ <sub>max</sub> [%]	99,8	99,3
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å <sup>3</sup> ]	0,552/-0,439	0,991/-0,573
R <sub>1</sub> <sub>all</sub> (R <sub>1</sub> <sub>obs</sub> )	0,0800 (0,0594)	0,0376 (0,0324)
wR <sub>2</sub> <sub>all</sub> (wR <sub>2</sub> <sub>obs</sub> )	0,1606 (0,1466)	0,0718 (0,0690)
Goodness-of-fit	1,051	1,069

## 7.2 UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der BF<sub>2</sub>- Komplexe

### 7.2.1 UV/Vis- Spektren in Dichlormethan

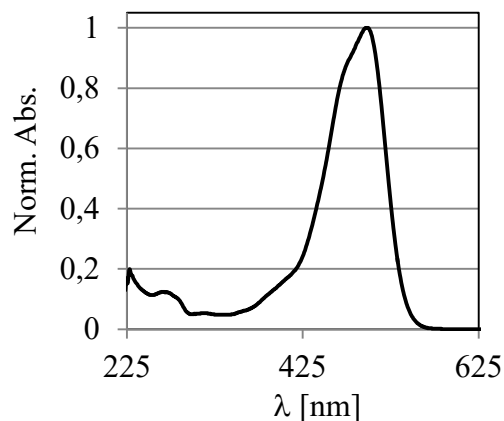


Abbildung A1: Absorptionsspektrum von Verbindung 28.

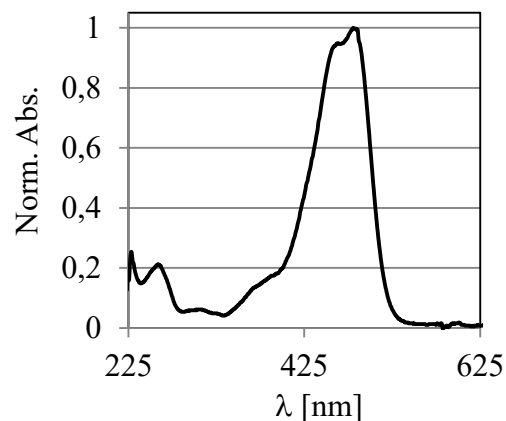


Abbildung A2: Absorptionsspektrum von Verbindung 29.

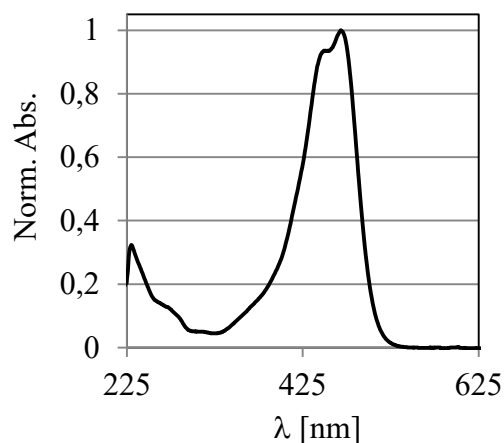


Abbildung A3: Absorptionsspektrum von Verbindung 30.

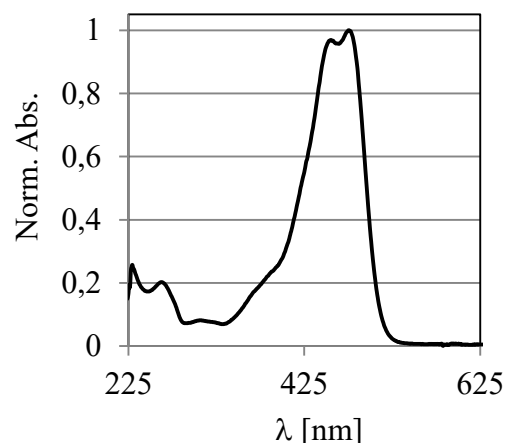


Abbildung A4: Absorptionsspektrum von Verbindung 31.

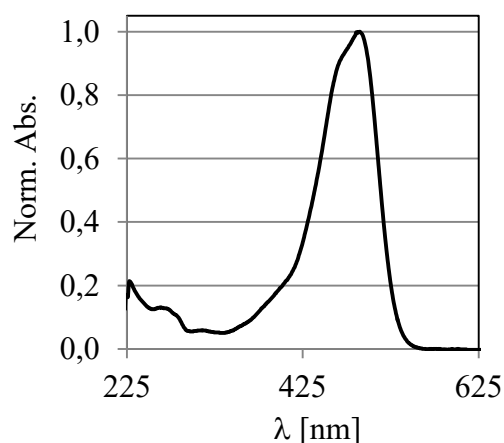


Abbildung A5: Absorptionsspektrum von Verbindung 32.

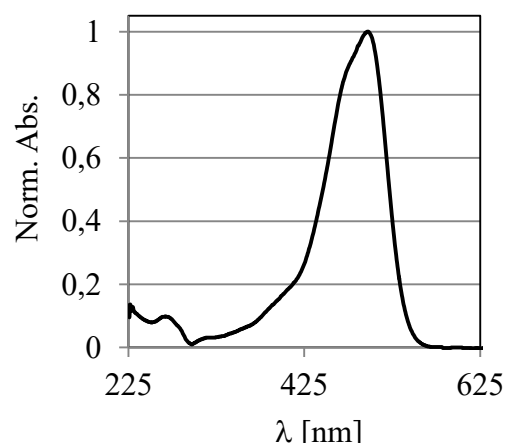
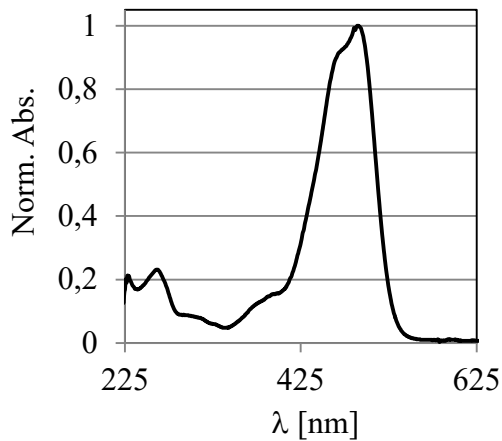
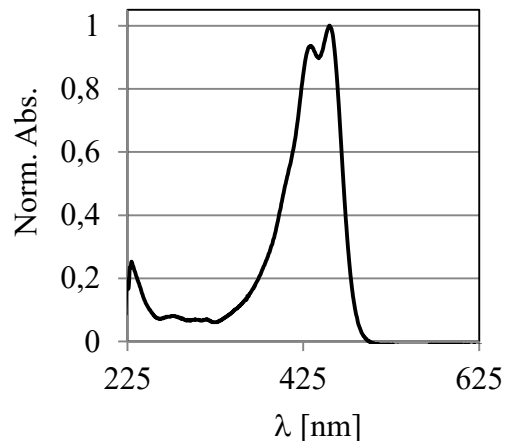


