

**Synthese neuer Photoschalter
zur Funktionalisierung
von Triazatriangulenen
auf Goldoberflächen**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Tobias Tellkamp

Kiel

2014

Erster Gutachter: Prof. Dr. R. Herges

Zweite Gutachterin: Prof. Dr. A. Staubitz

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2014

Zum Druck genehmigt: 16.07.2014

Prof. Dr. W. J. Duschl (Dekan)

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Rainer Herges
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
und im Rahmen des SFB 677
im Zeitraum von September 2010 bis März 2014 angefertigt.

Hiermit erkläre ich, Tobias Tellkamp, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, von mir eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Diese Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden und wurde von mir nicht an anderer Stelle eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel, 28.05.2014

Tobias Tellkamp

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Prof. Dr. Rainer Herges für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis verschiedene interessante und anspruchsvolle Themen bearbeiten zu können.

Ich bedanke mich auch bei Prof. Dr. Anne Staubitz für die Übernahme der Zweitkorrektur und die anregenden Diskussionen.

Für die Korrektur dieser Arbeit bedanke ich mich bei Dr. Daniel Plaul, Julian Linshöft, Dr. Torsten Winkler, Miriam Schehr und ganz besonders bei Dr. Gaston Schaller, welcher in freundschaftlicher Art jede einzelne Kleinigkeit bemängelte.

Dem gesamten Arbeitskreis Herges danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, die Filmabende und die gelegentlichen Feldzüge gegen die Chicken-Nuggets. Spezieller Dank gilt dabei meinen Laborkollegen (und Marcel...) für die Hilfsbereitschaft, die gute Stimmung und für das Austragen völlig sinnfreier Wettbewerbe. Für das Gelingen dieser Arbeit danke ich außerdem meinen AK-Praktikanten, Koch-Hiwis und Bachelorstudenten Miriam Schehr, Mareike Schlepner und Franziska Reise.

Bei Prof. Dr. Frank Sönnichsen und seinen Mitarbeitern bedanke ich mich für die Anfertigung zahlloser NMR- und Massenspektren, ohne die diese Doktorarbeit nicht zustande gekommen wäre. Besonderer Dank gilt Andreas Wilms für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft und den ein oder anderen Plausch. Nikola Schmitz danke ich für die Beschaffung massenhafter Bücher und Publikationen.

Prof. Dr. Christian Näther und seinen Mitarbeitern sei für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen gedankt.

Zum Erfolg dieser Arbeit haben verschiedene Kooperationen beigetragen, großer Dank gilt dabei hauptsächlich dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Olaf Magnussen aus Kiel und dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Christof Wöll aus Karlsruhe.

Ich bedanke mich bei allen meinen Freunden, die mich über die Jahre begleitet haben und die mit zahlreichen Unternehmungen sowohl das Studium als auch die Promotionszeit deutlich aufgewertet haben. Florian Trede und Lutz Hartel danke ich für ihre treue Freundschaft, die auch durch den Mangel an Freizeit nicht gelitten hat.

Meiner Schehrie danke ich für ihre Geduld, ihr Vertrauen und ihren Rückhalt.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner Familie und dabei besonders meiner Mutter, die mich in jeglicher Hinsicht unterstützt und gefördert hat.

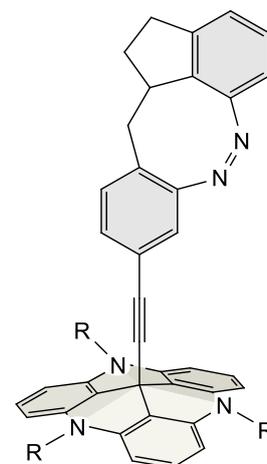
Kurzdarstellung

Das Plattform-Konzept ist ein modulares System zur geordneten Belegung von Oberflächen. Es ermöglicht die Funktionalisierung von Oberflächen mit photoschaltbaren Molekülen, welche in definierten Abständen und orthogonal zur Oberfläche stehen. Das Plattform-Konzept beschreibt die Module Plattform, Spacer, Photoschalter und funktionalisierte Kopfgruppe, welche für jede erforderliche Anwendung zusammengesetzt werden können. Das Ziel des Konzepts ist es, eine gerichtete Bewegung auf der Oberfläche zu erzeugen, welche durch eine lichtinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung des Photoschalters hervorgerufen werden soll.

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese modifizierter Photoschalter, welche für die jeweiligen oberflächenanalytischen Spektroskopiearten, insbesondere STM, AFM und IRRAS, optimiert wurden. Die Photoschalter wurden mit verschiedenen Kopf- und Spacer-Gruppen substituiert, mit den Triazatrianguleniumionen (TATA-Plattformen) kombiniert und auf Goldoberflächen aufgebracht.

Um zunächst eine statistische Bewegung zu erreichen, wurden Gold-Nanopartikel mit Azobenzol-TATAs synthetisiert und einer umfangreichen Analytik der photochromen Eigenschaften unterzogen. Dazu wurden diverse Azobenzol-TATAs mit verschiedenen Kopfgruppen hergestellt und als mögliche Liganden zur Stabilisierung der Goldkolloide getestet. Weiterhin wurden Kopfgruppen eingeführt, welche für oberflächensensitive Untersuchungen wie die IRRAS-Spektroskopie geeignet sind und Aufschluss über die Photoisomerisierung auf der Oberfläche geben können.

Als photoschaltbare Einheiten wurde eine Vielzahl neuer Diazocine designt, synthetisiert und auf ihre photoschaltbaren Eigenschaften getestet. Zudem konnten die ersten mit geeigneten Diazocinen funktionalisierten TATA-Plattformen hergestellt werden. Parallel dazu ist es gelungen, die Konjugation zwischen dem Azobenzol und der TATA-Plattform mit einem Trioxabicyclo[2.2.2]octan-Spacer zu unterbrechen und gleichzeitig die senkrechte Orientierung der schaltbaren Einheit beizubehalten.



Diese Arbeit bildet die Grundlage für zahlreiche STM-, AFM-, IRRAS- und UV-Messungen.

Abstract

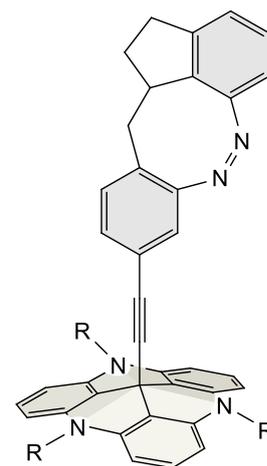
The platform concept is a modular system for the formation of well-ordered functional surfaces. The platform approach is based on the modules platform, spacer, switchable unit, and functional headgroup, which can be assembled as required for the respective application. The size of the platform defines the distance of the functional groups with respect to each other, and the spacer controls the distance from and the orientation to the surface. The final goal of the concept is to achieve a directional movement on a surface, which should be generated by the light-induced *trans/cis* isomerization of the photoswitch.

This work describes the synthesis of modified photoswitchable molecules, which are optimized for particular surface sensitive spectroscopic methods such as STM, AFM, and RAIR. The photoswitches were substituted with different functional head and spacer groups, combined with the triazatriangulenium ions (TATA platforms) and mounted on gold surfaces.

To achieve a statistical movement, gold nanoparticles stabilized with azobenzene TATAs were synthesized and their photochromic properties were analyzed extensively. Therefore, azobenzene TATAs with various headgroups were synthesized and tested for their ability to stabilize gold colloids. Other functional groups which may be suitable for surface sensitive measurements, like the RAIR spectroscopy, were introduced to investigate the photoisomerization process on the surface.

Several new diazocines were designed, synthesized and tested as new switchable molecules with regard to their photochromic properties. Moreover, the first diazocine functionalized TATA platforms were successfully synthesized. Furthermore, the conjugation between the azobenzene and the platform was disconnected by inserting a trioxabicyclo[2.2.2]octane spacer group without losing the vertical orientation of the photoswitchable unit.

This work provides the synthetic basis for numerous additional STM, AFM, RAIR, and UV measurements.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Molekularer Transport	1
1.2	Das Plattform-Konzept	2
1.3	Geordnete Monoschichten auf Goldoberflächen	4
2	Aufgabenstellung	7
2.1	Übertragung des Plattform-Konzepts auf Gold-Nanopartikel	7
2.2	Einführung verschiedener Kopfgruppen	8
2.3	Variation der schaltbaren Einheit	8
2.4	Verwendung neuer Spacer	9
3	Funktionalisierte Gold-Nanopartikel	11
3.1	Vorarbeiten	11
3.2	Synthese der TATA-Plattformen	12
3.3	Synthese der Azobenzole	14
3.4	Synthese der Azobenzol-TATAs (Liganden)	17
3.5	Synthese der Gold-Nanopartikel	19
3.6	Analytik der Gold-Nanopartikel 31	21
3.6.1	TEM-Experimente und Belegungsdichte	21
3.6.2	UV-Experimente	23
3.7	AFM-Messungen	27
4	Funktionalisierte Gold(111)-Oberflächen	31
4.1	Weitere Methoden zur Oberflächenanalytik	31
4.2	Synthese der modifizierten Azobenzol-TATAs	32
4.3	IRRAS-Messungen	39
4.4	Stabilität der Azobenzol-TATAs	41
5	Diazocine als unilaterale Photoschalter	43
5.1	Eigenschaften der Diazocine	43

5.2	Aufbau symmetrischer Diazocine	44
5.3	Aufbau unsymmetrischer Diazocine	52
5.3.1	Mögliche Zielmoleküle	52
5.3.2	Systematischer Aufbau des Indandiazocins 73	53
5.3.3	Statistischer Aufbau des Indandiazocins 73	55
5.4	Diazocine auf Triazatriangulenen.....	59
5.4.1	Symmetrische Diazocin-TATAs	61
5.4.2	Systematischer Aufbau unsymmetrischer Diazocin-TATAs	64
5.4.3	Statistischer Aufbau unsymmetrischer Diazocin-TATAs.....	68
5.5	Weitere Diazocine	72
5.5.1	Das Oxadiazocin 113	72
5.5.2	Das Diaminodiazocin 116	75
5.5.3	Reduktion von Azoxyverbindungen der Diazocine	76
5.6	Photostationäre Gleichgewichte und thermische Relaxation	77
6	Trioxabicyclo[2.2.2]octan als nicht-konjugierter Spacer	81
6.1	Vorarbeiten	81
6.2	Synthese des nicht-konjugierten Spacers	83
6.3	Nicht-konjugierte Azobenzole mit verschiedenen Kopfgruppen	85
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	91
7.1	Funktionalisierte Gold-Nanopartikel.....	91
7.2	Funktionalisierte Gold(111)-Oberflächen	93
7.3	Diazocine als unilateraler Photoschalter	94
7.4	Trioxabicyclo[2.2.2]octan als nicht-konjugierter Spacer	98
8	Experimenteller Teil.....	99
8.1	Analytik	99
8.2	Allgemeine Arbeitstechniken	101
8.3	Herstellung der Reagenzien.....	102
8.3.1	Synthese von Kaliumazodicarboxylat 102	102

8.3.2	Synthese von <i>tert</i> -Butylhypochlorit ^[191]	102
8.4	Synthesen	103
8.4.1	Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (7)	103
8.4.2	Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (8)	104
8.4.3	Synthese von 4,8,12-Tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulenium- tetrafluorborat (9)	105
8.4.4	Synthese von 4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulenium- tetrafluorborat (10)	106
8.4.5	Synthese von 4-[(Trimethylsilyl)ethinyl]anilin (13)	107
8.4.6	Synthese von (<i>E</i>)-1-Phenyl-2-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}- diazen (17)	108
8.4.7	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl- 4,8,12-triazatriangulen (26)	109
8.4.8	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl- 4,8,12-triazatriangulen (1)	111
8.4.9	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-Hexylphenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}- diazen (21)	112
8.4.10	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-Hexylphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (27)	113
8.4.11	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-Decylphenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}- diazen (24)	115
8.4.12	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-Decylphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (28)	116
8.4.13	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-Decylphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (29)	118
8.4.14	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-Hexadecylphenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]- phenyl}-diazen (25)	119
8.4.15	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-Hexadecylphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl- 4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (30)	121

8.4.16	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-Hexadecylphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (4).....	122
8.4.17	Synthese von AuNP(C ₇₃ H ₁₀₁ N ₅) _n (31)	124
8.4.18	Synthese von AuNP(C ₆₇ H ₈₉ N ₅) _n (32).....	125
8.4.19	Synthese von AuNP(C ₆₃ H ₈₁ N ₅) _n (33).....	126
8.4.20	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-Fluorphenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}-diazen (34).....	127
8.4.21	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-Fluorphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (3)	128
8.4.22	Synthese von (<i>E</i>)-1-(Perfluorphenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}-diazen (38).....	129
8.4.23	Synthese von (<i>E</i>)-4-({4-[(Trimethylsilyl)ethinyl]phenyl} diazenyl)-benzonitril (41).....	131
8.4.24	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (39)	132
8.4.25	Synthese von (<i>E</i>)-4-({4-[(Trimethylsilyl)ethinyl]phenyl} diazenyl)-anilin (43).....	133
8.4.26	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-Aminophenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (42)	135
8.4.27	Synthese von (<i>E</i>)- <i>tert</i> -butyl-[4-({4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl} diazenyl)-phenyl]carbammat (49)	136
8.4.28	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-Aminophenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (51)	138
8.4.29	Synthese von (<i>E</i>)-1,2-Bis{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl} diazen (52)	140
8.4.30	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-Ethinyl-phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (53)	141
8.4.31	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[4-(4-[² H]Ethinyl-phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (55).....	144
8.4.32	Synthese von 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (60).....	145
8.4.33	Synthese von (<i>Z</i>)-11,12-Dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocin (58).....	146

8.4.34	Synthese von 2,2'-[(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-Butan-2,3-diyl]bis(nitrobenzol) (62)	147
8.4.35	Synthese von (11 <i>S</i> ,12 <i>S</i> /11 <i>R</i> ,12 <i>R</i> , <i>Z</i>)-11,12-Dimethyl-11,12-dihydrodibenzo- [c,g][1,2]diazocin (64a/64b).....	148
8.4.36	Synthese von (11 <i>R</i> ,12 <i>S</i> , <i>Z</i>)-11,12-Dimethyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]- diazocin (65)	150
8.4.37	Synthese von (2-Nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (75)	151
8.4.38	Synthese von <i>N</i> -(3-Oxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indan-4-yl)acetamid (80).....	152
8.4.39	Synthese von 7-Amino-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indan-1-on (78).....	154
8.4.40	Synthese von 7-Nitro-1-(2-nitrobenzyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indan (83)	155
8.4.41	Synthese von (<i>Z</i>)-1,2,12,12a-Tetrahydrobenzo[g]indano[7,1- <i>cd</i>][1,2]- diazocin (73)	156
8.4.42	Synthese von (1 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-7,7'-Dinitro-2,2',3,3'-tetrahydro-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -1,1'- biindan (86).....	157
8.4.43	Synthese von (12a <i>R</i> ,12b <i>S</i> , <i>Z</i>)-1,2,11,12,12a,12b-Hexahydrodiindano- [7,1- <i>cd</i> :1',7'- <i>fg</i>][1,2]diazocin (88)	159
8.4.44	Synthese von (12a <i>R</i> ,12b <i>S</i> /12a <i>S</i> ,12b <i>R</i> , <i>Z</i>)-1,2,11,12,12a,12b-Hexahydro- diindan-[7,1- <i>cd</i> :1',7'- <i>fg</i>][1,2]diazocin (89a/89b).....	160
8.4.45	Synthese von 1,2-Bis(4-iod-2-nitrophenyl)ethan (92).....	161
8.4.46	Synthese von 1,2-Bis{2-nitro-4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl} ethan (93)....	162
8.3.47	Synthese von (<i>Z</i>)-3,8-Diethinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]- diazocin (94)	163
8.4.48	Synthese von (<i>Z</i>)-3,8-Bis(4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12 <i>c</i> -in- 12 <i>c</i> -yl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (95).....	165
8.4.49	Synthese von (4-Iod-2-nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (96)	167
8.4.50	Synthese von (<i>E/Z</i>)-4-Iod-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (<i>E</i>-99/<i>Z</i>-99).....	168
8.4.51	Synthese von 1-[1,2-Dibrom-2-(2-nitrophenyl)ethyl]-4-iod-2- nitrobenzol (104)	170
8.4.52	Synthese von (<i>E/Z</i>)-Trimethyl{[3-nitro-4-(2-nitrostyryl)phenyl]ethinyl}- silan (<i>E</i>-105/<i>Z</i>-105)	171
8.4.53	Synthese von 4-Iod-2-nitro-1-(2-nitrophenethyl)benzol (100).....	173

8.4.54	Synthese von Trimethyl{[3-nitro-4-(2-nitrophenethyl)phenyl]ethinyl}-silan (106)	174
8.4.55	Synthese von (<i>Z</i>)-3-Ethinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (107) ...	175
8.4.56	Synthese von 1-(4-Iod-2-nitrobenzyl)-7-nitro-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indan (108) ...	176
8.4.57	Synthese von Trimethyl({3-nitro-4-[(7-nitro-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indan-1-yl)methyl]-phenyl}ethinyl)silan (109)	178
8.4.58	Synthese von (<i>Z</i>)-9-Ethinyl-1,2,12,12a-tetrahydrobenzo[g]indan[7,1-cd][1,2]-diazocin (110).....	179
8.4.59	Synthese von (<i>Z</i>)-12c-(1,2,12,12a-Tetrahydrobenzo[g]indeno[7,1-cd][1,2]diazocin-9-yl)ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (111).....	181
8.4.60	Synthese von (<i>Z</i>)-12c-(1,2,12,12a-Tetrahydrobenzo[g]indeno[7,1-cd]-[1,2]diazocin-9-yl)ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (112)	182
8.4.61	Synthese von 2,2'-[Oxybis(methylen)]bis(nitrobenzol) (114)	184
8.4.62	Synthese von 2,2'-[Oxybis(methylen)]dianilin (115).....	185
8.4.63	Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitroanilin) (118)	186
8.4.64	Synthese von (<i>Z</i>)-11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3,8-diamin (116)	187
8.4.65	Synthese von 2-(Hydroxymethyl)-2-(4-nitrophenyl)propan-1,3-diol (120)	188
8.4.66	Synthese von (<i>E</i>)-2-(Hydroxymethyl)-2-(4-[phenyldiazenyl]phenyl)propan-1,3-diol (128).....	189
8.4.67	Synthese von Trimethyl(3,3,3-triethoxyprop-1-in-1-yl)silan (132).....	190
8.4.68	Synthese von (<i>E</i>)-1-Phenyl-2-(4-{1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octan-4-yl}phenyl)diazen (133)	191
8.4.69	Synthese von (<i>E</i>)-12c-({4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan-1-yl}ethinyl)-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (134).....	192
8.4.70	Synthese von (<i>E</i>)-12c-({4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan-1-yl}ethinyl)-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (135).....	194

8.4.71	Synthese von (<i>E</i>)-2-(Hydroxymethyl)-2-{4-[(4-methoxyphenyl)diazenyl]-phenyl}propan-1,3-diol (140).....	195
8.4.72	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-{1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan-4-yl}phenyl)diazen (145).....	197
8.4.73	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[(4-{4-[(4-Methoxyphenyl)diazenyl]phenyl}-2,6,7-trioxa-bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl]-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (146).....	198
8.4.74	Synthese von (<i>E</i>)-2-{4-[(4-Fluorphenyl)diazenyl]phenyl}-2-(hydroxymethyl)-propan-1,3-diol (143).....	200
8.4.75	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(4-{1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-2,6,7-trioxa-bicyclo[2.2.2]octan-4-yl}phenyl)diazen (147).....	201
8.4.76	Synthese von (<i>E</i>)-12c-[(4-{4-[(4-Fluorphenyl)diazenyl]phenyl}-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl]-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (148).....	203
9	Anhang	205
9.1	Abkürzungsverzeichnis	205
9.2	Röntgenstrukturanalysen.....	208
9.2.1	(<i>E</i>)-12c-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (1)	208
9.2.2	2,2'-[(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-Butan-2,3-diyl]bis(nitrobenzol) (62).....	216
9.2.3	(1 <i>S</i> ,1' <i>S</i> /1 <i>R</i> ,1' <i>R</i>)-7,7'-Dinitro-2,2',3,3'-tetrahydro-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -1,1'-biindan (87)	219
9.2.4	(12 <i>aR</i> ,12 <i>bS</i> , <i>Z</i>)-1,2,11,12,12 <i>a</i> ,12 <i>b</i> -Hexahydrodiindano[7,1- <i>cd</i> :1',7'- <i>fg</i>][1,2]-diazocin (88)	223
10	Literatur	229

1 Einleitung

1.1 Molekularer Transport

Die Entwicklung von Maschinen und Motoren auf molekularem Niveau wurde bereits vor über 50 Jahren von *R. P. Feynman* angeregt.^[1] Die gezielte Anordnung einzelner Atome, die Nachbildung biologischer Systeme und die Miniaturisierung von Schaltkreisen wurden schon damals als mögliche Anwendungen für molekulare Maschinen gesehen. Die ersten molekularen Schalter basierten auf dem Azobenzol,^[2] welches als Prototyp einer photoschaltbaren Einheit gilt.^[3,4] Seit dem wurden viele weitere photoschaltbare Moleküle wie Diarylethene,^[5,6] Spiropyrane^[7,8] und Fulgide^[9,10] untersucht und in molekulare Systeme implementiert.

Seit der Veröffentlichung der ersten molekularen Maschinen in den 80er Jahren bis heute wurden große Fortschritte gemacht, was unter anderem durch technologische Innovationen in der Spektroskopie und durch ein besseres Verständnis biologischer Abläufe bedingt ist.^[11,12] Dabei wurden verschiedenste photoinduzierte molekulare Motoren und künstliche biochemische Systeme entwickelt, wegweisend sind dabei die Arbeiten von *J. F. Stoddart*,^[13,14] *T. Ikeda*,^[15,16] *G. Haberhauer*^[17,18] und *B. L. Feringa*,^[19,20] um nur einige wenige zu nennen.

Auf dem Gebiet der Nanotechnologie ist die kontrollierte Bewegung beziehungsweise der molekulare Transport von Nanoteilchen auf Oberflächen von besonderer Bedeutung.^[21,22] Der Transport kann durch verschiedene Stimuli induziert werden,^[23] zum Beispiel durch Temperatur,^[24] durch Polymerisation^[25] oder durch Diffusion.^[26] Während es sich bei den Systemen dieser Publikationen lediglich um statistische Bewegungen handelt, konnte die Arbeitsgruppe *Feringa* 2011 erstmals einen elektrisch getriebenen, gerichteten Transport nachweisen,^[27] welcher nicht durch mechanisches Verschieben der STM-Spitze induziert wurde.^[28] Betrachtet wird dabei ein einzelner Transporter bestehend aus molekularen Schaltern, welcher sich selbstständig (angetrieben durch elektronische Anregung der STM-Spitze) fortbewegt. Ein anderer Ansatz der gerichteten Bewegung versieht nicht nur das zu bewegendende Objekt, sondern die gesamte Oberfläche mit funktionalen Molekülen. Die Bewegung wird hier durch lichtinduzierte Manipulation der funktionalisierten Oberfläche erzeugt, was zum gleichzeitigen Transport vieler nanoskopischer Objekte geeignet wäre.^[29]

1.2 Das Plattform-Konzept

Um einen lichtgetriebenen Transport auf Oberflächen zu ermöglichen, wurde im Arbeitskreis *Herges* das Plattform-Konzept entworfen.^[30] Dabei ist ein Triazatriangulen (TATA) orthogonal mit einem Azobenzol funktionalisiert, welches durch Belichtung mit 365 nm vom *trans*- ins *cis*-Isomer überführt werden kann. Eine Rückisomerisierung kann sowohl durch Bestrahlung mit 440 nm oder durch Zuführung thermischer Energie erfolgen.^[31,32] Die Schalteinheit ist über eine Dreifachbindung fixiert, welche sowohl den notwendigen Abstand von der Oberfläche als auch die erforderliche freie Drehbarkeit der Azofunktion gewährleistet. Der Vorteil des Plattform-Konzepts ist, dass die Plattform für eine orthogonal zur Oberfläche orientierte Azobenzol-Einheit sorgt und gleichzeitig das für den Schaltvorgang erforderliche freie Volumen sichert.^[33] Dabei kann durch Variation der Länge der Alkyl-Seitenketten der Abstand der TATA-Plattformen voneinander eingestellt werden. Der modulare Aufbau erlaubt zudem die Einführung verschiedener Kopfgruppen in das System und so den Zuschnitt auf verschiedene spektroskopische Verfahren (**Abb. 1.1**).^[34]

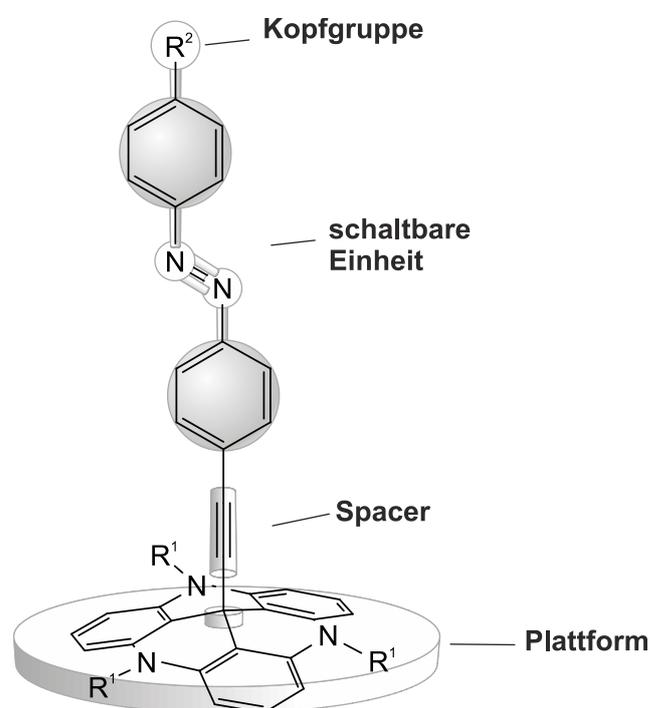


Abb. 1.1: Der modulare Aufbau des Plattform-Konzepts: Das Azobenzol ist als schaltbare Einheit über eine Dreifachbindung (Spacer) senkrecht auf dem Triazatriangulen (TATA) fixiert. Durch die Länge der Seitenketten (R^1) können die lateralen Abstände der Plattformen auf der Oberfläche eingestellt werden, die Einführung verschiedener Kopfgruppen (R^2) ist ebenfalls möglich.^[30]

Der Transport eines nanoskopischen Objekts über eine mit Azobenzol-TATAs modifizierte Oberfläche wird durch das Einstrahlen von Licht geeigneter Wellenlänge induziert. Durch die freie Drehbarkeit befinden sich nicht alle Azobenzole in der gleichen Orientierung, sodass durch eine isotrope Bestrahlung eine Isomerisierung in alle Richtungen erfolgen kann. Durch die Kontrolle des Einfallswinkels und der Polarisation des eingestrahnten Lichts kann die Anzahl der schaltenden Moleküle auf diejenigen begrenzt werden, die eine bestimmte Ausrichtung einnehmen. Dabei isomerisieren vorwiegend die Azobenzole, deren Übergangsdipolmoment nahezu parallel zum elektrischen Feldvektor des eingestrahnten Lichts ist (**Abb. 1.2**).^[35,36] Die beschichtete Oberfläche bildet so ein künstliches Flimmerepithel, bei der die Azobenzol-TATAs die schlagende Bewegung der Cilien (Flimmerhärchen) imitieren.^[37,38]

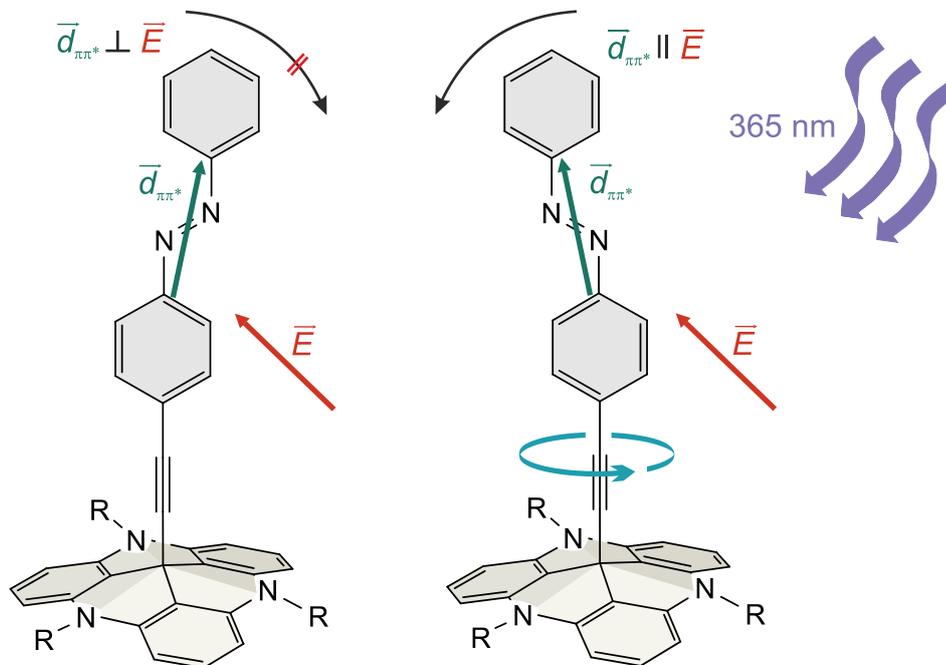


Abb. 1.2: Bei der Bestrahlung mit polarisiertem Licht unter einem bestimmten Einfallswinkel isomerisieren in erster Linie die Azobenzole, deren Übergangsdipolmoment (\vec{d}) annähernd parallel zum elektrischen Feldvektor (\vec{E}) des einfallenden Lichts ist.

1.3 Geordnete Monoschichten auf Goldoberflächen

Für eine funktionalisierte Oberfläche sind verschiedene Substrate wie zum Beispiel Quarz, Silicium oder Gold geeignet.^[39] Dabei ist die Gold(111)-Oberfläche der am häufigsten verwendete Untergrund. Gold ist chemisch inert, in verschiedenen Rekonstruktionen kommerziell erhältlich und besitzt eine hohe Leitfähigkeit, sodass es zusätzlich für zahlreiche oberflächenaktive Analytiken wie zum Beispiel die Rastertunnelmikroskopie (STM) geeignet ist.^[40] Die TATA-Plattformen können durch *van-der-Waals*-Wechselwirkungen mit dem Substrat auf Gold(111)-Oberflächen adsorbiert werden und bilden dabei sogenannte „*Self-Assembled Monolayers*“ (SAMs). In den STM-Aufnahmen der Azobenzol-TATAs ist deutlich eine hexagonale Anordnung der Plattformen zu erkennen (**Abb. 1.3**).^[41]

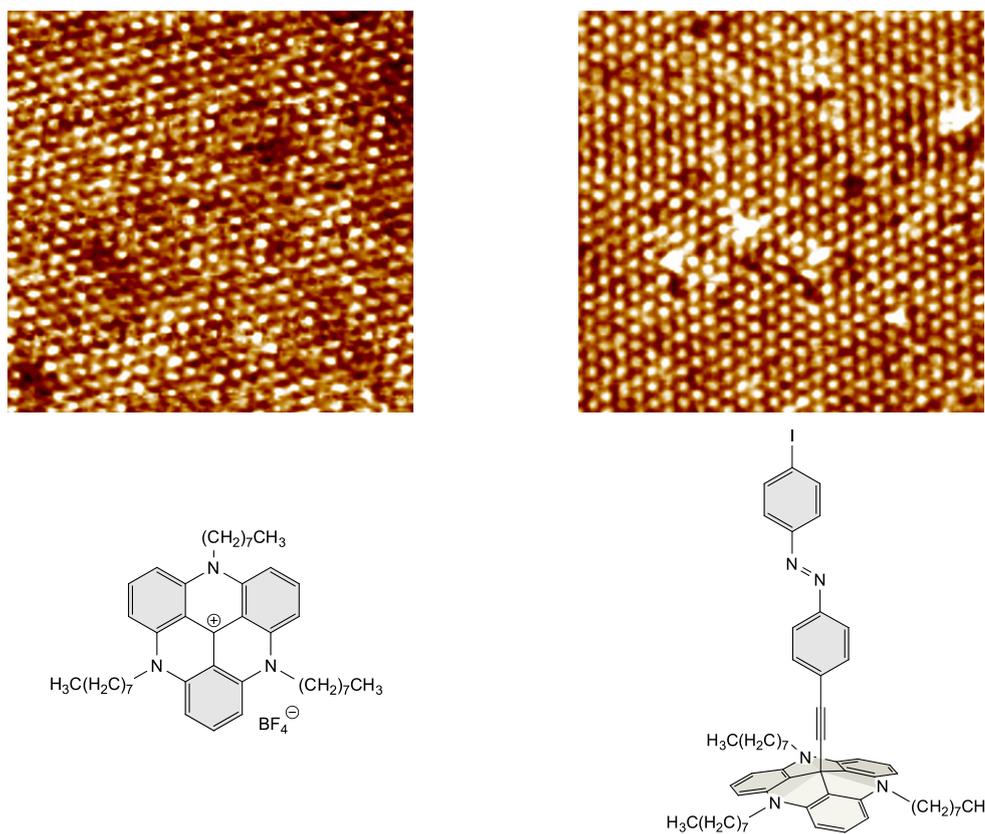


Abb. 1.3: Die STM-Aufnahmen ($30 \times 30 \text{ nm}^2$) der TATA-Plattform und der Azobenzol-TATAs zeigen hexagonal geordnete Monolagen, exemplarisch dargestellt an dem Octyl-TATA (links) und dem Iodazobenzol-TATA (rechts).^[41]

Neben planaren Oberflächen ist die Funktionalisierung von Gold-Nanopartikeln mit Azobenzolen oder anderen schaltbaren Molekülen von großer Bedeutung.^[42] Im Vergleich zum Festkörper zeigen Goldkolloide außergewöhnliche elektronische, optische und katalytische Eigenschaften, welche von der Größe der Partikel beeinflusst werden.^[43] Funktionalisierte Nanopartikel haben eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten, die vom Aufbau von Nanostrukturen^[44] und Sensoren^[45,46] über die Katalyse von Oxidations- und Reduktionsreaktionen^[47] bis hin zu medizinischen Anwendungen reichen.^[48,49] Die Beschaffenheit der funktionalisierten Oberfläche hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Goldkolloide und kann durch Modulation der Belegung auf verschiedene Anwendungen eingestellt werden.^[50] Mit Azobenzol-TATAs belegte Gold-Nanopartikel wurden im Arbeitskreis *Herges* synthetisiert und stellen einen wesentlichen Bestandteil der vorliegenden Arbeit dar.^[51]

2 Aufgabenstellung

Der modulare Aufbau des Plattform-Konzepts erlaubt die Variation der einzelnen Komponenten. Modifikationen können an der Kopfgruppe, an der schaltbaren Einheit, am Spacer und/oder an der Plattform selbst vorgenommen werden. Zudem können die Azobenzol-TATAs auf verschiedenen Oberflächen präpariert werden. In dieser Arbeit sollten verschiedene Änderungen am Photoschalter, am Spacer und an der Kopfgruppe vorgenommen werden. In Kooperation mit verschiedenen Arbeitskreisen sollten die Moleküle mit Hilfe entsprechender oberflächenanalytischer Methoden untersucht werden.

2.1 Übertragung des Plattform-Konzepts auf Gold-Nanopartikel

Die lichtinduzierte Bewegung von funktionalisierten Nanopartikeln ist bis heute nur im flüssigen Medium bekannt.^[52] Als Erweiterung zum bisherigen Plattform-Konzept wurden daher Goldkolloide mit Azobenzol-TATAs belegt, welche unter Einwirkung von Licht geeigneter Wellenlänge eine *trans/cis*-Isomerisierung ausführen und so eine statistische Bewegung auf einer Oberfläche induzieren sollten (**Abb. 2.1**).^[51]

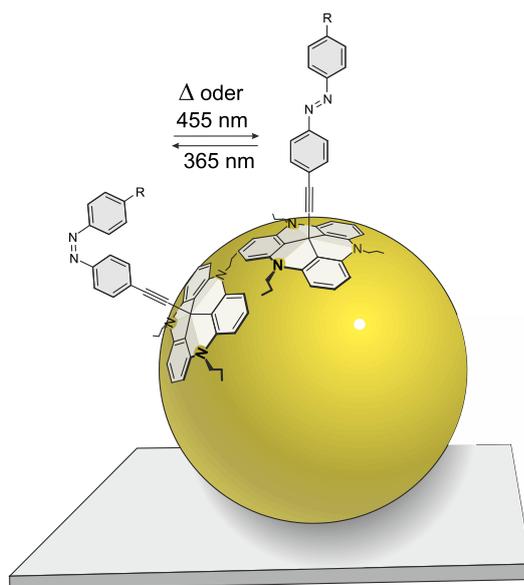


Abb. 2.1: Mit Azobenzol-TATAs funktionalisierte Goldkolloide können durch Bestrahlung mit Licht eine *trans/cis*-Isomerisierung eingehen, welche eine statistische Bewegung des Partikels induzieren könnte.

Die Synthese von mit Azobenzol-TATAs belegten Gold-Nanopartikeln sollte reproduziert und die erhaltenen Kolloide sollten auf Glimmer- oder Goldoberflächen mit Hilfe von AFM-Messungen auf Positionsänderungen hin getestet werden. Außerdem sollte die Möglichkeit überprüft werden, die für die Löslichkeit der Partikel notwendigen aber sterisch anspruchsvollen Alkyl-Kopfgruppen und -Seitenketten zu verkürzen. Daneben sollte eine umfassende Analytik hinsichtlich der thermischen Relaxation und der (Photo)-Stabilität durchgeführt werden.

2.2 Einführung verschiedener Kopfgruppen

Die *trans/cis*-Isomerisierung der Azobenzol-TATAs auf der Gold(111)-Oberfläche konnte bisher nur durch Cyclovoltammetrie (CV) und über die Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPR) bewiesen werden.^[53,54] Um weitere Nachweise für die Isomerisierung auf der Oberfläche zu erhalten, sollten die Azobenzole mit verschiedenen Kopfgruppen versehen werden, welche für spektroskopische Methoden auf Oberflächen sensitiv sind. Im Fokus stand dabei die Infrarot-Reflexion-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS).

2.3 Variation der schaltbaren Einheit

Für das Konzept des gerichteten Transports auf Oberflächen ist es unerlässlich, dass die schaltbaren Moleküle beim Belichten in die gleiche Richtung isomerisieren. Dies ist bei Azobenzolen nicht der Fall, da bei der Photoisomerisierung der planaren *trans*-Form zwei helical chirale Isomere *cis*-(*P*) und *cis*-(*M*) entstehen, die in entgegengesetzte Richtungen zeigen (**Abb. 2.2**).^[55] Um dieses Problem zu umgehen, sollten überbrückte Azobenzole (Diazocine) mit geeigneter Substitution an den Brückenköpfen synthetisiert werden. Diese Diazocine würden bei der Isomerisierung von *trans* nach *cis* Diastereomere bilden, wobei ein Diastereomer aufgrund einer günstigeren sterischen Anordnung der Substituenten bevorzugt sein sollte. Bei einem methylsubstituierten Diazocin beispielsweise entstehen ein pseudo-axiales und ein pseudo-äquatoriales Isomer. Letzteres sollte durch die geringere sterische

Wechselwirkung zwischen den Protonen der Phenylenringe und den Substituenten an der Brücke energetisch bevorzugt sein. Eine derartige Bevorzugung eines Isomers wäre der erste Schritt zu einer einseitigen Schlagbewegung und damit zum gerichteten Transport. Weiterhin sollten die Diazocine auf ihre generelle Eignung als photoschaltbare Einheit auf der TATA-Plattform untersucht werden.

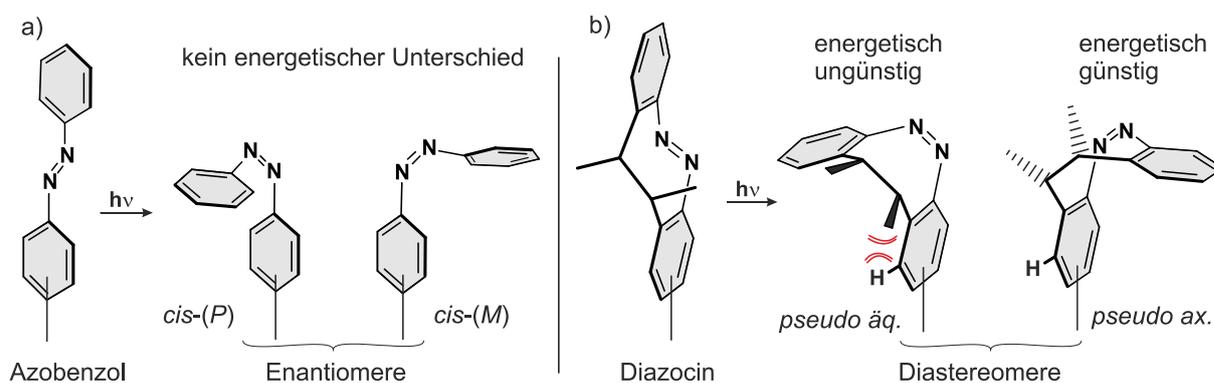


Abb. 2.2: a) Die *trans/cis*-Isomerisierung des Azobenzols führt zu zwei energetisch gleichwertigen Enantiomeren *cis*-(*P*) und *cis*-(*M*). b) Ein substituiertes Diazocin würde in der *cis*-Form zwei Diastereomere bilden, welche energetisch unterschiedlich sind. Bei der *trans/cis*-Isomerisierung sollte daher ein Isomer bevorzugt gebildet werden.

2.4 Verwendung neuer Spacer

Der Vergleich der Halbwertszeiten der thermischen Relaxation von Azobenzol-TATAs in Lösung und auf der Oberfläche zeigt, dass die Azobenzole auf der Goldoberfläche um ca. drei Größenordnungen schneller relaxieren.^[35,53] Verantwortlich dafür ist vermutlich die elektronische Kopplung der Azofunktion mit der Goldoberfläche, welche die Rotationsbarriere für die Isomerisierung stark absenkt.^[56] Um diesen Effekt zu umgehen, sollte ein isolierender Spacer in ein Azobenzol-TATA integriert werden, der die Konjugation zwischen der Azogruppe und der Plattform und damit auch der Oberfläche unterbindet. Dies sollte mit einem Trioxabicyclo[2.2.2]octan-Spacer ermöglicht werden, welcher zwei sp^3 -Zentren besitzt und somit die Konjugation unterbricht, durch seine käfigartige Struktur aber weiterhin eine orthogonale Orientierung des Photoschalters gewährleistet (**Abb. 2.3**).

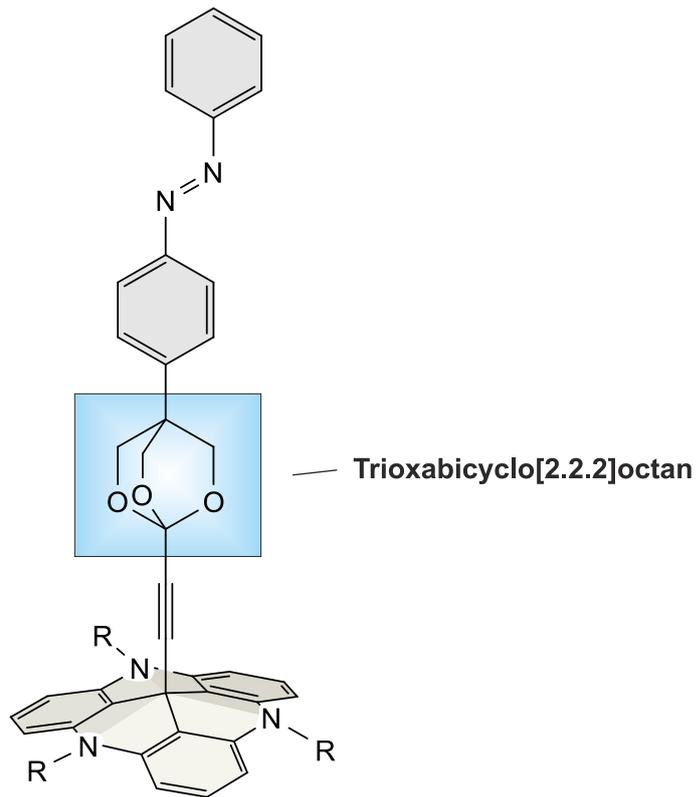


Abb. 2.3: Der Einbau eines Trioxabicyclo[2.2.2]octan-Spacers zwischen die Plattform und das Azobenzol würde sowohl die senkrechte Funktionalisierung als auch eine Unterbrechung der Konjugation garantieren.