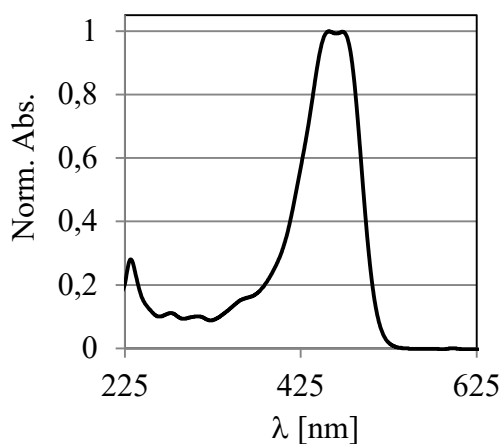
Abbildung A6: Absorptionsspektrum von Verbindung 33.



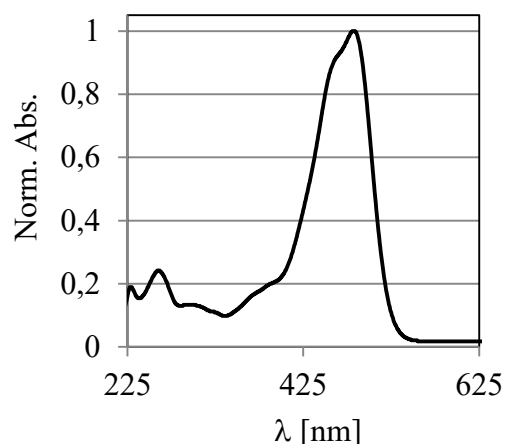
**Abbildung A7: Absorptionsspektrum von Verbindung 34.**



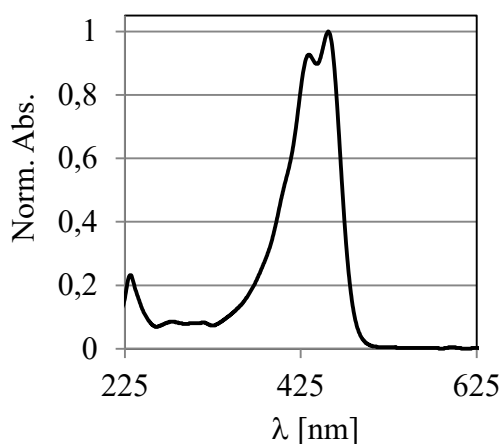
**Abbildung A8: Absorptionsspektrum von Verbindung 37.**



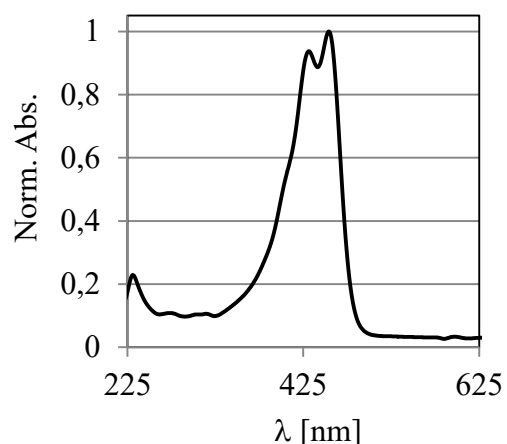
**Abbildung A9: Absorptionsspektrum von Verbindung 38.**



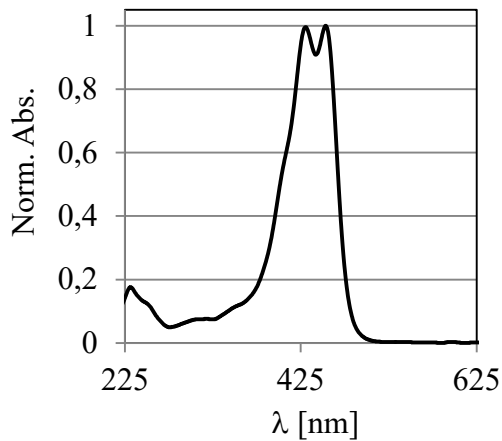
**Abbildung A10: Absorptionsspektrum von Verbindung 39.**



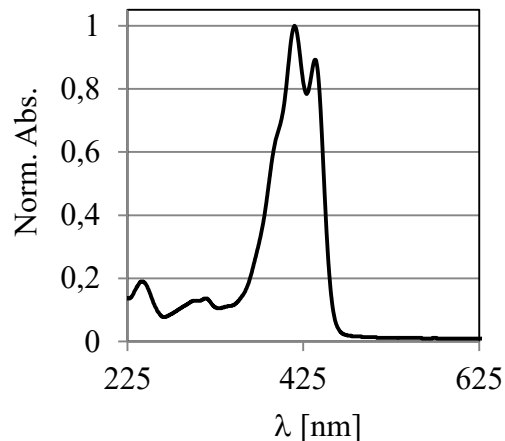
**Abbildung A11: Absorptionsspektrum von Verbindung 40.**



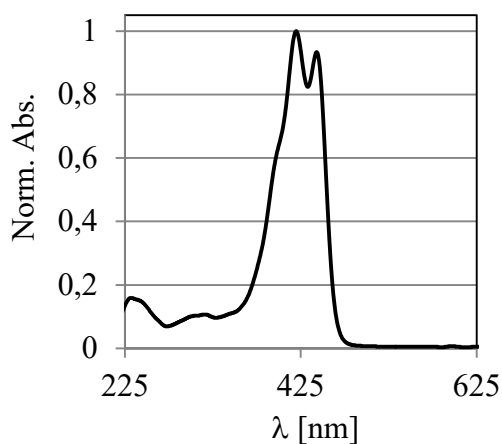
**Abbildung A12: Absorptionsspektrum von Verbindung 41.**



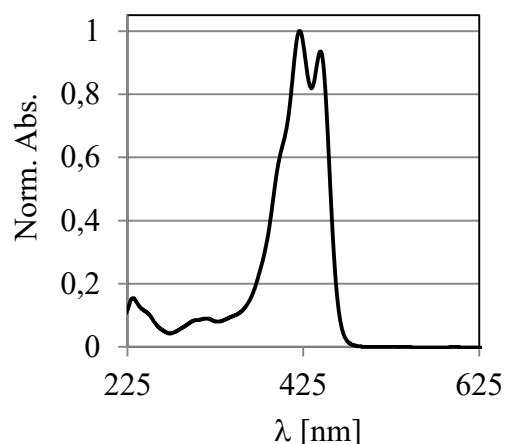
**Abbildung A13: Absorptionsspektrum von Verbindung 43.**