3 Funktionalisierte Gold-Nanopartikel

Es sollten Gold-Nanopartikel mit Azobenzol-TATAs als Liganden hergestellt werden, um eine mögliche lichtinduzierte statistische Bewegung auf Oberflächen zu untersuchen. Für die Synthese von Goldkolloiden wurden in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Methoden etabliert.^[57] Ein klassisches Verfahren, um die Nanopartikel vor Aggregation zu bewahren, ist die Bedeckung der Oberfläche mit Citraten nach *J. Turkevich*.^[58] Richtungsweisend war die Veröffentlichung von *M. Brust*,^[59] welcher eine einfache Synthese thiolstabilisierter Nanopartikel entwickelte. Nachfolgend wurden sehr viele Abwandlungen dieser Synthese publiziert, wie zum Beispiel die Stabilisierung über lineare Polymere^[60] oder über das Oleylamin.^[61]

3.1 Vorarbeiten

Mit Azobenzol-TATAs belegte Gold-Nanopartikel wurden das erste Mal 2010 von *C. Klinkowski* hergestellt.^[51] Die Synthese dieser Goldkolloide konnte dabei auf zwei unterschiedlichen Wegen realisiert werden: Die Reduktion von Tetrachloridogoldsäure nach Zugabe von Oleylamin mit nachfolgender Substitution des entsprechenden Azobenzol-TATAs führte ebenso zu löslichen Partikeln wie die direkte Reduktion der Goldsäure in Gegenwart des Azobenzol-TATAs. Die erste Variante beruht auf einer modifizierten Methode von *D. V. Leff et al.*,^[62] während die Reduktion der Goldsäure in Gegenwart des Liganden auf der *Brust*-Methode^[59] basiert. Der Vorteil der *Brust*-Methode ist, dass die Partikel nur durch die Azobenzol-TATAs stabilisiert werden und im Gegensatz zur Variante mit dem Oleylamin keine gemischten Oberflächen erhalten werden. Ein Nachteil bleibt die Stabilität der Partikel, welche durch das Fehlen der langen Alkylketten des Oleylamins deutlich abnimmt. Daher führte bei der *Brust*-Synthese mit den Azobenzol-TATAs **1-4** nur der mit einer C₁₆-Alkylkette modifizierte Ligand **4** zu stabilen Gold-Nanopartikeln (**Abb. 3.1**).^[51]

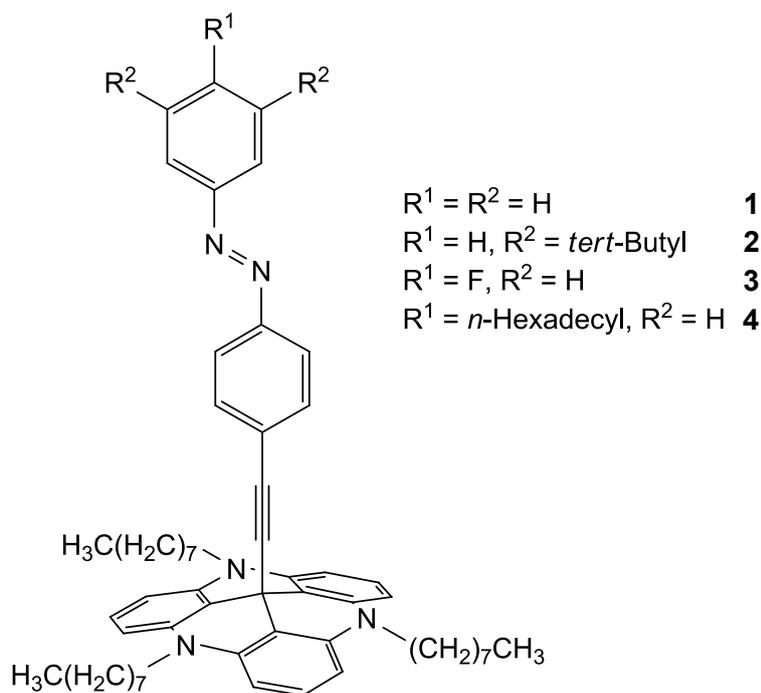


Abb. 3.1: Es wurden insgesamt vier Azobenzol-TATAs **1-4** untersucht, wobei nur das Molekül **4** bei der *Brust*-Synthese eine stabile Dispersion lieferte.^[51]

3.2 Synthese der TATA-Plattformen

Um weitere Untersuchungen an den Goldkolloiden durchführen zu können, mussten zunächst die entsprechenden Azobenzol-TATAs (Liganden) hergestellt werden. Die Synthese molekularer Plattformen wurde bereits von *B. W. Laursen* und *F. C. Krebs*^[63] sowie von *J. Kubitschke*^[64] publiziert und konnte daher ohne Probleme reproduziert werden. Dazu wurde zunächst aus 1,3-Dimethoxybenzol (**5**) und Diphenylcarbonat (**6**) das Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**7**) mit einer Ausbeute von 79 % hergestellt, welches anschließend mit Tetrafluorborsäure in 88 proz. Ausbeute zum Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (**8**) umgesetzt wurde (**Abb. 3.2**).

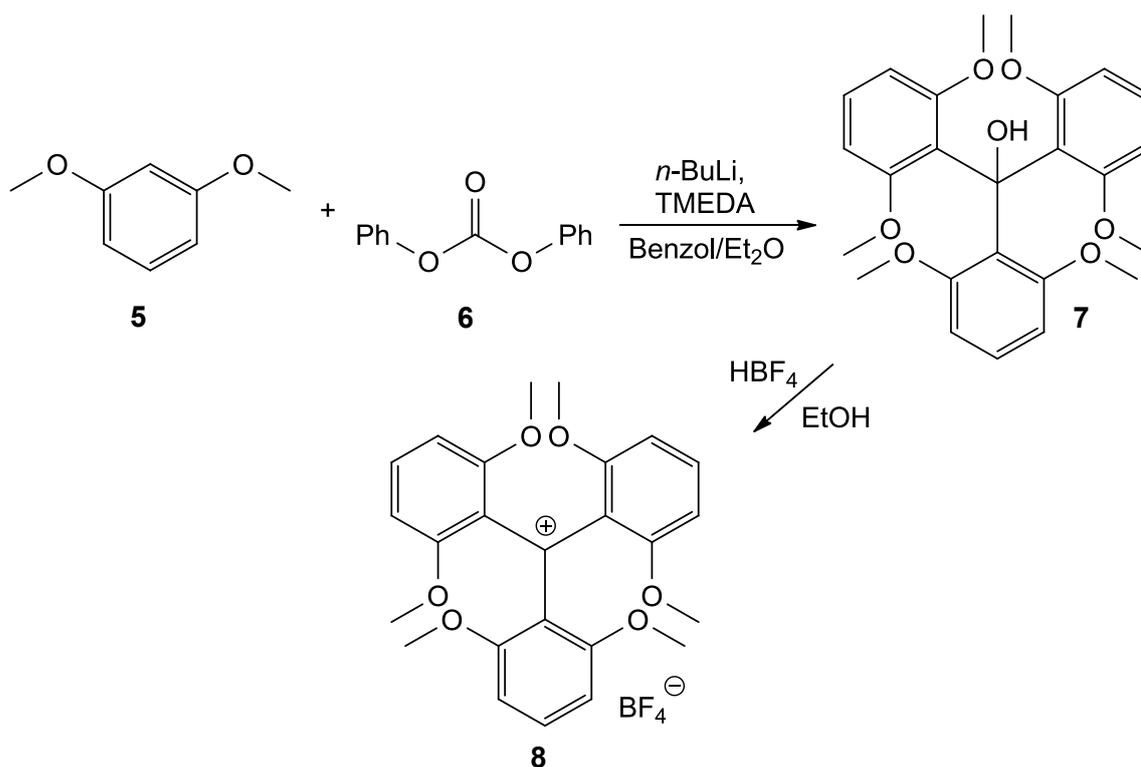


Abb. 3.2: Die Plattform-Vorstufe **7** aus 1,3-Dimethoxybenzol (**5**) und Diphenylcarbonat (**6**) konnte mit einer Ausbeute von 79 % hergestellt und durch Zugabe von Tetrafluorborsäure in das Kation **8** überführt werden (88 %).

Die Vorstufen **7** und **8** können durch Umsetzung mit primären Aminen verschiedener Alkylkettenlängen in diverse Triazatriangulene (TATAs) überführt werden, mit denen die Abstände der Plattformen auf der Oberfläche beeinflusst werden können.^[30,41] Es ist ebenfalls möglich, die aromatischen Ringe über Sauerstoffatome zu überbrücken, um Trioxatrianguleniumsalze (TOTA) zu erhalten,^[65] welche bereits auf $\text{Au}(111)$ -Oberflächen gemessen wurden.^[66] Trotz der Vielzahl an verfügbaren Plattformen wurden in der vorliegenden Arbeit nur die „Plattform-Prototypen“ Propyl-TATA **9** und Octyl-TATA **10** verwendet, da die Synthese neuer beziehungsweise modifizierter photoschaltbarer Einheiten im Vordergrund stand. Die TATA-Kationen **9** und **10** wurden durch Umsetzung mit n -Propylamin (**11**) beziehungsweise n -Octylamin (**12**) in Ausbeuten von 38 % und 48 % erhalten (**Abb. 3.3**). Die eher moderaten Ausbeuten sind mit der Bildung von gemischten aza- und oxaverbrückten Nebenprodukten zu erklären.^[63] Eine Verdopplung oder Verdreifachung des Ansatzes führte dabei nicht zu einer signifikanten Abnahme der Ausbeute, jedoch musste die Reaktionszeit entsprechend verlängert werden.

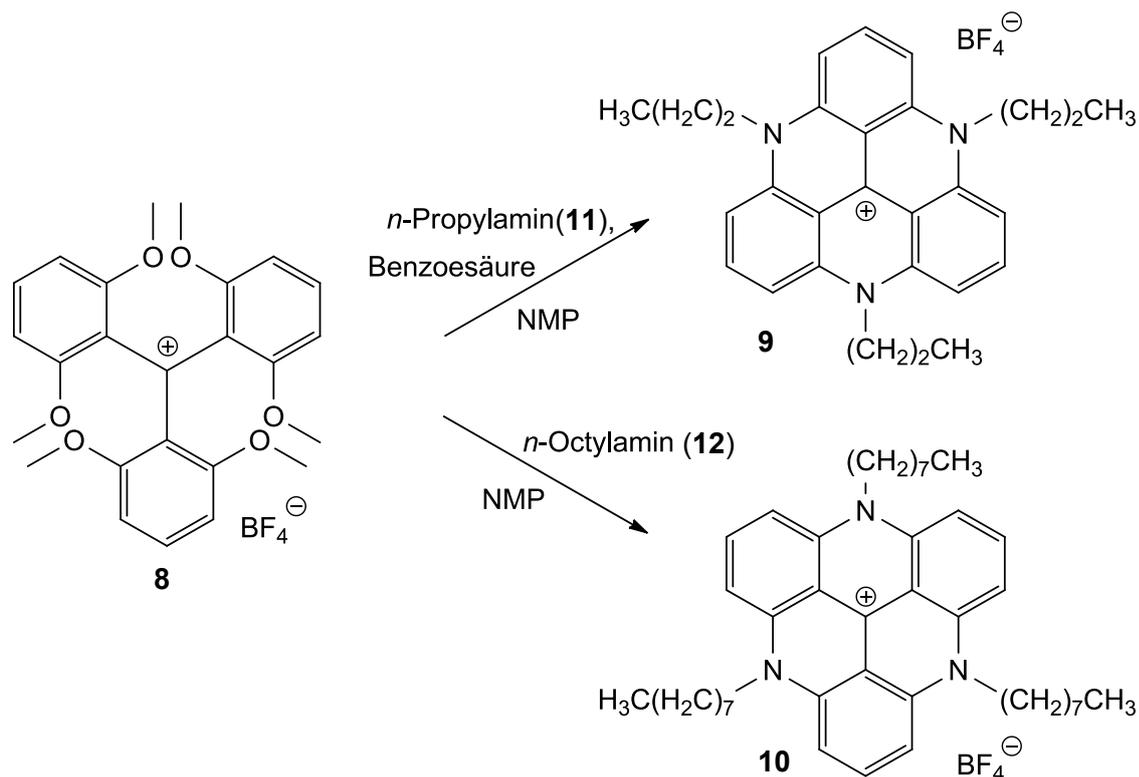


Abb. 3.3: Die Propyl- und Octyl-TATAs **9** und **10** konnten aus der Vorstufe **8** durch Umsetzung mit dem jeweiligen Amin mit Ausbeuten von 38 % und 48 % synthetisiert werden.

3.3 Synthese der Azobenzole

Den Grundbaustein für alle synthetisierten Azobenzole bildet das 4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]-anilin (**13**). Dieses ist zwar kommerziell erhältlich, jedoch wurde es bedingt durch den hohen Preis und den sehr großen Bedarf aus 4-Iodanilin (**14**) hergestellt. Das Anilin **13** konnte in einer *Sonogashira*-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen (**15**) (TMSA) mit einer Ausbeute von 91 % synthetisiert werden.^[67] Durch eine Oxidation wurde das Produkt **13** anschließend in die Nitrosoverbindung **16** überführt (**Abb. 3.4**). Das für die Oxidation verwendete Kaliumperoxomonosulfat (Oxon) ist ein starkes Oxidationsmittel, welches dennoch viele funktionelle Gruppen toleriert und eine gute Alternative zu beispielsweise Wasserstoffperoxid und Selendioxid darstellt.^[68]

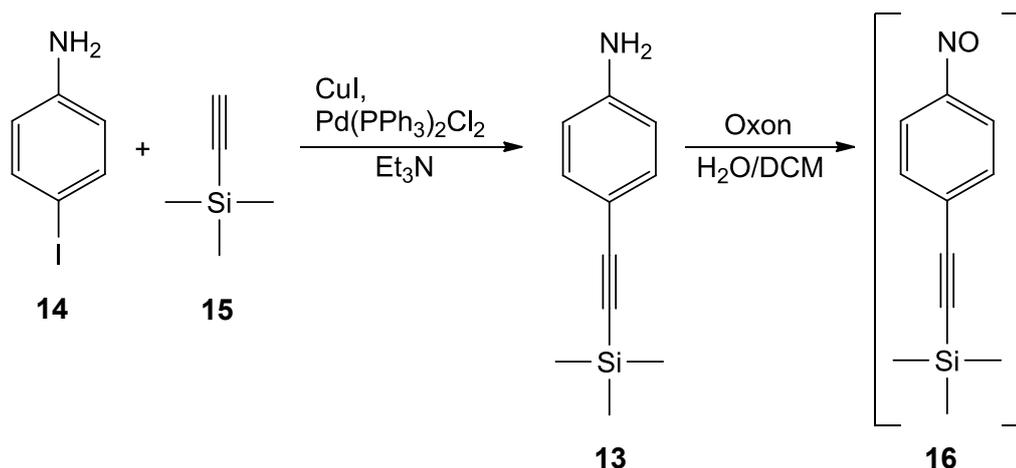


Abb. 3.4: Die Kupplungsreaktion aus 4-Iodanilin (**14**) und TMSA (**15**) lieferte in 91 proz. Ausbeute das Anilin **13**, welches mit Oxon zum Trimethyl[(4-nitrosophenyl)ethinyl]silan (**16**) oxidiert wurde.

Da Nitrosoverbindungen in der Regel empfindlich sind und an der Luft zu den entsprechenden Nitroverbindungen oxidieren, wurde die Verbindung **16** nicht isoliert, sondern im Überschuss eingesetzt. Die Nitrosokomponente **16** wurde anschließend lediglich durch Filtration über Kiesegel von nicht umgesetztem Amin **13** getrennt und mit verschiedenen Anilinen in einer *Mills*-Reaktion umgesetzt (**Abb. 3.5**).^[69] Die Abtrennung des nicht-oxidierten Amins **13** ist erforderlich, um die Bildung symmetrischer Nebenprodukte in der Folgereaktion zu vermeiden.

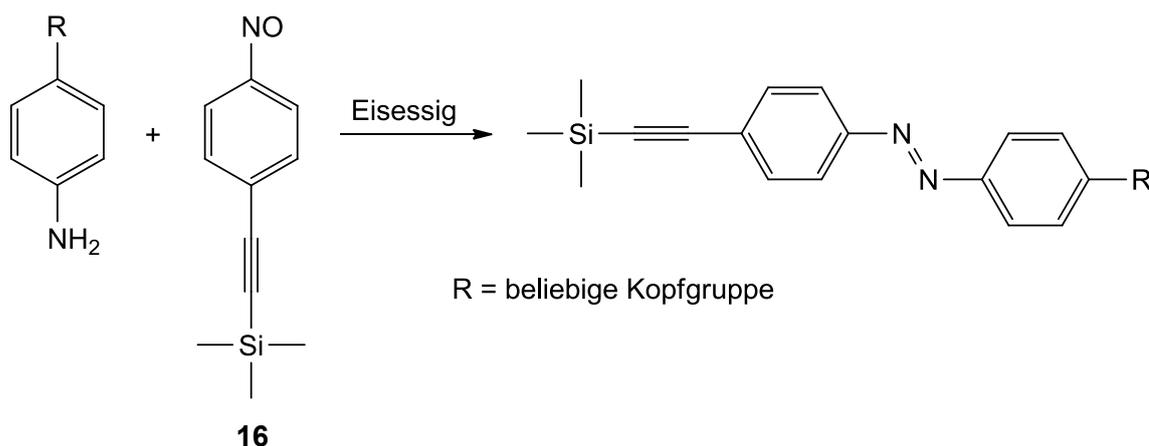


Abb. 3.5: Die in dieser Arbeit hergestellten Azoverbindungen wurden hauptsächlich mit Hilfe einer *Mills*-Reaktion aus der Nitrosokomponente **16** und verschiedenen Anilinen hergestellt.

Für die meisten in dieser Arbeit synthetisierten Azobenzole diente das Amin **13** als Nitrosokomponente, was im Wesentlichen in der Wahl der Aniline begründet ist. Eine Ausnahme bildet zum Beispiel das Stammsystem **17**, welches aus dem Amin **13** und dem Nitrosobenzol (**18**) mit einer Ausbeute von 54 % hergestellt wurde. Das Nitrosobenzol (**18**) ist kommerziell erhältlich, kann jedoch auch leicht durch Oxidation von Anilin (**19**) erhalten werden. Bei elektronenreichen Anilinen ergibt die Oxidation zu Nitrosoverbindungen schlechtere Ausbeuten, was in der Bildung von Azoxyverbindungen durch reaktive Hydroxylamine oder durch Überoxidation zu Nitroverbindungen begründet sein könnte (Abb. 3.6).^[70]

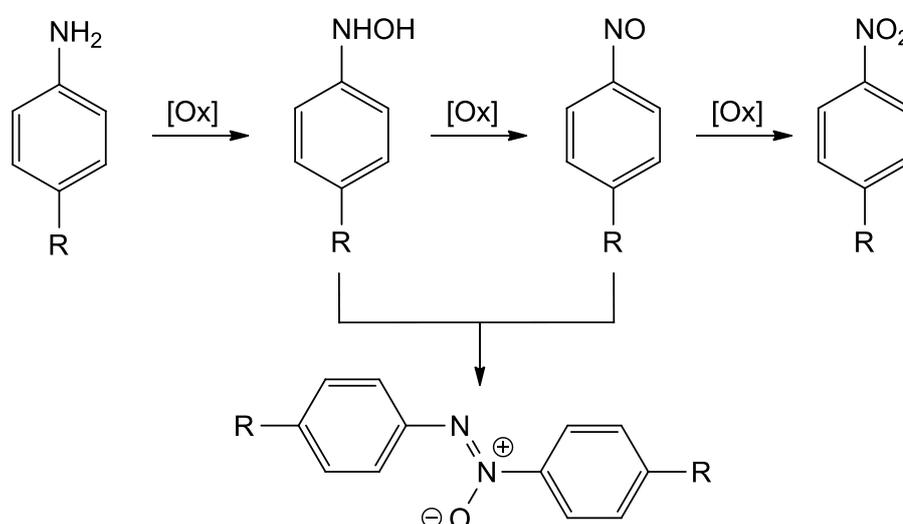


Abb. 3.6: Das bei der Oxidation eines Anilins auftretende Hydroxylamin kann *in situ* mit der Nitrosokomponente eine Azoxyverbindung bilden.

So führte zwar die Oxidation des 4-Hexylanilins (**20**) und die anschließende Umsetzung mit dem Amin **13** zur Azoverbindung **21**, jedoch lediglich mit einer Ausbeute von 14 %. Die Umsetzungen von 4-Decylanilin (**22**) und 4-Hexadecylanilin (**23**) und mit der Nitrosoverbindung **16** ergaben dagegen die Produkte **24** und **25** in Ausbeuten von 82 % und 49 % (Abb. 3.7). Die langen Alkylketten als Kopfgruppen sind für die Löslichkeit der funktionalisierten Gold-Nanopartikel von entscheidender Bedeutung.

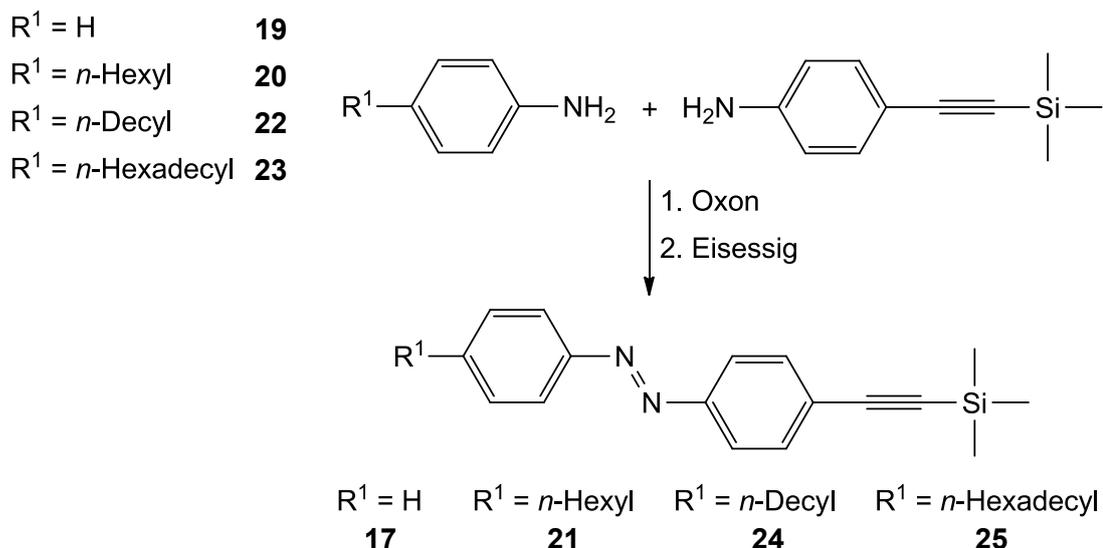


Abb. 3.7: Mit Hilfe der sauren Azokondensation konnten verschiedene Azobenzole mit Ausbeuten von 14 % bis 82 % erhalten werden.

3.4 Synthese der Azobenzol-TATAs (Liganden)

Die Verknüpfung der Plattformen **9** und **10** mit den verschiedenen Azobenzolen wurde nach einer von *J. Kubitschke* etablierten Methode durchgeführt.^[64] Das Azobenzol wird dabei in Tetrahydrofuran gelöst und mit der Plattform und Kaliumhydroxid versetzt, welches sowohl die Silylschutzgruppe entfernt als auch das entstehende terminale Alkin deprotoniert. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der kationischen Plattformen wurde die Lösung zusätzlich mit Ultraschall behandelt. Im Verlauf der Arbeit wurde festgestellt, dass die Verwendung von Ultraschall nicht notwendig ist, wenn ein Gemisch der Edukte und Kaliumhydroxid in Tetrahydrofuran über einen Zeitraum von 18 h refluxiert wird (**Abb. 3.8**). Ein Verlust an Ausbeute war bei dieser Methode nicht zu beobachten, tendenziell wurden sogar bessere Ergebnisse erzielt, da der verwendete Ultraschallfinger bei der bisherigen Methode nicht unter Rückfluss betrieben werden konnte.

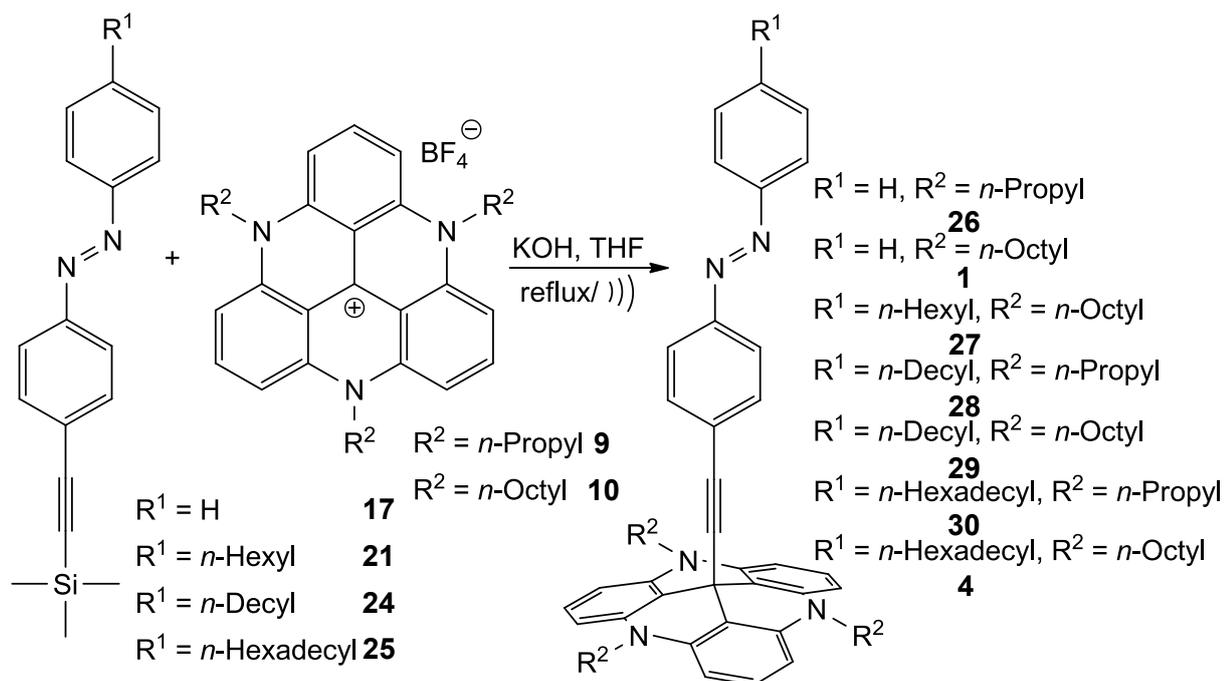


Abb. 3.8: Die Liganden konnten aus den entsprechenden Azoverbindungen durch Behandlung mit Ultraschall oder durch Refluxieren in Tetrahydrofuran erhalten werden.

Die Ausbeuten der Azobenzol-TATAs lagen zwischen 52 % und 84 % (**Tabelle 3.1**). Die Ausbeute der Reaktion hing stark von der Kristallisationsfähigkeit der Liganden ab. Die Kristallisation ist erforderlich, da das ebenfalls entstehende Trimethylsilanol säulenchromatographisch nur schlecht abzutrennen ist und das Rohprodukt trotz Filtration über Aluminiumoxid häufig nur als Öl vorliegt.

Tabelle 3.1: Die Azobenzol-TATAs konnten in Ausbeuten von 51 % bis 84 % erhalten werden.

Substanz	R ¹	R ²	Ausbeute [%]
H-Azo-3-TATA 26	H	C ₃ H ₇	80
H-Azo-8-TATA 1	H	C ₈ H ₁₇	77
6-Azo-8-TATA 27	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	52
10-Azo-3-TATA 28	C ₁₀ H ₂₁	C ₃ H ₇	72
10-Azo-8-TATA 29	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	63
16-Azo-3-TATA 30	C ₁₆ H ₃₃	C ₃ H ₇	84
16-Azo-8-TATA 4	C ₁₆ H ₃₃	C ₈ H ₁₇	80

Für das Azobenzol-TATA **1** ist es zudem gelungen, eine Kristallstruktur des intakten Moleküls zu erhalten. Die senkrechte Stellung des Azobenzols auf der Plattform ist deutlich zu erkennen (**Abb. 3.9**).

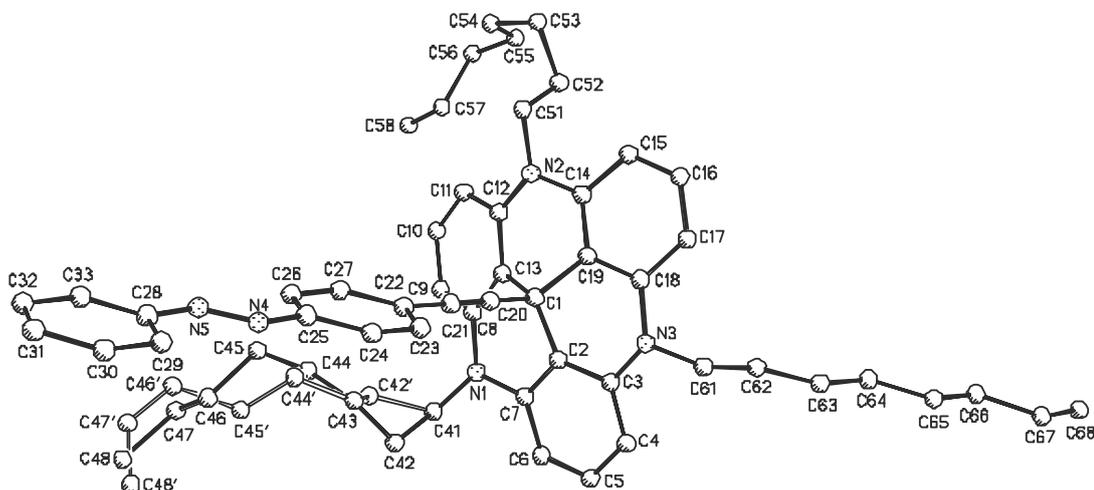


Abb. 3.9: Das ORTEP-Diagramm des Azobenzol-TATAs **1** belegt die orthogonale Stellung des Azobenzols zur TATA-Plattform.^[71]

3.5 Synthese der Gold-Nanopartikel

Für die Synthese der Goldkolloide standen zwei Methoden zur Verfügung, welche bereits zu stabilen Nanopartikeln geführt hatten (**Kap. 3.1**). Da die abgewandelte Methode nach *D. V. Leff et al.* (Stabilisierung der Partikel mit Oleylamin und anschließendem Ligandenaustausch) nur zu gemischten Oberflächen führt, wurde zunächst nur die *Brust*-Synthese angewendet.^[62,59] Dabei werden die Tetrachloridogoldsäure und der Ligand im Zweiphasensystem aus Wasser und Toluol unter Phasentransferkatalyse mit Natriumborhydrid reduziert. Neben den bereits bekannten Kolloiden **31** konnten auch lösliche Partikel aus dem Liganden **29** mit einer Decylkette als Kopfgruppe erzeugt werden. (**Abb. 3.10**).

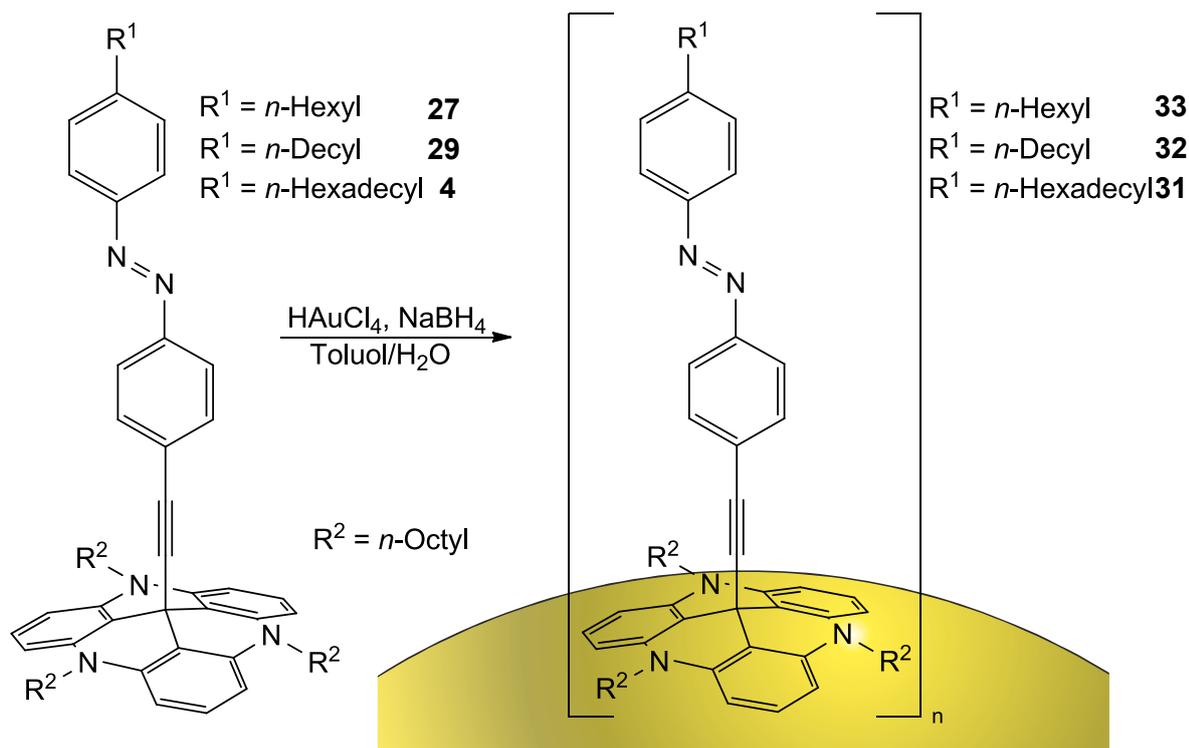


Abb. 3.10: Mit Hilfe der *Brust*-Methode konnten die funktionalisierten Partikel **31** bis **33** hergestellt werden.

Erste Versuche mit einer Hexylkette als Kopfgruppe (Ligand **27**) lieferten in Toluol schwer lösliche Partikel, welche sich schnell zersetzten und als schwarzer Niederschlag ausfielen. In Chloroform und Dichlormethan zeigten die Nanopartikel dagegen eine deutlich bessere Löslichkeit. Da diese Lösungsmittel aber nicht photostabil sind, wurden die Nanopartikel mit dem Liganden **27** nicht für AFM- und UV-Messungen in Betracht gezogen. Auf die zusätzlich auftretende Instabilität von Azobenzol-TATAs in Chloroform und Dichlormethan wird in **Kap. 4.4** näher eingegangen. Bei der Belegung der Nanopartikel mit dem Stammsystem **1** konnten nur unlösliche Partikel erhalten werden. Die Nanopartikel **32** mit dem Liganden **29** scheinen daher ein Kompromiss zwischen der Länge der Alkylkette und der Stabilität der Goldkolloide zu sein. Die bisher verwendete Hexadecylkette als Kopfgruppe beim Liganden **4** ist daher nicht mehr nötig, was die sterischen Behinderungen der einzelnen Kopfgruppen untereinander reduzieren sollte.

3.6 Analytik der Gold-Nanopartikel 31

Die Gold-Nanopartikel **31** wurden mit verschiedenen analytischen Methoden untersucht. Die NMR-Spektren zeigten stark verbreiterte Signale im aromatischen und im aliphatischen Bereich, was auf den geringen Abstand der Liganden zur Goldoberfläche zurückzuführen ist.^[72] Die Alkylketten der Plattform, die sich nahe an der Goldoberfläche befinden, sind in ihrer Beweglichkeit stark eingeschränkt und eher starr. Je weiter die Methylengruppen von der Oberfläche entfernt sind, desto besser können diese rotieren und sich im Raum anordnen. Die Alkylketten haben ebenso einen Einfluss auf die Linienbreite wie die Größe des Goldkerns, seine Rotationsgeschwindigkeit und die Beschaffenheit der Oberfläche.^[73,74]

Um nachzuweisen, dass der Ligand **4** intakt auf der Goldoberfläche positioniert wurde, wurden zusätzlich MALDI/LDI-Messungen durchgeführt und Elementaranalysen angefertigt. In den Spektren konnte die Masse des Liganden **4** eindeutig identifiziert werden. Für die Bestimmung der Elementaranalysen war es notwendig, eine sehr große Menge der Probe einzuwiegen, da der organische Anteil an den Partikeln sehr gering war. Die Verhältnisse von Kohlenstoff zu Stickstoff beziehungsweise von Kohlenstoff zu Wasserstoff ergaben Werte, die mit den Verhältnissen des reinen Liganden **4** vergleichbar waren. Mit dem erhaltenen Wert aus den Messungen der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) für die durchschnittliche Partikelgröße konnte so eine mittlere Belegungsdichte abgeschätzt werden (**Kap. 3.6.1**).

3.6.1 TEM-Experimente und Belegungsdichte

In der Arbeitsgruppe *Kienle* an der Technischen Fakultät der Universität Kiel wurden von *V. S. K. Chakravadhanula* TEM-Messungen an den Goldkolloiden **31** durchgeführt, um die durchschnittliche Partikelgröße zu bestimmen.^[75] Die Gold-Nanopartikel **31** wurden dazu per „drop-cast“ auf ein poröses Kohlenstoffgitter aufgebracht und die Bilder bei Beschleunigungsspannungen von 25-195 kV mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

Auf den von der Arbeitsgruppe *Kienle* erhaltenen TEM-Bildern waren je nach Konzentration und Bildausschnitt zwischen 300 und 500 Nanopartikel abgebildet, welche über die Software ImageJ ausgewertet wurden (**Abb. 3.11**, links). Im Durchschnitt wurden auf diese Weise pro

Probe ca. 3000 Goldkolloide vermessen und eine durchschnittliche Partikelgröße von 4.7 nm (± 1.5 nm) ermittelt.

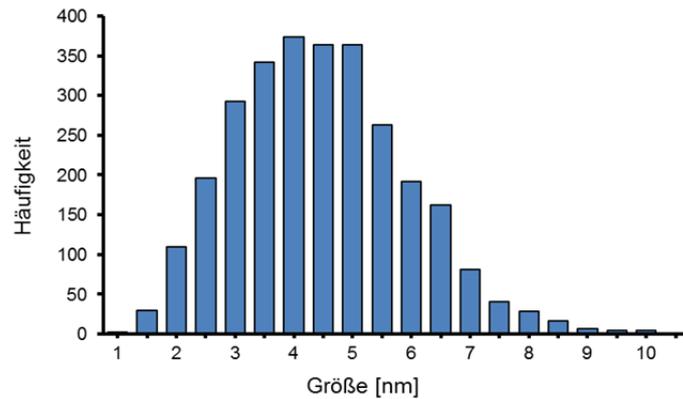
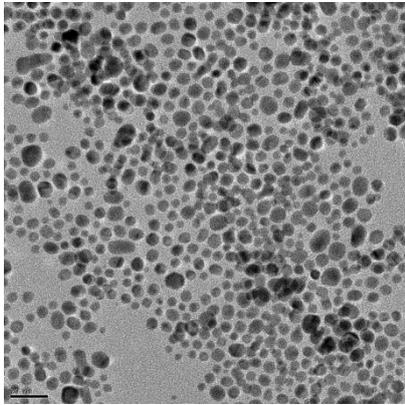


Abb. 3.11: Die Goldkolloide aus den TEM-Bildern^[75] (links) wurden mit dem Programm ImageJ einzeln ausgezählt und vermessen. Aus ca. 3000 Nanopartikeln wurde ein Histogramm mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 4.7 nm erstellt (rechts).

Aus der mittleren Partikelgröße und den zuvor erhaltenen Werten aus der Elementaranalyse konnte eine Belegungsdichte von ca. 78 % abgeschätzt werden. Dazu wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Die Partikel sind perfekte Goldkugeln.
2. Die Partikel sind monodispers mit einem Durchmesser von 4.7 nm.
3. Die Differenz aus Einwaage und organischem Anteil in der Elementaranalyse ist reines Gold.
4. Die Fläche eines Azobenzol-TATAs auf einer Goldoberfläche beträgt 135 \AA^2 .^[76]

Zunächst wurde aus der mittleren Partikelgröße über das Volumen die Masse einer entsprechend großen Goldkugel berechnet. Der Goldwert der Elementaranalyse wurde durch diese Masse geteilt um auf die Anzahl der Partikel in der Probe zu schließen. Die Anzahl der Liganden in der Probe wurde aus dem Kohlenstoffwert der Elementaranalyse und der Summenformel kalkuliert. Der Quotient aus der Anzahl der Liganden und der Anzahl der Partikel ergab eine Belegung von ca. 40 Azobenzol-TATAs pro Partikel. Aus dem theoretischen Platzbedarf von 135 \AA^2 ergab dies eine Belegungsdichte von 78 %. Durch die oben gemachten Annahmen kann dieser Wert jedoch nur als grobe Schätzung angesehen werden.

3.6.2 UV-Experimente

Umfangreiche Daten zum Schaltverhalten der Partikel konnten durch UV-Messungen gewonnen werden. Die UV-Spektren der Gold-Nanopartikel **31** zeigen bei ca. 530 nm (± 5 nm) eine starke Absorption, die auf die Plasmonenresonanzfrequenz zurückzuführen ist. Diese wird durch die oberflächennahen Elektronen im Metall verursacht, welche durch Bestrahlung zu einer kohärenten Schwingung angeregt werden.^[77] Der π - π^* -Übergang liegt abhängig von der Probe bei ca. 350 nm (± 10 nm) und kann zum Nachweis der *cis/trans*-Isomerisierung herangezogen werden. Nach der Belichtung einer Lösung der Partikel **31** in Toluol mit 365 nm konnte eine signifikante Abnahme der Absorption des π - π^* -Übergangs beobachtet werden (**Abb. 3.12**).

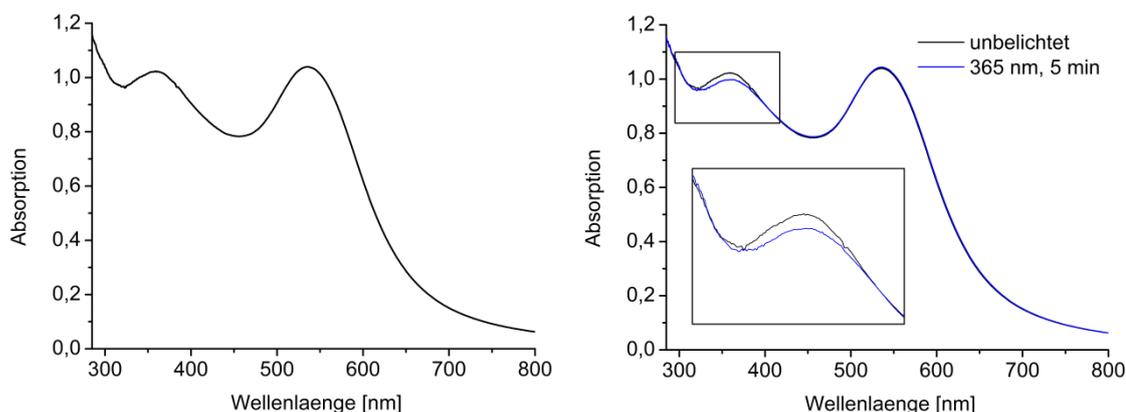


Abb. 3.12: Das Übersichtsspektrum (links) zeigt den π - π^* -Übergang bei 356 nm und die Plasmonenresonanzfrequenz bei 535 nm. Der Vergleich zwischen belichteter (rechts, blau) und unbelichteter Probe (rechts, schwarz) zeigt eine Abnahme der Absorption bei 356 nm.

Um das Schaltverhalten eingehender zu untersuchen wurde eine Probe der Partikel **31** in Toluol abwechselnd für je 5 min mit 365 nm und 455 nm belichtet. Nach jeder Belichtung wurde ein UV-Spektrum aufgenommen und die jeweiligen Maxima der π - π^* -Übergänge wurden gegen die Experimentnummer aufgetragen. Dabei zeigte sich, dass die mit Azobenzol-TATAs belegten Nanopartikel **31** scheinbar ohne eine große Abnahme der Absorption reversibel geschaltet werden können (**Abb. 3.13**, links). Die Differenz der Absorptionsmaxima zwischen Experiment 7 und 8 ist nur um ca. 2 % größer als die Differenz der entsprechenden Werte bei den Experimenten 1 und 2. Eine Untersuchung dieser *cis/trans*-Isomerisierung über einen Zeitraum von ca. 5 h zeigte jedoch, dass die Werte der jeweiligen

Absorptionen immer weiter auseinander driften (**Abb. 3.13**, rechts). Dies liegt vermutlich an der zunehmenden Ablösung der Azobenzole von der Oberfläche, welche natürlich unabhängig von ihrer Verbindung zur Oberfläche schalten und die Messung beeinflussen.

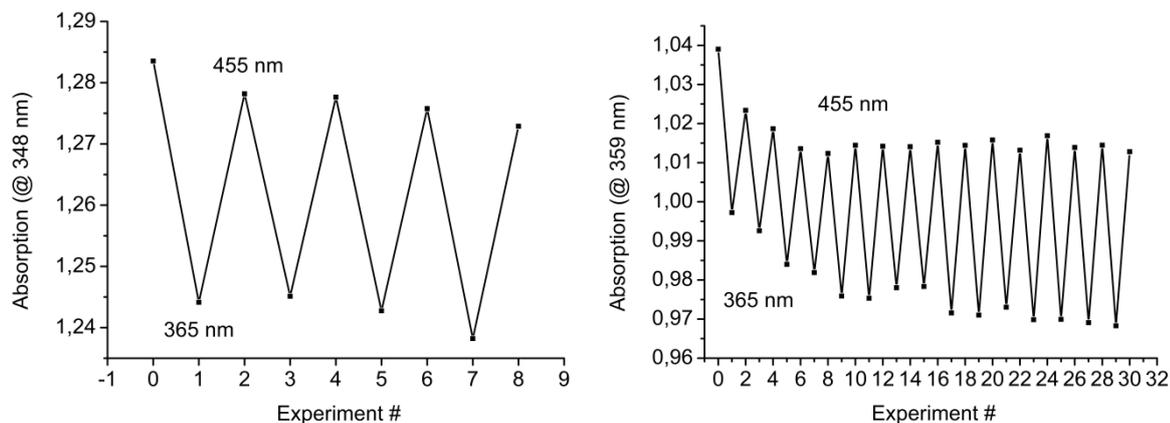


Abb. 3.13: Eine Probe wurde abwechselnd jeweils 5 min mit 365 nm und 455 nm belichtet und zwischendurch am UV-Gerät vermessen (links). Eine weitere Probe wurde auf die gleiche Weise behandelt, die Belichtungszeit betrug jedoch jeweils 10 min über einen Zeitraum von ca. 5 h (rechts).

Dieser Effekt wird noch deutlicher, wenn die UV-Spektren der Schaltcyclen am Beispiel der Plasmonenresonanzfrequenz betrachtet werden (**Abb. 3.14**, links). Dabei ist nicht nur eine Abnahme der Absorption zu erkennen, sondern auch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu geringeren Wellenlängen. Die Vermutung liegt nahe, dass die Azobenzol-TATAs **4** von der Oberfläche gelöst werden und die Partikel daher durch die fehlende Stabilisierung ausfallen. Dies führt zu einer Erniedrigung der Konzentration der Nanopartikel **31** und somit zu einer Abnahme der Absorption. Werden die Partikel mit Methanol ausgefällt, sollten in der überstehenden Lösung weder Partikel noch Liganden vorhanden sein. Das UV-Spektrum dieser Lösung zeigt dennoch starke Absorptionen bei ca. 340 nm und 520 nm, welche eindeutig nicht den Gold-Nanopartikeln **31** zuzuordnen sind (**Abb. 3.14**, rechts). Die blass rosafarbene Lösung über den ausgefällten Partikeln **31** impliziert, dass die Liganden **4** nicht nur von der Oberfläche abgelöst wurden, sondern auch in Azobenzol und TATA-Plattform gespalten wurden. Wären die abgelösten Azobenzol-TATAs **4** noch intakt, müsste die Lösung orange oder gelb erscheinen.

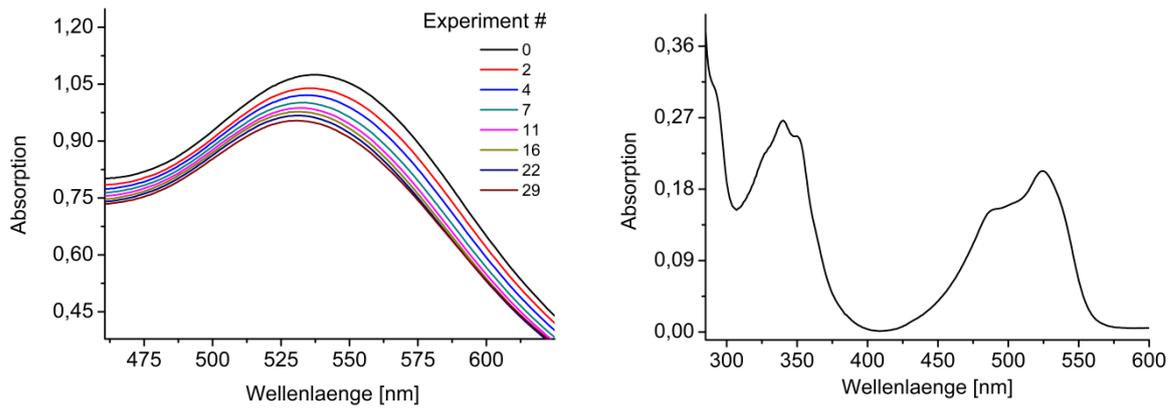


Abb. 3.14: Links: Die Absorption Plasmonenresonanz nimmt bei steigender Anzahl an Schaltcyclen ab und das Absorptionsmaximum wird zu kleineren Wellenlängen verschoben. Rechts: Das UV-Spektrum der Lösung über den mit Methanol ausgefällten Partikeln **31** zeigt Absorptionen, welche vermutlich von den Zerfallsprodukten der Liganden **4** hervorgerufen werden.

Die Korrelation zwischen Messzeit und UV-Absorption konnte auch bei der Bestimmung der thermischen Relaxationszeit beobachtet werden. Zur Bestimmung der Halbwertszeit wurden verschiedene Proben der Nanopartikel **31** in Toluol UV-spektroskopisch vermessen und anschließend zwischen 5 und 10 min mit 365 nm belichtet. Alle 20 bis 30 min wurden weitere UV-Spektren aufgenommen und die jeweiligen Absorptionen des π - π^* -Übergangs wurden nach **Gleichung 1** logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Da die Konzentration der *cis*-Spezies nicht bekannt war, wurde sie nach **Gleichung 2** durch die Absorption der *trans*-Spezies vor der Belichtung und zum Zeitpunkt t ersetzt. Aus den daraus erhaltenen Steigungen, wurde über **Gleichung 3** die Halbwertszeit bestimmt. Die verwendeten Gleichungen leiten wurden aus dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung abgeleitet.

$$\ln[cis(t)] = -kt + \ln[cis(t_0)] \quad (1)$$

$$A[cis(t)] = A[trans] - A[trans(t)] \quad (2)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

mit $[cis(t)]$ = Konzentration der *cis*-Spezies zum Zeitpunkt t ,

$[cis(t_0)]$ = Konzentration der *cis*-Spezies zum Zeitpunkt $t = 0$,

k = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion,

A = Absorption.

Der Vergleich der Werte zeigt eindeutig eine Zunahme der Halbwertszeit mit der Zeit (**Tabelle 3.2**). Der von *C. Klinkowski* erhaltene Wert^[51] stimmt mit dieser Tendenz überein. Die Zunahme der Halbwertszeit in der Tatsache begründet, dass die thermische Relaxation auf Oberflächen deutlich schneller abläuft als in Lösung.^[53] Die verschiedenen Halbwertszeiten der Goldkolloide **31** liegen alle zwischen den gemessenen Halbwertszeiten der Azobenzol-TATAs in Lösung und auf der Oberfläche.^[35]

Tabelle 3.2: Die gemessenen Halbwertszeiten steigen mit der Dauer der Messung.

Messdauer [min]	Halbwertszeit [h]
46	1.4 ^[51]
160	3.2
235	5.2
320	7.6
460	8.4

Durch eine genauere Betrachtung der Messungen über einen längeren Zeitraum kann eine Halbwertszeit für die erste Hälfte der Messung und eine weitere für die zweite Hälfte der Messung bestimmt werden (**Abb. 3.15**). Die erste Halbwertszeit liegt mit 4.6 h im Bereich der thermischen Relaxation der Nanopartikel, während die zweite Halbwertszeit mit 40 h im Bereich der Azobenzol-TATAs liegt.

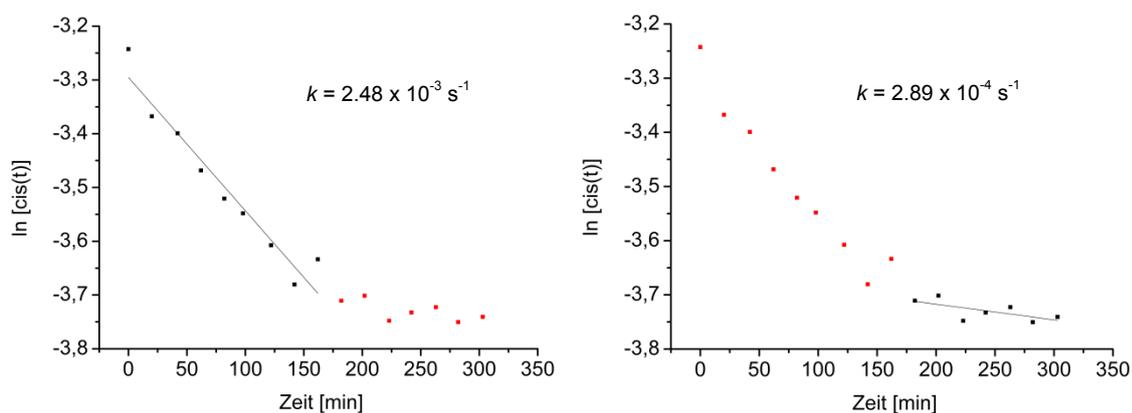


Abb. 3.15: Die Halbwertszeit der ersten Hälfte der Messzeit (links) ist deutlich geringer als die Halbwertszeit der zweiten (rechts).

Die UV-Spektren der thermischen Rückisomerisierung zeigen genau wie zuvor beobachtet eine Abnahme der Plasmonenresonanz, welche auch beim Belichten keine Änderung zeigen sollte. Eine Zunahme der Absorption durch die Anreicherung des *trans*-Isomers (bedingt durch die thermische Relaxation) ist nicht zu beobachten, tatsächlich nimmt sie gegenläufig zum π - π^* -Übergang noch weiter ab (**Abb. 3.16**).

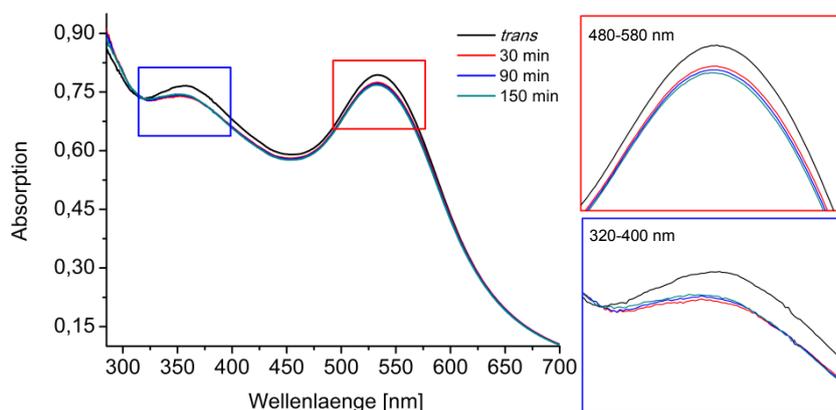


Abb. 3.16: Die Absorption der Plasmonenresonanzfrequenz (rot) nimmt bei der thermischen Relaxation gegenläufig zur Absorption des π - π^* -Übergangs ab.

Abschließend ist nach gründlichen Untersuchungen festzuhalten, dass die mit Azobenzol-TATAs funktionalisierten Nanopartikel für Langzeitmessungen in Lösung nicht geeignet sind. Die sehr geringe Änderung der Absorption nach der Belichtung der Partikel mit 365 nm deutet auf einen Schaltvorgang der Azobenzol-TATAs auf der Oberfläche hin, es ist jedoch nicht eindeutig belegt, ob diese Änderung der Absorption nicht durch geringe Mengen abgelöster Liganden hervorgerufen wird.

3.7 AFM-Messungen

Um eine statistische Bewegung der Nanopartikel induziert durch die *cis/trans*-Isomerisierung der Azobenzoleinheiten zu untersuchen, wurden AFM-Messungen in der Arbeitsgruppe *Magnussen* von *M. Müller* im Institut für Experimentelle und Angewandte Physik an der Universität Kiel durchgeführt.^[78] Die Kolloide **31** wurden dabei sowohl auf Au(111)-Oberflächen als auch auf Glimmer aufgebracht. Schichtsilikate wie Glimmer sind besonders

für AFM-Messungen geeignet, weil sie nach Abtrennung der obersten Schichtebene sehr saubere und glatte Oberflächen aufweisen.^[79] Die Proben wurden anschließend am AFM im „tapping mode“ mit verschiedenen Sollwert- und Treiberamplituden vermessen. Die gemessenen Topographien sind in **Abb. 3.17** dargestellt. Auf den Aufnahmen sind deutlich die Nanopartikel zu erkennen, welche auf der Oberfläche platziert wurden. Bei den Scans der Au(111)-Oberfläche sind zusätzlich die einzelnen Goldstufen des Kristalls zu sehen (**Abb. 3.17**, rechts).

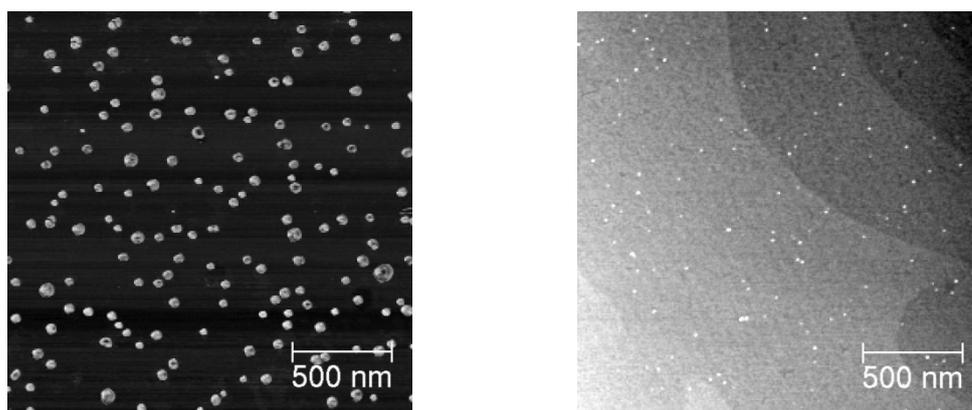


Abb. 3.17: Die funktionalisierten Gold-Nanopartikel **31** wurden sowohl auf Glimmer (links) als auch auf Au(111) untersucht (rechts).^[78]

Die beschichteten Proben wurden 80 min mit einer Quecksilberdampfampe belichtet und anschließend erneut vermessen. Da die Substrate aus technischen Gründen nicht direkt im AFM-Gerät belichtet werden konnten, musste die Bestrahlung außerhalb des Aufbaus erfolgen. Die Schwierigkeit bestand darin, exakt die zuvor vermessene Stelle wiederzufinden und die Partikel dabei nicht versehentlich mit der AFM-Spitze zu verschieben.

Der Vergleich der ersten Messungen vor und nach der Belichtung zeigte keine statistische Bewegung der Partikel (**Abb. 3.18**). Dafür kommen verschiedene Gründe in Frage: Wie bereits in **Kap. 3.6** beschrieben, neigen die mit Azobenzol-TATAs belegten Partikel **31** in Lösung zur Zersetzung. Zur Präparation wurden die Substrate 20 h bei Raumtemperatur in eine Lösung der Gold-Nanopartikel **31** in Toluol eingelegt. Demnach wäre es möglich, dass die Partikel beim Auftragen auf das Substrat die Liganden verloren haben. Sie würden so mehr oder weniger als unbelegte Goldklumpen auf der Oberfläche liegen, die zu keiner Photoisomerisierung mehr imstande wären. Ebenso könnte die Belegungsdichte der Liganden für eine Bewegung der Goldkolloide nicht ausreichend sein. Zudem besteht die Möglichkeit,

dass die Kraftübertragung der *cis/trans*-Isomerisierung unabhängig von der Belegungsdichte nicht für eine Bewegung der Gold-Nanopartikel ausreicht.

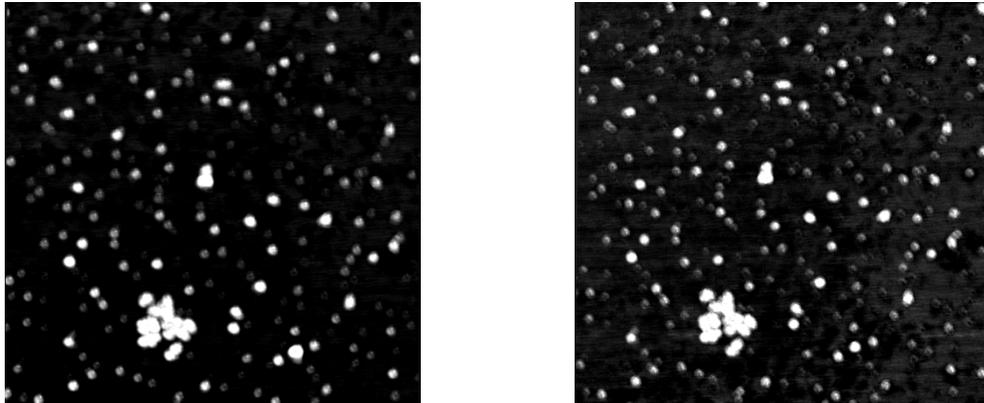


Abb. 3.18: Der Vergleich der unbelichteten Probe (links) mit der belichteten (rechts) zeigte keine signifikante Veränderung der Position der Goldkolloide.^[78]

Die Schwierigkeiten bezüglich der Stabilität der Nanopartikel und die bis jetzt erfolglosen Transportversuche waren der Anlass, das Projekt der funktionalisierten Gold-Nanopartikel zunächst nicht weiter zu verfolgen.

4 Funktionalisierte Gold(111)-Oberflächen

Die Belegung von Gold(111)-Oberflächen mit Azobenzol-TATAs wurde in den letzten Jahren bereits erfolgreich durchgeführt und mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht.^[30,35,41,66,80] Die verwendeten Techniken zur Oberflächenanalytik reichten von der Rastertunnelmikroskopie (STM) über die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) bis zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und zur thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS). Die Photoisomerisierung auf der Oberfläche konnte bislang jedoch nur durch Cyclovoltammetrie (CV) und über Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPR) bewiesen werden.^[53,54] Aus diesem Grund sollten Azobenzol-TATAs mit neuen funktionellen Kopfgruppen synthetisiert werden, welche für eine oberflächenspezifische Analytik geeignet sind.

4.1 Weitere Methoden zur Oberflächenanalytik

Andere vielversprechende Methoden zur Untersuchung der gebildeten Monolagen und der Photoschaltung auf der Oberfläche sind die Infrarot-Reflexion-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS),^[81,82] die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)^[83,84] und Reibungskraftmessungen (FFM).^[85] Letztere sind von der Rasterkraftmikroskopie abgeleitet, nur dass hier zusätzlich die laterale Kraft auf den Cantilever gemessen wird. Durch Unterschiede in dieser „Reibung“ können weitere Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit gewonnen werden. So ist es zum Beispiel möglich, anhand der Reibung zwischen Fluor- und Wasserstoff-terminierten Molekülen zu unterscheiden.^[86] Bei IRRAS-Messungen wird im Gegensatz zur IR-Spektroskopie in Lösung nicht in Transmission, sondern in Reflexion gemessen. Entsprechend der Oberflächenauswahlregel^[87] tragen dabei nur die Schwingungen zum IR-Spektrum bei, die eine Komponente des Übergangsdipolmoments senkrecht zur Oberfläche besitzen.^[88,89] Eine senkrechte Orientierung in *trans* sollte also eindeutig von einer *cis*-Ausrichtung unterschieden werden können. Es wurden bereits verschiedene Azobenzol-TATAs mit Hilfe von IRRAS vermessen, die aussichtsreichste Verbindung bildete dabei das Azobenzol-TATA mit einer Methoxy-Kopfgruppe.^[35,90]

Für die verschiedenen analytischen Methoden ist es notwendig, bestimmte Kopfgruppen an den Azobenzol-TATAs anzubringen, um beispielsweise eine bestimmte Auswahlregel zu erfüllen. Im Folgenden wurden daher Azobenzol-TATAs designt, die für oberflächensensitive Messungen besonders geeignet sein können.

4.2 Synthese der modifizierten Azobenzol-TATAs

Für die vielen analytischen Methoden kommt eine Vielzahl von Kopfgruppen in Frage. Die gewählten Azobenzole wurden analog zu der in **Kap. 3.3** beschriebenen Synthese aus den entsprechenden Aminen hergestellt. Dabei war zu beachten, dass elektronenarme Aniline in der Azokondensation nicht als Aminokomponenten eingesetzt werden können, da ihre Nucleophilie nicht mehr ausreichend für eine Reaktion mit der Nitrosokomponente ist. Die Oxidation eines elektronenarmen Anilins zur Nitrosoverbindung gelingt dagegen ohne Probleme.^[91] Das Abtrennen des eventuell noch vorhandenen Amins ist in diesem Fall aufgrund seiner Unreaktivität nicht zwingend erforderlich. Auf diese Weise konnte zum Beispiel das fluorsubstituierte Azobenzol **34** aus 4-Fluoranilin (**35**) mit einer Ausbeute von 38 % hergestellt werden (**Abb. 4.1**). Das daraus mit 76 proz. Ausbeute hergestellte Fluorazobenzol-TATA **3** wurde bereits von *C. Klinkowski* synthetisiert^[51] und zeigte bei STM-Aufnahmen hoch geordnete Monolagen.^[76] Durch die Fluorsubstituenten sollte das Molekül **3** auch für die geplanten Reibungsmessungen geeignet sein.

Angeregt durch die Bildung geordneter Monolagen des Fluorazobenzol-TATAs **3** sollte analog ein Pentafluorderivat **36** synthetisiert werden. Die Oxidation von Pentafluoranilin (**37**) zur entsprechenden Nitrosokomponente mit anschließender Azokondensation zum Produkt **38** gelang mit einer Ausbeute von 64 %. Das Pentafluorazobenzol-TATA **36** konnte allerdings weder unter Rückfluss noch durch Behandlung mit Ultraschall erhalten werden (**Abb. 4.2**).

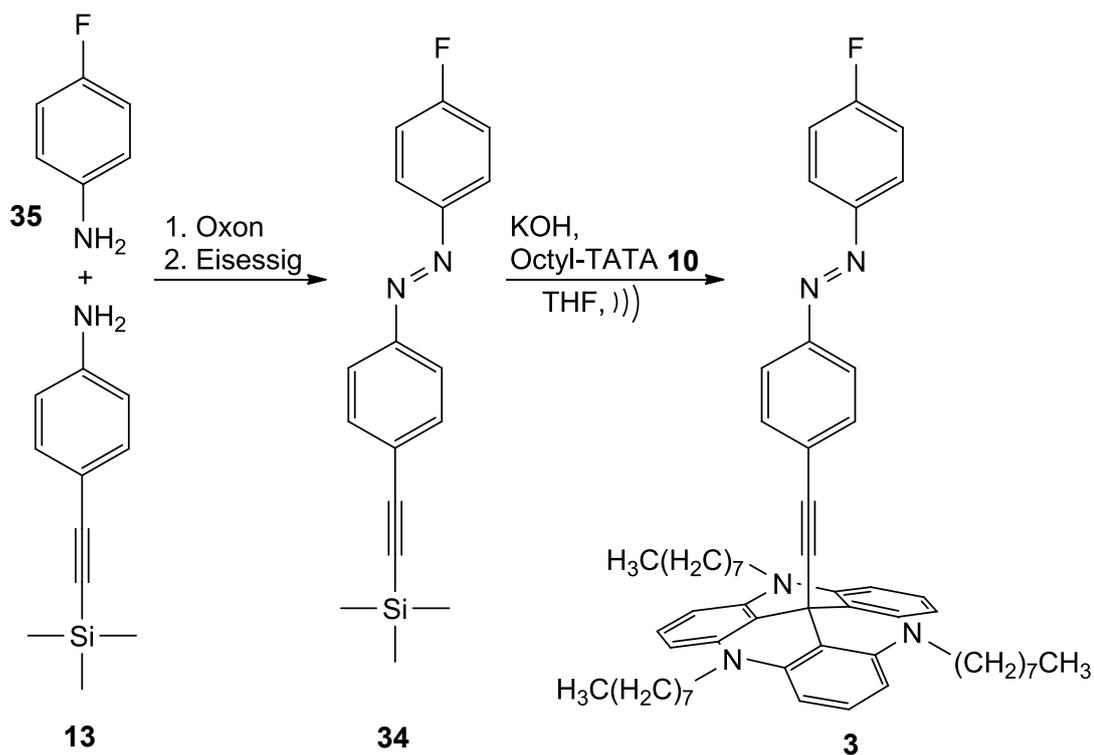


Abb. 4.1: Das Azobenzol **34** wurde aus 4-Fluoranylil (**35**) und dem Amin **13** mit 38 proz. Ausbeute hergestellt. Die Umsetzung zum Azobenzol-TATA **3** gelang mit einer Ausbeute von 76 %.

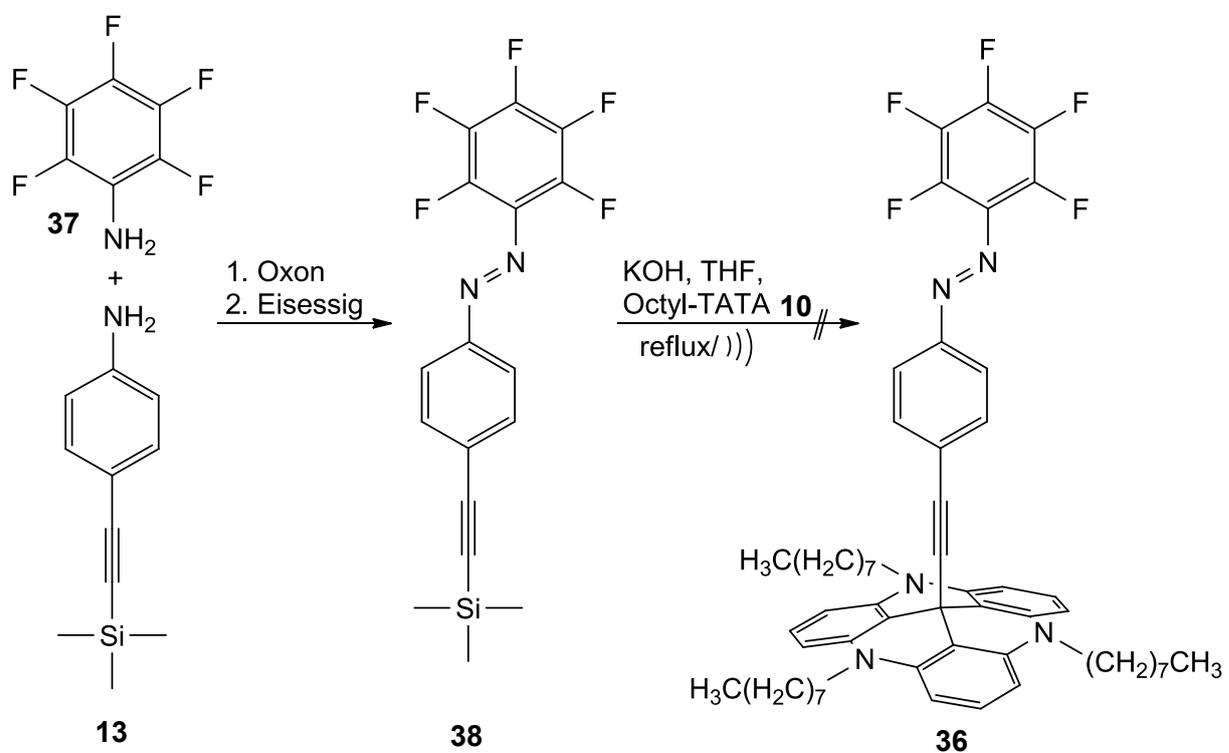


Abb. 4.2: Das Pentafluorazobenzol **38** konnte mit einer Ausbeute von 64 % hergestellt werden. Die weitere Umsetzung mit Octyl-TATA **10** konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.

MALDI-Untersuchungen legen nahe, dass das Produkt zwar entstanden war, anschließend jedoch ein Fluoratom durch eine Hydroxygruppe ersetzt wurde. Dafür spricht, dass der aromatische Ring durch die Fluorsubstituenten elektronenarm und daher anfällig für eine nucleophile Substitution ist. Zudem konnte die Filtration zur Abtrennung der überschüssigen Plattform **10** nur mit sehr polaren Lösungsmitteln erreicht werden, was für eine Substitution durch eine Hydroxygruppe spricht. Mehrere Versuche unter wasserfreien Bedingungen, die Verknüpfung des Azobenzols **38** mit dem TATA **10** durch Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid zu erreichen, waren nicht erfolgreich.

Für die IRRAS-Messungen wurden Moleküle mit Kopfgruppen gesucht, welche charakteristische Schwingungen im Infrarotspektrum zeigen. Durch die signifikante Bande der CN-Schwingung bei ca. 2200 Wellenzahlen sollten Nitrile dafür besonders geeignet sein.^[92] Das Azobenzol-TATA **39** mit einer Cyano-Kopfgruppe ist bereits literaturbekannt und konnte mittels IRRAS-Messungen untersucht werden.^[35] Für die Reproduktion der Synthese wurde nach der oben beschriebenen Methode zunächst das 4-Aminobenzonitril (**40**) mit dem Amin **13** zum Azobenzol **41** umgesetzt. Die Ausbeute konnte dabei von 65 % auf 85 % gesteigert werden. Die Folgereaktion zum Azobenzol-TATA **39** wurde mit einer Ausbeute von 48 % erreicht (**Abb. 4.3**).

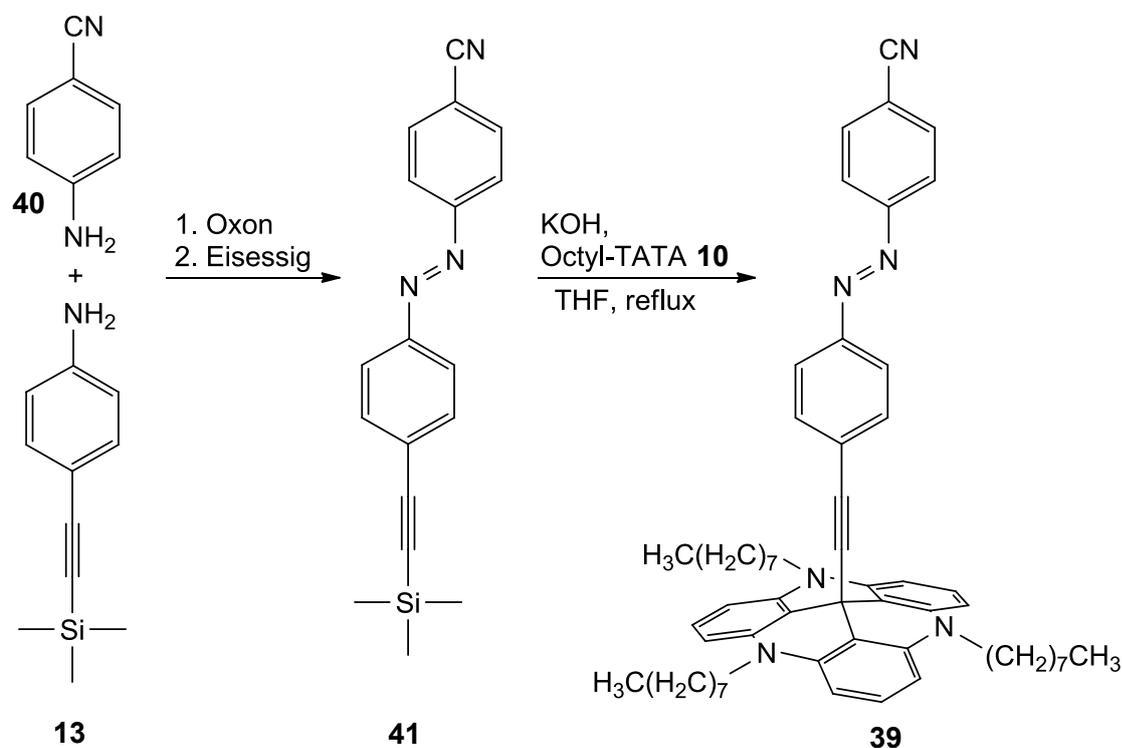


Abb. 4.3: Aus 4-Aminobenzonitril (**40**) wurde das Cyanoazobenzol **41** hergestellt (85 %), welches mit 48 proz. Ausbeute zum Azobenzol-TATA **39** umgesetzt wurde.

Für einen noch besseren Kontrast sollte eine Isocyanat-Kopfgruppe sorgen, welche im IR eine sehr starke Bande zwischen 2000 und 2300 Wellenzahlen zeigt.^[93] Da Isocyanate empfindlich gegenüber Nucleophilen sind und schnell zu Harnstoffen oder Carbamaten reagieren, sollte zunächst das Amin-terminierte Azobenzol-TATA **42** hergestellt werden. Das entsprechende Azobenzol **43** wurde aus 4-Phenylendiamin (**44**) mit einer Ausbeute von 57 % gewonnen. Dabei musste die Nitrosokomponente **16** langsam zur Reaktionsmischung getropft werden, um die Bildung des Nebenprodukts **45** zu reduzieren (**Abb. 4.4**).

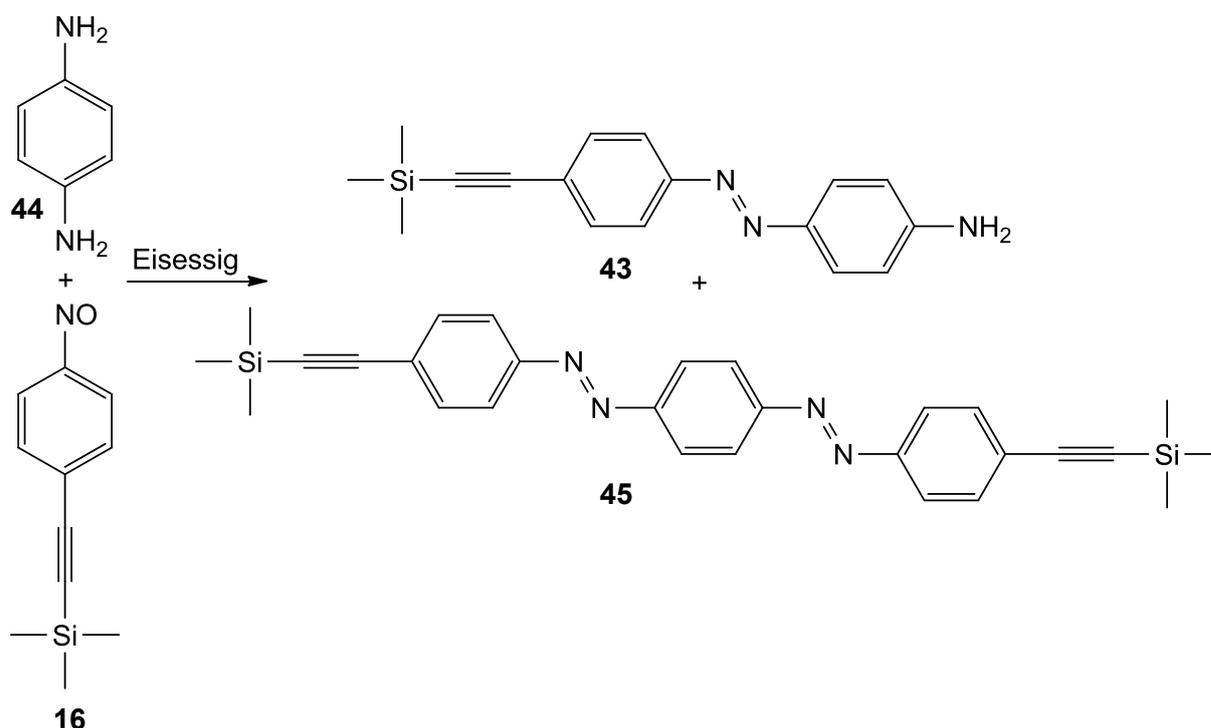


Abb. 4.4: Bei Azokondensation von 4-Phenylendiamin (**44**) und der Nitrosoverbindung **16** konnten neben 57 % des Produkts **43** auch 12 % des Nebenprodukts **45** isoliert werden.

Das Aminoazobenzol **43** konnte mit Hilfe von Ultraschall mit einer Ausbeute von 47 % mit dem Octyl-TATA **10** verknüpft werden (**Abb. 4.5**). Das Aminoazobenzol-TATA **42** wurde anschließend auf eine 20 proz. Lösung aus Phosgen (**46**) in Toluol gegeben und unter Rückfluss erhitzt.^[94] Dabei ist es sowohl wichtig, die Phosgenlösung vorzulegen, um eine möglichst hohe Konzentration zu gewährleisten, als auch die Lösung zu erhitzen, um die entstehenden Dimere der Isocyanate aufzubrechen.^[95] Das gewünschte Isocyanat **47** ist bei dieser Reaktion laut IR- und MALDI-Spektren entstanden, aber eine Aufreinigung durch chromatographische und kristallographische Methoden blieb erfolglos. Das Produkt **47** konnte nicht isoliert werden.

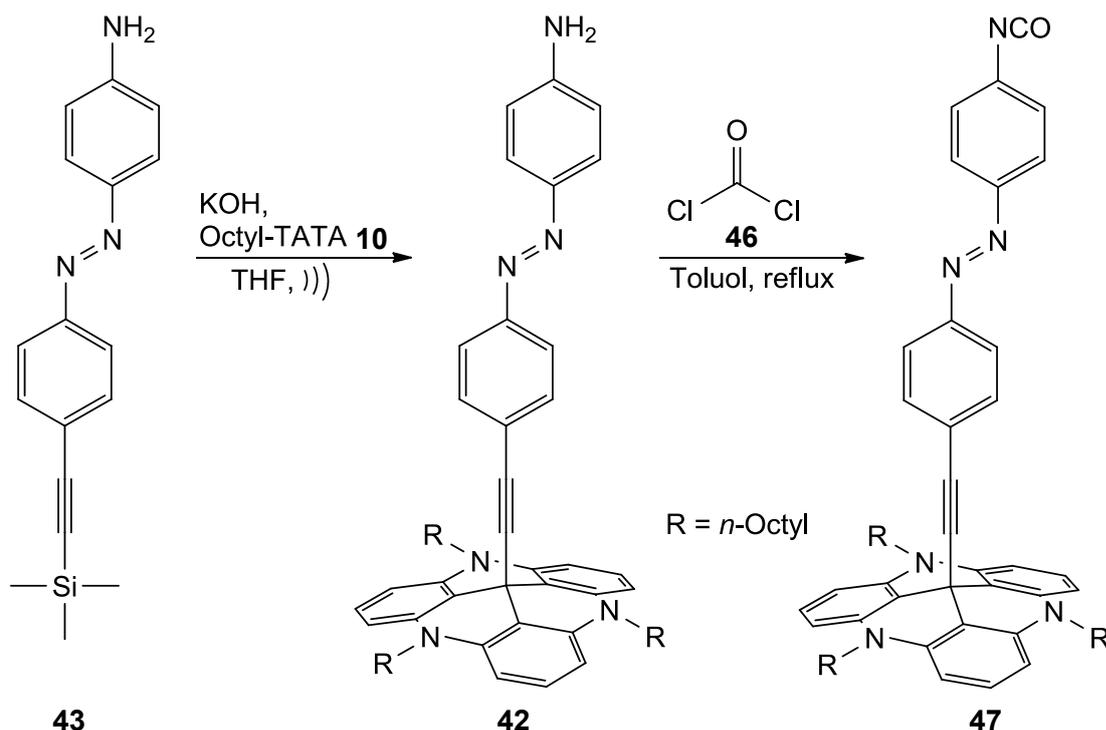


Abb. 4.5: Die Verknüpfung des Amins **43** mit dem Octyl-TATA **10** gelang in 47 proz. Ausbeute. Die Reaktion des Amins **42** mit Phosgen (**46**) verlief ebenfalls erfolgreich, jedoch konnte das Produkt **47** nicht isoliert werden.

Dennoch war die Synthese des Amins **42** nicht vergebens, denn die Aufnahme eines ESI-Spektrums zeigte einen deutlichen Molekülpeak, was bei allen bisherigen Azobenzol-TATAs nicht oder nur abgeschwächt der Fall war. Das Aminoazobenzol-TATA **42** könnte daher für STM-Messungen im Hochvakuum geeignet sein, bei denen die Moleküle per Elektronenspray auf der Oberfläche deponiert werden.^[96,97,98]

Eine zusätzliche Alternative zum Isocyanat sollte die Carbonylgruppe darstellen, welche ebenfalls eine charakteristische Schwingung im IR zwischen 1630 und 1870 Wellenzahlen zeigt.^[99] Eine schnelle und einfache Methode zur Einführung einer Carbonyl-Kopfgruppe wäre die Schützung des Amins **42** mit *tert*-Butyloxycarbonyl (Boc). Angesichts der bekannten Instabilität der Azobenzol-TATAs in Lösung (**Kap. 4.4**) und der relativ langen Reaktionszeit wurde die Boc-Schützung nicht am Aminoazobenzol-TATA **42**, sondern an dessen Vorstufe **43** vorgenommen.

Die Reaktion des Azobenzols **43** mit Di-*tert*-butyldicarbonat (**48**) führte zum geschützten Produkt **49**, allerdings nur mit einer Ausbeute von 62 %. Da das einseitig Boc-geschützte 4-Phenylendiamin **50** kommerziell erhältlich ist, wurde stattdessen eine Azokondensation mit der Nitrosoverbindung **16** durchgeführt. Diese verlief mit einer Ausbeute von 94 %

(Abb. 4.6). Die anschließende Verknüpfung mit dem Octyl-TATA **10** zum Azobenzol-TATA **51** gelang mit einer Ausbeute von 54 %.

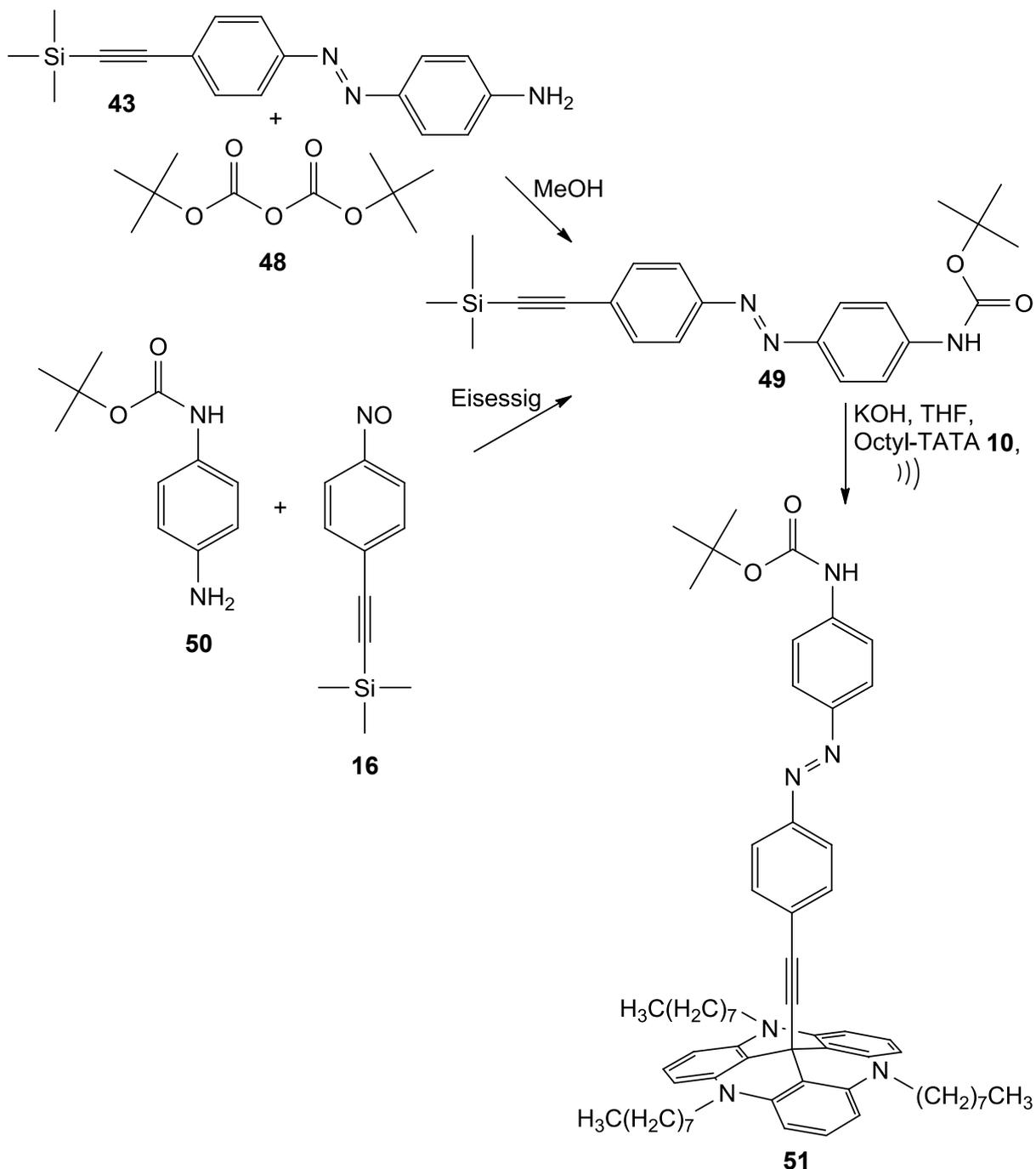


Abb. 4.6: Das Azobenzol **49** konnte durch Schützung mit Di-*tert*-butyldicarbonat (**48**) in 62 proz. Ausbeute erhalten werden. Ausgehend vom *tert*-Butyl(4-aminophenyl)carbammat (**50**) konnte das Azobenzol **49** mit einer signifikant höheren Ausbeute von 94 % synthetisiert und anschließend zum Produkt **51** umgesetzt werden (54 %).