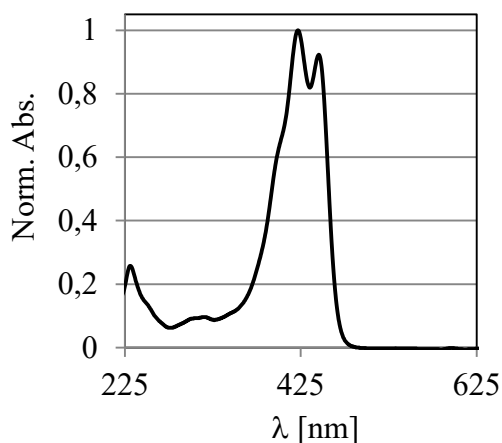
**Abbildung A14: Absorptionsspektrum von Verbindung 44.**



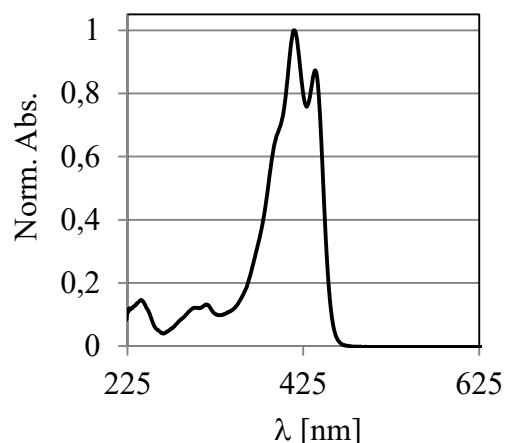
**Abbildung A15: Absorptionsspektrum von Verbindung 45.**



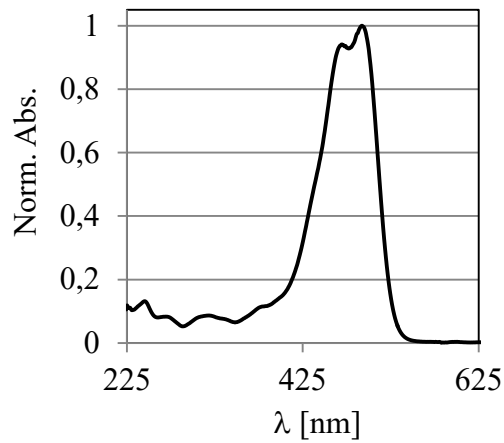
**Abbildung A16: Absorptionsspektrum von Verbindung 46.**



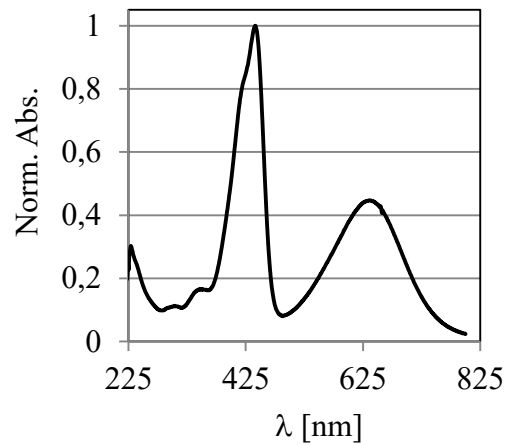
**Abbildung A17: Absorptionsspektrum von Verbindung 47.**



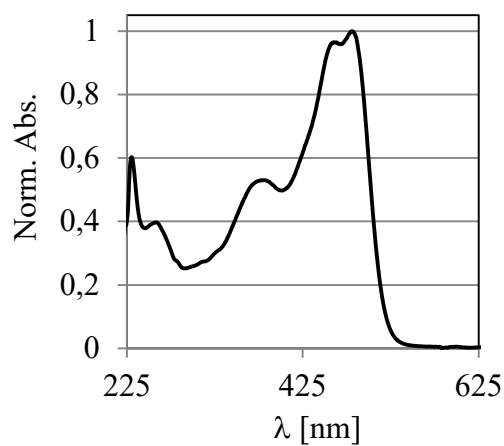
**Abbildung A18: Absorptionsspektrum von Verbindung 48.**



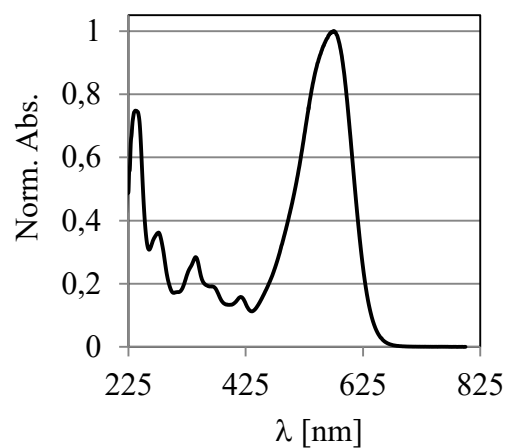
**Abbildung A19: Absorptionsspektrum von Verbindung 49.**



**Abbildung A20: Absorptionsspektrum von Verbindung 50.**



**Abbildung A21: Absorptionsspektrum von Verbindung 51.**



**Abbildung A22: Absorptionsspektrum von Verbindung 52.**

## 7.2.2 Fluoreszenzspektren der $\text{BF}_2$ - Komplexe in Dichlormethan und im Feststoff (gestrichelte Linie; nur 37-52)

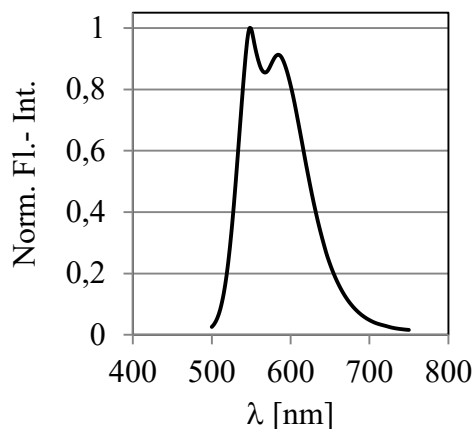


Abbildung A23: Emissionsspektrum von Verbindung 28.