Ein weiteres vielversprechendes Molekül für IRRAS-Messungen sollte ein Azobenzol-TATA mit einer Dreifachbindung als Kopfgruppe sein, welche eine senkrechte Schwingung zur Oberfläche bei ca. 3300 Wellenzahlen zeigen würde. Dazu wurde zunächst das symmetrische Azobenzol **52** aus dem Grundbaustein **13** mit einer Ausbeute von 70 % synthetisiert (Abb. 4.7). In der Folgesynthese konnte sowohl das terminale Alkin **53** in 75 proz. Ausbeute als auch das symmetrische Nebenprodukt **54** in 2 proz. Ausbeute erhalten werden.

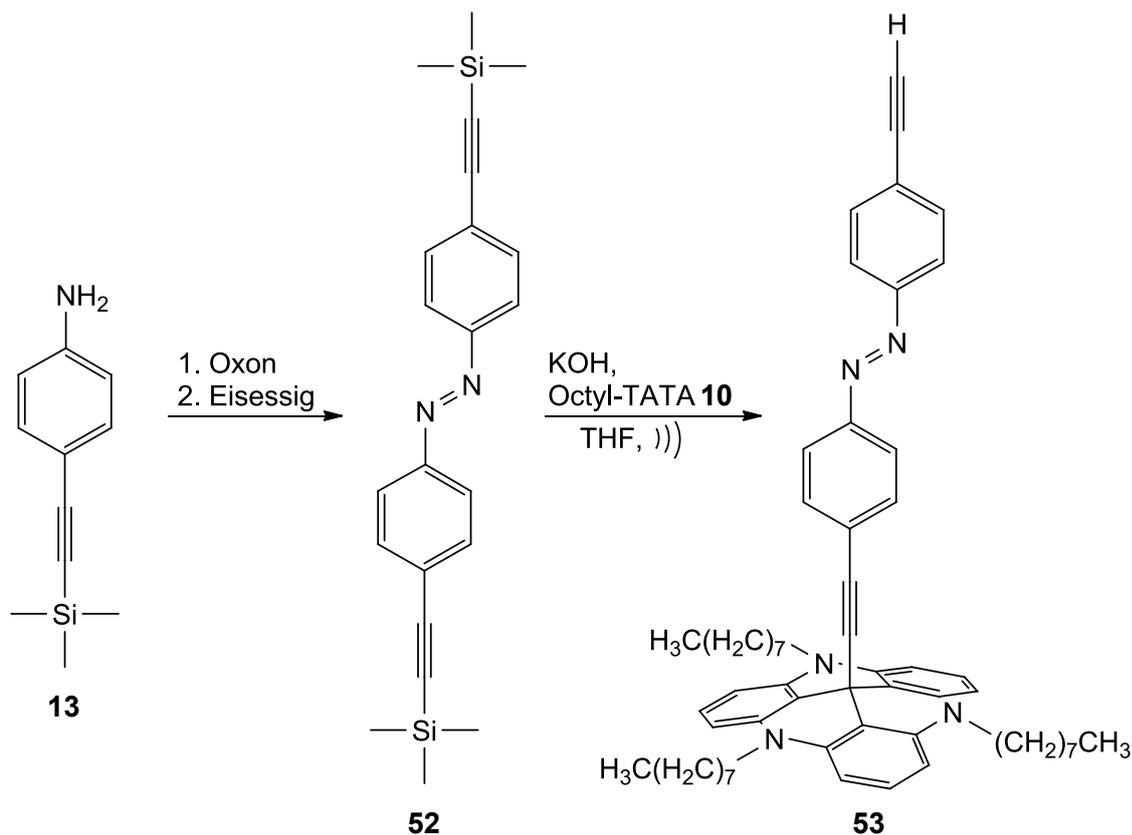


Abb. 4.7: Die symmetrische Verbindung **52** wurde aus dem Amin **13** in 70 proz. Ausbeute erhalten und das Azobenzol-TATA **53** wurde daraus mit einer Ausbeute von 75 % hergestellt.

Der Austausch des Protons an der Dreifachbindung durch ein Deuterium sollte zu einer Verschiebung der Schwingung zu geringeren Frequenzen um bis zu 900 Wellenzahlen führen.^[100] Auf diese Weise könnte ohne großen Aufwand ein weiterer Schwingungsbereich abgedeckt werden. Die Deuterierung der Dreifachbindung wurde im Zweiphasensystem aus Toluol und schwerem Wasser durch Zugabe von Kaliumhydroxid erreicht. Der Deuterierungsgrad der Verbindung **55** wurde auf 95 % berechnet. Die Instabilität der Azobenzol-TATAs war auch bei dieser Reaktion zu beobachten, da neben dem Produkt **55** auch das symmetrische Nebenprodukt **54** erhalten wurde, welches schon in der vorherigen

Synthese isoliert werden konnte (**Abb. 4.8**). Das durch Reaktion mit KOH gebildete Acetylid abstrahiert entweder ein Deuteriumion des schweren Wassers oder reagiert mit einer Plattform, welche zuvor von ihrem Aufbau getrennt wurde. Dies würde auch die unerwartet geringe Ausbeute der Reaktion von 75 % erklären.

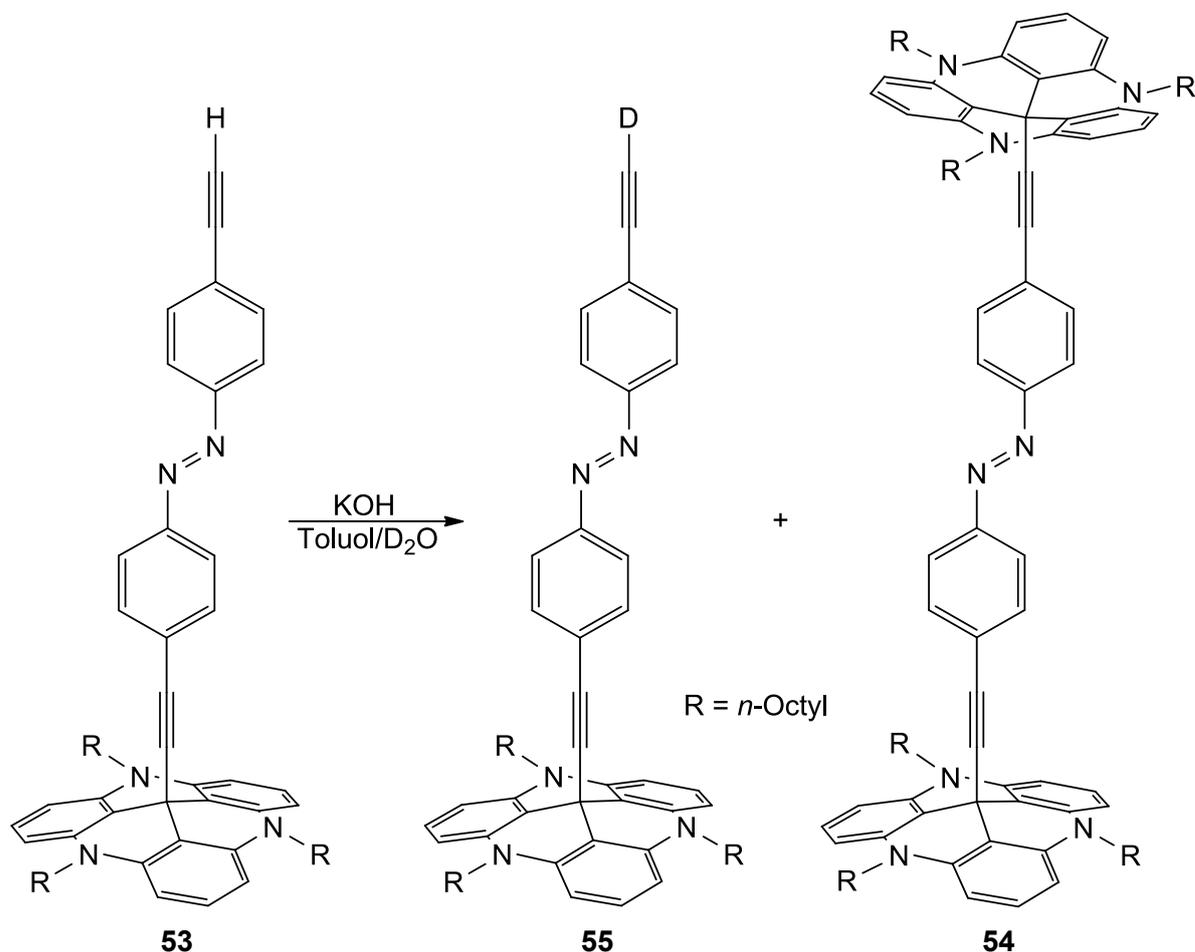


Abb. 4.8: Neben dem deuterierten Produkt **55** (75 %) konnten auch Spuren des Nebenproduktes **54** gefunden werden, welches schon bei der Synthese des Azobenzol-TATAs **53** angefallen war.

4.3 IRRAS-Messungen

Die IRRAS-Messungen der Azobenzol-TATAs wurden in der Arbeitsgruppe *Wöll* von *P. Lindemann* im Institut für Funktionelle Grenzflächen am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt.^[101] Zunächst wurden IR-Spektren der Verbindungen aufgenommen, um die signifikanten Banden der funktionellen Gruppen zu identifizieren. Die

Alkin-*H*-Schwingung des Azobenzol-TATAs **53** liegt bei 3263 Wellenzahlen und wird durch die Deuterierung zu 2567 Wellenzahlen verschoben. Die Signale für die Carbonyl- beziehungsweise für die Nitrilgruppe der Azobenzol-TATAs **51** und **41** konnten bei 1701 und 2225 Wellenzahlen beobachtet werden (**Abb. 4.9**).

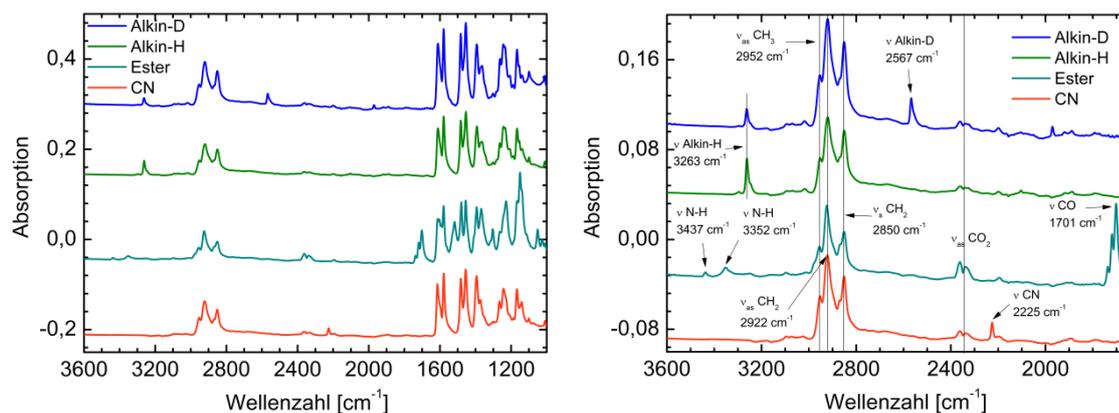


Abb. 4.9: Es wurden ATR-Spektren der verschiedenen Azobenzol-TATAs angefertigt (links), um die charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen zuzuordnen (rechts).^[101]

Im Anschluss an die ATR-Messungen wurden IRRA-Spektren aufgenommen. Zur Präparation wurden die verwendeten Gold-Wafer 2 h bei 80 °C in eine 1 mM Lösung aus Azobenzol-TATA in Toluol eingelegt. Die Messungen erfolgten in streifendem Einfall mit einem festen Winkel von 80°. Bei der Analyse der Spektren wurde festgestellt, dass die charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen nicht oder nicht deutlich genug zu sehen sind (**Abb. 4.10**).

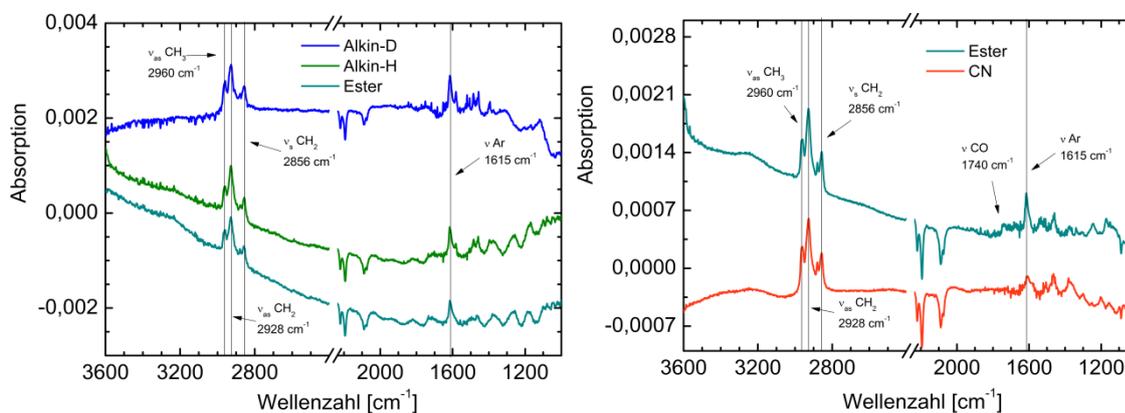


Abb. 4.10: In den IRRA-Spektren konnten weder eindeutige Banden für die Alkine noch für die Nitril- oder Carbonyl-Kopfgruppen gefunden werden.^[101]

Anhand der Signale für die aromatischen und aliphatischen Schwingungen ist zwar erkennbar, dass die Oberfläche beschichtet ist, die Signale der funktionellen Gruppen sind jedoch an der Nachweisgrenze oder werden von anderen Schwingungen überlagert. Es besteht, wie bei anderen Messungen bereits angesprochen, auch hier die Möglichkeit, dass sich die Azobenzol-TATAs während der Präparation zersetzt haben. Sollten die Aufbauten nicht mehr mit dem TATA **10** verbunden und damit nicht mehr orthogonal zur Oberfläche fixiert sein, wären sie für die IRRAS-Messungen nicht mehr zu gebrauchen. Da die charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen bis jetzt noch nicht im IRRAS zu beobachten waren, wurden noch keine Schaltexperimente an den Azobenzol-TATAs durchgeführt.

4.4 Stabilität der Azobenzol-TATAs

Die bereits angesprochene Instabilität der Azobenzol-TATAs in Lösung ist sowohl bei der Synthese der Moleküle als auch bei der Präparation der Oberflächen ein wiederkehrendes Problem. Die Ursache dafür liegt in der besonderen Stabilität des TATA-Kations, bei der die positive Ladung über das gesamte aromatische System delokalisiert werden kann (**Abb. 4.11**).

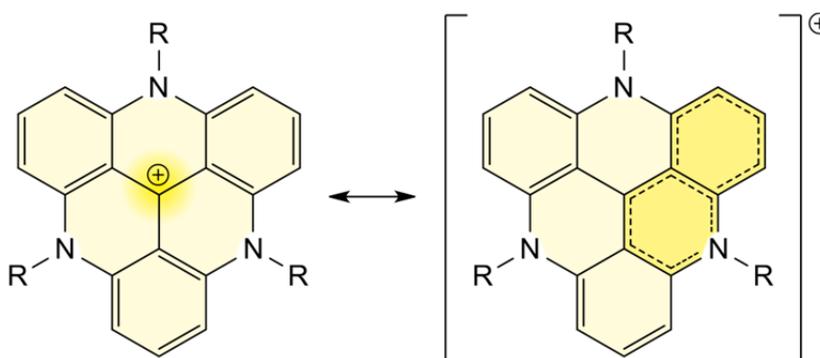


Abb. 4.11: Die positive Ladung ist durch das ausgedehnte aromatische System und den überbrückenden Stickstoff über das gesamte Molekül verteilt.

Es wurde beobachtet, dass die Instabilität der Azobenzol-TATAs von der Wahl des Lösungsmittels abhängt. In protischen Lösungsmitteln wie Methanol zerfallen die Azobenzol-TATAs deutlich schneller als in aprotischen Lösungsmitteln, zum Beispiel in Aceton oder Toluol. Eine schnelle Zersetzung wurde ebenfalls in halogenierten Lösungsmitteln wie

Dichlormethan und Chloroform sowie auf Kieselgel bei der Chromatographie beobachtet. Die Vermutung liegt nahe, dass die Trennung der Verbindung zwischen dem Azobenzol und der TATA-Plattform durch Spuren von Säure beschleunigt wird. Um dies zu untermauern, wurde das Azobenzol-TATA **1** in Toluol gelöst und mit 1 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur waren ungefähr 30 % des Azobenzol-TATAs **1** zersetzt (**Abb. 4.12**).

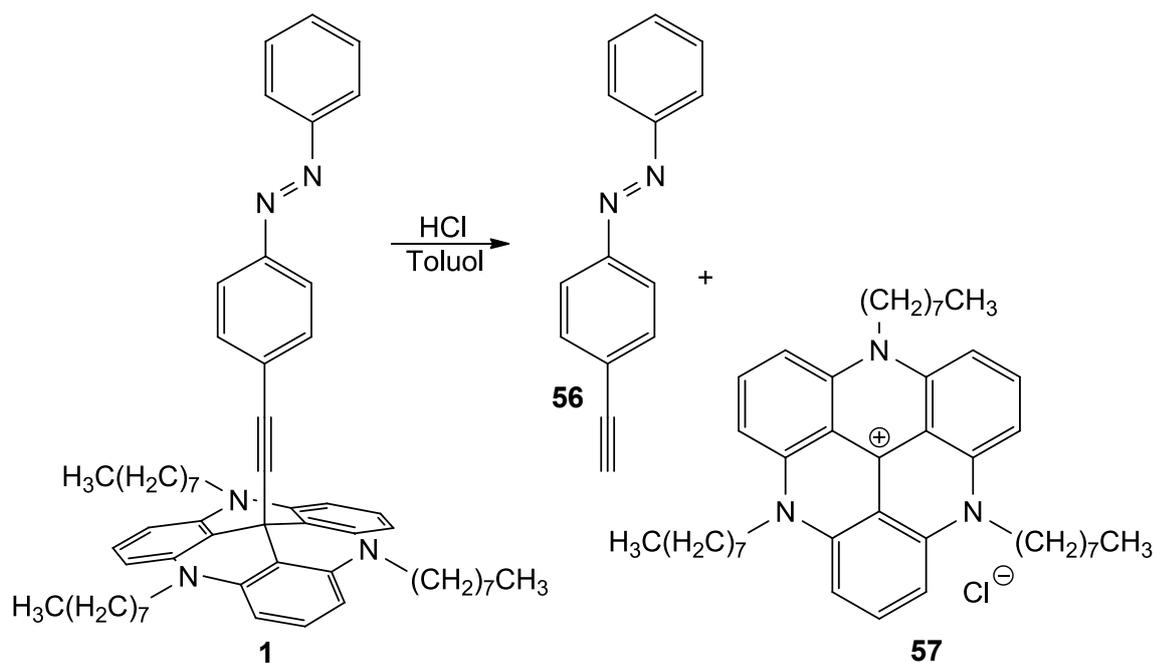


Abb. 4.12: Nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure wurde das Azobenzol-TATA **1** teilweise in das Azobenzol **56** und die Plattform **57** gespalten.

Dieses Problem tritt bei allen Azobenzol-TATAs unabhängig von Kopfgruppe, photoschaltbarer Einheit und Seitenketten auf. Ein Ansatz zur Behebung könnte die Einführung elektronenziehender Gruppen an der Plattform sein, die das Kation destabilisieren. Beispielsweise könnte eine Fluor- oder Nitrogruppe in *para*-Position zum zentralen Kohlenstoffatom einen solchen Effekt bewirken.

5 Diazocine als unilaterale Photoschalter

Um dem Ziel einer gerichteten Bewegung näher zu kommen, sollten überbrückte Azobenzole (Diazocine) als neue photoschaltbare Einheiten getestet werden. Der Fokus lag dabei auf der Synthese eines Diazocins, welches bevorzugt in eine Richtung isomerisiert.

5.1 Eigenschaften der Diazocine

Die Synthese des Diazocin-Stammsystems **58** wurde bereits 1910 von *H. Duval* publiziert,^[102] das System blieb aber bezüglich seiner photoschaltbaren Eigenschaften jahrzehntelang unbeachtet und galt sogar als „nicht isomerisierbar“.^[103] Die Erwähnung des Diazocins **58** beschränkte sich über viele Jahre auf die Verwendung als Zwischenprodukt^[104] oder als eine Art Referenzsubstanz zu Azobenzol-basierten Photoschaltern.^[105,106]

Das Schaltverhalten des Diazocins **58** wurde erstmals 2009 von *R. Siewertsen et al.* detailliert untersucht.^[107] Dabei wurde festgestellt, dass die Photoisomerisierung von der Ethylenbrücke nicht behindert wird, sondern dass es sich bei den Diazocinen vielmehr um sehr effiziente Photoschalter handelt.^[108,109] Im Gegensatz zu den Azobenzolen ist bei den Diazocinen die *cis*-Form die thermodynamisch stabilere, bedingt durch die überbrückende Ethyleneinheit. Der Übergang vom *cis*- in das *trans*-Isomer ist nicht nur von einer extremen Geometrieänderung begleitet, sondern auch von einer Änderung der Farbe von gelb nach rot (**Abb. 5.1**). Zudem zeigen die Diazocine über viele Belichtungscyclen eine sehr hohe Photostabilität.

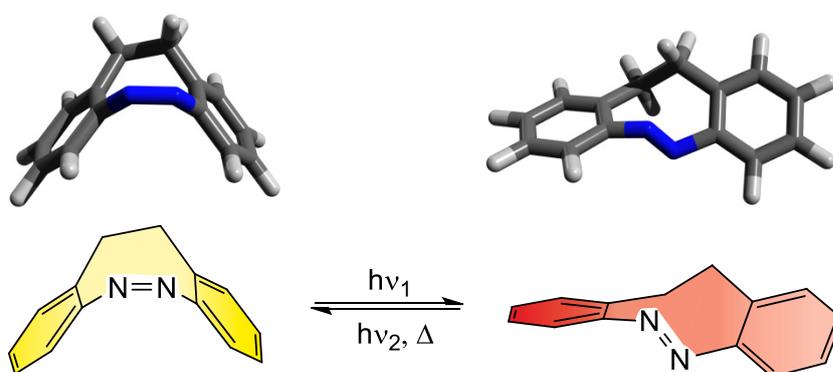


Abb. 5.1: Beim Belichten mit einer geeigneten Wellenlänge ändert sich nicht nur die Geometrie, sondern auch die Farbe der Verbindung.

Im Vergleich zum Azobenzol fällt besonders das photostationäre Gleichgewicht auf, welches nach Belichtung mit 385 nm bei einem *trans*-Anteil von ca. 90 % liegt. Dies ist möglich, weil die $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge der *cis*- und der *trans*-Form im UV-Spektrum deutlich voneinander getrennt sind. Damit kann die Rückisomerisierung in das *cis*-Isomer nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch (bei 530 nm) zu 100 % erfolgen. Die Quantenausbeute ist dabei mit $\Phi_{E\rightarrow Z} = 50\%$ etwas geringer und der Vorgang damit langsamer im Vergleich zum *cis/trans*-Übergang mit $\Phi_{Z\rightarrow E} = 72\%$. Im Vergleich zum Azobenzol mit Quantenausbeuten von $\Phi_{E\rightarrow Z} = 24\%$ und $\Phi_{Z\rightarrow E} = 53\%$ sind die Diazocine dennoch deutlich effizienter.^[107,110] Die Photodynamik des Diazocin-Stammsystems **58** wurde zudem ausführlich mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen analysiert.^[111,112]

Wie bereits erwähnt, sorgt die Verklammerung der Ethylenbrücke beim Diazocin dafür, dass die *cis*-Konfiguration thermisch stabiler ist. In bestimmten Systemen kann dies ein weiterer Vorteil gegenüber dem Azobenzol sein, zum Beispiel wenn die *trans*-Form die aktive Spezies ist. In so einem Fall wäre das Azobenzol permanent „eingeschaltet“ und würde durch die lichtinduzierte Photoisomerisierung „ausgeschaltet“. Das Diazocin dagegen wäre umgekehrt am Anfang ausgeschaltet und durch Belichtung in die aktive Spezies überführt. Dieses Prinzip wurde bereits mit einem Amino-funktionalisierten Diazocin realisiert.^[113,114]

5.2 Aufbau symmetrischer Diazocine

Die Diazocine wurden durch reduktive Azokondensation aus den entsprechenden Dinitroverbindungen synthetisiert, welche in Anlehnung an eine Synthese von *N. K. Chaudhuri* und *T. J. Ball* hergestellt wurden.^[115] Dabei wird ein Nitrotoluol mit Hilfe von Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert, wobei das entstandene Anion durch die in *ortho*-Position befindliche Nitrogruppe mesomeriestabilisiert wird. Durch das Einleiten von Sauerstoff (Druckluft) wird das Anion zum Benzylradikal oxidiert und kann mit einem weiteren Radikal zu einem doppelt nitrierten Diphenylethan dimerisieren. Auf diese Weise wurde aus 2-Nitrotoluol (**59**) das 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**60**) in einer Ausbeute von 34 % hergestellt (**Abb. 5.2**). Neben starken Basen ist bei dieser Reaktion auch der Einsatz von Lithiumamid in flüssigem Ammoniak bekannt.^[116]

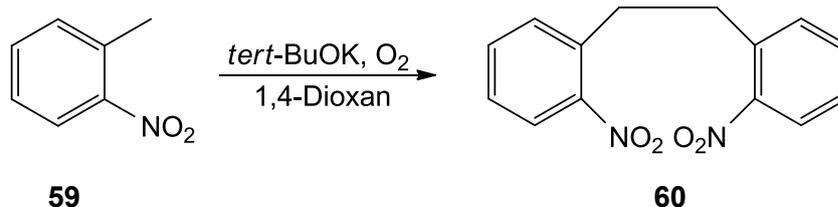


Abb. 5.2: Das 2-Nitrotoluol (**59**) kann mit Hilfe von Kalium-*tert*-butanolat und Sauerstoff in einer Ausbeute von 34 % zum 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**60**) dimerisiert werden.

Die Synthese der Diazocine orientierte sich an einer Vorschrift von *W. W. Paudler* und *A. G. Zeiler*, die jedoch zunächst entsprechende Hydrazo-Vorstufen isolierten und diese anschließend mit Quecksilberoxid zum Diazocin **58** oxidierten.^[104] Bei dieser Synthese mit Bariumhydroxid als Base und Zink als Reduktionsmittel wurden aber hauptsächlich Azoxy-Verbindungen als Nebenprodukte erhalten. Generell ist zu bemerken, dass die verschiedenen Wege zur Reduktion der Dinitroverbindungen nur selten reproduzierbar sind.^[114] Zahlreiche Synthesen mit verschiedenen Reaktionsbedingungen unter DC- und GC-MS-Kontrolle haben eine Reaktionszeit von ca. 3 h als besten Kompromiss zwischen Azoxy-Komponente und Diamin ergeben. Das Diazocin-Stammsystem **58** konnte so mit einer Ausbeute von 56 % hergestellt werden (**Abb. 5.3**). Die Literaturausbeute liegt im Vergleich dazu bei 52 % über zwei Stufen.^[104]

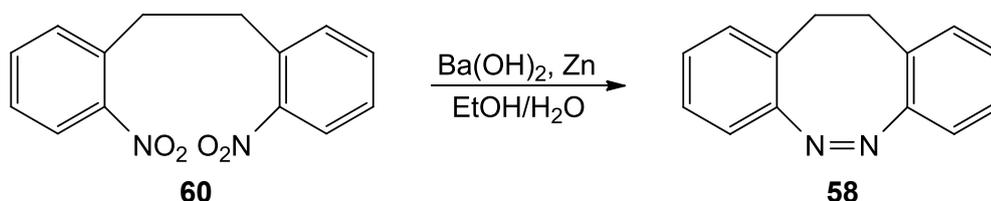


Abb. 5.3: Das Diazocin-Stammsystem **58** wurde in einer reduktiven Azokondensation mit einer Ausbeute von 56 % hergestellt.

Für den Einsatz als unilaterale Photoschalter sollten Methylgruppen an den Brückenköpfen eingeführt werden. Die daraus entstehenden Diastereomere der *cis*-Verbindung sollten eine energetische Differenz aufweisen und daher nicht im gleichen Verhältnis vorliegen. Die analoge Synthese aus 2-Ethylnitrobenzol (**61**) mit Kalium-*tert*-butanolat führte zu einem Isomerengemisch aus den Verbindungen **62** und **63**, welche durch fraktionierende Kristallisation getrennt wurden. Zur eindeutigen Identifikation wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, da die Isomere **62** und **63** bis dahin nur in zwei

Veröffentlichungen aus den 1960er Jahren erwähnt und über den Schmelzpunkt charakterisiert wurden.^[116,117] Die Zuordnung der Isomere wurde dadurch bestätigt und die Ausbeuten betragen 19 % für das *meso*-Produkt **62** und 24 % für das Racemat **63** (Abb. 5.4).

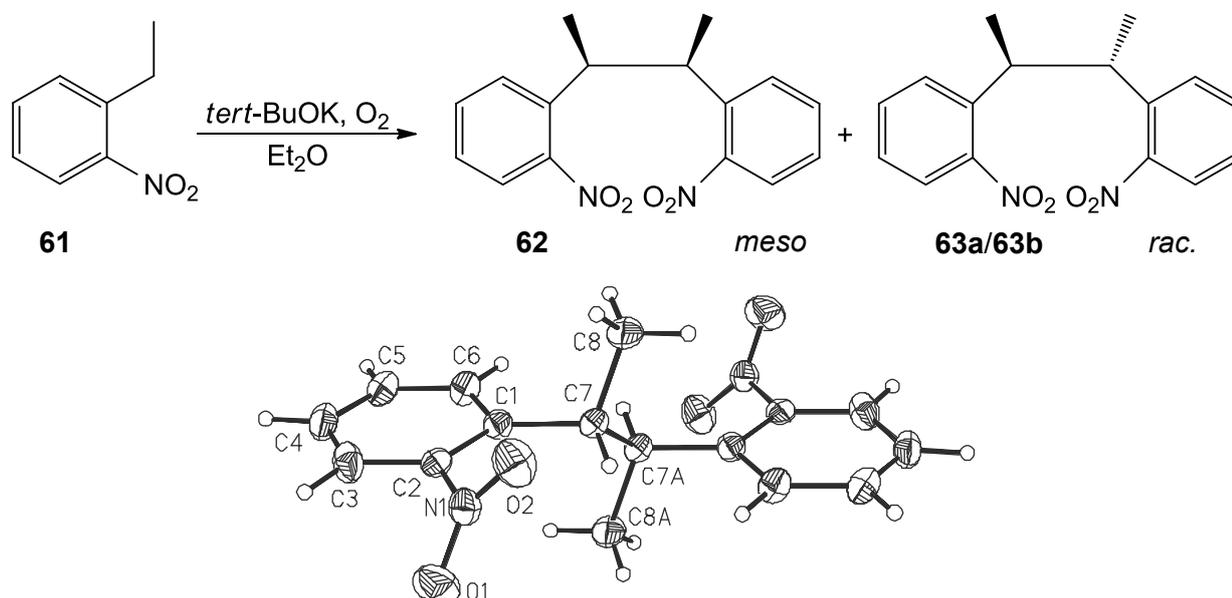


Abb. 5.4: Aus 2-Ethylnitrobenzol (**61**) konnten die isomeren Verbindungen **62** und **63** mit Ausbeuten von 19 % und 24 % gewonnen werden. Durch eine Kristallstrukturanalyse wurde das *meso*-Produkt **62** eindeutig identifiziert.^[71]

Für die weitere Umsetzung zum Zweck der unilateralen Photoisomerisierung war nur die *meso*-Verbindung **62** geeignet. Zu Test- und Vergleichszwecken wurde aber zunächst das *racemische* Produkt **63** in der reduktiven Azokondensation eingesetzt. Neben der zuvor verwendeten Methode mit Zink und Bariumhydroxid wurden zusätzlich Natriumhydroxid als Base^[118] oder Lithiumaluminiumhydrid (LAH) als Reduktionsmittel^[119] getestet. Das beste Ergebnis bei dieser Synthese war der Einsatz von Zink und Natronlauge mit einer Ausbeute von 42 % (Abb. 5.5).

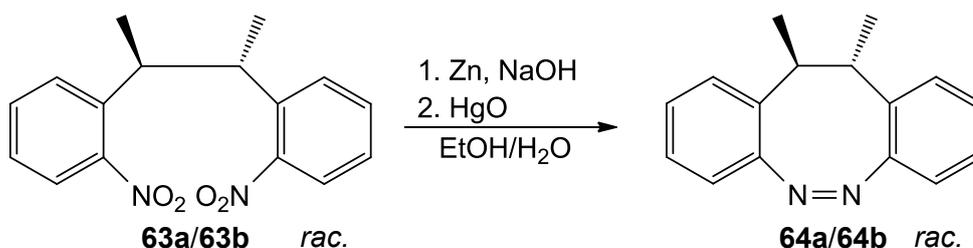


Abb. 5.5: Durch eine reduktive Azokondensation wurde das bisher unbekannte Diazocin **64** in 42 proz. Ausbeute erhalten.

Wie bereits erwähnt können die Reaktionsbedingungen nur begrenzt auf andere Ansätze übertragen werden. Die Synthese des Diazocins **65** mit Zink und Natronlauge führte beispielsweise schnell zur vollständigen Reduktion zum entsprechenden Diamin. Bei der Verwendung von Bariumhydroxid als Base mit anschließender Oxidation der Hydrazospezies durch Quecksilberoxid wurde das Diazocin **65** mit einer Ausbeute von 31 % erhalten (**Abb. 5.6**).

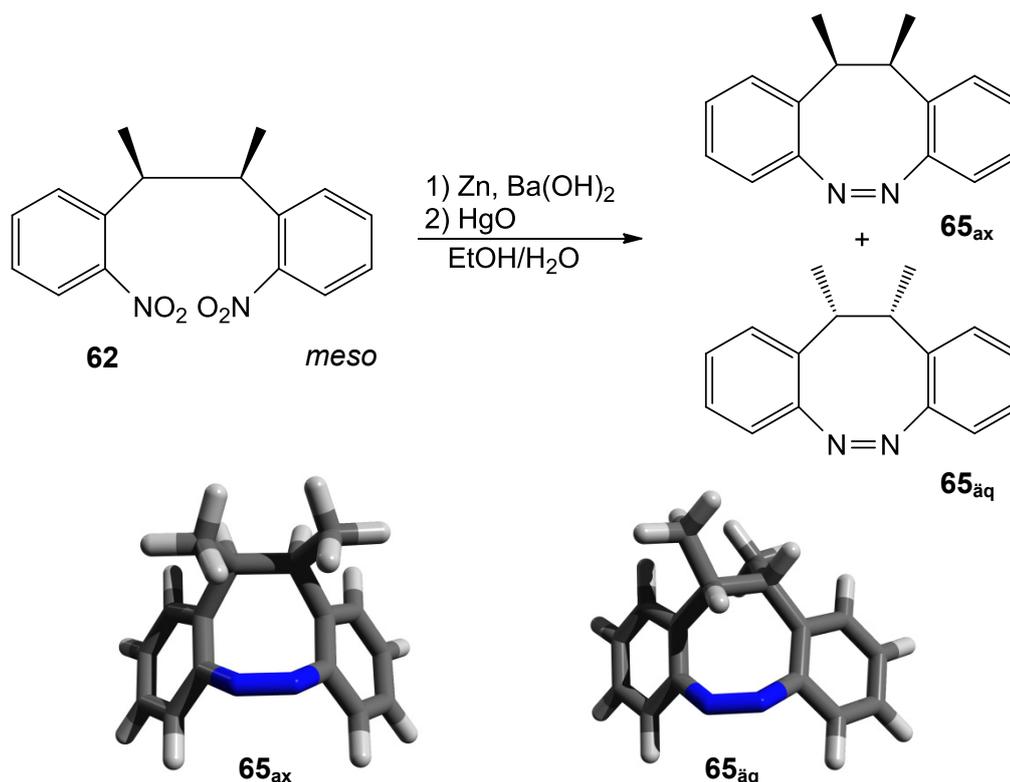


Abb. 5.6: Das Diazocin **65** konnte mit einer Ausbeute von 31 % synthetisiert werden (oben). Aufgrund der gebogenen Form verhalten sich die Produkte **65_{ax}** und **65_{äq}** nicht *meso* zueinander sondern diastereomer (unten, auf PM3 geometrieoptimierte Strukturen).

Da es sich bei dem Edukt **62** um eine *meso*-Verbindung handelt, sollte dies beim Diazocin **65** ebenfalls der Fall sein. Das Produkt **65** liegt aber bedingt durch die Ethenbrücke gekrümmt vor, sodass es einen Unterschied macht, in welche Richtung die Methylgruppen stehen. Wenn die Methylgruppen auf die Azobrücke zeigen, stehen sie pseudo-äquatorial. Eine Ausrichtung der Methylgruppen in die entgegengesetzte Richtung hat eine pseudo-axiale Anordnung zur Folge (**Abb. 5.6**, unten).^[120] Die Verbindungen **65_{ax}** und **65_{äq}** sind weder durch Drehung noch durch Spiegelung ineinander überführbar und bilden daher Diastereomere. Dabei sollte das pseudo-axiale Isomer **65_{ax}** durch die verminderte sterische Hinderung der Protonen des

Phenylenrings mit den Methylgruppen energetisch bevorzugt sein. Einzeln betrachtet handelt es sich bei den Isomeren 65_{ax} und $65_{äq}$ um *meso*-Verbindungen, die nur durch eine Ringinversion in die entsprechend andere pseudo-axiale oder pseudo-äquatoriale Form überführt werden können.

Um das Schaltverhalten des *meso*-Diazocins 65 zu untersuchen, wurden NMR-Experimente durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass das Produkt 65 auffällig breite Signale und ungleichmäßige Integrale im $^1\text{H-NMR}$ zeigt. Dies und die ölige Konsistenz der Verbindung 67 legen die Vermutung nahe, dass die prognostizierten Diastereomere 65_{ax} und $65_{äq}$ schon bei Raumtemperatur eine Ringinversion eingehen. Mit Hilfe von NOE-Experimenten in deuteriertem Chloroform wurde ein Verhältnis der Konformere ($65_{ax}:65_{äq}$) von 55 % zu 45 % beziehungsweise von 1.1 zu 0.9 bestimmt. Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde die Veränderung der Signale der pseudo-axialen beziehungsweise pseudo-äquatorialen Protonen beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass die beiden Signale bei tiefen Temperaturen schärfer werden, während sie bei höheren Temperaturen zu einem breiten Signal verschmelzen (**Abb. 5.7**). Der Koaleszenzpunkt wurde bei 314 K erreicht.

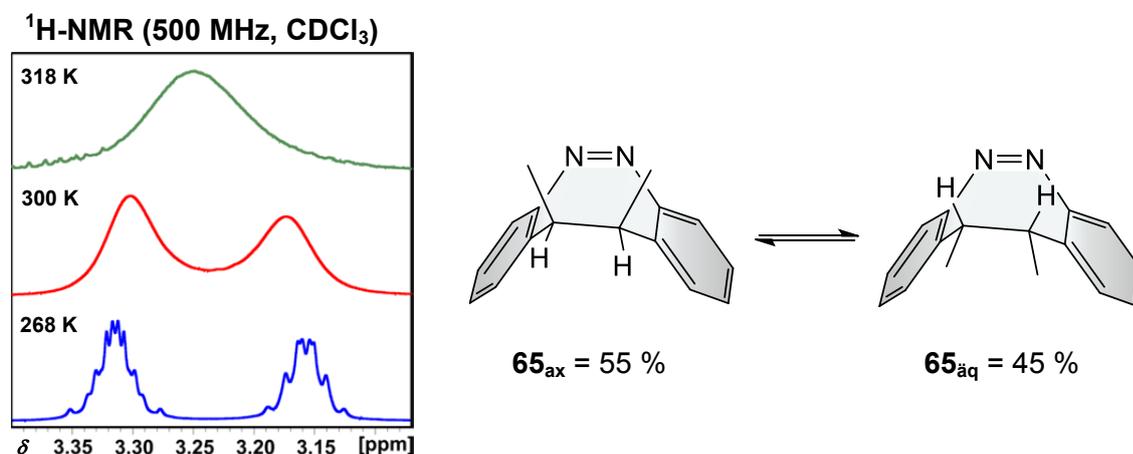


Abb. 5.7: Im temperaturabhängigen NMR-Experiment werden die Signale der Brückenprotonen bei geringeren Temperaturen schärfer, in der Wärme verschmelzen sie zu einem breiten Signal (links). Die Konformere 65_{ax} und $65_{äq}$ konvertieren schon bei Raumtemperatur ineinander und liegen in Chloroform im Verhältnis von 55 % zu 45 % vor ($65_{ax}:65_{äq}$). Gezeigt ist die ekliptische Konformation als Übergangszustand der konformativen Bewegung der verschiedenen gauche Konformationen (rechts).

Zur Durchführung von Schaltexperimenten wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in deuteriertem Aceton aufgenommen. Das Verhältnis der Konformere 65_{ax} und $65_{\text{äq}}$ liegt in diesem Lösungsmittel bei 64 % zu 36 % ($65_{\text{ax}}:65_{\text{äq}}$). Die Probe wurde durch Belichtung mit 385 nm in das *trans*-Isomer überführt, per NMR vermessen und mit 530 nm zurück isomerisiert. Anschließend wurde nochmals ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Der Vergleich der Spektren zeigt, dass das Verhältnis der Konformere 65_{ax} und $65_{\text{äq}}$ nach der Rückisomerisierung unverändert ist. Das bedeutet, dass das Verhältnis der Konformere entweder unabhängig von der Isomerisierung ist oder dass sich das Gleichgewicht der Konformere in Bezug auf die NMR-Zeitskala sehr schnell einstellt. Die Signale der *racemischen trans*-Form sind im Vergleich zur *cis*-Form nicht verbreitert, sondern ergeben durch die Kopplung mit den Methylgruppen scharfe Quartetts im Verhältnis 1:1. Die Signale beziehen sich beim *trans*-Isomer daher nicht auf jeweils zwei Protonen eines Konformers, sondern auf jeweils ein Proton der Ethenbrücke (Abb. 5.8). Es ist anzunehmen, dass die *racemische trans*-Form ebenfalls eine schnelle Umwandlung eingeht und daher in beide *cis*-Formen isomerisieren kann.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 K)

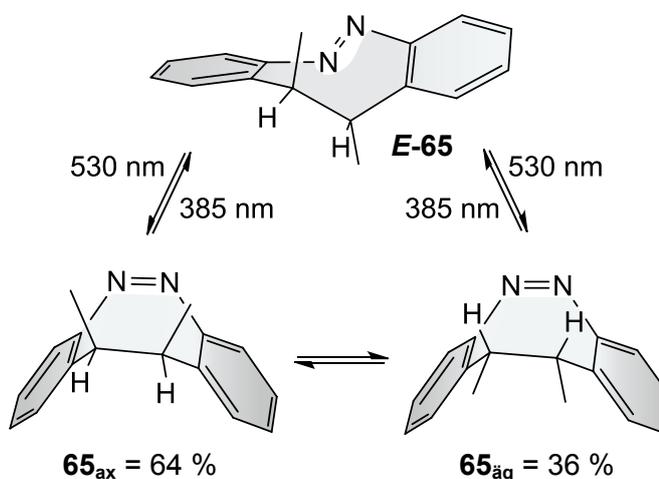
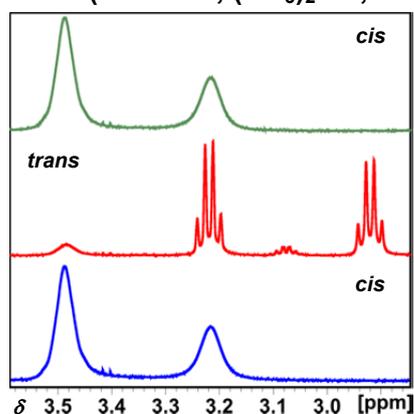


Abb. 5.8: Im $^1\text{H-NMR}$ ist nach einem Isomerisierungszyklus keine Änderung des Verhältnisses der Konformere 65_{ax} und $65_{\text{äq}}$ zu erkennen (links). Die einzelnen Konformere 65_{ax} und $65_{\text{äq}}$ können sowohl durch Ringinversion als auch durch Isomerisierung ineinander umgewandelt werden (rechts).