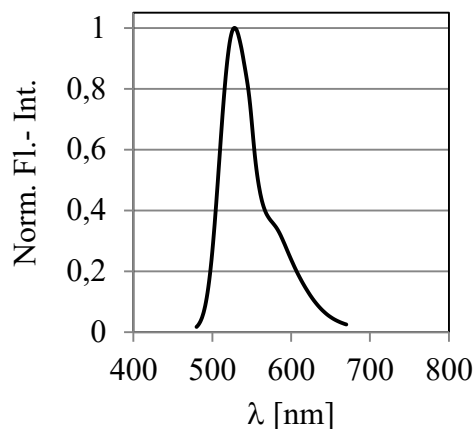


Abbildung A24: Emissionsspektrum von Verbindung 29.

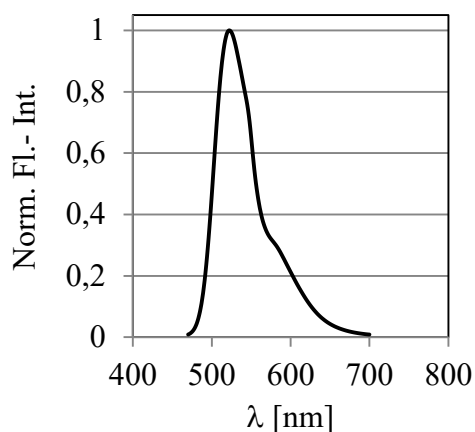


Abbildung A25: Emissionsspektrum von Verbindung 30.

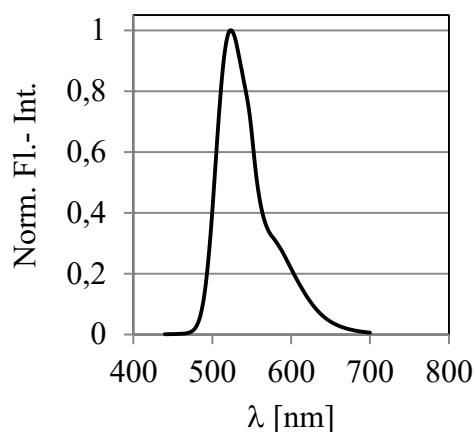


Abbildung A26: Emissionsspektrum von Verbindung 31.

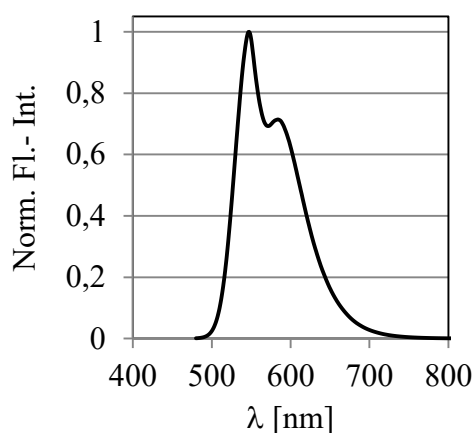


Abbildung A27: Emissionsspektrum von Verbindung 32.

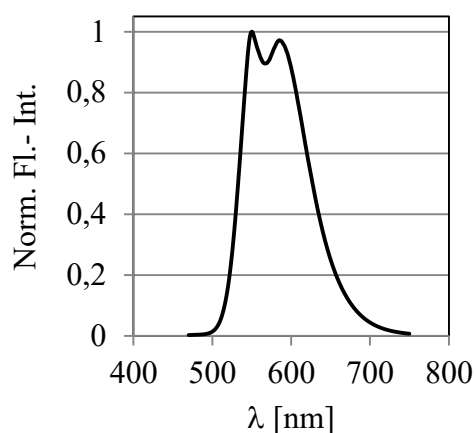


Abbildung A28: Emissionsspektrum von Verbindung 33.

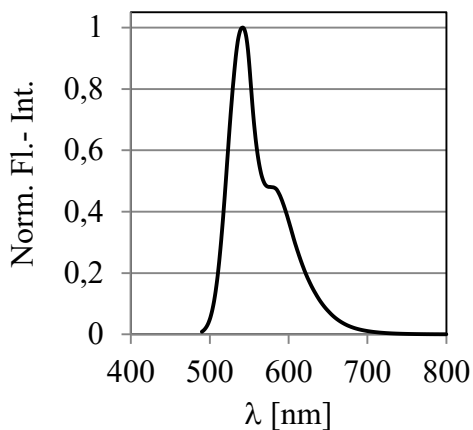


Abbildung A29: Emissionsspektrum von Verbindung 34.

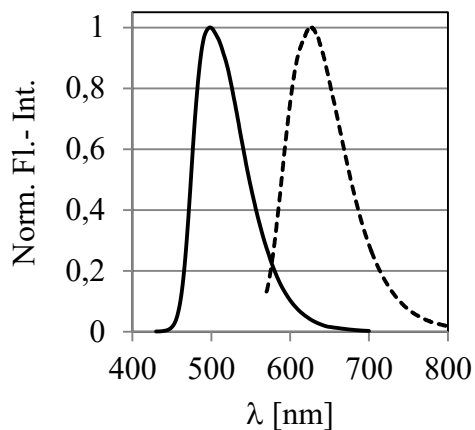


Abbildung A30: Emissionsspektren von Verbindung 37.

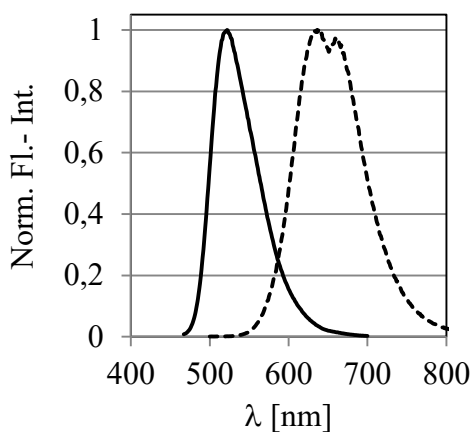


Abbildung A31: Emissionsspektren von Verbindung 38.

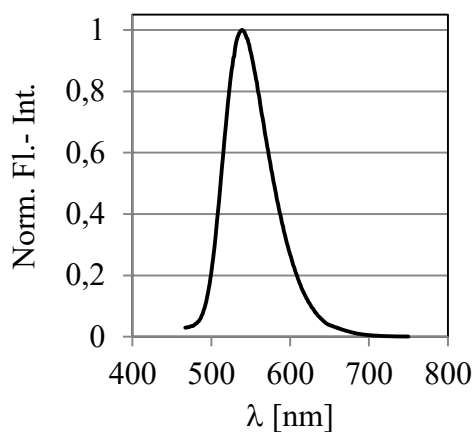


Abbildung A32: Emissionsspektrum von Verbindung 39.