Mit Hilfe der NMR-Messungen wurde festgestellt, dass in Chloroform keines der beiden Konformere 65_{ax} und $65_{\text{äq}}$ signifikant bevorzugt ist. Zwar ist das Verhältnis in Aceton mit 64 % zu 36 % ($65_{\text{ax}}:65_{\text{äq}}$) deutlich ausgeprägter, für eine gerichtete Isomerisierung ist dieses Molekül jedoch nicht geeignet. Um eines der Konformere energetisch zu begünstigen, muss

die sterische Wechselwirkung zwischen dem Substituenten an der Ethenbrücke und dem Proton in der *ortho*-Position weiter erhöht werden. Dazu sollten zusätzlich zu den Methylgruppen auch Ethylsubstituenten in den betreffenden *ortho*-Positionen eingeführt werden (**Abb. 5.9**).

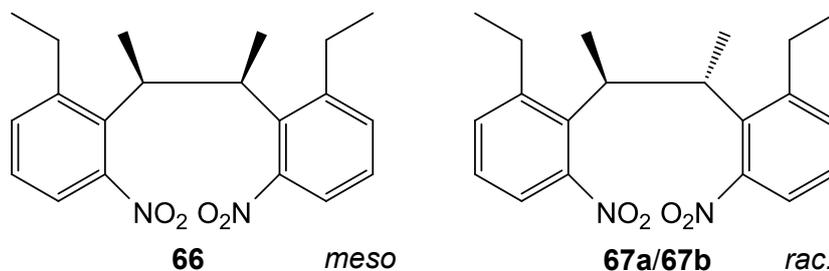


Abb. 5.9: Eine erhöhte sterische Hinderung könnte durch die Einführung von Ethylgruppen *ortho* zur Ethenbrücke erreicht werden.

Ausgehend vom 1,2-Diethylbenzol (**68**) sollte dazu das 1,2-Diethyl-3-nitrobenzol (**69**) hergestellt werden. Der Vorteil des Substrats **68** ist, dass bei der Nitrierung nur zwei mögliche Produkte **69** und **70** entstehen sollten, wenn aufgrund der abnehmenden Reaktivität von einer Einfachnitrierung ausgegangen wird. Die Nitrierung wurde nach gängigen Methoden mit Salpetersäure, einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure und mit Nitroniumtetrafluorborat durchgeführt.^[121,122] Die Produkte **69** und **70** konnten dabei zwar im GC-MS identifiziert werden, eine Trennung der flüssigen Rohprodukte war aber weder chromatographisch noch destillativ erfolgreich (**Abb. 5.10**). Außerdem waren nach wie vor geringe Mengen Edukt vorhanden. Ein ähnliches Problem wurde in einer Veröffentlichung von *Y. Shen et al.* beschrieben, welche Nitroaromaten mit Hilfe der *Friedel-Crafts*-Alkylierung substituieren wollten.^[123]

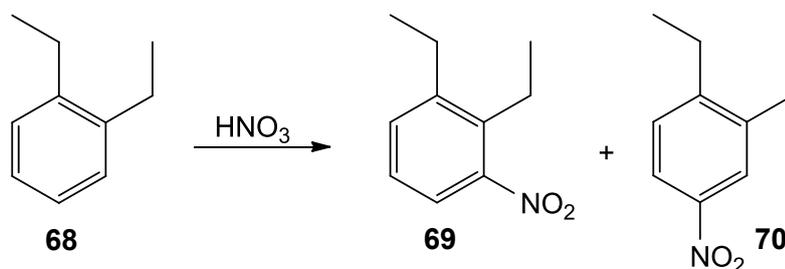


Abb. 5.10: Die Nitrierung von 1,2-Diethylbenzol (**68**) konnte erfolgreich durchgeführt werden, eine Isolierung des Produkts **69** gelang dagegen trotz verschiedener Trennverfahren nicht.

Die Dimerisierung der Nitroverbindung **69** mit Hilfe von Sauerstoff und Kalium-*tert*-butanolat wurde trotz der oben beschriebenen Trennprobleme aus dem Rohprodukt durchgeführt. Eine Trennung der entstehenden Produkte könnte durch chromatographische oder kristallographische Methoden möglich sein, da diese Produkte als Feststoffe vorliegen sollten. Die bei der Synthese isolierten Produkte entsprachen jedoch nicht den gewünschten Produkten **66** und **67**, sondern deren Regioisomeren **71** und **72**. Die Ausbeuten betragen dabei 1 % für die *meso*-Verbindung **71** und 3 % für die *racemische* Verbindung **72**, wobei die Zuordnung der Isomere nur durch den Vergleich mit den Verbindungen **62** und **63** vorgenommen wurde (**Abb. 5.11**).

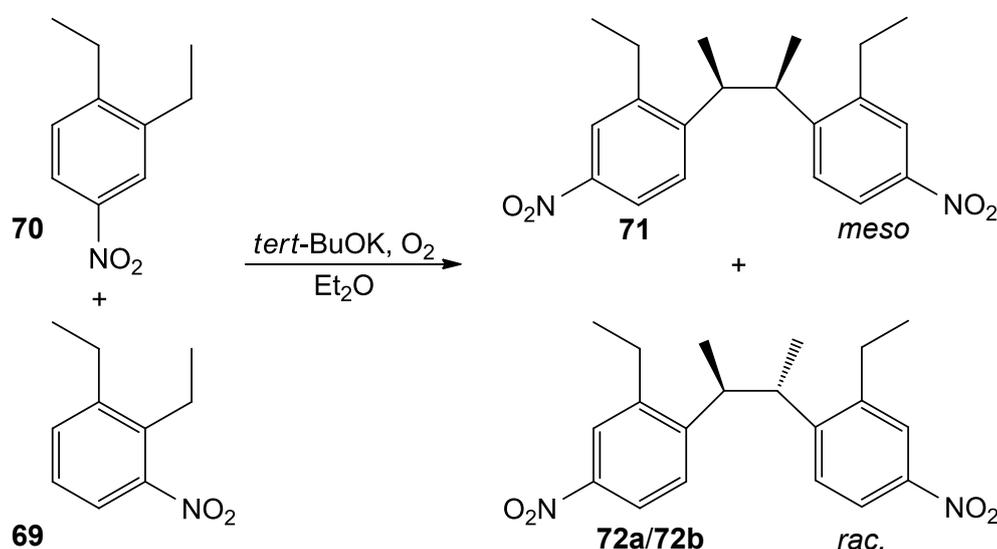


Abb. 5.11: Bei der Dimerisierung des Gemischs aus den Nitroverbindungen **69** und **70** konnten nur die Nebenprodukte **71** und **72** isoliert werden.

Die geringen Ausbeuten können zum einen durch die unvollständige Nitrierung des 1,2-Diethylbenzols (**68**) erklärt werden. Zum anderen ist es wahrscheinlich, dass neben den gewünschten Produkten **66** und **67** und den isolierten Nebenprodukten **71** und **72** auch gemischte Dimere entstanden sind. Eine Isolierung der Hauptprodukte war bei dieser Reaktion nicht erfolgreich.

Aufgrund der oben diskutierten synthetischen Probleme wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

5.3 Aufbau unsymmetrischer Diazocine

Ein weiterer Ansatz für die Synthese eines Photoschalters, der nur in eine Richtung isomerisiert, ist die Einführung einer weiteren Überbrückung. Die Verknüpfung eines Phenylrings mit der Ethylenbrücke sollte die konformationelle Freiheit deutlich einschränken und gleichzeitig eine Stereoinformation in das Molekül eintragen. Diese wäre ein weiterer Schritt zu einer einseitig ausgeführten Photoisomerisierung.

5.3.1 Mögliche Zielmoleküle

Für die Überbrückung kamen sowohl ein Sechsring als auch ein Fünfring in Frage, welche zu den entsprechenden Diazocinen **73** und **74** führen würden (**Abb. 5.12**). Aufgrund der größeren Rigidität und der kommerziellen Verfügbarkeit des Edukts fiel die Wahl auf das Indanbasierte Diazocin **73**.

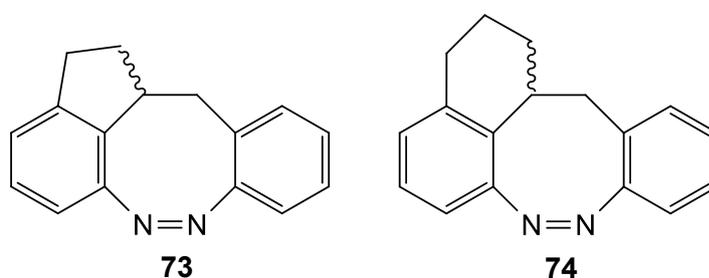


Abb. 5.12: Die möglichen Strukturen **73** und **74** für ein überbrücktes Diazocin basieren auf einem Indan- und auf einem Tetrahydronaphthalingerüst.

Die Verknüpfung der Ethylenbrücke mit einem der Phenylenringe ist eine komplett neue Herangehensweise. In den letzten Jahren wurden nur wenige Publikationen zu den Diazocinen veröffentlicht, von denen sich die meisten mit theoretischen Überlegungen beziehungsweise Substitutionen an den aromatischen Ringen beschäftigen. (**Kap. 5.1**). Es ist nur eine Publikation zu finden, in der die Phenylenringe eines Paracyclophans zusätzlich mit einer Azogruppe überbrückt sind, was auch als überbrücktes Diazocin angesehen werden könnte.^[124]

5.3.2 Systematischer Aufbau des Indandiazocins 73

Alle in dieser Arbeit bisher vorgestellten symmetrischen Diazocine wurden durch eine radikalische Dimerisierung mit anschließender reduktiver Azokondensation hergestellt (**Kap. 5.2**). Für die Synthese unsymmetrischer Diazocinvorstufen ist die erste Reaktion weniger geeignet, da bei dem Einsatz zweier Edukte eine statistische Verteilung von symmetrischen und unsymmetrischen Dimeren entstehen sollte. Um eine hohe Ausbeute und eine einfache Aufreinigung zu ermöglichen, sollte die Brücke zwischen den Phenylringen des Diazocins systematisch aufgebaut werden. Ein Weg dies zu erreichen wäre zum Beispiel der Aufbau der Brücke über eine *Wittig*-Reaktion.

Der erste Schritt für den systematischen Aufbau stellt die Synthese des Phosphoniumsalzes **75** dar, welches in der *Wittig*-Reaktion als Ylid-Komponente dienen sollte. Die Umsetzung von 2-Nitrobenzylbromid (**76**) mit Triphenylphosphin (**77**) konnte in quantitativer Ausbeute durchgeführt werden (**Abb. 5.13**).^[125]

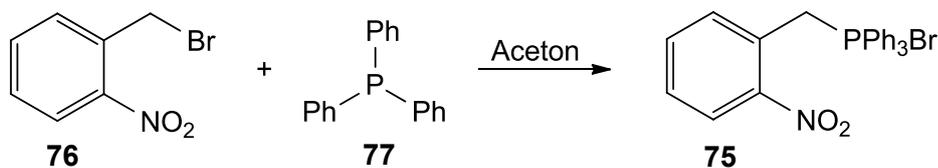


Abb. 5.13: Die Umsetzung von 2-Nitrobenzylbromid (**76**) mit Triphenylphosphin (**77**) ergab das Phosphoniumsalz **75** in quantitativer Ausbeute.

Die Carbonyl-Komponente **78** konnte durch Oxidation von 4-Aminoindan (**79**) mit Kaliumpermanganat erhalten werden.^[126] Diese Reaktion erfolgte in drei Teilschritten, da die Aminogruppe zunächst mit einer Acetylschutzgruppe versehen werden musste, um einer Oxidation an dieser Stelle vorzubeugen. Das acetylierte Zwischenprodukt **80** konnte mit einer Ausbeute von 79 % über zwei Stufen erhalten werden, die Ausbeute des Aminoindanons **78** betrug 82 % über drei Stufen (**Abb. 5.14**).

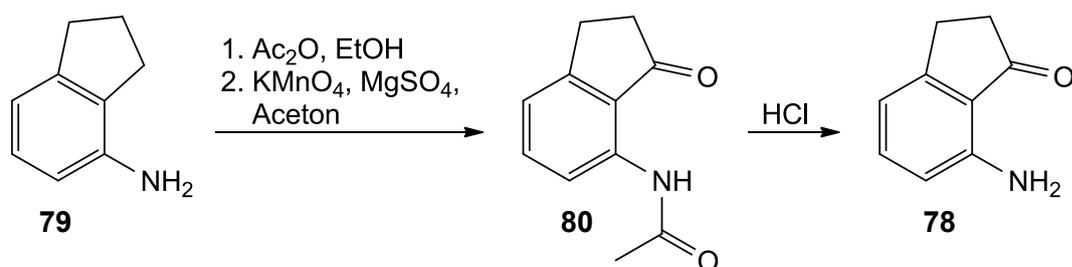


Abb. 5.14: Die Oxidation von 4-Aminoindan (**79**) zum Indanon **78** konnte mit einer Gesamtausbeute von 82 % durchgeführt werden.

Die *Wittig*-Reaktion wurde analog zu einer Vorschrift von *L. Fitjer* und *U. Quabeck* durchgeführt.^[127] Trotz mehrerer Versuche konnte das Produkt **81** nicht hergestellt werden. Eine Analyse der Reaktionsmischung ergab, dass die Carbonylkomponente **78** nicht umgesetzt wurde. Das Phosphoniumsalz **75** konnte dabei als Fehlerquelle ausgeschlossen werden, da sich die Suspension in Tetrahydrofuran nach Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat tief violett färbte, was auf eine Bildung des Ylids hindeutet. Zudem konnte nach der wässrigen Aufarbeitung das Zerfallsprodukt 2-Nitrotoluol (**59**) im NMR identifiziert werden. Obwohl die *Wittig*-Reaktion für ihre hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bekannt ist,^[128,129] wurde auch die Carbonylkomponente **80** mit Acetyl-geschützter Aminogruppe in der Synthese eingesetzt, um die Anwesenheit der Aminogruppe als Fehlerquelle auszuschließen. Die Reaktion des Ketons **80** mit dem Phosphoniumsalz **75** ergab jedoch ebenfalls keine Umsetzung zum Stilbenderivat **82** (**Abb. 5.15**).

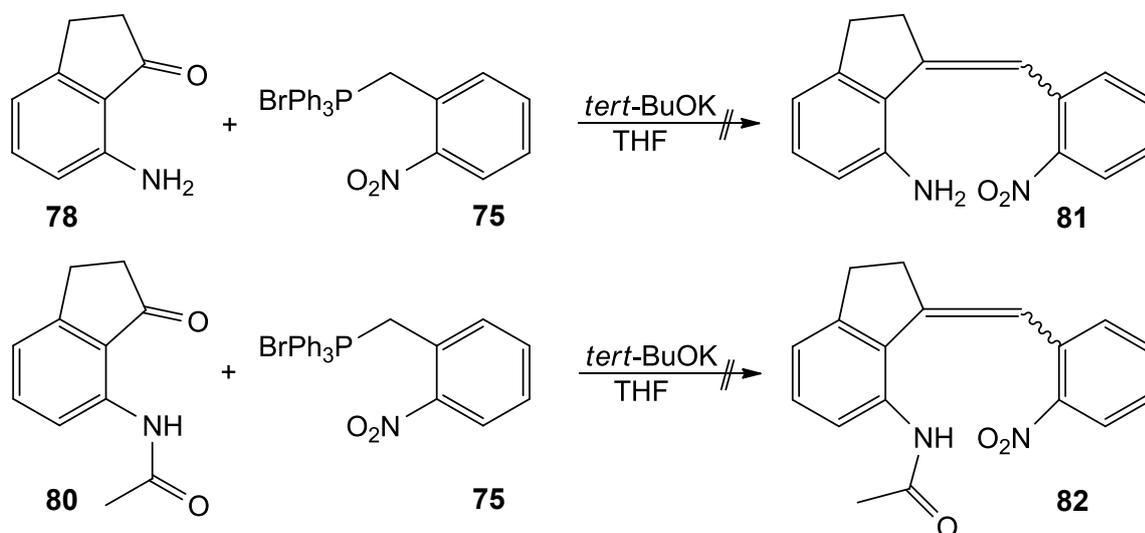


Abb. 5.15: Die *Wittig*-Reaktion führte weder mit dem Aminoindanon **78** noch mit dem acetylgeschützten Aminoindanon **80** zu den entsprechenden Olefinen **81** beziehungsweise **82**.

Bei der Analyse der geometrieoptimierten Strukturen der Olefine **81** wird die Abstoßung der Nitro- beziehungsweise Aminogruppen im *cis*-Produkt **Z-81** deutlich. Da es ebenfalls zu einer sterischen Wechselwirkung der Nitrogruppe mit den Protonen des Fünfrings im *trans*-Produkt **E-81** kommt, sind die aromatischen Ringe um ca. 90° gegeneinander verdreht (**Abb. 5.16**). Quantenmechanische Rechnungen haben zudem gezeigt, dass der viergliedrige Übergangszustand sterisch gehindert ist, was vermutlich eine große energetische Barriere für die Bildung des Produkts **81** ergibt.^[130] Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer konnte diese aber nicht überwunden werden. Der systematische Aufbau des einfach überbrückten Diazocins **73** konnte mit Hilfe der *Wittig*-Reaktion nicht erfolgreich durchgeführt werden.

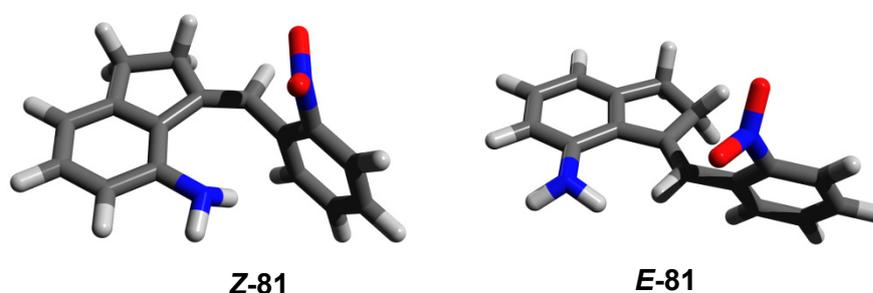


Abb. 5.16: Die optimierten Strukturen (PM3) der Produkte **81** zeigen, dass die Abstoßung der Nitro- und Aminogruppen (*cis*, links) und die Wechselwirkung der Protonen am Fünfring mit der Nitrogruppe (*trans*, rechts) zu einer Aufhebung der Planarität führen.

5.3.3 Statistischer Aufbau des Indandiazocins **73**

Bei dem statistischen Aufbau des Indandiazocins **73** mit Kalium-*tert*-butanolat und Sauerstoff sollten, unter Vernachlässigung der Enantiomere, vier verschiedene Produkte entstehen. Unter der Annahme, dass die Reaktion nicht vollständig abläuft, müssten insgesamt sechs Moleküle voneinander getrennt werden. Diese Trennung war kompliziert und erforderte zumeist eine Kombination aus chromatographischen und kristallographischen Methoden.

Für die Synthese der Dinitroverbindung **83** wurden 4-Nitroindan (**84**) und 2-Nitrotoluol (**59**) als Edukte verwendet. Bei der Aufarbeitung wurde festgestellt, dass die Struktur des Fünfrings bei der Chromatographie auf Kieselgel einen größeren Einfluss auf das Laufverhalten des Produkts **83** hat als zuvor angenommen. Daher konnte schon bei der

Chromatographie eine relativ gute Abtrennung der Nebenprodukte vorgenommen werden, eine anschließende Umkristallisation der Produktfraktion lieferte das Produkt **83** mit einer Ausbeute von 53 % (**Abb. 5.17**).

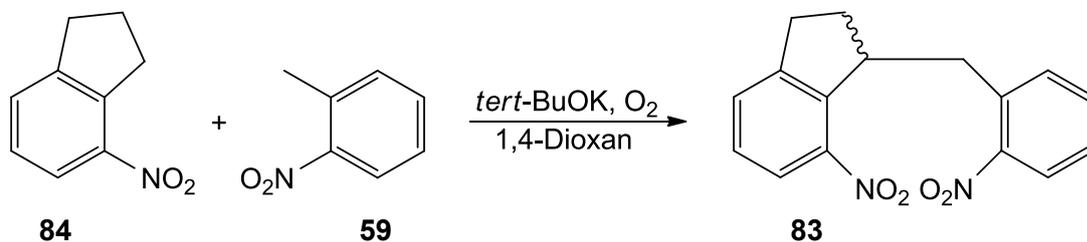


Abb. 5.17: Die Dinitroverbindung **83** konnte aus 4-Nitroindan (**84**) und 2-Nitrotoluol (**59**) mit einer Ausbeute von 53 % hergestellt werden.

Die erhaltene Ausbeute lag leicht über der statistisch erwarteten Ausbeute, was in weiteren Versuchen jedoch nicht mehr erreicht wurde. Die durchschnittliche Ausbeute dieser Reaktion lag bei 42 %. Das Indandiazocin **73** wurde aus dem Zwischenprodukt **83** in einer reduktiven Azokondensation mit Zink und Bariumhydroxid hergestellt. Die Ausbeute betrug dabei 50 % (**Abb. 5.18**).

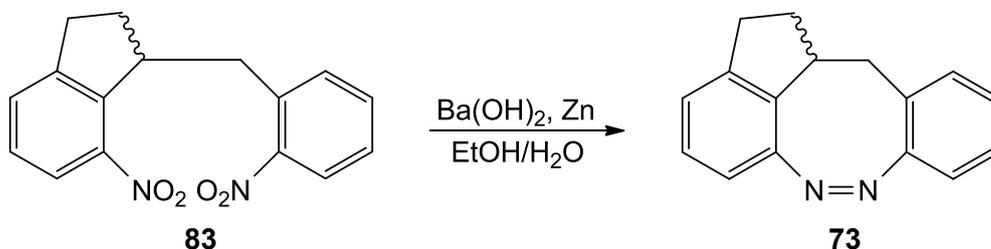


Abb. 5.18: Das Indandiazocin **73** wurde in 50 proz. Ausbeute aus der Dinitroverbindung **83** hergestellt.

Die Enantiomertrennung der Verbindung **73** sollte auf der Stufe des Diamins **85** erfolgen. Das Diamin sollte mit einer chiralen Säure ein diastereomeres Salz bilden, welches durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden könnte. Die Nitroverbindung **83** wurde dazu mit Wasserstoff über Palladium reduziert und ohne weitere Aufreinigung mit verschiedenen chiralen Säuren versetzt (**Abb. 5.19**).^[131,132] Dabei konnten aber weder mit den D/L-Weinsäuren noch mit den (*R*)/(*S*)-Camphersulfonsäuren Kristalle erhalten werden. Durch weitere chirale Säuren wie (*S*)-2-Methylbuttersäure, L-Milchsäure oder (*R*)-2-(Benzyloxy)-

propionsäure sowie durch Variationen des Lösungsmittels oder der Temperatur konnte ebenfalls keine Kristallisation eines diastereomeren Salzes erreicht werden.

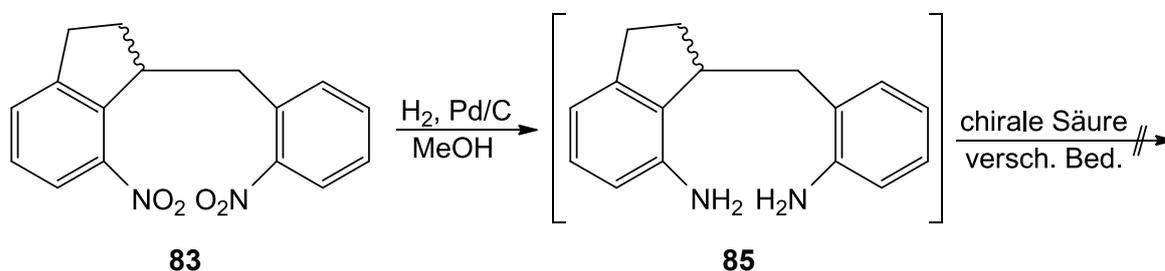


Abb. 5.19: Die Reduktion der Nitroverbindung **83** lieferte das Diamin **85**, welches jedoch mit keiner chiralen Säure kristallisiert werden konnte.

Da die Trennung der Enantiomere nicht auf der Stufe des Diamins **85** gelang, wurde eine Probe des *racemischen* Indandiazocins **73** an die Arbeitsgruppe *Okamoto* der Harbin Engineering Universität in China geschickt, welche sich mit der Trennung von Racematen mit Hilfe der chiralen Chromatographie beschäftigt.^[133,134]

Bei den verschiedenen Ansätzen zur Synthese der Zwischenstufe **83** war es außerdem gelungen, geringe Mengen der doppelt überbrückten Nebenprodukte **86** und **87** zu isolieren. Dabei stellte sich die Frage, ob diese Verbindungen ebenfalls zu Diazocinen umgesetzt werden können und anschließend zu einer Isomerisierung imstande wären. Um dies herauszufinden, wurden die Isomere **86** und **87** zunächst aus 4-Nitronindan (**84**) mit Ausbeuten von 3 % und 8 % hergestellt (**Abb. 5.20**). Trotz mehrerer Versuche konnten die Ausbeuten dabei nicht gesteigert werden und es wurden bis zu 67 % des Edukts **84** zurückgewonnen, das Auftreten von Nebenprodukten wurde nicht beobachtet. Die nachfolgende Azokondensation lieferte das *meso*-Diazocin **88** mit 35 proz. Ausbeute und das *racemische* Diazocin **89** mit 64 proz. Ausbeute.

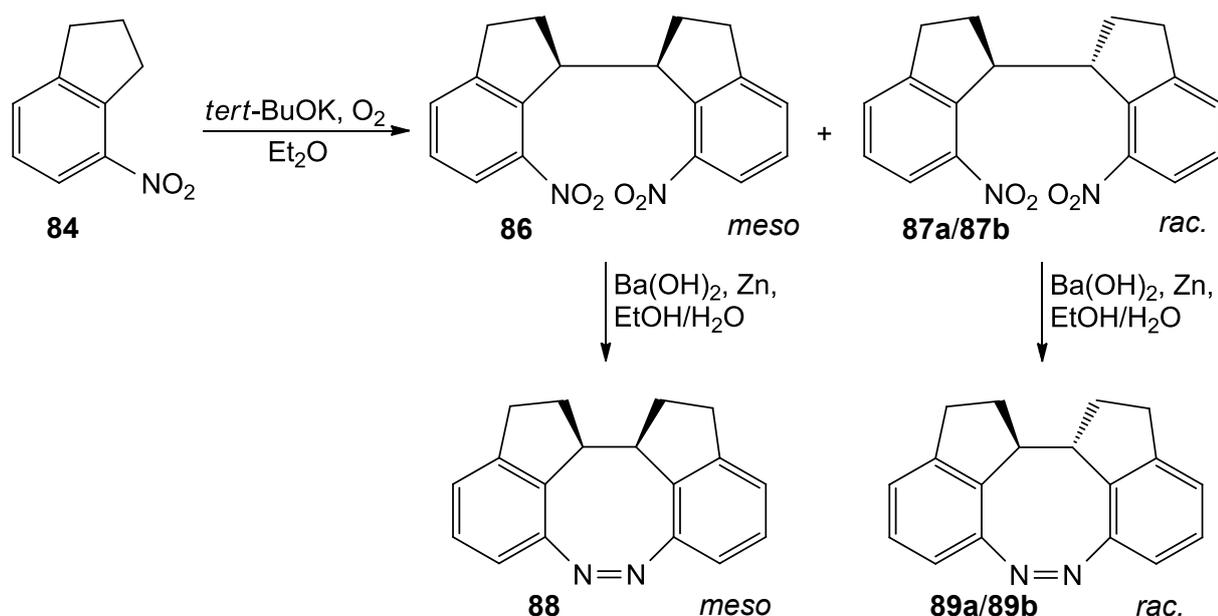


Abb. 5.20: Die Synthese der Dinitroverbindungen **86** und **87** verlief mit geringen Ausbeuten von 3 % und 8 %. Die doppelt überbrückten Diazocine **88** und **89** konnten anschließend mit Ausbeuten von 35 % und 64 % hergestellt werden.

Es wurden Kristallisationsversuche mit den Diazocinen **88** und **89** sowie mit deren Vorstufen **86** und **87** unternommen, um die absolute Konfiguration zu bestimmen und die einzelnen Isomere richtig zuzuordnen. Dabei konnte sowohl eine Kristallstruktur für die *racemische* Nitroverbindung **87** als auch für das *meso*-Diazocin **88** erhalten werden (**Abb. 5.21**).

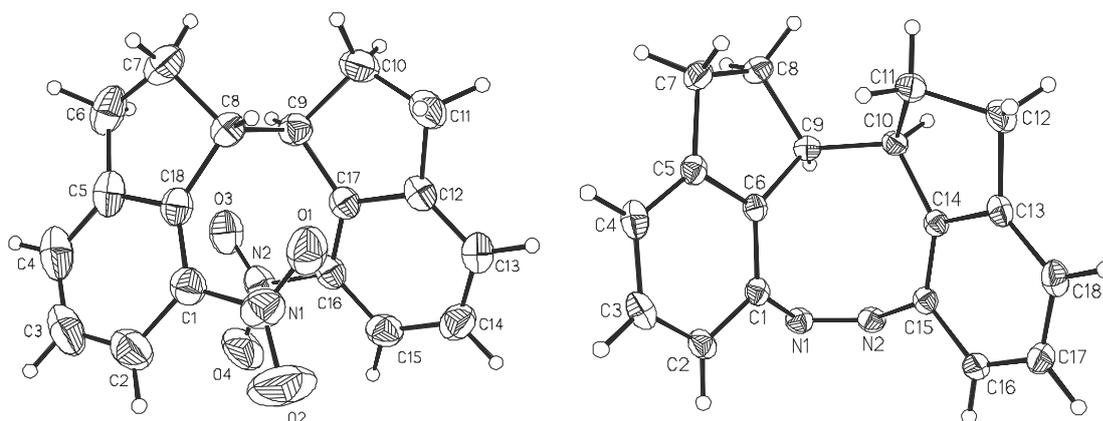


Abb. 5.21: Durch die Abstoßung der Nitrogruppe von den Protonen des Fünfrings ergibt sich bei der *racemischen* Nitroverbindung **87** eine Vororientierung (links). Es konnte ebenfalls eine Kristallstruktur des *meso*-Diazocins **88** erhalten werden (rechts).^[71]

Die Struktur für die Verbindung **87** zeigt, dass die Nitrogruppen für eine Azokondensation vororientiert sind, was in der sterischen Abstoßung der Nitrogruppen mit den Protonen der Fünfringe begründet ist. Dies könnte eine Erklärung für die vergleichsweise guten Ausbeuten der doppelt überbrückten Diazocine **88** und **89** sein.

Untersuchungen zur Photoschaltbarkeit der doppelt überbrückten Diazocine zeigen, dass die *racemische* Verbindung **89** analog zu den bisher synthetisierten Diazocinen isomerisiert und eine sehr große Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung aufweist. Dagegen wird bei der Belichtung der *meso*-Verbindung **88** in die *trans*-Form eine derart große Spannung im System aufgebaut, dass es bei Raumtemperatur unmittelbar in die *cis*-Form zurück isomerisiert. Die doppelte Verklammerung sorgt zudem dafür, dass die Isomerisierung des (unsubstituierten) *meso*-Diazocins **88** tatsächlich nur in eine Richtung stattfinden kann. Einzelheiten zu den photostationären Gleichgewichten und den Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung sind in **Kap. 5.6** dargestellt. Da die Enantiomere des Diazocins **89** bezogen auf eine Oberfläche in entgegengesetzte Richtungen schalten, wurde das Racemat ebenfalls zur Trennung an die Harbin Engineering Universität nach China geschickt.^[134]

5.4 Diazocine auf Triazatriangulenen

Die Diazocine sollten als neue Photoschalter in das Plattform-Konzept integriert werden. Um dies zu erreichen, bedarf es einer Funktionalisierung der Diazocine, welche eine Anbindung an die TATA-Plattform ermöglicht. Für diese Verknüpfung gab es zwei Ansätze: Die Verbindung zwischen Diazocin und TATA-Plattform könnte genauso wie bei den Azobenzol-TATAs über eine Dreifachbindung erfolgen oder über ein Oxazol-Derivat erreicht werden (**Abb. 5.22**).

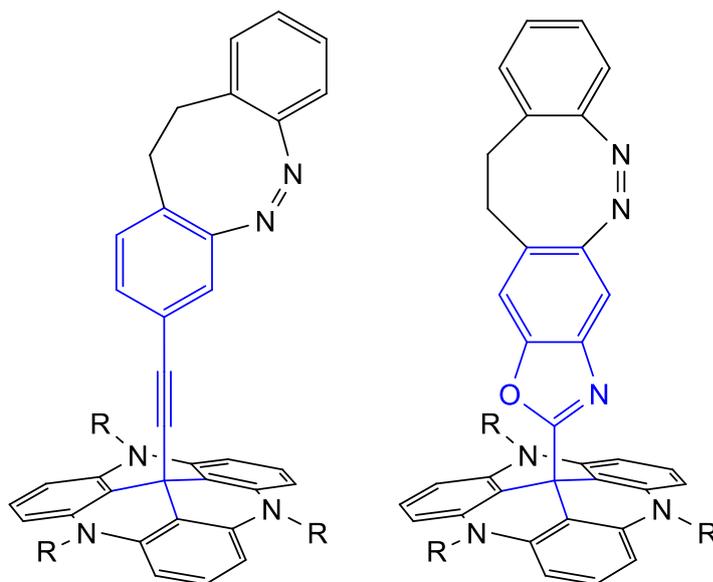


Abb. 5.22: Zur Verknüpfung eines Diazocins mit der TATA-Plattform könnte sowohl eine Dreifachbindung als auch ein Oxazol geeignet sein.

Die Synthese von Benzoxazolen ist in der Literatur bekannt und sollte mit relativ guten Ausbeuten durchzuführen sein.^[135,136] Um ein Diazocin über ein Oxazol an die Plattform zu binden, ist hingegen ein vierfach substituierter Aromat erforderlich. Zwar gibt es einige wenige vielversprechende Publikationen mit dreifach substituierten Aromaten, die drei der vier benötigten Substituenten in der richtigen Position tragen, den jeweiligen vierten Substituenten einzuführen, wäre jedoch bei allen Systemen eine sehr schwierige Aufgabenstellung.^[137,138,139]

Die Verknüpfung eines Diazocins über eine Dreifachbindung würde bedeuten, dass der Photoschalter nicht genau senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Dies könnte unter Umständen zu einer Einschränkung beim Transport von Nanoteilchen führen. Da aber eine Dreifachbindung mit Hilfe gängiger Methoden einen einfacheren synthetischen Zugang zu Diazocin-TATAs ermöglicht, wurde der Fokus anfänglich auf die Synthese dieser Spacer gelegt.

5.4.1 Symmetrische Diazocin-TATAs

Das Anfügen einer Ethinyleinheit an ein aromatisches System ist mit Hilfe einer *Sonogashira*-Reaktion möglich.^[67] Für die Synthese eines Diazocin-TATAs sollte daher zuerst ein mit Iod funktionalisiertes Diazocin hergestellt werden. Für die Ermittlung der besten Syntheseroute wurde aus Gründen der Einfachheit mit der Herstellung eines symmetrischen Diazocins **90** begonnen. Im ersten Schritt wurde dazu 4-Iod-2-Nitrotoluol (**91**) nach bekanntem Verfahren mit Kalium-*tert*-butanolat zur zweifach iodierten Dinitroverbindung **92** umgesetzt. Die Aufreinigung des Produkts **92** wurde durch die relativ schlechte Löslichkeit und die intensive Färbung stark vereinfacht, sodass eine Ausbeute von 31 % erreicht werden konnte (**Abb. 5.23**).

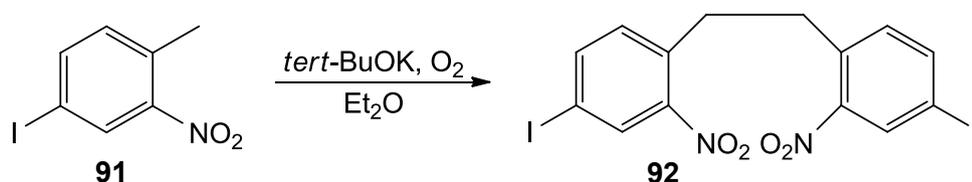


Abb. 5.23: Die Synthese von 1,2-Bis(4-iodo-2-nitrophenyl)ethan (**92**) aus 4-Iod-2-Nitrotoluol (**91**) gelang mit einer Ausbeute von 31 %.

Die Azokondensation der iodierten Komponente **92** führte trotz mehrerer Versuche nicht zum gewünschten Diazocin **90**. Die reduktive Azokondensation wurde zuerst mit Zink und Bariumhydroxid versucht, wobei allerdings nur das Edukt **92** zurückgewonnen werden konnte. Eine Abspaltung der Iodsubstituenten durch Insertion von Zink konnte als Nebenreaktion nicht beobachtet werden, was vermutlich an der Beschaffenheit des Zinkstaubs lag.^[140] Bei den Versuchen zur Azokondensation mit Lithiumaluminiumhydrid konnte ebenfalls nur das Edukt **92** isoliert werden (**Abb. 5.24**).

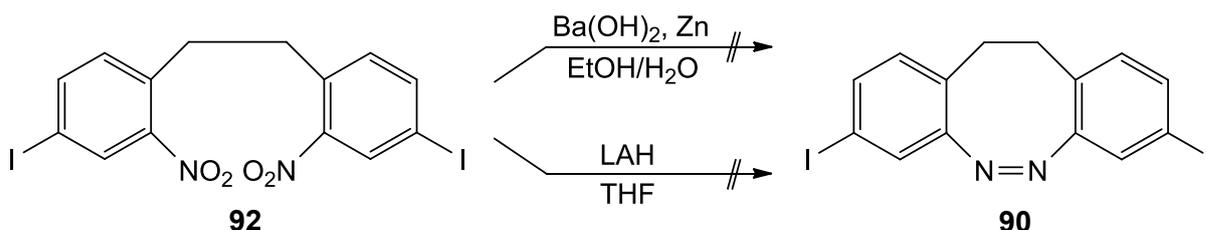


Abb. 5.24: Das iodierter Diazocin **90** konnte weder durch Reduktion mit Zink noch mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten werden.

Aufgrund der erfolglosen Azokondensation wurde die *Sonogashira*-Reaktion, welche ursprünglich erst nach der Herstellung des Diazocins **90** geplant war, vorgezogen. Durch den Zusatz von Toluol konnte dabei die Löslichkeit der Vorstufe **92** gewährleistet werden und das Produkt **93** wurde mit einer Ausbeute von 90 % erhalten. Dieses konnte anschließend erfolgreich mit verschiedenen Reduktionsmitteln zum Diazocin **94** kondensiert werden, wobei die Silylschutzgruppe unter den basischen Bedingungen *in situ* abgespalten wurde (**Abb. 5.25**). Neben Lithiumaluminiumhydrid und Zink, welches mit 26 % die beste Ausbeute lieferte, wurde auch D-Glucose als Reduktionsmittel ausprobiert.^[141] Diese lieferte mit 12 % zwar keine sehr gute Ausbeute, sollte aber bei anderen Substraten trotzdem als Alternative in Betracht gezogen werden. Das symmetrische Diazocin **94** wurde schließlich mit zwei Äquivalenten dem Octyl-TATA **10** zur Reaktion gebracht. Analog zur Synthese der Azobenzol-TATAs wurde das Diazocin **94** mit Kaliumhydroxid und Tetrahydrofuran versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Das Diazocin-TATA **95** konnte mit einer Ausbeute von 20 % hergestellt werden und ist das erste Diazocin auf einer molekularen Plattform. Mit dieser Synthese konnte gezeigt werden, dass die Verknüpfung der Diazocine über eine Dreifachbindung möglich ist. Die schlechte Ausbeute ist auf die enorme Instabilität der Verbindung **95** zurückzuführen, die genau wie die Azobenzol-TATAs zur Abspaltung der TATA-Plattform neigt (**Kap. 4.4**). Die tatsächliche Ausbeute ist zudem deutlich größer, jedoch konnten nur 20 % des Produkts **95** als Feststoff isoliert werden.

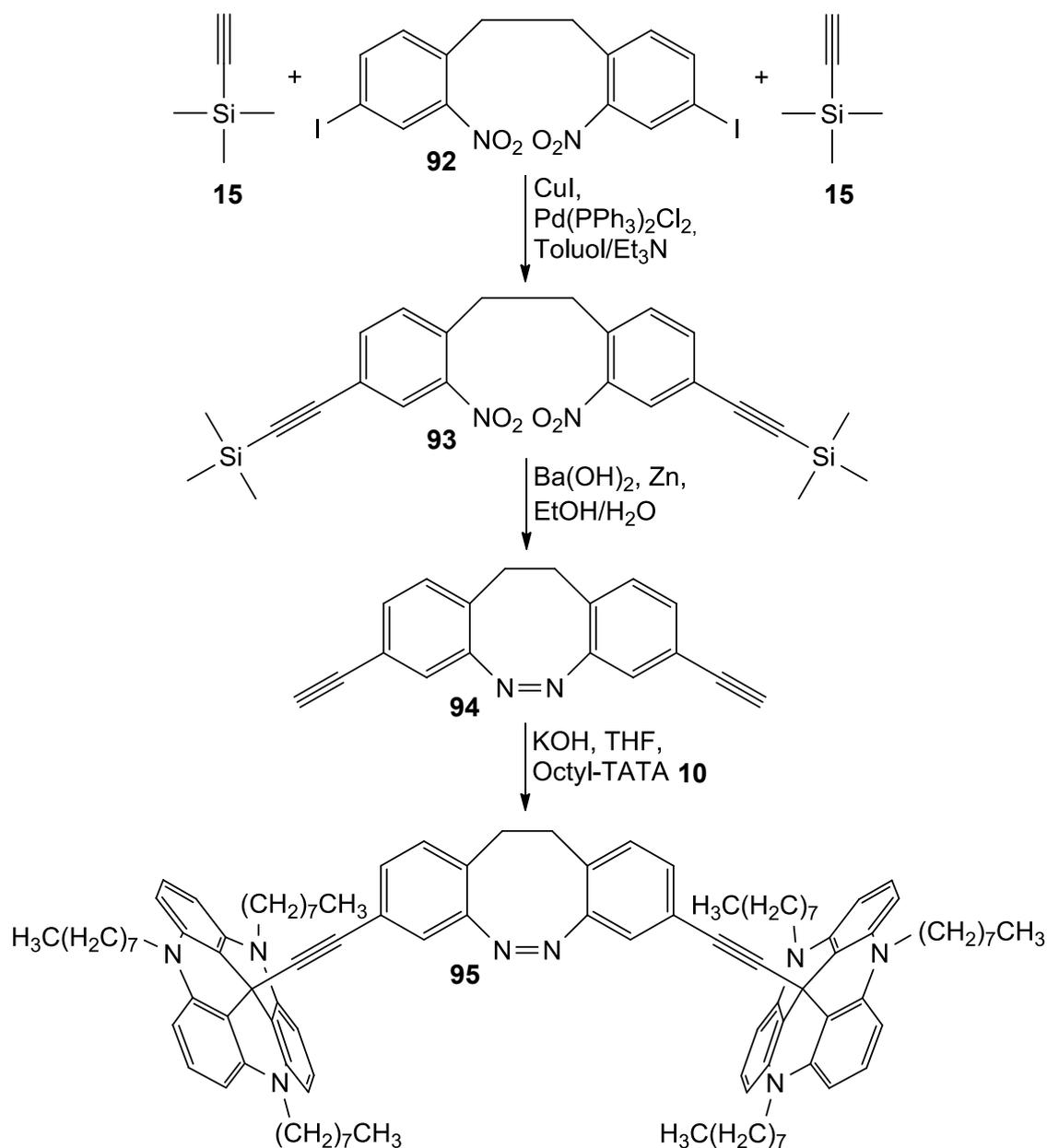


Abb. 5.25: Die *Sonogashira*-Reaktion mit der iodierten Verbindung **92** konnte mit einer Ausbeute von 90 % durchgeführt werden. Die anschließende Umsetzung des Produkts **93** zum Diazocin **94** gelang in einer Ausbeute von 26 %. Das Diazocin-TATA **95** konnte letztlich mit einer Ausbeute von 20 % synthetisiert werden.