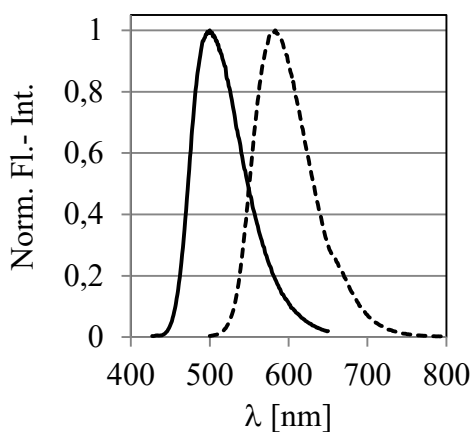


Abbildung A33: Emissionsspektren von Verbindung 40.

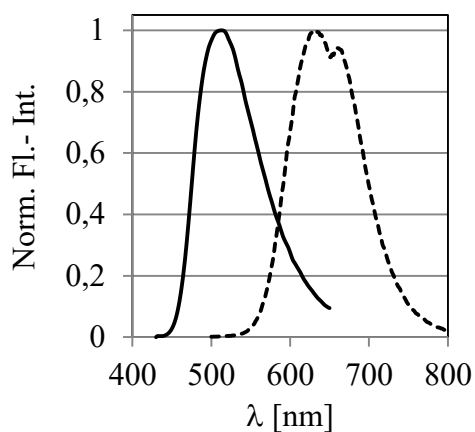


Abbildung A34: Emissionsspektren von Verbindung 41.



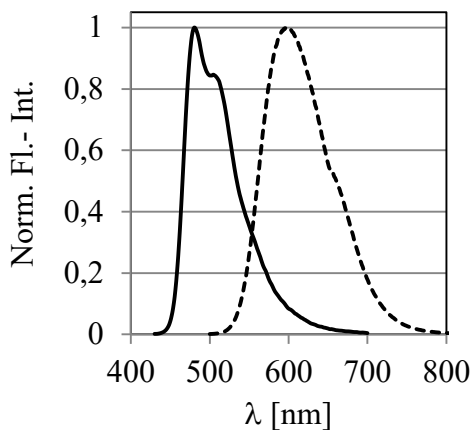


Abbildung A35: Emissionsspektren von Verbindung 43.

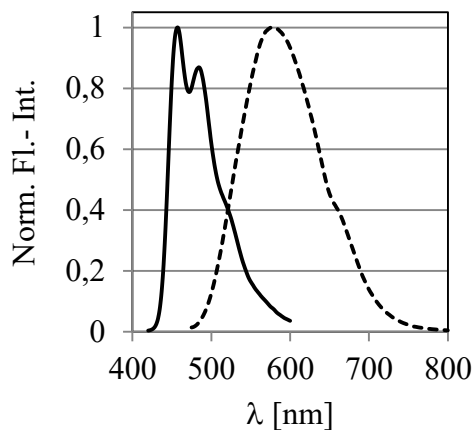


Abbildung A36: Emissionsspektren von Verbindung 44.

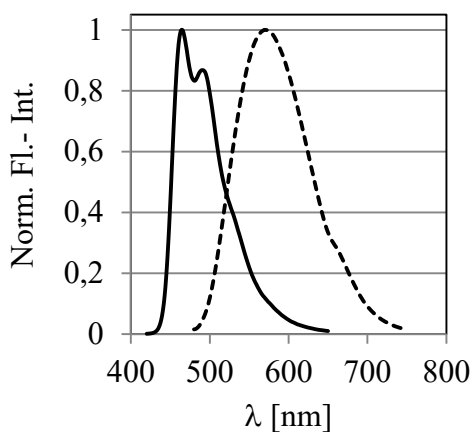


Abbildung A37: Emissionsspektren von Verbindung 45.

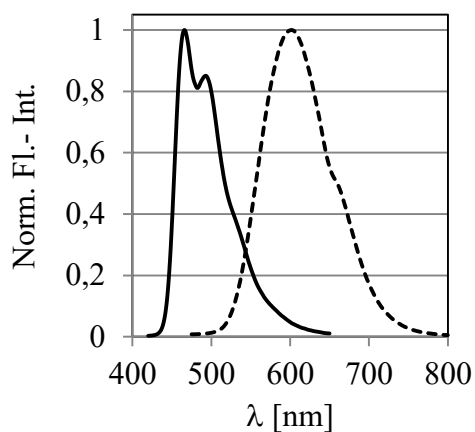


Abbildung A38: Emissionsspektren von Verbindung 46.

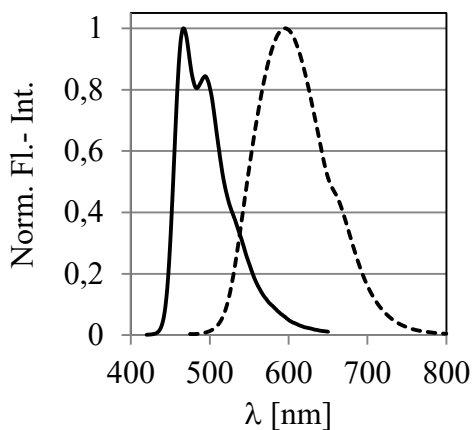


Abbildung A39: Emissionsspektren von Verbindung 47.

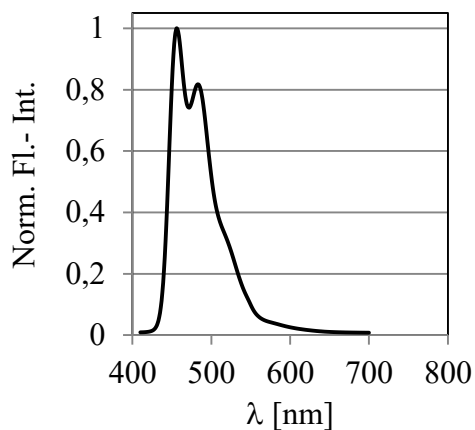
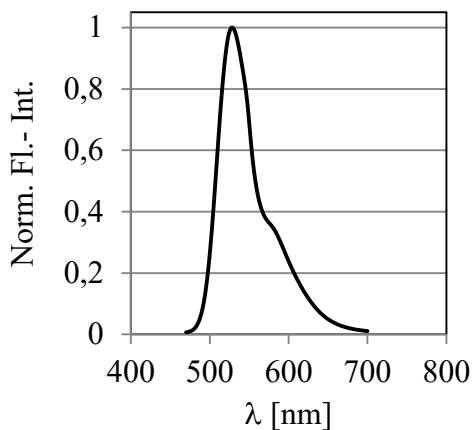
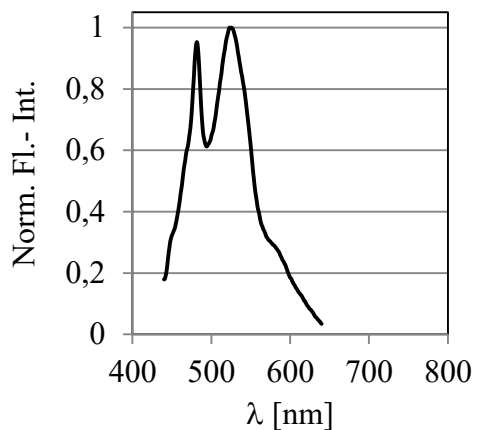


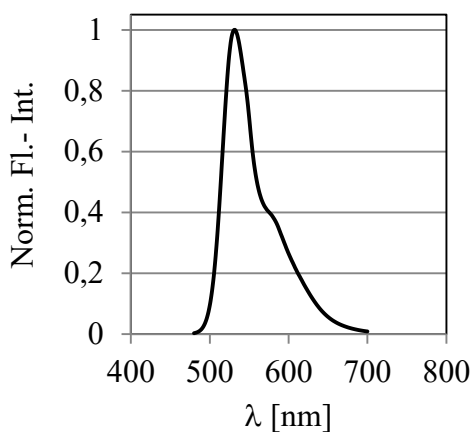
Abbildung A40: Emissionsspektrum von Verbindung 48.



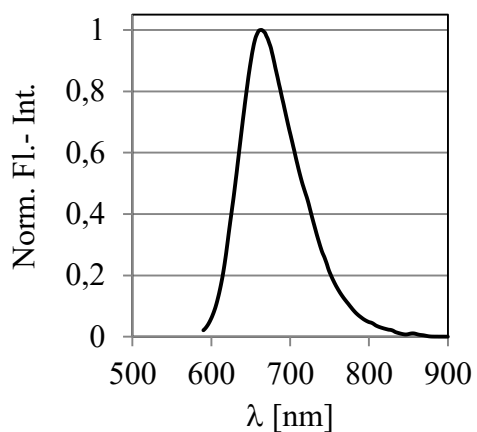
**Abbildung A41: Emissionsspektrum von Verbindung 49.**



**Abbildung A42: Emissionsspektrum von Verbindung 50.**



**Abbildung A43: Emissionsspektrum von Verbindung 51.**



**Abbildung A44: Emissionsspektrum von Verbindung 52.**

### 7.3 Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
ATR	attenuated total reflection
br	breit (NMR)
Bu	Butylrest
CV	Cyclovoltammetrie
Cp	$\eta^5$ -Cyclopentadienyl (Ligand)
Cp*	Pentamethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl (Ligand)
d	Dublett (NMR)
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
ddd	Dreifachdublett (NMR)
dmba	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin (Ligand)
DEI	direct electron impact (Ionisationsmethode)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\epsilon$	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethylrest
EtOAc	Ethylacetat
Fc	Ferrocen
Frc(OiPr) <sub>2</sub>	Zweifach Isopropyliden-geschützte Fructose
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz] (NMR)
m	Multiplett (NMR); mittelstark (IR)
<i>m</i> -	<i>meta</i> -Position
Me	Methylrest
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OAc	Acetat
<i>p</i> -	<i>para</i> -Position
Ph	Phenylrest

ppm	parts per million
Py	Pyridin
Pyr	Pyren
q	Quartett (NMR)
qui	Quintett (NMR)
rf	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR); stark (IR)
Schmp.	Schmelzpunkt
sh	Schulter (UV/Vis und IR)
t	Triplett (NMR)
td	Triplett von Dubletts (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -Position
<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolylrest
U/m	Umdrehungen pro Minute
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich

## 7.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturen von Curcumin (A), Demethoxycurcumin (B) und Bisdemethoxycurcumin (C). .....	1
Abbildung 2: Statistik über die Anzahl der publizierten Fachartikel und Patente mit dem Schlagwort Curcumin im Zeitraum von 1970 bis 2016.....	4
Abbildung 3: Beispiele für fluoreszierende vierfach koordinierte Borkomplexe... 8	
Abbildung 4: Durch GLUT5 tolerierter Iridiumkomplex <sup>[113]</sup> . .....	13
Abbildung 5: Veränderung des Cyclovoltammogramms von Fc-C=C-S-C=C-Fc durch Variation des Elektrolyten (Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> = Tetra- <i>n</i> -butylammonium Hexafluorophosphat; Bu <sub>4</sub> NTPFB = Tetra- <i>n</i> -butylammonium Tetrakis-(3,5-bis-(trifluoromethyl)phenyl)borat. Scanrate 50 mV/s. Abbildung geändert nach Literatur <sup>[128]</sup> .....	15
Abbildung 6: Ausschnitt aus dem <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (188 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) von 28. ....	29
Abbildung 7: ORTEP- Diagramme in Ansicht von der Seite und von oben auf Verbindung 33 (A) und 34 (B) (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome bei der Draufsicht nicht angezeigt. ....	30
Abbildung 8: Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen von Verbindung 33 (ORTEP- Darstellung; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	31
Abbildung 9: Vergleichsverbindung 35.....	33
Abbildung 10: UV/Vis- Spektren der Komplexe 28-30, 48, 50 und 52 in Dichlormethan.....	33

Abbildung 11: Absorptionsspektren von 29 in fünf verschiedenen Lösungsmitteln. .....	39
Abbildung 12: 28-34 und 48-49 (v. l. n. r.) in Dichlormethan bei Tageslicht (oben) und unter Belichtung mit UV- Strahlung ( $\lambda = 365$ nm, unten).....	41
Abbildung 13: BF <sub>2</sub> -Komplexe 37-38, 40, 43 und 45-47 im Festkörper bei Tageslicht (links) und unter Belichtung mit UV-Strahlung ( $\lambda = 365$ nm, rechts). 42	
Abbildung 14: Emissionsspektren der BF <sub>2</sub> -Komplexe 36-38 und 43-45 in Dichlormethan (L, durchgezogene Linie) und im Feststoff (F, gestrichelte Linie). .....	43
Abbildung 15: Beispiele für literaturbekannte BF <sub>2</sub> - Komplexe mit Festkörperfluoreszenz. ....	44
Abbildung 16: Intensität der Fluoreszenz der Verbindungen 36-38 im Festkörper. .....	45
Abbildung 17: Vergleich Fluoreszenzspektren von Komplex 37 in Dichlormethan, im Festkörper und der Komplex 37 beinhaltenden Mizellen in Wasser. ....	46
Abbildung 18: Cyclovoltammogramm von BF <sub>2</sub> - Komplex 50 in Dichlormethan (Leitelektrolyt 0,1 M [(nBu) <sub>4</sub> N][PF <sub>6</sub> ]). Potential E in V gegen Fc/Fc <sup>+</sup> . Vorschubgeschwindigkeit 0,05 V/s. Die Messrichtung entspricht dem Pfeil. ....	47
Abbildung 19: Cyclovoltammogramme von BF <sub>2</sub> - Komplex 50 in Dichlormethan in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeiten von 0,05 V/s bis 0,4 V/s (Leitelektrolyt 0,1 M [(nBu) <sub>4</sub> N][PF <sub>6</sub> ]). Potential E in V gegen Fc/Fc <sup>+</sup> . Die Messrichtung entspricht dem Pfeil.....	48
Abbildung 20: Cyclovoltammogramme von BF <sub>2</sub> - Komplex 50 in Dichlormethan in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeiten von 0,6 V/s bis 10 V/s (Leitelektrolyt 0,1 M [(nBu) <sub>4</sub> N][PF <sub>6</sub> ]). Potential E in V gegen Fc/Fc <sup>+</sup> . Die Messrichtung entspricht dem Pfeil.....	49