Nachdem die möglichen Reaktionsbedingungen an dem symmetrischen System getestet und die aussichtsreichste Syntheseroute ermittelt wurde, sollte als nächstes ein Diazocin auf einer einzelnen TATA-Plattform angebracht werden.

5.4.2 Systematischer Aufbau unsymmetrischer Diazocin-TATAs

Wie bereits in **Kap. 5.3.2** diskutiert, ist der systematische Aufbau eines einfach überbrückten Diazocin-TATAs mit Hilfe der *Wittig*-Reaktion nicht möglich. Das Problem der sterischen Hinderung der Produkte sollte allerdings nicht auftreten, wenn die Überbrückung in Form eines Fünfrings nicht vorhanden ist.

Dafür wurde zunächst das benötigte *Wittig*-Salz **96** für die Reaktion hergestellt. Da das 2-Nitrobenzaldehyd (**97**) kommerziell erhältlich ist, wurde 4-Iod-2-Nitrotoluol (**91**) als Edukt für das Phosphoniumsalz gewählt. Dieses musste vorab durch eine radikalische Bromierung zum 1-(Brommethyl)-4-iod-2-nitrobenzol (**98**) umgewandelt werden, was in der Literatur mit Ausbeuten bis zu 46 % gelingt.^[142,143] Die NBS-Bromierung war laut Roh-NMR tatsächlich zu ca. 40 % erfolgreich, allerdings konnten das Edukt **91** und das bromierte Produkt **98** weder mittels Chromatographie noch durch Kristallisation voneinander getrennt werden. Eine vollständige Umsetzung durch Verlängerung der Reaktionszeit oder durch Erhöhung der Äquivalente sowie des Radikalstarters war nicht erfolgreich. Davon ausgehend, dass das Phosphoniumsalz **96** im Gegensatz zum 4-Iod-2-Nitrotoluol (**91**) in Aceton unlöslich ist, wurde das Rohprodukt direkt mit Triphenylphosphin (**77**) umgesetzt. Das *Wittig*-Salz **96** konnte so mit einer Ausbeute von 37 % über zwei Stufen erhalten werden (**Abb. 5.26**).

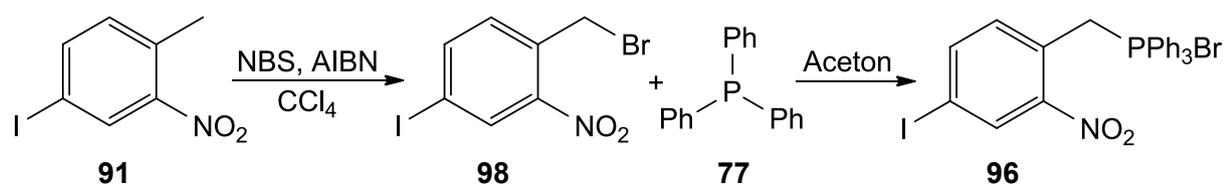


Abb. 5.26: Die Bromierung des 4-Iod-2-Nitrotoluols (**91**) erfolgte zu ca. 40 %. Das Phosphoniumsalz **96** wurde durch Umsetzung mit Triphenylphosphin (**77**) in 37 proz. Ausbeute über zwei Stufen erhalten.

Die *Wittig*-Reaktion aus dem Phosphoniumsalz **96** und 2-Nitrobenzaldehyd (**97**) konnte anschließend erfolgreich durchgeführt werden, die Ausbeute betrug dabei 97 %. Für analytische Zwecke wurden geringe Mengen der Isomere *E*-**99** und *Z*-**99** isoliert. Das *trans*-Isomer *E*-**99** wurde als gelber Feststoff erhalten, während die *cis*-Form *Z*-**99** als gelbes Öl vorlag, welches sich langsam in die thermodynamisch stabilere *trans*-Form umwandelte (**Abb. 5.27**).

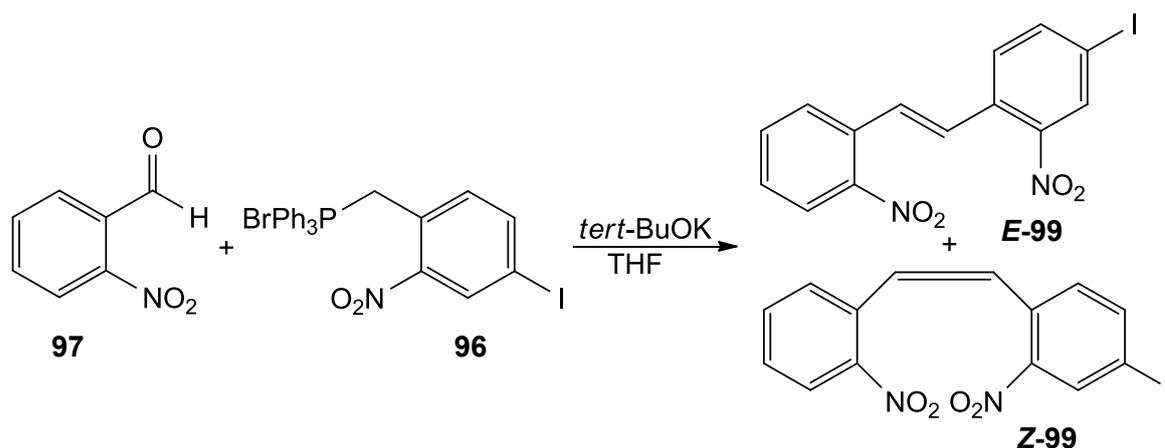


Abb. 5.27: 2-Nitrobenzaldehyd (**97**) und das Phosphoniumsalz **96** konnten in einer *Wittig*-Reaktion mit einer Ausbeute von 97 % zu den Produkten **E-99** und **Z-99** umgesetzt werden.

Die erhaltenen Stilbene **E-99** und **Z-99** sollten anschließend zum iodierten Diphenylethan **100** reduziert werden. Eine palladiumkatalysierte Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre kam wegen der verschiedenen funktionellen Gruppen bei dieser Reaktion nicht in Frage. Eine glatte Reduktion der Nitro- zu Aminogruppen wäre ungünstig, da eine intramolekulare oxidative Azokondensation nicht oder nur in sehr schlechten Ausbeuten gelingt.^[144] Eine zusätzliche Insertion des Palladiums in die Iod-Aryl-Bindung würde außerdem zu einem unfunktionalisierten Diphenylethan führen sowie bei Reduktionen mit Raney-Nickel^[145] und Samariumiodid.^[146,147]

Für die Herstellung des Diphenylethans **100** wurden Diimid (**101**),^[148] Diboran^[149] und Magnesium^[150] als Reduktionsmittel getestet. Das Diimid (**101**) wurde *in situ* aus Kaliumazodicarboxylat **102** hergestellt, welches in 88 proz. Ausbeute aus Azodicarbonsäurediamid (**103**) gewonnen wurde. Die Azoverbindung **102** zerfällt in Lösung oder durch Einfluss von Säuren schnell zu Kohlenstoffdioxid und zum Diimid (**101**), das in einer pericyclischen Reaktion mit einer Doppelbindung reagieren kann (**Abb. 5.28**).^[151]

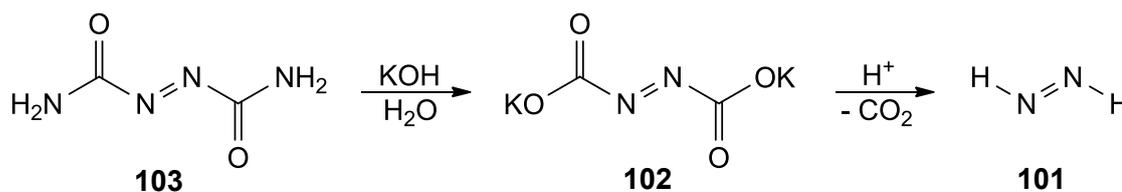


Abb. 5.28: Azodicarbonsäurediamid (**103**) kann zum Kaliumsalz **102** umgewandelt werden, welches schnell zum Diimid (**101**) zerfällt.

Bei der Reduktion mit dem Diimid (**101**) konnte keine Reaktion des Stilbens **99** festgestellt werden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte ebenso wenig zum Erfolg wie die Erhöhung der Reaktionstemperatur oder der Äquivalente an Diimid (**101**). Die Reduktion mit einem Boran-Tetrahydrofuran-Komplex lieferte bei Raumtemperatur ebenfalls nur das Edukt **99** und bei höheren Temperaturen ein Gemisch, in dem das Produkt **100** weder isoliert noch identifiziert werden konnte. Auch bei der Methode mit Magnesium in Methanol nach *J. A. Profitt* und *H. H. Ong*^[150] konnte lediglich das Edukt **99** isoliert werden (**Abb. 5.29**).

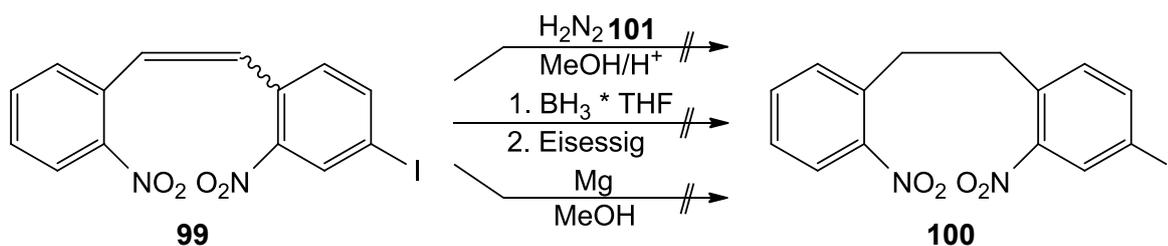


Abb. 5.29: Das Diphenylethan **100** konnte nicht durch Reduktion der Verbindung **99** erhalten werden.

Um die Auswahl der Reduktionsmittel zu vergrößern, wurde das Stilbengemisch **99** an der Doppelbindung bromiert. Das Produkt **104** wurde dabei mit einer Ausbeute von 98 % erhalten, was gemessen an der zuvor gezeigten Reaktionsträgheit gegenüber Reduktionen erstaunlich ist (**Abb. 5.30**).^[152] Das dibromierte Produkt **104** wurde anschließend mit verschiedenen Reduktionsmitteln versetzt. Die Reaktion mit komplexen Hydriden blieb allerdings ohne Erfolg, weder Natriumborhydrid^[153] noch Lithiumaluminiumhydrid^[154] oder Tributylzinnhydrid^[155] ergaben ein isolierbares Reduktionsprodukt. Neben unüberschaubaren Gemischen konnte bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid nur die unsubstituierte Nitroverbindung **60** identifiziert werden. Der Versuch, die bromierte Verbindung **104** zu einem Phosphoniumsalz umzusetzen und anschließend durch Zugabe von Base und Wasser zu hydrolysieren, lieferte nur das *trans*-Stilben *E-99*.^[156] Da Dreifachbindungen nicht von Lithiumaluminiumhydrid reduziert werden (**Kap. 5.4.1**), sollte eine *Sonogashira*-Reaktion des Moleküls **104** mit TMSA (**15**) das Problem der Iodabspaltung umgehen. Unter *Sonogashira*-Bedingungen entstand bei dieser Reaktion jedoch ebenfalls nur das *trans*-Stilben *E-99* mit einer Ausbeute von 95 % (**Abb. 5.30**). Verantwortlich dafür könnte das hinzugegebene Kuperiodid sein, da aktiviertes Kupfer zur Eliminierung *vicinaler* Dihalogenide geeignet ist.^[157,158]

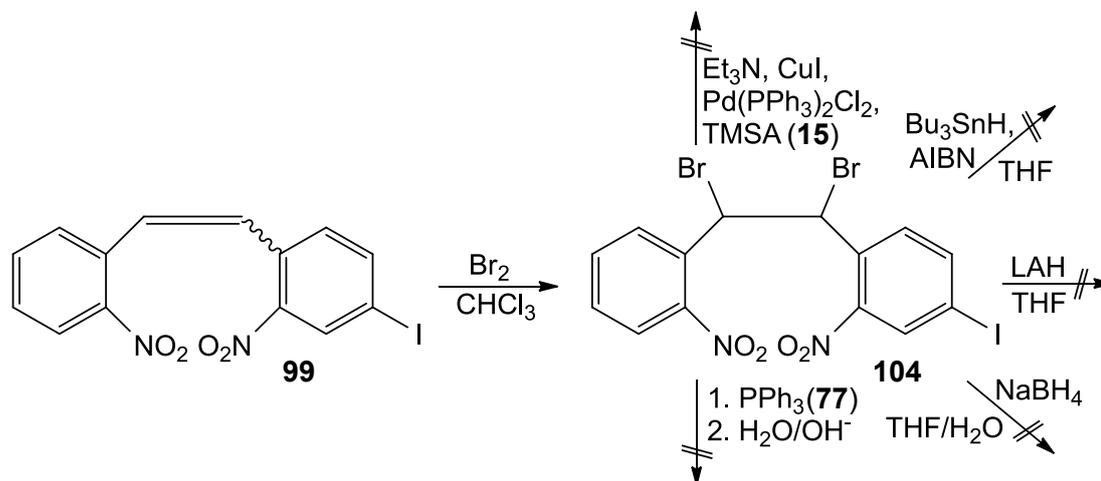


Abb. 5.30: Das Stilben **99** konnte mit einer Ausbeute von 98 % bromiert werden. Die Reduktion des Produkts **104** zu einem Diphenylethan oder einem Diazocin war dagegen nicht erfolgreich.

Von dem iodierten Stilben **99** ausgehend sollte daraufhin zuerst eine *Sonogashira*-Reaktion durchgeführt werden. Eine anschließende Bromierung der Doppelbindung sollte durch die geringere Reaktivität der Dreifachbindung möglich sein.^[159] Die Umsetzung der Iodverbindung **99** mit Trimethylsilylacetylen (**15**) erfolgte mit einer Ausbeute von 90 % (**Abb. 5.31**). Zur Analytik konnten geringe Mengen der reinen Isomere *E*-**105** und *Z*-**105** abgetrennt werden.

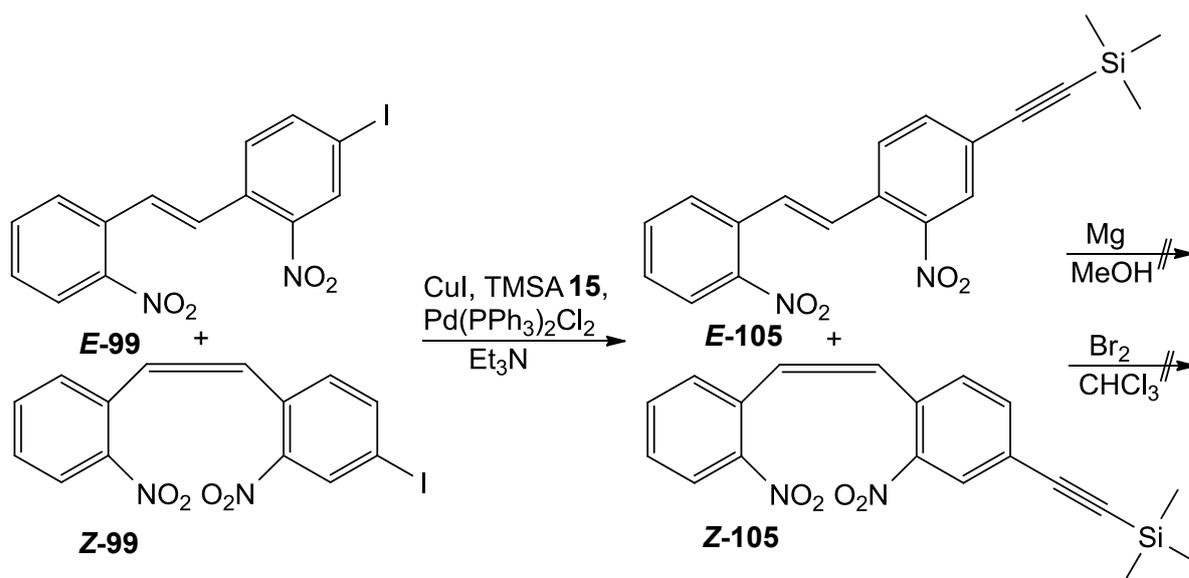


Abb. 5.31: Die *Sonogashira*-Reaktion zu den Produkten *E*-**105** und *Z*-**105** verlief mit einer Ausbeute von 90 %. Alle weiteren Synthese- und Reduktionsversuche blieben aber erfolglos.

Die Bromierung der Doppelbindung blieb dagegen erfolglos. Eine Analyse der Massenspektren lässt vermuten, dass sowohl eine Entschützung als auch eine Bromierung der Dreifachbindung stattgefunden hat. Die Reduktion mit Magnesium in Methanol^[150] führte ebenfalls nicht zum Erfolg, woraufhin dieser Reaktionsweg nicht weiter verfolgt wurde.

Zum alternativen Aufbau unsymmetrischer Diazocine ist in der Literatur eine Publikation von *D. K. Joshi et al.* bekannt.^[160] Dabei wird zunächst die Azoxy-Verbindung des Diazocin-Stammsystems **58** hergestellt und anschließend wahlweise mit Aluminiumchlorid oder -bromid in Schwefelkohlenstoff zum einfach halogenierten Diazocin umgesetzt. Da der letzte Schritt nur in Ausbeuten unter 10 % funktioniert, wurde der statistische Aufbau dieser Methode vorgezogen.

5.4.3 Statistischer Aufbau unsymmetrischer Diazocin-TATAs

Der statistische Aufbau basiert auf der gleichen Reaktion, die auch zum Aufbau der bisher beschriebenen Diazocinvorstufen verwendet wurde.^[115] Dazu wurden 2-Nitrotoluol (**59**) und 4-Iod-2-Nitrotoluol (**91**) mit Kalium-*tert*-butanolat und Sauerstoff zu 4-Iod-2-nitro-1-(2-nitrophenethyl)benzol (**100**) umgesetzt. Trotz der Tatsache, dass bei diesem Ansatz ein Produkt weniger entsteht als bei der Synthese des einfach überbrückten Diazocins **73**, war die Aufreinigung des Produkts **100** deutlich schwieriger. Zwar konnte das zweifach iodierte Dimer aufgrund der schlechteren Löslichkeit relativ gut abgetrennt werden, doch musste das Produkt **100** dennoch sowohl chromatographisch als auch durch Kristallisation gereinigt werden. Die Ausbeute betrug dabei 21 % (**Abb. 5.32**).

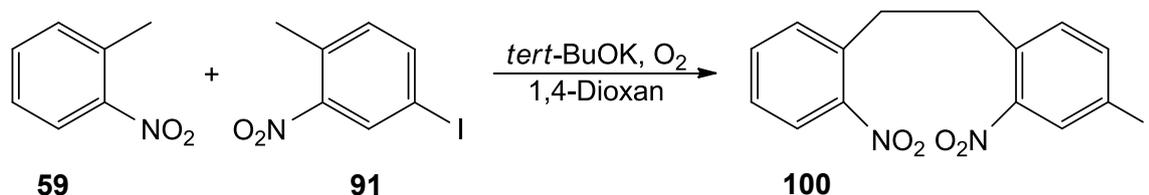


Abb. 5.32: Eine Umsetzung von 2-Nitrotoluol (**59**) mit 4-Iod-2-Nitrotoluol (**91**) lieferte das Produkt **100** mit einer 21 proz. Ausbeute.

Über eine *Sonogashira*-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen (**15**) wurde das Produkt **106** mit einer Ausbeute von 82 % synthetisiert (**Abb. 5.33**). Die folgende reduktive Azokondensation zum Diazocin **107** lieferte weder mit D-Glucose noch mit Zink als Reduktionsmittel gute Ausbeuten. Als Nebenprodukt konnte die entsprechende Azoxyverbindung identifiziert werden, eine Erhöhung der Reaktionszeit und der Menge des Reduktionsmittels führten aber nicht zu einer Steigerung der Ausbeute. Die maximal erreichte Ausbeute lag bei 12 %, was möglicherweise durch eine Reduktion der Azoxy-Nebenprodukte weiter gesteigert werden könnte (**Kap. 5.5.3**).

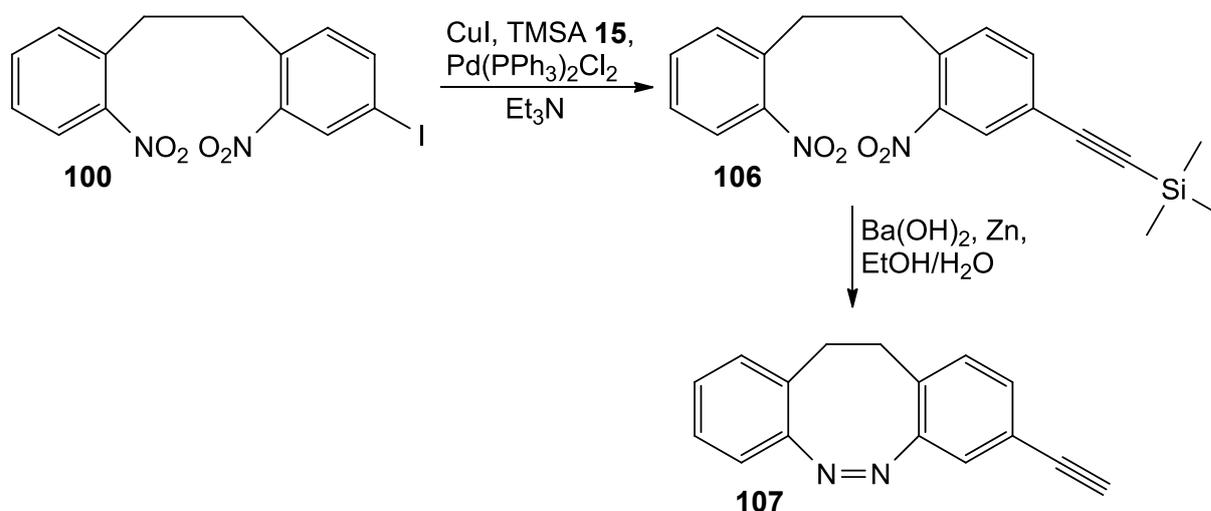


Abb. 5.33: Das *Sonogashira*-Produkt **106** wurde aus der Nitroverbindung **100** mit einer Ausbeute von 82 % erhalten. Die Synthese des Diazocins **107** verlief mit 12 proz. Ausbeute.

Bedingt durch die geringe Ausbeute und die kontinuierlich sinkende molare Masse der Produkte konnte nur eine geringe Menge des Diazocins **107** hergestellt werden. Daher wurde beschlossen, das Diazocin **107** nicht auf eine Plattform aufzubringen, sondern es zum Aufbau schaltbarer metallorganischer Gerüststrukturen (MOFs) an die Arbeitsgruppe *Wöll* am Karlsruher Institut für Technologie weiterzugeben.^[161]

Parallel zur Synthese der iodierten Nitroverbindung **100** wurde die Funktionalisierung des einfach überbrückten Diazocins **73** angestrebt. Die statistische Synthese des chiralen Diazocins **73** verlief mit guten Ausbeuten, daher sollte auch dieses System mit einer Dreifachbindung modifiziert werden, um es im Anschluss auf einer TATA-Plattform zu fixieren. Dazu wurde zunächst die Dinitroverbindung **108** nach der bewährten Methode mit

Kalium-*tert*-butanolat aus 4-Nitroindan (**84**) und 4-Iod-2-Nitrotoluol (**91**) mit einer Ausbeute von 35 % hergestellt (**Abb. 5.34**). Das Produkt **108** konnte dabei deutlich einfacher von den Nebenprodukten und den Edukten getrennt werden, obwohl im Vergleich zur Synthese der iodierten Nitroverbindung **102** ein zusätzliches Nebenprodukt entsteht.

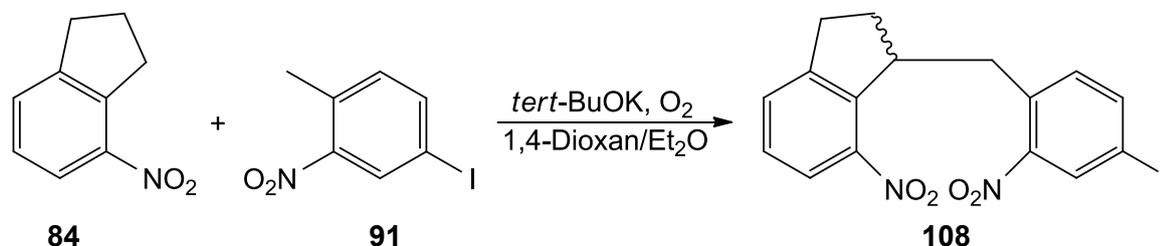


Abb. 5.34: Die Vorstufe **108** konnte mit 35 proz. Ausbeute aus 4-Nitroindan (**84**) und 4-Iod-2-Nitrotoluol (**91**) synthetisiert werden.

Bei mehreren Versuchen mit verschiedenen Ansatzgrößen fiel auf, dass die Ausbeute des Produkts **108** mit steigender Menge des 4-Nitroindans (**84**) zunächst zunimmt, anschließend jedoch stark abfällt (**Tabelle 5.1**). Außerdem konnten nur einmal geringe Mengen des iodierten Nebenprodukts **92** isoliert werden, während die Indan-Dimere **86** und **87** teilweise mit höherer Ausbeute anfielen als bei der Direktsynthese. Der Mangel an dem iodierten Dimer **92** könnte durch die schlechte Löslichkeit erklärt werden, wohingegen das reproduzierbare Verhältnis des *racemischen* Dimers **87** gegenüber der *meso*-Verbindung **86** von 60 % zu 40 % auf eine nicht-statistische Produktverteilung hindeutet.

Tabelle 5.1: Die Ausbeute des Produkts **108** ist bei einem Ansatz von 1.00 g am größten und fällt mit steigender Eduktmenge. Die Ansatzgröße bezieht sich auf 4-Nitroindan (**84**).

Ansatzgröße [g]	Ausbeuten [%]		
	Produkt 108	Indan-Dimere 86/87	iodiertes Dimer 92
0.500	26	23	n. b.
1.00	35	22	0.4
2.00	16	31	n. b.
4.00	5	15	n. b.

Im nächsten Schritt wurde analog zur Synthese des funktionalisierten Diazocins **107** eine *Sonogashira*-Reaktion durchgeführt, was mit einer Ausbeute von 87 % gelang. Die anschließende Azokondensation der Nitroverbindung **109** zum Diazocin **110** konnte sowohl

mit Lithiumaluminiumhydrid als auch mit D-Glucose und Zink als Reduktionsmittel erfolgreich durchgeführt werden. Das beste Ergebnis mit einer Ausbeute von 31 % konnte durch Reduktion mit D-Glucose erreicht werden (**Abb. 5.35**).

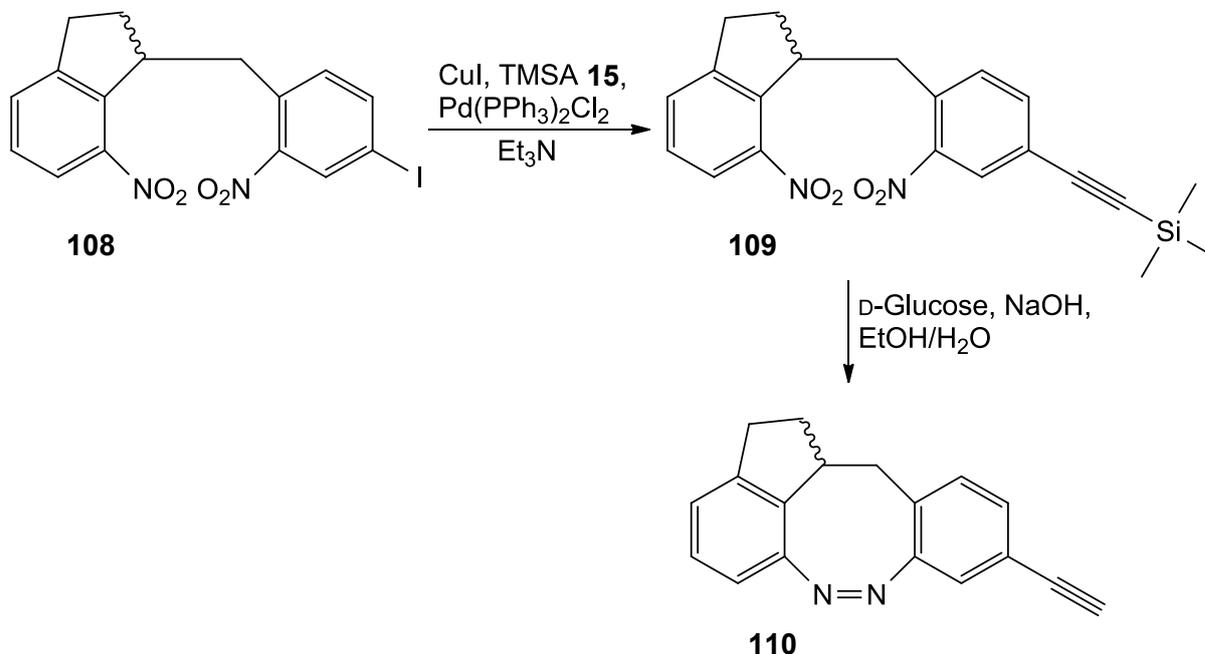


Abb. 5.35: Aus der Iodverbindung **108** wurde mit Hilfe einer *Sonogashira*-Reaktion das Produkt **109** in 87 proz. Ausbeute generiert. Die reduktive Azokondensation mit D-Glucose lieferte das Diazocin **110** mit einer Ausbeute von 31 %.

Abschließend wurde das Diazocin **110** nach der bereits beschriebenen Methode mit den TATA-Plattformen **9** und **10** verknüpft. Die Ausbeuten betragen dabei 47 % für das propylsubstituierte Produkt **111** und 61 % für das octylsubstituierte Produkt **112** (**Abb. 5.36**). Da die Ausbeuten der Synthese von Azobenzol-TATAs erfahrungsgemäß mit der Ansatzgröße steigen, sollte diese Reaktion durch den Einsatz größerer Mengen des Diazocins **110** optimierbar sein. Der labile Charakter von funktionalisierten TATA-Plattformen konnte auch bei den Diazocin-TATAs beobachtet werden. Eine Trennung der Enantiomere durch chirale HPLC an der Harbin Engineering Universität verlief dennoch auch bei diesem Molekül erfolgreich,^[134] sodass es nun möglich sein sollte, durch Belegung mit dem enantiomerenreinen Diazocin-TATA **112** eine chirale Goldoberfläche zu erzeugen.

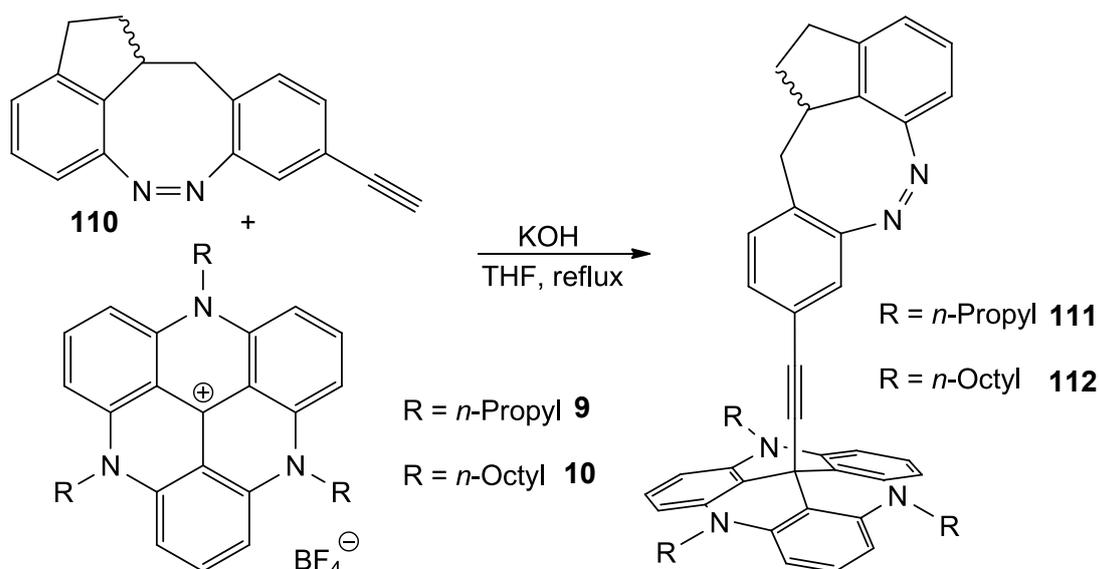


Abb. 5.36: Die Diazocin-TATAs **111** und **112** konnten erfolgreich mit Ausbeuten von 47 % und 61 % aus dem Diazocin **110** synthetisiert werden.

5.5 Weitere Diazocine

5.5.1 Das Oxadiazocin 113

Die Modifikationen der Diazocine waren bis jetzt auf die Einführung funktioneller Gruppen beschränkt. Ein weiterer Ansatz zur Synthese neuartiger Diazocine ist die Änderung der Länge der Überbrückung. Azobenzole, die mit einer Methylgruppe überbrückt sind, gehören zur Klasse der Benzodiazepine. Die Synthese solcher Systeme ist literaturbekannt, eine Photoisomerisierung ist aufgrund der starken Spannung jedoch nicht mehr möglich.^[162,163] Diazocine mit längeren Brücken wurden bisher noch nicht synthetisiert, aber von *R. Siewertsen* mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen untersucht.^[164] Diesen Rechnungen zufolge ist die *trans*-Form der propyl- und butylüberbrückten Diazocinen das thermodynamisch stabilere Isomer.

Quantenmechanische Berechnungen zu überbrückten Diazocinen wurden auch von *R. Höppner* und *O. Carstensen* durchgeführt.^[165,166] Das vielversprechendste Molekül stellte dabei das propylverbrückte Diazocin **113** dar, bei dem das mittlere Kohlenstoffatom der Brücke durch ein Sauerstoffatom ersetzt wurde (**Abb. 5.37**). Den Berechnungen zufolge sollte

dieses Molekül in der *cis*-Form thermodynamisch stabil sein und für die *cis*- und *trans*-Isomere separate Absorptionsmaxima zeigen.

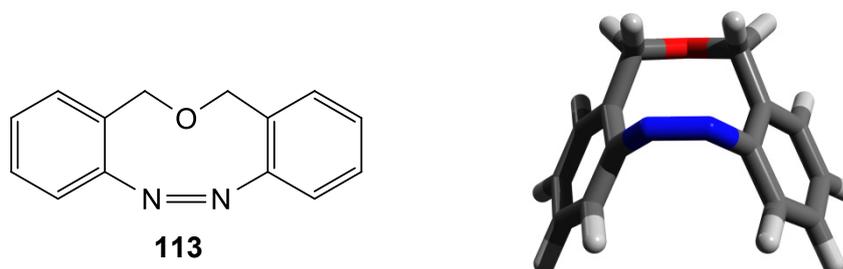


Abb. 5.37: Das Oxadiazocin **113** sollte als Photoschalter gut geeignet sein, da es laut quantenmechanischer Rechnungen separate Absorptionsmaxima für die beiden *cis/trans*-Isomere aufweist.^[165]

Die Synthese der Nitrovorstufe **114** konnte nach einer Vorschrift von *B. A. Gellert et al.* mit einer Ausbeute von 85 % durchgeführt werden.^[167] Die Synthese geht von 2-Nitrobenzaldehyd (**97**) aus, welches säurekatalytisch mit Triethylsilan zum Alkohol reduziert und anschließend mit dem Benzaldehyd **97** reagiert. Die entstehende Zwischenstufe wird daraufhin zum Produkt **114** reduziert.^[168] Die reduktive Azokondensation des Zwischenprodukts **114** zum Oxadiazocin **113** konnte aber weder mit Zink noch mit D-Glucose oder Lithiumaluminiumhydrid erreicht werden, was vermutlich der Labilität des Benzylethers geschuldet ist (**Abb. 5.38**).

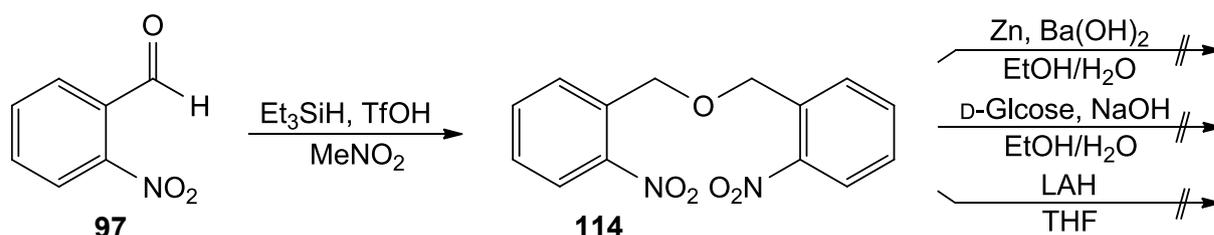


Abb. 5.38: Aus 2-Nitrobenzaldehyd (**97**) konnte die Nitroverbindung **114** mit einer Ausbeute von 85 % synthetisiert werden, die reduktive Azokondensation gelang trotz verschiedener Reduktionsmittel nicht.

In der Literatur sind zwei Publikationen zu finden, in denen die Synthese des entsprechenden Azodioxids der Verbindung **113** beschrieben ist.^[169,170] Die Herstellung des Azodioxids verläuft über das Diamin **115**, dessen Synthese mit 88 proz. Ausbeute reproduziert werden

konnte. Die Reduktion der Nitroverbindung **114** erfolgte dabei mit Hydrazin, da eine Standardreduktion mit Wasserstoff über Palladium den Benzylether spalten würde. Für die oxidative Azokondensation zum Oxadiazocin **113** wurden Oxon,^[68] Kupferchlorid und Sauerstoff^[171] sowie *tert*-Butylhypoiodid^[172] als Oxidationsmittel getestet. Ungeachtet der Vielfalt der verwendeten Oxidationsmittel führte keine dieser Varianten zur Bildung des Oxadiazocins **113** (Abb. 5.39).

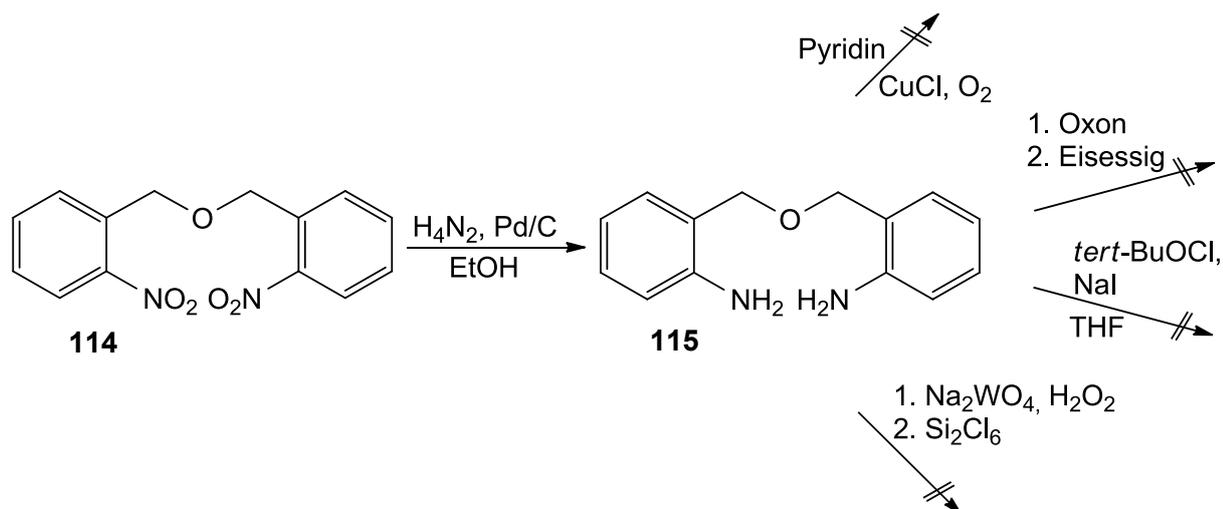


Abb. 5.39: Das Diamin **115** konnte aus der Verbindung **114** mit einer Ausbeute von 88 % erhalten werden. Alle Versuche einer oxidativen Azokondensation blieben erfolglos.

Die Analytik der Reaktionsmischungen ergab kaum Aufschluss über den Verlauf der Reaktionen. Neben Hinweisen zur Spaltung des Benzylethers kann nicht ausgeschlossen werden, dass die oxidative Azokupplung überhaupt nicht funktioniert oder nur zu kettenförmigen Verbindungen führt.^[144] Dagegen spricht die literaturbekannte Oxidation zum Azodioxid mit Natriumwolframat, welches durch anschließende Reduktion mit Hexachlordisilan zum gewünschten Produkt **113** führen könnte.^[169,173] Allerdings konnte diese Synthese nicht reproduziert werden, woraufhin die Synthese des Oxadiazocins **113** verworfen wurde.

5.5.2 Das Diaminodiazocin **116**

Neben dem Stammsystem **58** ist das Diaminodiazocin **116** am besten untersucht und ist zum Beispiel zur Photokontrolle von Peptidkonformationen oder für die Anwendung als molekulare Pinzette geeignet.^[113,114] Neue Anwendungen wären zum Beispiel der Einbau als Mechanophor in Polymere, was in Kooperation mit *J. Strüben* in der Arbeitsgruppe *Staubitz* am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel getestet werden sollte. Ein aus Diazocinen aufgebautes Elastomer könnte seine Farbe durch Krafteinwirkung von gelb nach rot ändern. Derartige mechanophore Polymere bestehend aus Spiropyranen sind bereits bekannt.^[174,175]

Eine weitere Kooperation mit *J. Halekotte* aus der Arbeitsgruppe *Peifer* am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie an der Universität Kiel beschäftigt sich mit der Inhibition von Proteinkinasen.^[176] Mit der Modifizierung eines Inhibitors durch ein Diazocin könnte dieser Vorgang reversibel photoschaltbar gemacht werden.

Die Synthese des Diaminodiazocins **116** wurde analog zu einer von *H. Sell* entwickelten Methode durchgeführt.^[114] Ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 4,4'-Ethyldianilin (**117**) wurde die nitrierte Verbindung **118** mit nahezu quantitativer Ausbeute hergestellt (**Abb. 5.40**). Die reduktive Azokondensation zum Diazocin **116** mit D-Glucose konnte nur mit geringen Ausbeuten reproduziert werden, weshalb dieses Reduktionsmittel durch Zink ersetzt wurde. Dies steigerte die Ausbeute auf 27 %, führte aber zu einer vermehrten Bildung von Nebenprodukten, besonders der Azoxyverbindung **119**.

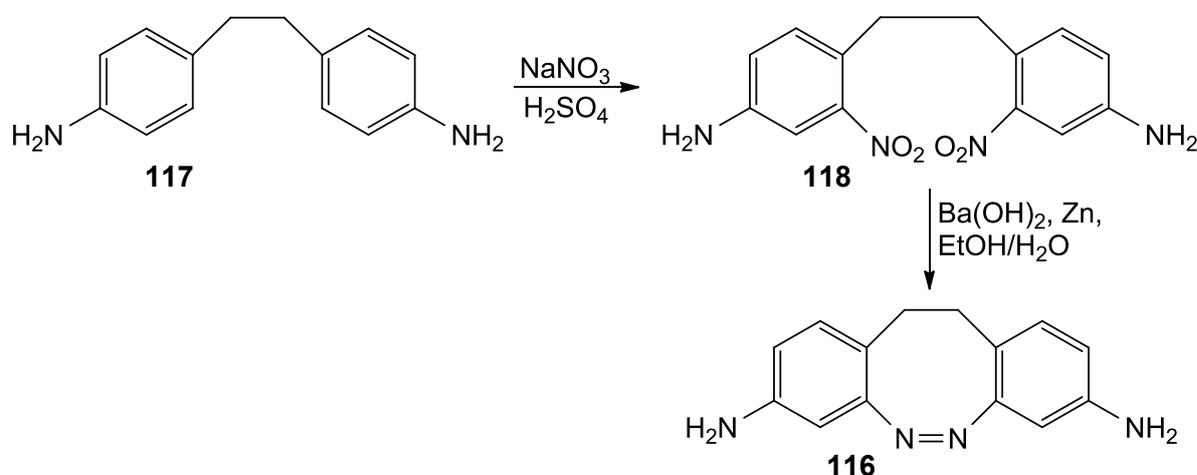


Abb. 5.40: Durch eine zweifache Nitrierung des 4,4'-Ethyldianilins (**117**) konnte die Nitroverbindung **118** mit einer Ausbeute von 98 % erhalten werden. Die Ausbeute der Azokondensation mit Zink zum Diazocin **116** betrug 27 %.

5.5.3 Reduktion von Azoxyverbindungen der Diazocine

Die Reaktionsmischungen der Synthese des Diaminodiazocins **116** enthielten teilweise sehr große Mengen der Azoxyverbindung **119**. Da die entsprechende Azoxyverbindung der Diazocine bei fast allen Synthesen das häufigste Nebenprodukt war, wurden anhand von Diazocin-/Azoxy-Gemischen der Verbindungen **116** und **119** verschiedene Reduktionsmittel ausprobiert (**Abb. 5.41**).

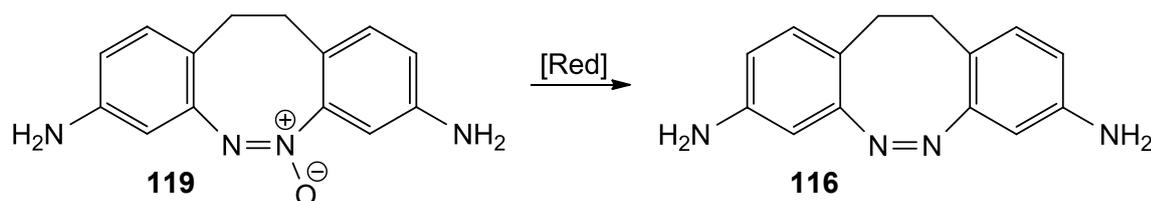


Abb. 5.41: Die Reduktion der Azoxyverbindung **119** zum Diaminodiazocin **116** wurde mit verschiedenen Reduktionsmitteln getestet.

Für die Reduktion von Azoxyderivaten des Azobenzols ist eine Reihe von Methoden bekannt. Als Reduktionsmittel wurden zum Beispiel Zink,^[177] Hydrazin kombiniert mit Metallen,^[178,179] Hefe^[180] und Eisenpentacarbonyl^[181] verwendet. Die Experimente mit den einzelnen Reagenzien führten aber nicht zu einer direkten Reduktion zum Diazocin **116**. Selbst das Hydrazin, welches für Reduktionen zu Hydrazinderivaten geeignet ist,^[182] zeigte keine Reaktion mit der Azoxyverbindung **119**. Einzig die Reaktion mit Eisenpentacarbonyl deutete nach 24 h unter Rückfluss eine Anreicherung des Diazocins **116** an. Sollte es gelingen, diesen Prozess zu optimieren, könnte die Reduktion der Azoxy-Nebenprodukte vor der Aufarbeitung durchgeführt werden, so wie es bei der Oxidation der Hydrazoverbindungen möglich ist (**Kap. 5.2**).

5.6 Photostationäre Gleichgewichte und thermische Relaxation

Mit Hilfe von NMR-Experimenten wurden die photostationären Gleichgewichte (*photostationary states*, PSS) und die Halbwertszeiten der neu synthetisierten Diazocine ermittelt. Für die Bestimmung der photostationären Gleichgewichte wurden Proben der Diazocine in Aceton- d_6 gelöst, für 1 min mit 385 nm belichtet und bei 300 K mittels NMR-Spektroskopie vermessen. Anschließend wurde 1 min mit 530 nm belichtet und erneut ein NMR-Spektrum aufgenommen. Die aus den NMR-Daten erhaltenen Werte für die jeweiligen Diazocine sind in **Tabelle 5.2** dargestellt.

Tabelle 5.2: Die photostationären Gleichgewichte (PSS) der einzelnen Diazocine bei 385 nm und 530 nm wurden mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie bei 300 K in Aceton- d_6 bestimmt.

Diazocin	PSS (385 nm) [%] <i>trans</i>	PSS (530 nm) [%] <i>cis</i>
Stammsystem 58	86	>99
<i>rac.</i> Dimethyldiazocin 64	83	>99
<i>meso</i> -Dimethyldiazocin 65	81	>99
Indandiazocin 73	85	>99
<i>meso</i> -Diindandiazocin 88 ^a	84	>99
<i>rac.</i> Diindandiazocin 89	76	94
Diethinyldiazocin 94	75	>99
8-TATA-Diazocin-8-TATA 95	40	>99
Ethinyldiazocin 107	82	>99
Ethynyl-Indandiazocin 110	77	>99
Diazocin-3-TATA 111	62	>99
Diazocin-8-TATA 112	65	>99
Diaminodiazocin 116 ^b	30	>99

Der Vergleich der erhaltenen Werte zeigt, dass die Einführung von Alkylsubstituenten in das System keinen großen Einfluss auf den Anteil der *trans*-Spezies hat. Die photostationären Gleichgewichte der Dimethyldiazocine **64** und **65** sowie des Indandiazocins **73** bei 385 nm liegen mit einem *trans*-Anteil von über 80 % im Bereich des gemessenen Wertes für das

^a Belichtungsdauer: 10 min bei 195 K, gemessen bei 233 K.

^b Um eine Iminbildung zu vermeiden, wurde das Diaminodiazocin **116** in DMSO- d_6 vermessen.

Stammsystem **58**, welches mit einem *trans*-Anteil von 86 % im Bereich des von *R. Siewertsen* gemessenen Wert (92 %) in *n*-Hexan liegt.^[107] Die mit einer Ethinyleinheit funktionalisierten Systeme **94** und **110** zeigen einen um ca. 10 % geringeren *trans*-Anteil im Vergleich zum Stammsystem **58**, während das Ethinyldiazocin **107** mit einem 82 proz. *trans*-Anteil eine geringe Abweichung zeigt. Die Verknüpfung mit einer TATA-Plattform hat dagegen einen größeren Einfluss auf das photostationäre Gleichgewicht. Die Indandiazocine **111** und **112**, welche mit jeweils einer Plattform verbunden sind, ergeben nach Belichtung mit 385 nm einen *trans*-Anteil von 62 % und 65 %. Bei Substitution einer zweiten TATA-Plattform (Verbindung **95**) fällt der *trans*-Anteil sogar auf 40 %. Das ermittelte photostationäre Gleichgewicht des Diaminodiazocins **116** in DMSO ist mit einem 30 proz. *trans*-Anteil relativ niedrig im Vergleich zum Stammsystem **58**, was mit dem von *H. Sell* ermittelten Wert (43 % in Acetonitril) im Einklang steht.^[114] Die doppelt überbrückten Diazocine **88** und **89** zeigen trotz ihrer gespannten Strukturen gute photostationäre Gleichgewichte. Das *meso*-Diazocin **88** weist bei 233 K einen *trans*-Anteil von 84 % auf. Die Messung bei tiefen Temperaturen ist notwendig, da das *meso*-Diazocin **88** bei der Belichtung mit 385 nm ein hoch gespanntes System bildet, welches schnell in die *cis*-Form zurück isomerisiert (vgl. Halbwertszeitmessung). Der *trans*-Anteil des *racemischen* Diazocins **89** ist mit 76 % (bei 300 K) etwas niedriger, was vermutlich an der Überlagerung der $n-\pi^*$ -Banden liegt. Bei der Belichtung mit 385 nm wird dieses System etwas entspannt, was eine Erklärung dafür sein könnte, dass das Diazocin **89** von allen gemessenen Verbindungen nicht quantitativ zurückschaltet. Bei der Belichtung mit 530 nm liegt das photostationäre Gleichgewicht bei 94 % der *cis*-Spezies.

Für die Messung der thermischen Relaxation wurden ebenfalls Proben der Diazocine in Aceton- d_6 gelöst und 1 min mit 385 nm belichtet. Anschließend wurden in bekannten Abständen NMR-Spektren aufgenommen und die Werte des *trans*-Anteils logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden wurde die Halbwertszeit bestimmt (**Kap. 3.6.2**). Die erhaltenen Werte für die Diazocine sind in **Tabelle 5.3** dargestellt. Aufgrund der bereits diskutierten Instabilität wurde von dem Diazocin-TATA **95** keine Halbwertszeit bestimmt. Die Halbwertszeiten der Diazocin-TATAs **111** und **112** wurden in Pyridin- d_5 gemessen, da diese Verbindungen im basischen Medium stabiler sind als im sauren (**Kap. 4.4**).

Tabelle 5.3: Aus einer linearen Regression des Anteils der *trans*-Spezies gegen die Zeit wurden die Halbwertszeiten der thermischen Relaxation bei 300 K in Aceton-*d*₆ ermittelt.

Diazocin	Halbwertszeit (Aceton) [h]
Stammsystem 58	27.6
<i>rac.</i> Dimethyldiazocin 64	83.3
<i>meso</i> -Dimethyldiazocin 65	5.26
Indandiazocin 73	3.80
<i>meso</i> -Diindandiazocin 88 ^c	8.77 x 10 ⁻⁴
<i>rac.</i> Diindandiazocin 89	117
Diethinyldiazocin 94	19.6
Ethinyldiazocin 107	22.4
Ethynyl-Indandiazocin 110	2.56
Diazocin-3-TATA 111 ^d	2.09
Diazocin-8-TATA 112 ^d	1.84
Diaminodiazocin 116 ^e	38.4

Die Halbwertszeit des Diazocin-Stammsystems **58** in Aceton liegt mit 27.6 h deutlich über der literaturbekannten Halbwertszeit von 4.5 h in *n*-Hexan.^[107] Die mit einer Ethinylgruppe substituierten Systeme **94** und **107** liegen mit 19.6 h und 22.4 h in der gleichen Größenordnung. Dagegen isomerisieren die einfach überbrückten Diazocine **73** und **110** ca. zehnmal schneller zurück in die *cis*-Form. Ein deutlicher Unterschied ist auch zwischen den *meso*- und den *racemischen* Verbindungen festzustellen. Während die *racemischen* Diazocine **64** und **89** ungefähr dreimal (83.3 h) bis viermal (117 h) langsamer relaxieren als das Stammsystem **58**, betragen die Halbwertszeiten des *meso*-Dimethyldiazocins **65** und des *meso*-Diindandiazocins **88** nur 5.26 h beziehungsweise 5.26 x 10⁻² s. Die Halbwertszeit des Diazocins **58** wurde dazu bei fünf verschiedenen Temperaturen gemessen und über einen Arrheniusgraphen auf Raumtemperatur extrapoliert. Die schnelle Relaxation der *trans*-Verbindung **88** in das entsprechende *cis*-Isomer wird durch die doppelte Überbrückung der Fünfringe verursacht, welche das Diazocin **88** in der *cis*-Form fixieren. Die Halbwertszeiten der Diazocin-TATAs **111** und **112** liegen mit 2.09 h und 1.84 h in der gleichen Größenordnung wie das unfunktionalisierte Diazocin **110**, wobei das Lösungsmittel für die

^c Belichtungsdauer: 10 min bei 195 K, gemessen bei fünf Temperaturen (233 K, 238 K, 240 K, 243 K, 248 K) und extrapoliert auf Raumtemperatur.

^d Aus Gründen der Stabilität wurde diese Verbindung in Pyridin-*d*₅ gemessen.

^e Um eine Iminbildung zu vermeiden, wurde das Diaminodiazocin **118** in DMSO-*d*₆ vermessen.

Diazocin-TATAs aus Stabilitätsgründen durch Pyridin- d_5 ersetzt wurde und die Werte daher nicht direkt verglichen werden können. Für das symmetrische Diazocin-TATA **95** wurde aufgrund der schnellen Zersetzung keine Halbwertszeit bestimmt. Das Diaminodiazocin **116** hat mit 38.4 h eine geringfügig höhere Halbwertszeit als das Stammsystem **58**, wobei auch hier das Lösungsmittel aufgrund der Iminbildung ausgetauscht wurde (DMSO- d_6). Der Literaturwert des Diaminodiazocins **116** in Acetonitril ist mit 74 h fast doppelt so hoch.^[114]

6 Trioxabicyclo[2.2.2]octan als nicht-konjugierter Spacer

Die thermische Rückisomerisierung von der *cis*- in die *trans*-Form ist bei den Azobenzol-TATAs auf der Goldoberfläche stark beschleunigt. Um den Einfluss der Konjugation zwischen dem Azobenzol und der Plattform und damit auch der Oberfläche zu untersuchen, sollte ein Trioxabicyclo[2.2.2]octan als Spacer in das System integriert werden.

6.1 Vorarbeiten

Die ersten Versuche zur Synthese des nicht-konjugierten Spacers wurden von *J. Ackermann* im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt.^[183] Die größte Schwierigkeit stellte dabei die Gewinnung des Triols **120** dar, welches einer Publikation von *J. Hu* und *D. L. Mattern* zufolge in einer dreistufigen Synthese zugänglich ist.^[184] Das kommerziell erhältliche 4-Nitrobenzaldehyd (**121**) wurde dazu in einer *Wittig*-Reaktion zum Produkt **122** umgesetzt und anschließend in den Aldehyd **123** überführt (**Abb. 6.1**). Das Produkt **120** der *Tollens*-Kondensation konnte allerdings nur massenspektrometrisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

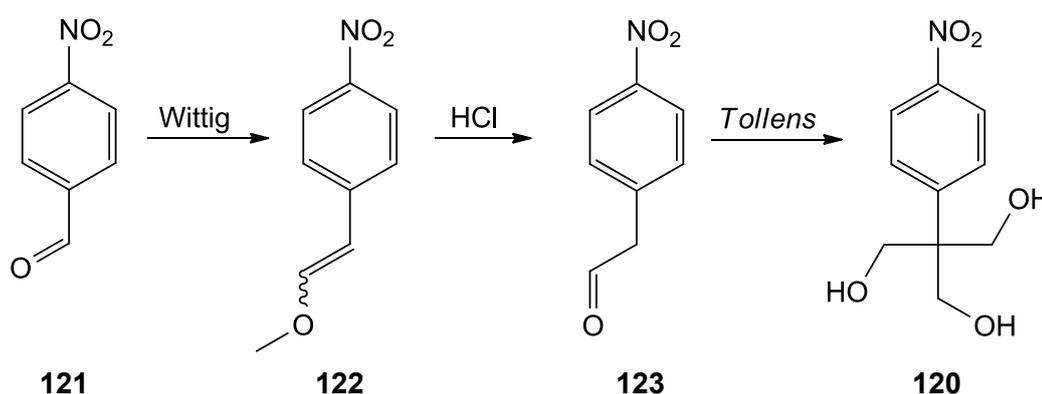


Abb. 6.1: Die Synthese des Triols **120** sollte in drei Stufen ausgehend von 4-Nitrobenzaldehyd (**121**) möglich sein,^[184] jedoch konnte das Produkt nur im Massenspektrum identifiziert werden.^[183]

Eine deutliche Vereinfachung der Synthese ist *F. Reise* im Rahmen einer Bachelorarbeit gelungen.^[185] Anstelle der relativ umständlichen Kettenverlängerung durch eine *Wittig*-

Reaktion geht die optimierte Synthese von 2-(4-Nitrophenyl)ethanol (**124**) aus, welches durch 2-Iodoxybenzoesäure (IBX) direkt zum Aldehyd **123** oxidiert wird (Abb. 6.2, oben). Vermutlich bedingt durch die Oxidationsempfindlichkeit des Aldehyds **123** konnte das Triol **120** auch hier nicht isoliert werden. Eine Umstellung der Synthese, bei der zuerst die Azokondensation von 2-(4-Aminophenyl)ethanol (**125**) mit Nitrosobenzol (**18**) durchgeführt wurde, verlief erfolgreich. Der aus der Oxidation des Azobenzols **126** resultierende Aldehyd **127** konnte allerdings nicht in das Azotriol **128** überführt werden (Abb. 6.2, unten). Für die Synthese der Triole **120** und **128** musste daher ein anderer Reaktionsweg gefunden werden.

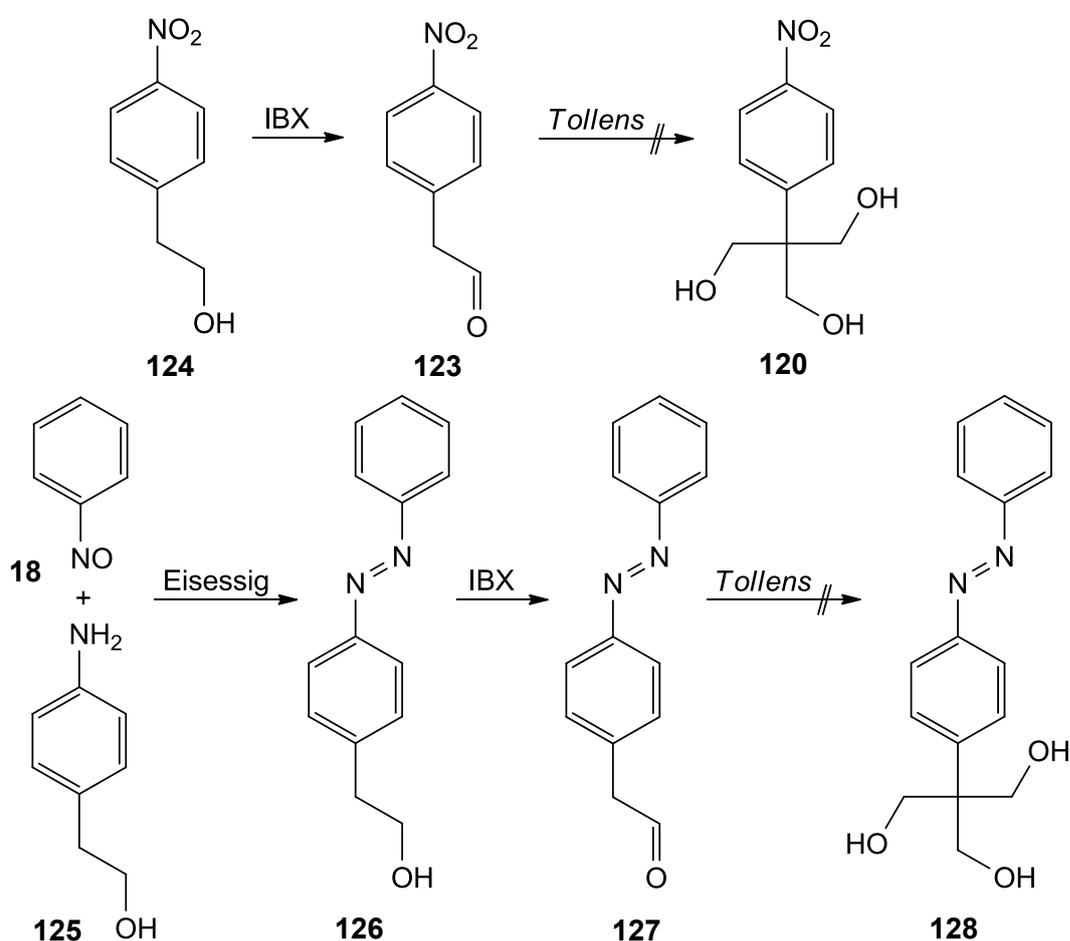


Abb. 6.2: Durch simple Oxidation von 2-(4-Nitrophenyl)ethanol (**124**) konnte die Synthese des Aldehyds **123** stark verkürzt werden (oben). Eine vorgezogene Azokondensation des 2-(4-Aminophenyl)ethanols (**125**) zur Azoverbindung **126** mit anschließender Oxidation durch IBX war ebenfalls erfolgreich (unten). Die entsprechenden Triole **120** und **128** konnten jedoch auf beiden Wegen nicht erhalten werden.^[185]

6.2 Synthese des nicht-konjugierten Spacers

Der Durchbruch bei der Synthese des nicht-konjugierten Spacers wurde durch eine aktuelle Publikation von *T. K. Prasad et al.* eingeleitet, in der die Synthese des Triols **120** aus 4-Nitrotoluol (**129**) genauso beschrieben wird wie dessen Reduktion und die Umsetzung zur entsprechenden Azoverbindung **128**.^[186] Dazu wurde 4-Nitrotoluol (**129**) mit Kaliumhydroxyd und Paraformaldehyd (**130**) in das Triol **120** überführt. Dieses wurde zum entsprechenden Amin reduziert, welches ohne Isolierung mit Nitrosobenzol (**18**) zum Azobenzol **128** kondensiert wurde. Die Synthesen konnten mit Ausbeuten von 52 % für das Triol **120** und 71 % für das Azotriol **128** reproduziert werden (**Abb. 6.3**).

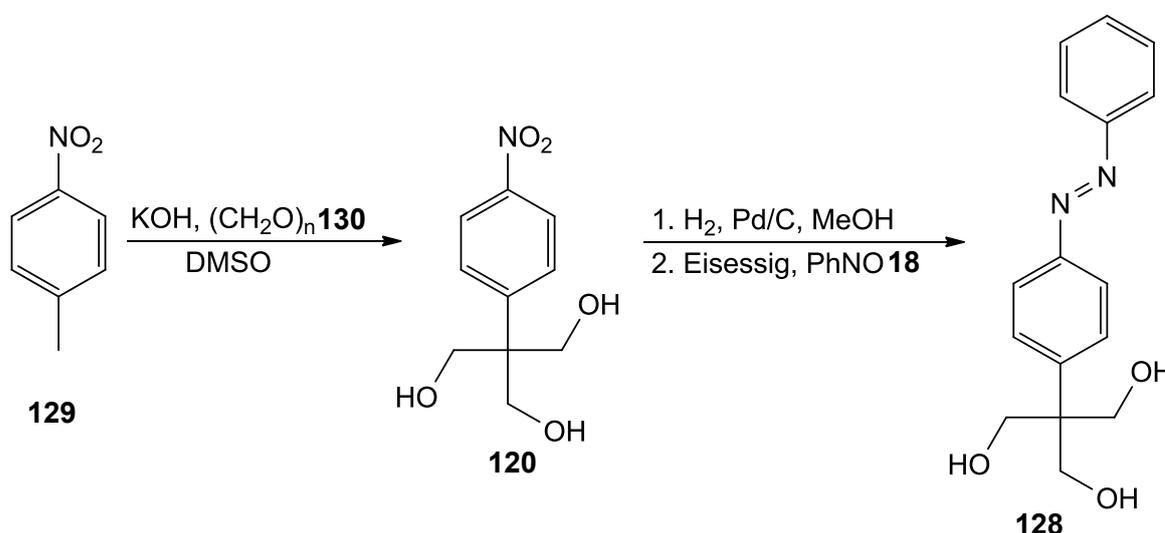


Abb. 6.3: Das Triol **120** wurde aus 4-Nitrotoluol (**129**) mit einer Ausbeute von 52 % hergestellt. Nach der Reduktion mit Wasserstoff über Palladium wurde das Zwischenprodukt mit Nitrosobenzol (**18**) zum Azotriol **128** umgesetzt (71 %).

Die zweite Hälfte des käfigförmigen Spacers wurde mit Hilfe einer *Grignard*-Reaktion aus Trimethylsilylacetylen (**15**) und Tetraethylorthocarbonat (**131**) hergestellt.^[187] Der Orthoester **132** konnte dabei mit einer Ausbeute von 65 % erhalten werden. Durch katalytische Mengen von 4-Toluolsulfonsäure und durch sukzessive Entfernung des entstandenen Ethanol wurde das azobenzolhaltige Trioxabicyclo[2.2.2]octan **133** aus dem Azotriol **128** mit einer Ausbeute von 57 % synthetisiert (**Abb. 6.4**).^[188]

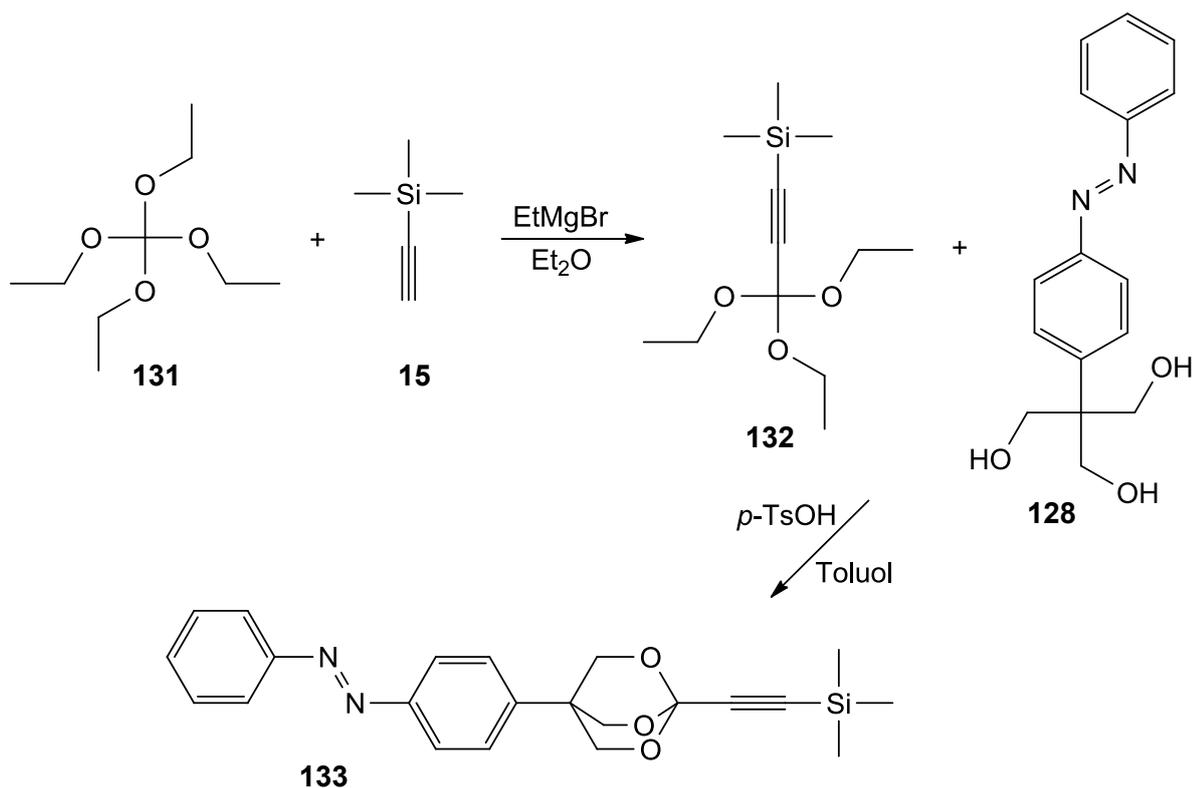


Abb. 6.4: Der Orthoester **132** wurde aus Trimethylsilylacetylen (**15**) und Tetraethyl-orthocarbonat (**131**) mit einer Ausbeute von 65 % hergestellt. Die Umsetzung mit dem Azotriol **128** ergab das Produkt **133** mit einer Ausbeute von 57 %.

Mit Hilfe der gängigen Methoden wurde das nicht-konjugierte Azobenzol **133** sowohl auf dem Propyl-TATA **9** als auch auf dem Octyl-TATA **10** fixiert (**Abb. 6.5**). Die Ausbeuten betragen dabei 75 % für das Produkt **134** mit dem Propyl-TATA **9** und 64 % für das Octyl-TATA **10** funktionalisierte Molekül **135**. Auch bei der Verwendung des nicht-konjugierten Trioxabicyclo[2.2.2]octan-Spacers konnte die bereits diskutierte Instabilität der funktionalisierten TATA-Plattformen beobachtet werden.

Die STM-Messungen zur Untersuchung der Monolagen auf Gold(111)-Oberflächen und die (UV)-Experimente bezüglich der thermischen Relaxation sind Gegenstand aktueller Forschungen in der Arbeitsgruppe *Magnussen*.

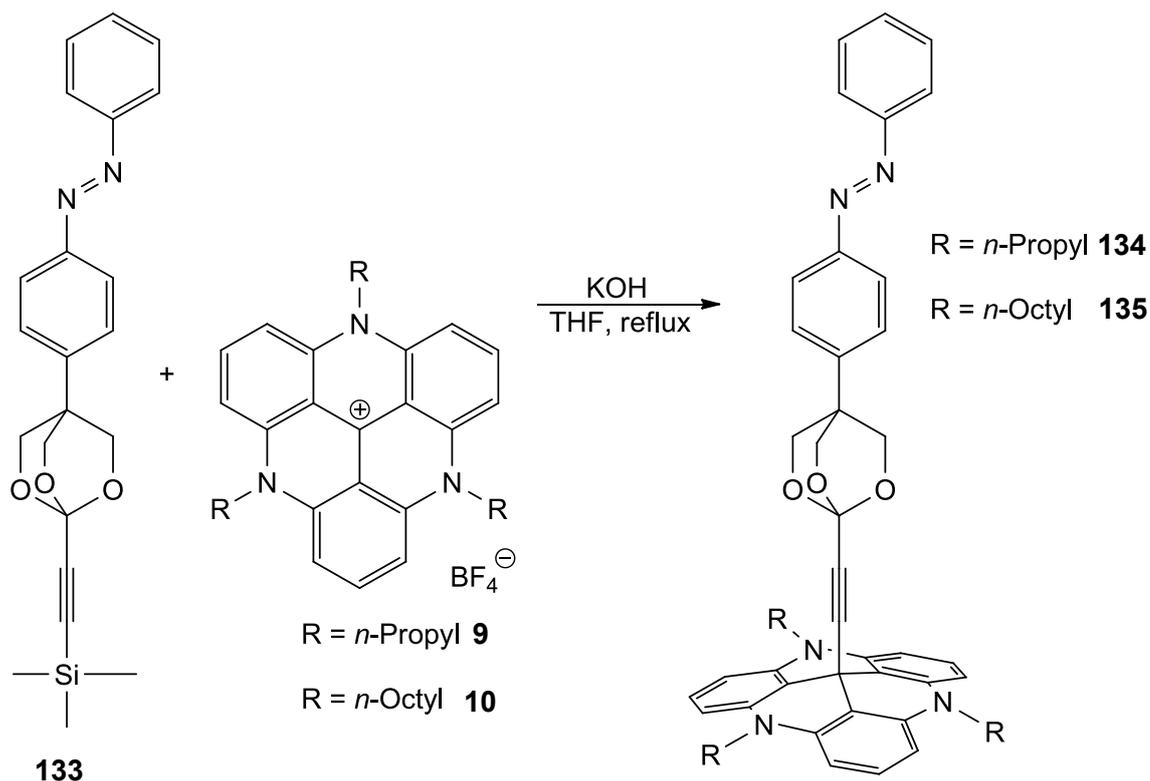


Abb. 6.5: Das isolierte Azobenzol **133** konnte mit 75 proz. Ausbeute mit dem Propyl-TATA **9** verknüpft werden. Die Reaktion mit dem Octyl-TATA **10** gelang mit einer Ausbeute von 64 %.

6.3 Nicht-konjugierte Azobenzole mit verschiedenen Kopfgruppen

Für ein methoxysubstituiertes Azobenzol-TATA konnte bereits die Schaltung auf der Oberfläche mittels IRRAS-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[90] Um die Schaltung der Verbindungen mit unterbrochener Konjugation zwischen Plattform und Aufbau besser vergleichen zu können, sollte auch hier eine Methoxy-Kopfgruppe eingeführt werden. Dabei konnte die Nitrosokomponente **136** nicht durch Oxidation von 4-Anisidin (**137**) hergestellt werden, da das Oxidationspotential des Oxons ausreicht, um den Methylether zu spalten. Bei dem alternativen Versuch, der von der Überführung des 4-Nitroanisols (**138**) in die entsprechende Nitrosokomponente **136** mit Zink und Eisen(III)-chlorid ausging, konnte nur das Edukt **138** zurückgewonnen werden (**Abb. 6.6**).^[189]

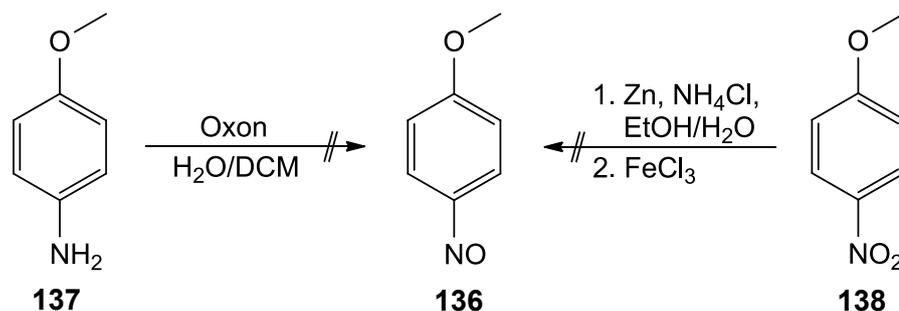


Abb. 6.6: Die Nitrosokomponente **136** konnte weder durch oxidative noch durch reduktive Varianten aus den Edukten 4-Anisidin (**137**) und 4-Nitroanisol (**138**) erhalten werden.

Eine alternative Syntheseroute, bei der das Triol **120** zur Nitrosokomponente **139** reduziert wurde, führte letztlich zur erfolgreichen Isolierung des Produkts **140**. Die Ausbeute betrug allerdings nur 10 %, was an der Bildung des Nebenprodukts **141** lag. Da das durch die Reduktion mit Zink ebenfalls gebildete Aminotriol **142** nicht abgetrennt werden konnte, wurde das homogekoppelte Produkt mit einer Ausbeute von 76 % erhalten (**Abb. 6.7**).

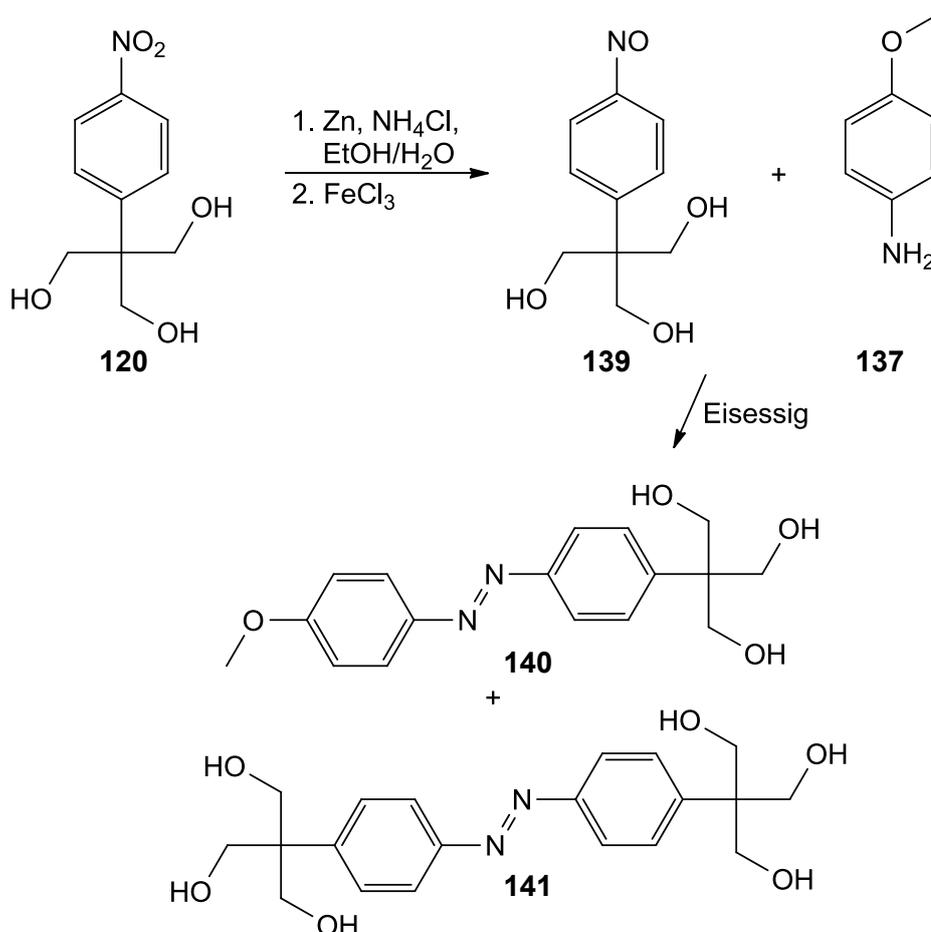


Abb. 6.7: Die Nitrosoverbindung **139** wurde durch Reduktion mit Zink und anschließender Oxidation mit Eisen(III)-chlorid aus dem Triol **120** hergestellt. Die Azokondensation mit 4-Anisidin (**137**) führte aber hauptsächlich zum Nebenprodukt **141** (76 %), die Ausbeute des Produkts **140** betrug 10 %.

Die Nitrosoverbindung **139** könnte prinzipiell auch durch Reduktion des Triols **120** zum Amin **142** mit anschließender Oxidation durch Oxon erhalten werden. Die Abtrennung desamins **142** würde jedoch auch hier einen größeren Aufwand bedeuten. Um die Ausbeute zu steigern, wurde daher zunächst das Azotriol **143** mit einer Fluor-Kopfgruppe synthetisiert. Dazu wurde das Triol **120** mit Wasserstoff über Palladium zum Aminotriol **142** reduziert und mit der Nitrosoverbindung **144** zu Reaktion gebracht, welche durch Oxidation von 4-Fluoranilin (**35**) mit Oxon erhalten wurde. Die Ausbeute dieser Azokondensation betrug 66 % (**Abb. 6.8**).

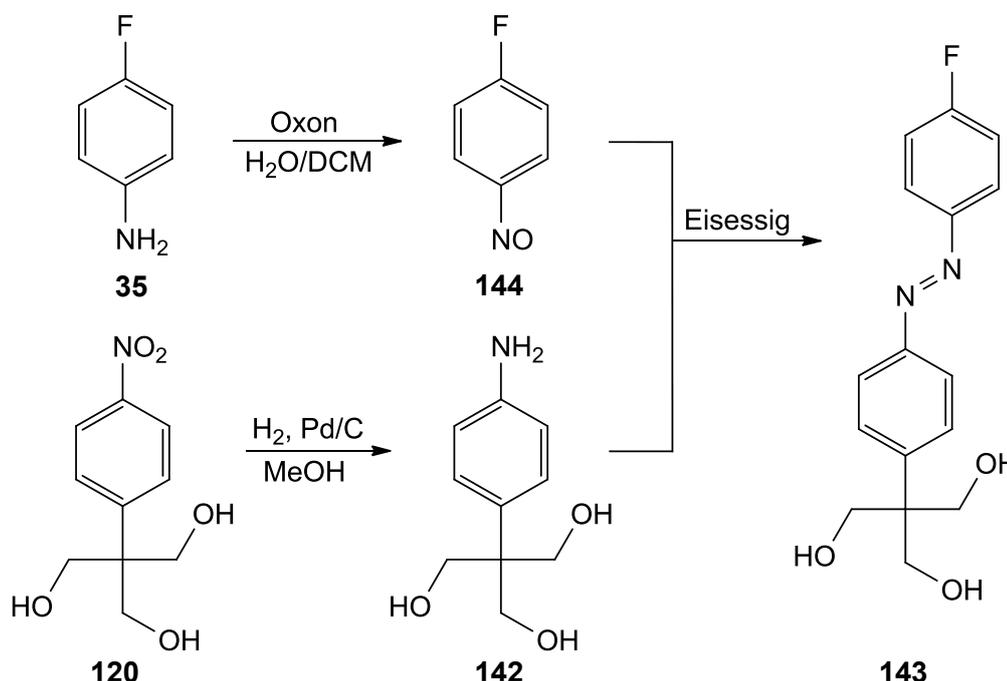


Abb. 6.8: Das fluorierte Azotriol **143** konnte mit einer Ausbeute von 66 % synthetisiert werden. Die Nitrosokomponente **144** wurde zuvor durch Oxidation von 4-Fluoranilin (**35**) erhalten, während das Amin **142** durch Reduktion des Triols **120** hergestellt wurde.

Das fluorierte Azotriol **143** ist durch die elektronenziehende Azofunktion und durch die gute Abgangsgruppe für eine nucleophile Aromatensubstitution geeignet.^[190] Tatsächlich konnte das Produkt **140** durch Umsetzung mit einer konzentrierten Lösung aus Natriummethanolat in Methanol mit einer Ausbeute von 87 % erhalten werden. Das Natriummethanolat wurde dabei *in situ* aus Natrium in Methanol hergestellt. Das Azotriol **140** wurde mit dem Orthoester **132** durch Zugabe von 4-Toluolsulfonsäure zum isolierten Azobenzol **145** kondensiert. Die Reaktion konnte optimiert werden, indem das Toluol zur azeotropen Destillation des entstandenen Ethanol nicht sukzessiv über 3 d, sondern durch ständiges Hinzufügen von

Toluol innerhalb von 3 h abdestilliert wurde. Dabei konnte eine Ausbeute von 65 % erreicht werden (**Abb. 6.9**).

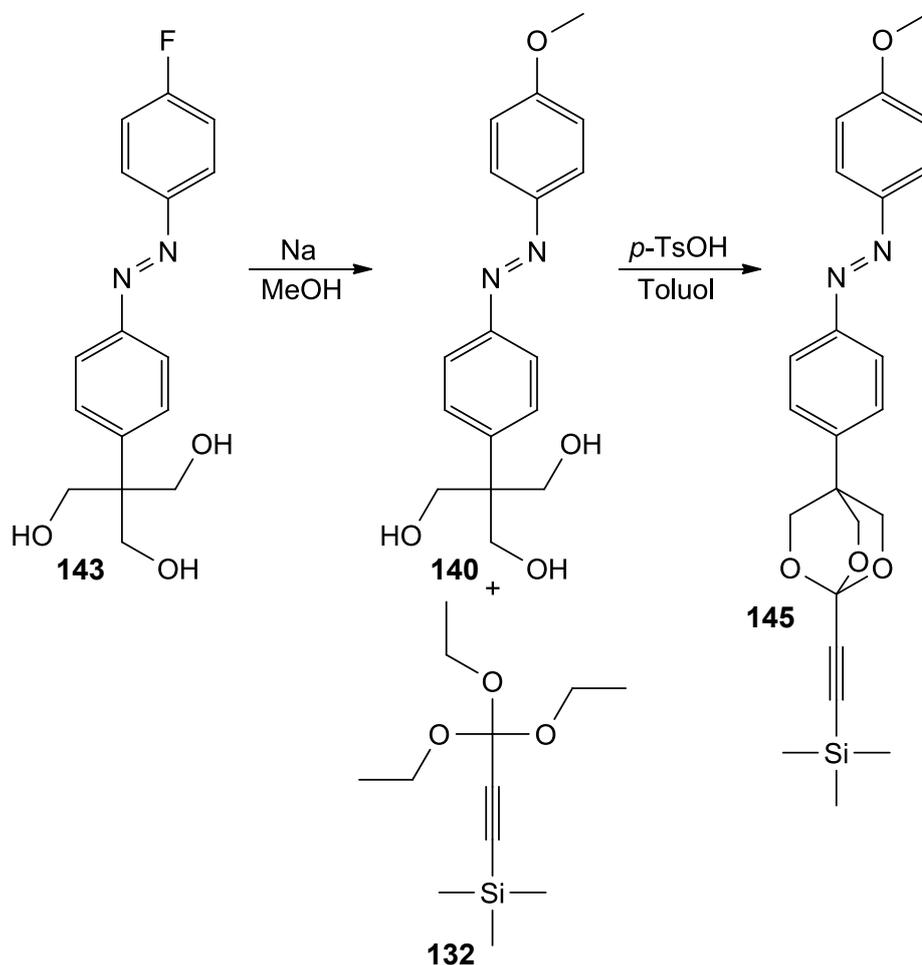


Abb. 6.9: Das Azotriol **140** konnte durch eine nucleophile aromatische Substitution aus der Verbindung **143** mit einer Ausbeute von 87 % synthetisiert werden. Die weitere Synthese mit dem Orthoester **132** zum isolierten Azobenzol **145** verlief mit einer Ausbeute von 65 %.