Abbildung 21: Cyclovoltammogramm im reduzierenden Bereich von BF <sub>2</sub> -Komplex 50 in Dichlormethan (Leitelektrolyt 0,1 M [(nBu) <sub>4</sub> N][PF <sub>6</sub> ]). Potential E in V gegen Fc/Fc <sup>+</sup> . Vorschubgeschwindigkeit 0,2 V/s. Die Messrichtung entspricht dem Pfeil. ....	51
Abbildung 22: Ausschnitt-Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) von 48 (rot) und 60 (schwarz).....	55
Abbildung 23: Ansicht des Strukturmotives (unten) sowie Ansicht entlang der c-Achse der Elementarzelle (oben) von Verbindung 61. ....	61
Abbildung 24: Struktur von Curcuminoid 63. ....	63
Abbildung 25: Absorptionsspektren der Komplexe 64-66 in Dichlormethan. ....	64
Abbildung 26: Absorptionsspektren von Komplex 64 in verschiedenen Lösungsmitteln.....	65
Abbildung 27: Molekülstruktur von Komplex 64: Frontansicht (links) und um 90° gedreht (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome, keine fehlgeordneten Kohlenstoff- und Fluoratome sowie in der rechten Ansicht kein Lösungsmittel dargestellt. ....	66
Abbildung 28: Ausschnitte aus den <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektren (100 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) der Komplexe 70 (links) und 71 (rechts). ....	69
Abbildung 29: Absorptionsspektren der Komplexe 68-73 in Dichlormethan. ....	70
Abbildung 30: Ausschnitt aus dem <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) von Komplex 77 mit Zuordnung der Signale.....	72
Abbildung 31: Absorptionsspektren der Komplexe 75, 77, 79 und 81 in Dichlormethan.....	73
Abbildung 32: Synthetisierte BF <sub>2</sub> - Komplexe. ....	81

Abbildung 33: Emissions- und Anregungsspektren von Komplex 37 in Dichlormethan (rot) und im Festkörper (schwarz). .....	83
Abbildung 34: Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularem Angriff auf das Boratom nach thermischer Bindungsspaltung. ....	84
Abbildung 35: Synthetisierte Metallkomplexe. ....	85



## 7.5 Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Biosyntheseweg der natürlichen Curcuminoide (geändert nach Lit. <sup>[6]</sup> ). .....	2
Schema 2: Metabolismus von Curcumin (geändert nach Lit. <sup>[14]</sup> ). .....	3
Schema 3: Synthese von Curcumin mit Bortrioxid.....	5
Schema 4: Synthese des Curcumin-BF <sub>2</sub> -Komplexes .....	6
Schema 5: Vereinfachtes JABLONSKI-Diagramm zur Illustration der Generierung reaktiver Sauerstoffspezies (S: Singulettzustand; T: Triplettzustand; A: Absorption; F: Fluoreszenz; ISC: Intersystem Crossing; P: Phosphoreszenz). .....	9
Schema 6: Beispiele für literaturbekannte Metallkomplexe von Curcumin (cur) <sup>[89-92]</sup> .....	11
Schema 7: Synthese der Benzaldehyde. Bedingungen 1-4, 7, 9: X = Br, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, RT; 6: X = Cl, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Acetonitril, 80 °C; 8: X = I, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, RT. ....	17
Schema 8: Synthesestrategien für Pyren- und Cumarin- Aldehyde. ....	18
Schema 9: Versuche der Synthese von Phenanthridin-6-aldehyd 22. ....	19
Schema 10: Durchgeführte klassische Curcuminoid-Synthese.....	21
Schema 11: Synthese des Curcumin-BF <sub>2</sub> -Komplexes. ....	22
Schema 12: Mesomere Grenzstrukturen des Curcumin-BF <sub>2</sub> -Komplexes in Lösung. ....	56
Schema 13: Postulierter Mechanismus zur Hydrolyse der BF <sub>2</sub> -Gruppe für Curcuminoide mit <i>para</i> -ständigem +M- Substituenten am Beispiel eines Ethers.57	
Schema 14: Mesomere Grenzstrukturen bei den Verbindungen 36-38.....	59

Schema 15: Möglicher Umlagerungsmechanismus eines aromatischen Propargylethers (geändert nach Lit. <sup>[151]</sup> ). .....	62
Schema 16: Synthetisierte Rutheniumkomplexe .....	64
Schema 17: Synthetisierte Rhodium- und Iridiumkomplexe .....	68
Schema 18: Palladiumkomplexe .....	71
Schema 19: Syntheserouten für die Platinkomplexe .....	74
Schema 20: Synthese der <i>cis</i> -[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> -Komplexe 91-95. ....	76
Schema 21: Synthese des Titanocen-Curcumin-Komplexes .....	78

## 7.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über die Curcuminoid-BF <sub>2</sub> -Komplexe 27-53. ....	25
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel und -längen von 33 und 34. ....	32
Tabelle 3: Eigenschaften der Farbstoffe 28-35 und 48-52 in Dichlormethan. ....	36
Tabelle 4: Eigenschaften der Farbstoffe 36-47 in Dichlormethan sowie im Feststoff. ....	37
Tabelle 5: E <sub>T</sub> (30)-Werte der eingesetzten Lösungsmittel. ....	38
Tabelle 6: Vergleich der Komproportionierungskonstante von 50 mit Beispielen aus der Literatur. ....	50
Tabelle 7: Hydrolyse der BF <sub>2</sub> -Gruppe. ....	54
Tabelle 8: NMR- und optische Eigenschaften der Verbindungen 36, 37 und 38. .	60
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex 64 im Vergleich zu Komplex 65. ....	67

## 8 Lebenslauf

### PERSÖNLICHE DATEN

Name	Henning Egbert Albert Harald Weiss
Geburtsdatum	05.08.1984
Geburtsort	Geleen, Provinz Limburg, Niederlande
Staatsangehörigkeit	deutsch
Anschrift	Am Waldesrand 4 99427 Weimar

### STUDIUM

02/2013-03/2017	Dissertation an der Friedrich-Schiller-Universität Jena in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Weigand  Titel der Dissertation: „Synthese und Eigenschaften von Bor- und Übergangsmetall-Komplexen mit Curcuminoid-Liganden“
10/2010-01/2013	Chemiestudium (M. Sc.) an der Bergischen Universität Wuppertal. Titel der Abschlussarbeit: „Übergangsmetallkomplexe Phenanthridin-funktionalisierter <i>N</i> -heterocyclischer Carbene“
10/2005-09/2010	Chemiestudium (B. Sc.) an der Bergischen Universität Wuppertal. Titel der Abschlussarbeit: „Cyclopalladierungsreaktionen mit thiophenderivatisierten Thiosemicarbazonen“

### WEHRDIENST

10/2004-11/2004	Wehrdienst
-----------------	------------

## **SCHULBILDUNG**

1994 - 2004	Städtisches Gymnasium Goch
	Abschluss: Abitur
1990 – 1994	Gemeinschaftsgrundschule Pfalzdorf

## **BERUFLICHER WERDEGANG**

04/2016-07/2016, 10/2016-05/2017	wissenschaftliche Hilfskraft an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
07/2014-03/2016	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
10/2013-07/2014	wissenschaftliche Hilfskraft an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
10/2007-03/2008, 10/2009-07/2010, 10/2011-01/2012	studentische Hilfskraft an der Bergischen Universität Wuppertal

## 9 Publikationen und Präsentationen

### Publikationen

H. Weiss, F. Mohr, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3150.

M. Pröhl; T. Bus; J. A. Czaplewska; A. Träger; H. Weiss; W. Weigand; U. S. Schubert; M. Gottschaldt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 33, 5197.

### Präsentationen auf Konferenzen

H. Weiss, F. Mohr, **Cyclopalladation of Thiophene-substituted Thiosemicarbazones**, *XXIII. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry*, Smolenice 2012.

H. Weiss, J. Reichel, M. Pröhl, H. Görls, M. Gottschaldt, U. S. Schubert, W. Weigand, **Synthese fluoreszierender Curcuminoid-BF<sub>2</sub>-Komplexe**, *Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchssymposium*, Chemnitz 2015.

H. Weiss, M. Gerchel, M. Liebsch, W. Weigand, **Bor- und Gruppe 8, 9 und 10 Metallkomplexe mit Curcuminoid-Liganden**, *13. Koordinationschemie-Treffen*, Potsdam 2017.

### Posterbeiträge auf Konferenzen

H. Weiss, W. Weigand, **Carbo-, Hetero- and Polycyclic Curcuminoid-BF<sub>2</sub>-Dyes**, *27<sup>th</sup> International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur*, Jena 2016.

H. Weiss, W. Weigand, **From Boron to Ruthenium: Optical Spectroscopy of Curcuminoids and their Complexes**, *25. Lecture Conference on Photochemistry*, Jena 2016.

## 10 Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle zunächst bei meinem Betreuer Prof. Dr. Wolfgang Weigand für die Aufnahme in die Gruppe und das äußerst interessante und vielseitige Thema bedanken. Auch, wenn es sich nicht immer alles einfach oder gar trivial gestaltete, konnte ich mich immer auf hilfreiche und anregende Diskussionen verlassen. Ich konnte dadurch im Laufe der Jahre einiges dazulernen.

Weiterhin bedanken möchte ich mich bei meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen innerhalb der Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme in die für mich völlig neue Arbeitsgruppe und viele nützliche Diskussionen. Die gemeinsamen Mittagessen und die angenehme Atmosphäre im Büro und im Labor haben mir des Öfteren geholfen, mich aufs Neue wieder zu motivieren. Ich danke auch für die ein oder andere kritische Sichtweise. Man lernt nie aus und ich konnte so meine Arbeitsweise verbessern.

Bei meinen Forschungspraktikanten und den von mir betreuten Bachelorstudenten Jeannine Reichel, Marcus Liebsch und Maurice Gerchel möchte ich mich für ihre Beiträge zur Forschung auf diesem Gebiet und meiner Dissertation bedanken.

Ein erheblicher Anteil der Analytik meiner Verbindungen wäre ohne die tatkräftige Hilfe der technischen Mitarbeiter des Instituts nicht zu bewältigen gewesen. Mein Dank gilt daher Dr. Helmar Görls für die Durchführung und Auswertung der Einkristallstrukturanalysen sowie nützlichen Diskussionen und Tipps zur Kristallzucht. Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung, insbesondere Bärbel Rambach und Gabriele Sentis, möchte ich für die Aufnahme der teils zeitintensiven und termingebundenen NMR-Spektren danken. Mein Dank gilt weiterhin Sigrid Schönau und Monika Heineck für die Durchführung massenspektrometrischer Untersuchungen sowie Dr. Wolfgang Poppitz für einige nützliche Hinweise bezüglich des Verhaltens in Lösung von einigen Rutheniumkomplexen. Beate Lentvogt und Heidrun Schönfeld aus dem IOMC danke ich für die Messung der Elementaranalysen.

Zusätzlich möchte ich mich bei den Kooperationspartnern aus den Arbeitsgruppen Gottschaldt, Dietzek und Schacher für die allzeit gute Zusammenarbeit bedanken. Besonderer Dank gilt Michael Pröhl und Johanna Elter für die Durchführung weiterer Experimente („Click“-Reaktionen; Verkapselung mit Polymeren) mit den von mir synthetisierten Verbindungen sowie Kilian Schneider und Mathias Micheel für die Auswertung bzw. Messung der Quantenausbeuten und Fluoreszenzlebensdauern.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Weigand, die am Prozess der Korrektur dieser Arbeit beteiligt waren, sowie PD Dr. Dieter Weiß für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei meinen Eltern für die moralische und finanzielle Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken. Ohne diese wäre an den erfolgreichen Verlauf und Abschluss meines Studiums nicht zu denken gewesen.



## 11 Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

---

Ort, Datum

---

Henning Weiss