Zuletzt wurde das Octyl-TATA **10** mit dem Azobenzol **145** funktionalisiert. Das Molekül **146** wurde dabei mit einer Ausbeute von 65 % erhalten (**Abb. 6.10**). Diese Verbindung sollte zur Durchführung von IRRAS- und/oder SFG-spektroskopischen Messungen geeignet sein. Ein Vergleich zwischen dem Azobenzol-TATA **146** und dem entsprechenden Molekül ohne isolierende Einheit sollte Aufschluss über das Schaltverhalten auf der Goldoberfläche geben.^[90] Die Ergebnisse zu den spektroskopischen Untersuchungen stehen noch aus.

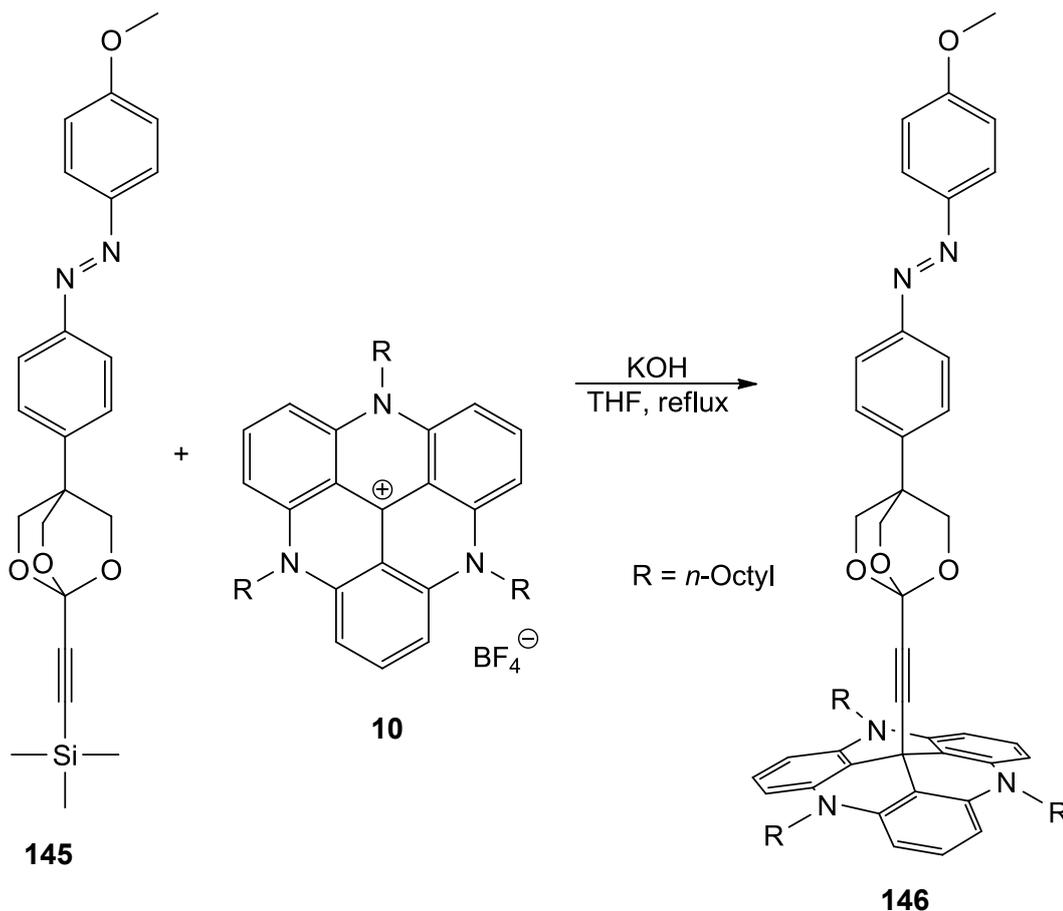


Abb. 6.10: Das funktionalisierte Azobenzol-TATA **146** wurde aus dem Azobenzol **145** und dem Octyl-TATA **10** mit einer Ausbeute von 65 % synthetisiert.

Da das fluorsubstituierte Triol **143** durch die Synthese des Triols **140** verfügbar war, wurde es ebenfalls mit dem Orthoester **132** zum Azobenzol **147** umgesetzt und anschließend auf dem Octyl-TATA **10** verankert. Die Ausbeuten betragen 59 % für die nicht-konjugierte Azoverbindung **147** und 46 % für das entsprechende Azobenzol-TATA **148** (**Abb. 6.11**). Diese Verbindung könnte zum Beispiel für die in **Kap. 4.1** erwähnten Reibungsmessungen im AFM geeignet sein. Möglich wäre auch die Einführung verschiedener funktioneller Gruppen über eine nucleophile Aromatensubstitution.

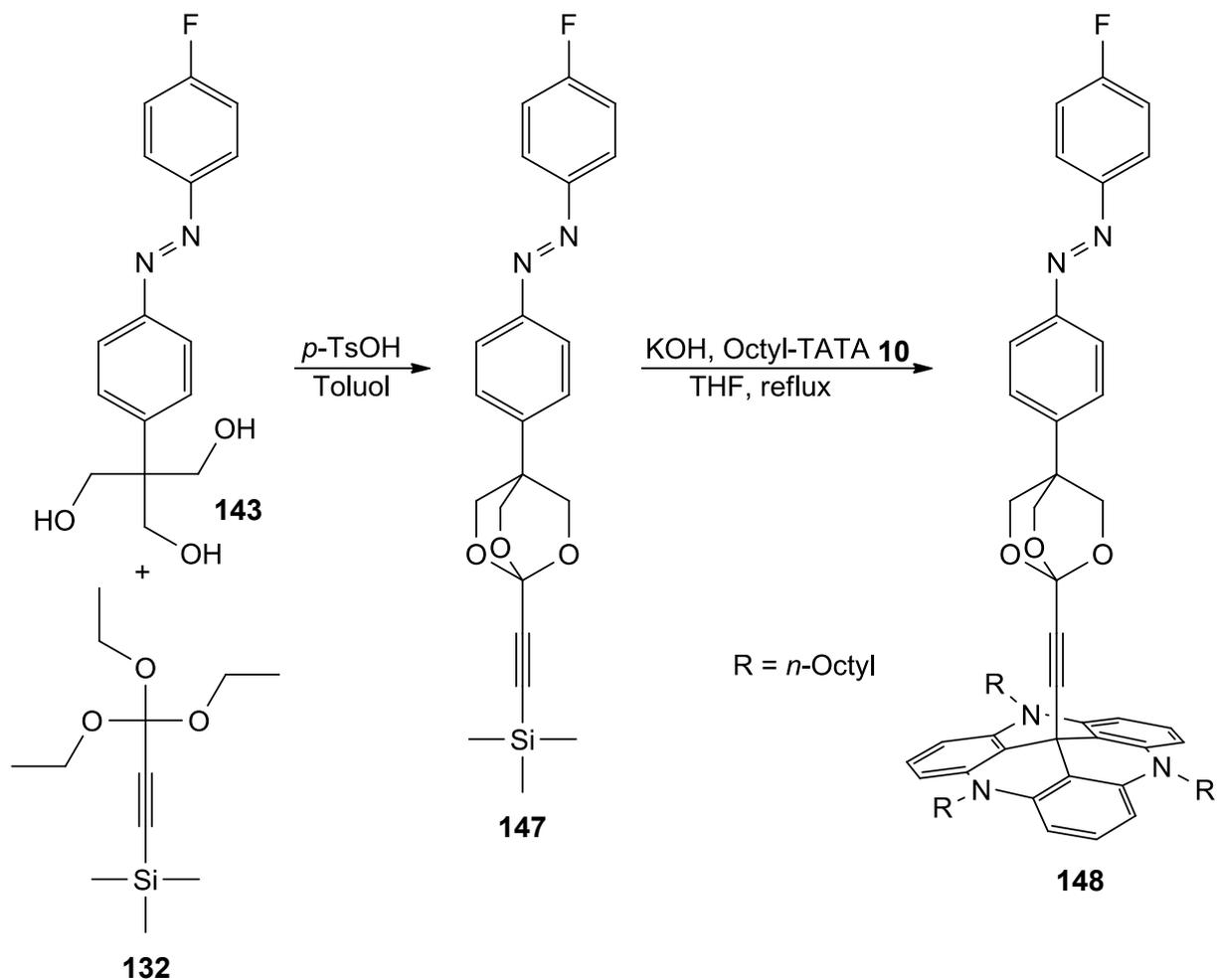


Abb. 6.11: Aus dem Orthoester **132** und dem Azotriol **143** wurde der Isolator **147** in 59 proz. Ausbeute hergestellt. Die Umsetzung mit Octyl-TATA **10** lieferte das Azobenzol-TATA **148** mit einer Ausbeute von 46 %.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit sollten verschiedene Module des Plattform-Konzepts modifiziert und optimiert werden. Neben der Einführung neuer funktioneller Kopfgruppen und eines nicht-konjugierten Spacers standen dabei das Design eines neuen Photoschalters und die Funktionalisierung von Gold-Nanopartikeln im Vordergrund.

7.1 Funktionalisierte Gold-Nanopartikel

Für die Belegung von Goldkolloiden konnten erfolgreich Azobenzole mit Kopfgruppen verschiedener Alkylkettenlängen, welche zur Stabilisierung der Nanopartikel notwendig sind, hergestellt werden. Diese Azobenzole konnten mit Ausbeuten von 52 % bis 84 % auf den Plattformen **9** und **10** fixiert werden (**Abb. 7.1**). Es ist zudem gelungen, eine Kristallstruktur des intakten Stammsystems **1** zu erhalten.

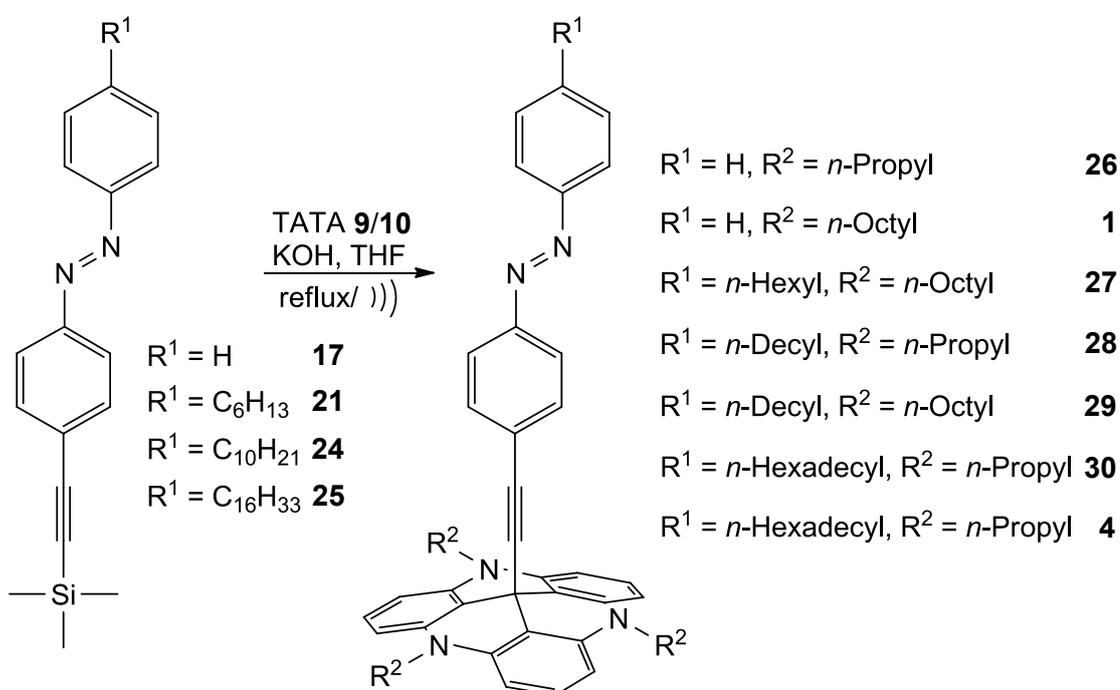


Abb. 7.1: Aus den Azobenzolen mit unterschiedlich langen Alkylketten als Kopfgruppe konnte durch Umsetzung mit Octyl-TATA **9** und Propyl-TATA **10** eine ganze Reihe verschiedener Liganden zur Stabilisierung der Gold-Nanopartikel generiert werden.

Aus dem Azobenzol-TATA **4** mit einer Hexadecylkette und dem Azobenzol-TATA **29** mit einer Decylkette als Kopfgruppe konnten stabile Dispersionen von Gold-Nanopartikeln erhalten werden. Azobenzol-TATAs mit kürzeren Alkylketten sind für die Stabilisierung der Kolloide weniger geeignet, derartige Partikel aggregieren sehr schnell und bilden einen unlöslichen Feststoff.

TEM-Experimente mit den hexadecylstabilisierten Nanopartikeln **31** ergaben eine durchschnittliche Partikelgröße von 4.7 nm. Mit Hilfe der Elementaranalyse konnte damit eine mittlere Belegungsichte von 78 % abgeschätzt werden. Durch UV-Messungen konnte eine Abnahme der Absorption des π - π^* -Übergangs beobachtet werden, was auf eine Isomerisierung der Azobenzol-TATAs auf der Goldoberfläche hindeutet (**Abb. 7.2**). Dazu wurde eine Halbwertszeit der thermischen Relaxation von ungefähr 5 h ermittelt, wobei dieser Wert stark von der Dauer der Messung und der Qualität der Partikel abhängt. Ergänzend zu den Messungen von *C. Klinkowski* wurde festgestellt, dass die Goldkolloide schon nach kurzer Zeit in Lösung ihre Liganden verlieren und ausfallen.^[51]

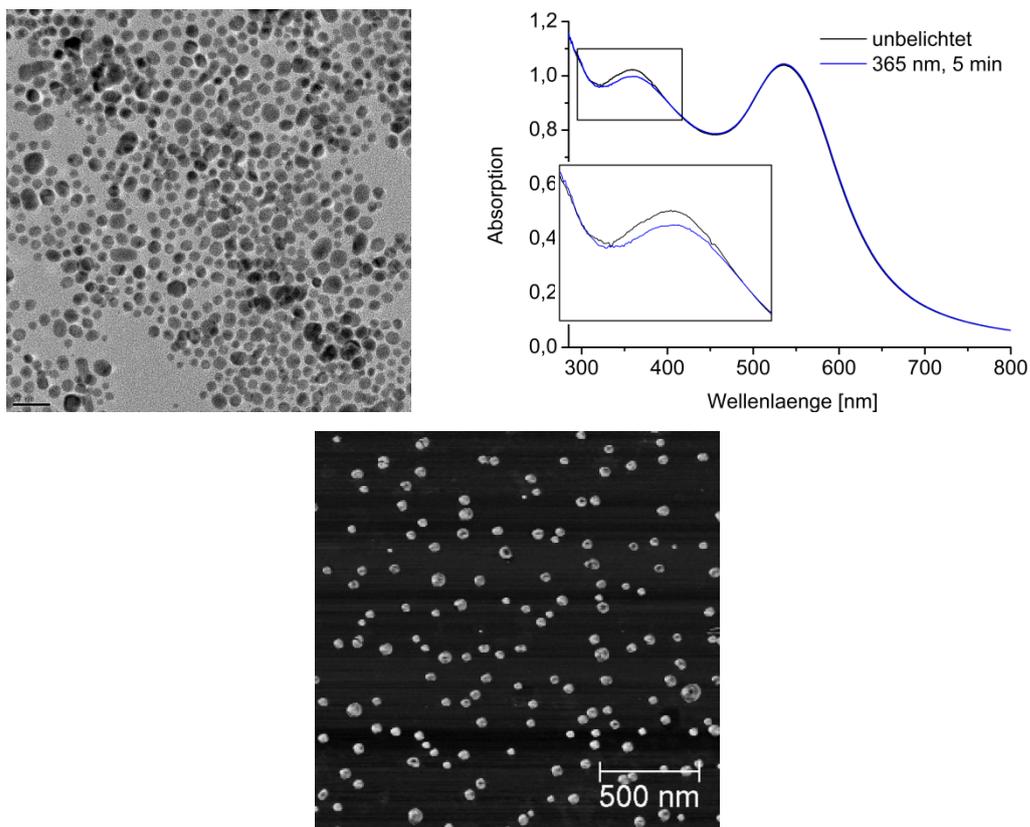


Abb. 7.2: Die Gold-Nanopartikel **31** wurden mit Hilfe von TEM- (links),^[75] UV- (rechts) und AFM-Messungen^[78] (unten) untersucht.

Durch UV-Experimente konnte ebenfalls gezeigt werden, dass sowohl die Photoschalter als auch die Plattformen von der Goldoberfläche abgelöst werden. Die erhaltenen Ergebnisse schwanken daher stark und sind nicht immer komplett reproduzierbar. In ersten AFM-Versuchen konnten die Nanopartikel **31** erfolgreich vermessen werden, eine statistische Bewegung wurde bisher jedoch noch nicht beobachtet.^[78]

Eine höhere Stabilität der Dispersionen würde durch die Rückkehr zu gemischten Oberflächen erreicht werden, zum Beispiel durch die Belegung mit Oleylamin und anschließendem Ligandenaustausch. Dies hätte allerdings eine Verminderung der Besetzungsdichte der Azobenzol-TATAs zur Folge, zumal das Problem der Instabilität der Azobenzol-TATAs immer noch bestehen würde.

Ein interessantes Experiment wäre die Synthese von Goldkolloiden mit TATA-Plattformen verschiedener Kettenlängen. Durch die gewölbte Form der TATA-Plattform könnten deren Seitenketten einen Einfluss auf die Partikelgröße haben. Die Verwendung von kurzen Alkylketten würde dabei zu einer Vergrößerung und die Verwendung langer Alkylketten zu einer Verkleinerung des Partikeldurchmessers führen.

7.2 Funktionalisierte Gold(111)-Oberflächen

Um die Photoschaltung auf der Goldoberfläche nachweisen zu können, sollten Azobenzol-TATAs mit verschiedenen Kopfgruppen hergestellt werden, deren Orientierung relativ zur Oberfläche durch die Oberflächen-Auswahlregel in der Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (IRRAS) bestimmt werden kann. So sollte sich zum Beispiel die Intensität der Phenyl-C-O Schwingungsbande bei 1260 cm^{-1} beim Schalten von der *trans*- (Übergangsdipol senkrecht zur Oberfläche) in die *cis*-Konfiguration (Übergangsdipol fast parallel zur Oberfläche) verringern. Es konnten erfolgreich mehrere Azobenzol-TATAs hergestellt werden, deren funktionelle Gruppen deutliche Signale im IR-Spektrum zeigen. Neben einem deuterierten und einem undeuterierten terminalen Alkin waren die Cyanogruppe und ein *tert*-Butoxycarbonyl-geschütztes Amin die vielversprechendsten Verbindungen (**Abb. 7.3**). Die erhaltenen IRRA-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen zeigten bisher jedoch keine eindeutigen Signale, da die vorhandenen funktionellen Gruppen an der Nachweisgrenze oder in der falschen Orientierung sind.^[101]

Das bei der Präparation der IRRAS-Proben aufgetretene Problem der schnellen Zersetzung der Azobenzol-TATAs könnte durch eine Modifikation der Plattform behoben werden. Eine Destabilisierung des TATA-Kations durch elektronenziehende Fluor- oder Nitrogruppen könnte zu stabileren Azobenzol-TATAs führen.

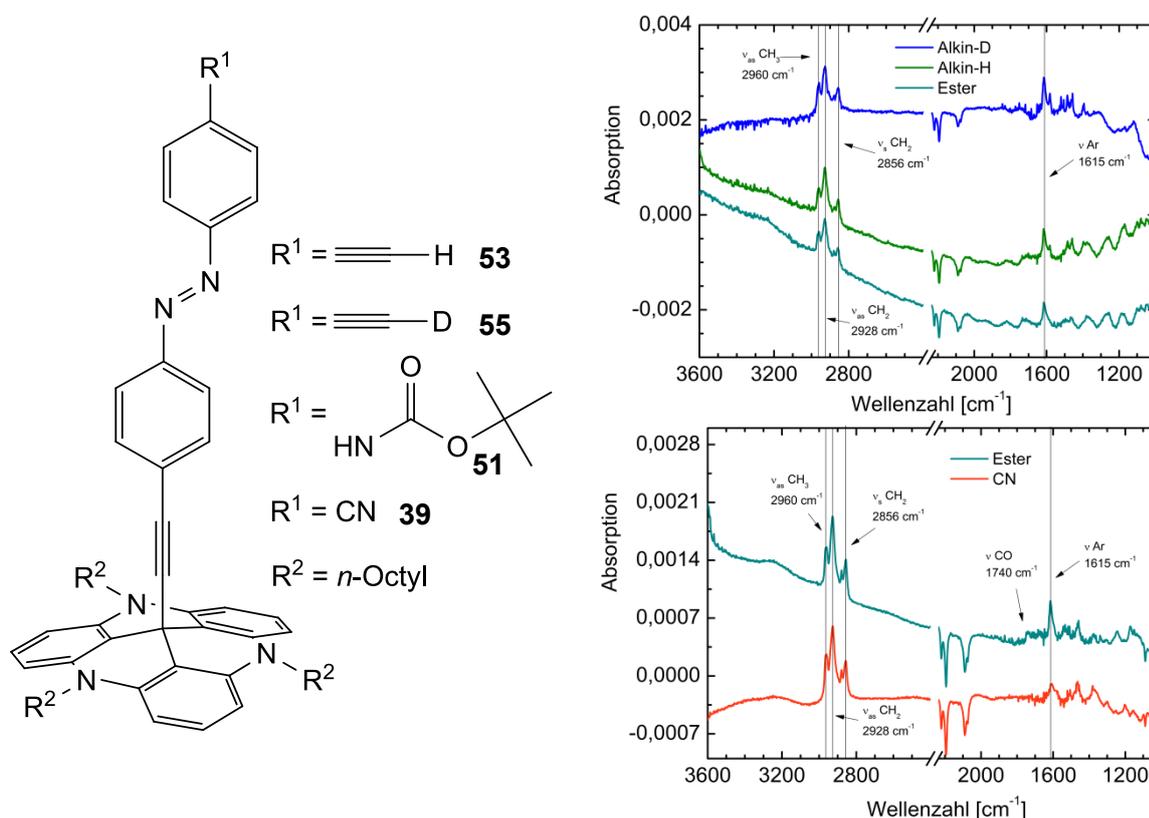


Abb. 7.3: Es konnten diverse Azobenzol-TATAs mit IRRAS-aktiven Kopfgruppen hergestellt werden (links), die Signale im IRRAS lagen aber bisher unter der Nachweisgrenze (rechts).^[101]

7.3 Diazocine als unilateraler Photoschalter

Als neue photoschaltbare Einheit sollte ein überbrücktes Azobenzol (Diazocin) etabliert werden. Es sollte zudem ein Photoschalter designt werden, der nach Möglichkeit nur in eine Richtung isomerisiert. Dazu wurde eine Vielzahl verschiedener Diazocine synthetisiert, von denen das chirale, einfach überbrückte Diazocin **73** das Potential zu einer gerichteten Schlagbewegung besitzt. Die bei dem statistischen Ansatz erhaltenen Nebenprodukte wurden ebenfalls zu den entsprechenden Diazocinen umgesetzt, von denen das doppelt überbrückte Diazocin **88** aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit für verschiedene Anwendungen geeignet

sein könnte (**Abb. 7.4**). Insgesamt wurden acht in der Literatur unbekannte Diazocine hergestellt, die absolute Konfiguration der Diazocine oder entsprechender Vorstufen wurde gegebenenfalls mit Hilfe von Kristallstrukturen bestimmt.

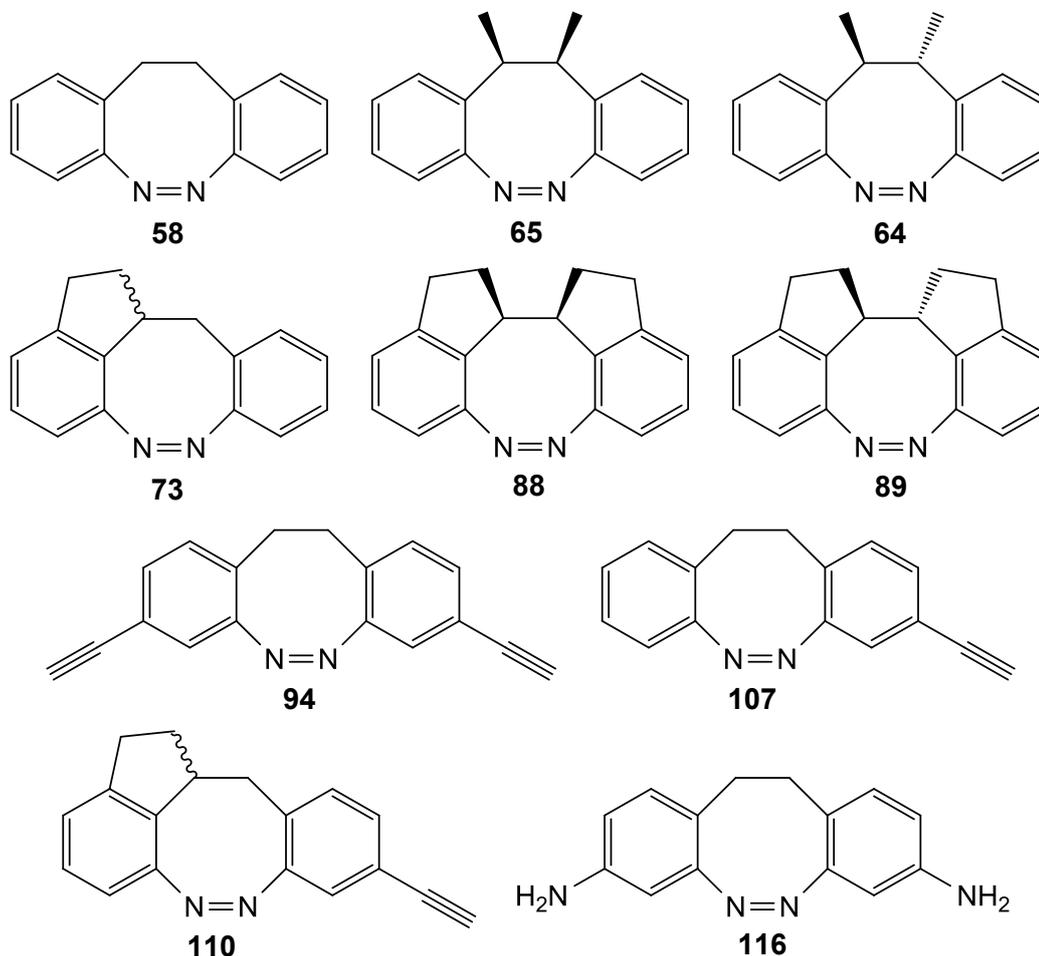


Abb. 7.4: Mit Hilfe eines statistischen Ansatzes konnten insgesamt zehn verschiedene Diazocine hergestellt werden.

Die synthetisierten Diazocine wurden vollständig charakterisiert und hinsichtlich ihrer photoschaltbaren Eigenschaften untersucht. Dazu wurden für alle Verbindungen die photostationären Gleichgewichte und die Halbwertszeiten der thermischen Relaxation bestimmt. Das *meso*-Diazocin **88** hat mit 8.77×10^{-4} h die kürzeste und das *racemische* Diazocin **89** mit 117 h die längste Halbwertszeit bezüglich der thermischen Rückisomerisierung aller bislang synthetisierten Diazocine, obwohl sie als Diastereomere ähnliche Strukturen besitzen. Beide Schalter isomerisieren unilateral, wobei die beiden Enantiomere des Racemats **89** in entgegengesetzte Richtung isomerisieren. Die Trennung der beiden Enantiomere ist mittlerweile in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *J. Shen*

und *Y. Okamoto* an der Harbin Engineering Universität (China) gelungen.^[134] Die schnelle thermische Rückisomerisierung der *meso*-Verbindung **88** ist interessant für eine Reihe von Anwendungen, wie zum Beispiel für photochrome Gläser (selbsttönende Sonnenbrillen) oder für die Anwendungen, in denen schnelle Schaltzyklen benötigt werden, wie zum Beispiel in molekularen Maschinen.

Für den Aufbau eines artifiziellen Flimmerepithels wurde das unilateral schaltende Diazocin **73** mit einer Ethinylgruppe versehen und mit molekularen TATA-Plattformen verknüpft (**Abb. 7.5**). Die Enantiomere des Diazocin-TATAs **112** wurden ebenfalls in der Arbeitsgruppe von *J. Shen* und *Y. Okamoto* auf einer chiralen Phase durch Chromatographie getrennt,^[134] sodass nun zum ersten Mal ein chiraler, unilateraler Schalter für den Aufbau eines Flimmerepithels auf einer Goldoberfläche zur Verfügung steht. Man kann davon ausgehen, dass sich beim Eintauchen einer Au(111)-Oberfläche in eine Lösung des Diazocin-TATAs **112** geordnete Monolagen bilden, in denen die Schaltmoleküle in hexagonaler Anordnung in einem Abstand von etwa 12 Å stehen. Aus vielen Voruntersuchungen von TATA-Plattformen die mit Azobenzoleinheiten funktionalisiert waren ist bekannt, dass die Photoschaltbarkeit in den Monolagen auf Gold trotz der Nähe der Metalloberfläche erhalten bleibt. Man kann erwarten, dass sich die Diazocin-funktionalisierten TATA-Plattformen ähnlich verhalten. Entsprechende Untersuchungen zum Aufbau künstlicher Flimmerepithel und deren Anwendung zum gerichteten Transport werden zur Zeit in der Arbeitsgruppe *Magnussen* durchgeführt.

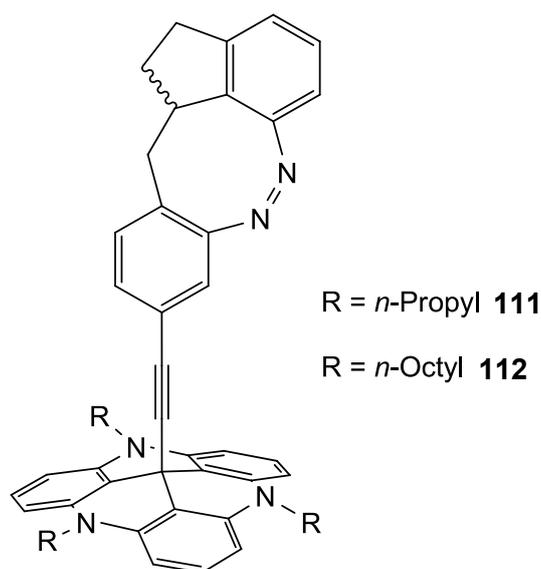


Abb. 7.5: Das Propyl-TATA **9** und das Octyl-TATA **10** konnten mit dem einfach überbrückten Diazocin **110** funktionalisiert werden.

Neben der Trennung der Enantiomere für die Erzeugung einer chiralen Oberfläche ist zudem eine Optimierung der Diazocinsynthese erforderlich. Der statistische Aufbau der Nitroverbindungen ist zwar für symmetrische Zwischenprodukte zweckmäßig, aber gerade für unsymmetrische Verbindungen muss ein systematischer Ansatz gefunden werden. Die Azokondensation zu den Diazocinen könnte verbessert werden, indem die Azoxy-Nebenprodukte vor der Aufreinigung reduziert werden. Eine unvollständige Reduktion konnte mit Eisenpentacarbonyl^[181] erreicht werden, aussichtsreiche Reduktionsmittel stellen zudem Hexachlordisilan^[173] oder Triphenylphosphin mit geeignetem Katalysator dar.^[191]

Für die Synthese des Oxadiazocins **113** könnte der nachträgliche Aufbau der Überbrückung eine Alternative sein, da diese nicht über eine Radikalreaktion aufgebaut wird. Ausgehend von (2-Aminophenyl)methanol (**149**) könnte das Azobenzol **150** in einer oxidativen Azokondensation synthetisiert und mit 2-Iodoxybenzoesäure (IBX)^[192] zum entsprechenden Dialdehyd **151** oxidiert werden. Nach der Überführung ins *cis*-Isomer sollte die Zugabe des Triethylsilans säurekatalysiert zum Oxadiazocin **113** führen (Abb. 7.6).^[167] Vorteile dieser Reaktion wären zum einen die sehr kurze Reaktionszeit von weniger als 5 min, was dem Azobenzol wenig Zeit gibt, in die *trans*-Konfiguration zurückzukehren. Zum anderen könnte das entstehende Nebenprodukt, bei dem es sich um die im ersten Schritt synthetisierte Azoverbindung **150** handelt, für weitere Reaktionen recycelt werden.

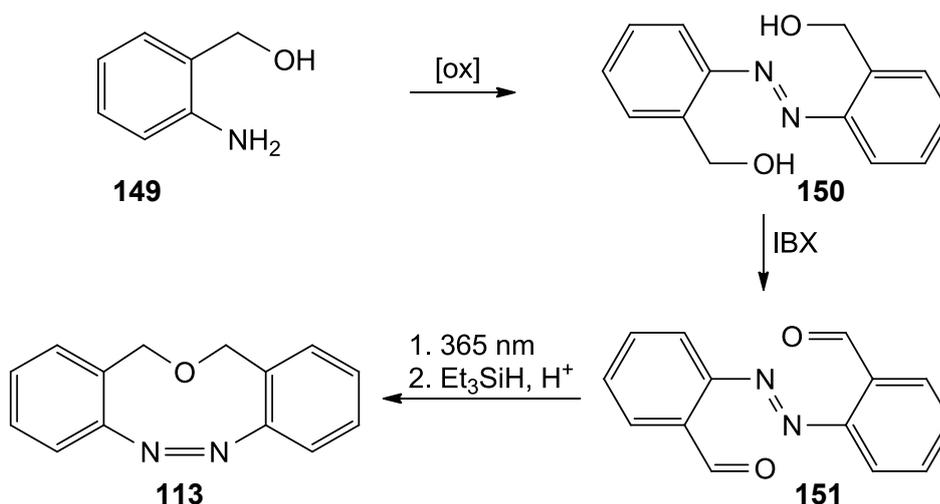


Abb. 7.6: Die alternative Synthese zum Oxadiazocin **113** geht vom Amin **149** aus, welches in die Azoverbindung **150** überführt wird. Nach Oxidation zum Aldehyd **151** kann dieser belichtet und intramolekular zum Zielmolekül **113** geschlossen werden.

7.4 Trioxabicyclo[2.2.2]octan als nicht-konjugierter Spacer

Die thermische Relaxation der Azobenzol-TATAs auf der Goldoberfläche ist um ca. drei Größenordnungen schneller als die Relaxation in Lösung. Daher sollte ein Spacer eingefügt werden, der das Azobenzol von der Plattform und damit von der Goldoberfläche entkoppelt. Das dafür ausersehene Trioxabicyclo[2.2.2]octan-Gerüst **133** konnte erfolgreich aus dem Orthoester **132** und dem Azotriol **128** aufgebaut und mit den Plattformen **9** und **10** verknüpft werden. Für mögliche Analysen via IRRAS- oder SFG-Spektroskopie wurden zudem Fluor- und Methoxy-Kopfgruppen eingeführt (**Abb. 7.7**).^[193]

Sollten die isolierten Azobenzol-TATAs gute Monolagen bilden und zusätzlich eine größere Halbwertszeit auf der Oberfläche aufweisen, könnte der Trioxabicyclo[2.2.2]octan-Spacer je nach Bedarf in jedes beliebige Azobenzol-TATA eingebaut werden.

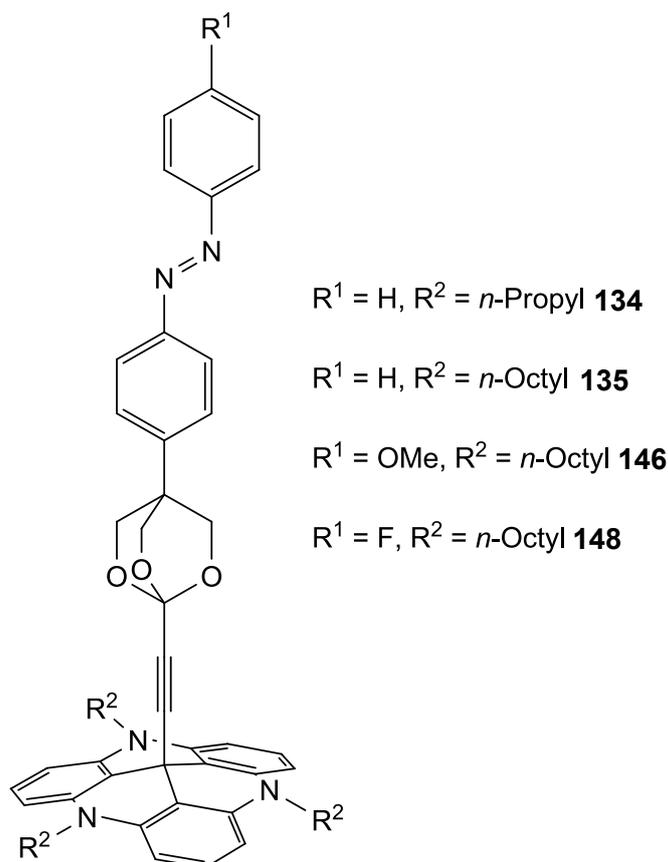


Abb. 7.7: Es konnten erfolgreich verschieden substituierte Azbenzol-TATAs mit dem Trioxabicyclo[2.2.2]octan-Spacer hergestellt werden.

8 Experimenteller Teil

8.1 Analytik

NMR-Spektroskopie: Die ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten der Firma Bruker gemessen:

Bruker ARX 300	^1H -NMR (300.1 MHz)	^{13}C -NMR (75.5 MHz)
Bruker DRX 500	^1H -NMR (500.1 MHz)	^{13}C -NMR (125.8 MHz)
Bruker AV 600	^1H -NMR (600.1 MHz)	^{13}C -NMR (150.9 MHz)

Soweit nicht anders vermerkt, wurde deuteriertes Chloroform ohne internen Standard als Lösungsmittel verwendet. Zur Referenzierung der Spektren diente das Signal der Restprotonen des verwendeten Lösungsmittels. Die Angabe der chemischen Verschiebungen der Signale erfolgt in „parts per million“ (ppm) und die Zuordnung der einzelnen Atome über die Nummer des betreffenden Kohlenstoffatoms beziehungsweise - falls eindeutig - über die Angabe der funktionellen Gruppe. Für die Multiplizität der einzelnen Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett,	d = Dublett,
t = Triplett,	q = Quartett,
quint. = Quintett,	sext. = Sextett,
m = Multipllett,	ps. = pseudo,
br. = breit.	

Zur eindeutigen Zuordnung der Signale sowie zur räumlichen Anordnung der Atome zueinander wurden mehrdimensionale NMR-Techniken ($^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC) herangezogen. Zur vollständigen Charakterisierung wurden ^{11}B -, ^{19}F -, ^{31}P - und ^{29}Si -NMR-Spektren aufgenommen.

Massenspektrometrie: Je nach Beschaffenheit der entsprechenden Substanzen wurden folgende Techniken der Massenspektrometrie (Modell, Firma) genutzt:

EI/CI (MAT 8200, Finnigan)

EI/FD (AccuTOF GCv 4G, JEOL)

ESI (MarinerTM Biospectrometry Workstation, Applied Biosystems)

MALDI-TOF (BiflexTM III, Bruker)

Angegeben sind jeweils die prozentualen Signalintensitäten relativ zum Basispeak (Intensität 100 %).

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden in einseitig offenen Kapillaren auf einem Melting Point B-540 der Firma Büchi gemessen und wurden nicht korrigiert.

IR-Spektroskopie: Die Infrarotspektren wurden auf einem Spectrum 100 FT-IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Substanzen wurden mit einem MKII Golden Gate Single Reflection ATR System der Firma Smith Industries vermessen. Für die Intensitäten der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet:

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br. = breit.

UV/VIS-Spektroskopie: Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 14 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Gemessen wurde im angegebenen Lösungsmittel und in Quarzküvetten mit dem Durchmesser 10 mm.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden mit einem Euro EA 3000 der Firma Euro Vector am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel aufgenommen.

Röntgenstrukturanalysen: Die Röntgenstrukturen wurden auf einem Image Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE mit Molybdän-K_α-Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm in der Arbeitsgruppe *Näther* am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel aufgenommen.

TEM: Die TEM-Messungen wurden an der Technischen Fakultät der Universität Kiel in der Arbeitsgruppe *Kienle* mit einem Tecnai G² F30 der Firma FEI durchgeführt. Die Nanopartikel wurden auf ein poröses Kohlenstoffgitter aufgebracht und die Bilder wurden bei Beschleunigungsspannungen von 25-195 kV mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

8.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Chemikalien und Lösungsmittel: Alle verwendeten Lösungsmittel wurden bei Bedarf nach gängigen Methoden getrocknet und gereinigt. Die kommerziell erhältlichen Edukte wurden, falls nicht anders vermerkt, ohne vorhergehende Reinigung eingesetzt. Die Substanzen wurden bei den Firmen Acros, Alfa Aesar, Deutero, Fluka, Merck, Sigma-Aldrich, TCI und VWR erworben.

Reaktionen, die mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen durchgeführt wurden oder zu entsprechenden Verbindungen führten, wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff, sofern nicht anders angegeben.

Chromatographie: Für die Dünnschichtchromatographien wurden DC-Platten Alugram SIL G/UV₂₅₄ und Polygram ALOX N/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht der Wellenlänge 254 nm. Die Trennung mittels Säulenchromatographie erfolgte in Glassäulen mit Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma Merck und basischem Aluminiumoxid der Firma Macherey-Nagel.

Ultraschall: Für die Ultraschallbehandlung wurde ein Sonifier W-450 der Firma Branson (450 W) verwendet.

Lichtquellen: Für die Belichtungsexperimente wurden LEDs der Firma Sahlmann Photochemical Solutions mit folgenden Spezifikationen eingesetzt:

365 nm: 3 x Nichia NC4U133A, FWHM = 9 nm, $P(\text{opt}) = 3 \times 340 \text{ mW}$,

385 nm: 12 x Nichia NCSU034A, FWHM = 9 nm, $P(\text{opt}) = 12 \times 340 \text{ mW}$,

440 nm: 3 x Roithner VL440, FWHM = 16 nm, $P(\text{opt}) = 3 \times 330 \text{ mW}$,

455 nm: 3 x Nichia NS6C083AT, FWHM = 17 nm, $P(\text{opt}) = 3 \times 200 \text{ mW}$,

530 nm: 16 x Luxeon LXML-PM01-0080, FWHM = 33 nm, $P(\text{opt}) = 16 \times 200 \text{ mW}$.

8.3 Herstellung der Reagenzien

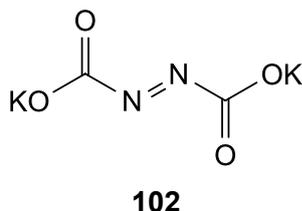
8.3.1 Synthese von Kaliumazodicarboxylat **102**

Es wurden 200 mL einer 30 proz. KOH-Lösung in H₂O auf 0 °C abgekühlt und portionsweise mit insgesamt 10.0 g (86.1 mmol) Azodicarbonsäurediamid (**103**) versetzt. Anschließend wurde 1 h bei 0 °C gerührt.

Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit 150 mL eiskaltem MeOH gewaschen. Es wurde ein gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 14.7 g (75.7 mmol, 88 %).

Lit.:^[151] 87 %



Schmp.: 180 °C (Zers.).

8.3.2 Synthese von *tert*-Butylhypochlorit^[194]

Zu einer Lösung aus 29.8 g (400 mmol) NaOCl in 500 mL H₂O wurden bei 10 °C 37.0 mL (394 μmol) *tert*-Butanol und 24.5 mL (428 μmol) Eisessig gegeben. Es wurde 5 min bei dieser Temperatur gerührt.

Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde mit 50 mL verd. Na₂CO₃-Lösung und mit 50 mL H₂O gewaschen. Die org. Phase wurde bei 4 °C über CaCl₂ gelagert.

8.4 Synthesen

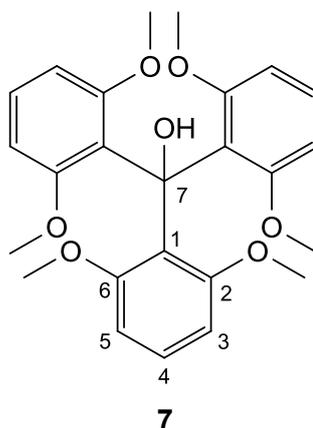
8.4.1 Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (7)

Unter N₂-Atm. wurden 13.2 mL (102 mmol) 1,3-Dimethoxybenzol (5) in 100 mL trockenem Et₂O gelöst und mit 400 µL TMEDA versetzt. Bei 0 °C wurden 40 mL (100 mmol) einer 2.5 M Lösung aus *n*-BuLi in *n*-Hexan über einen Zeitraum von 20 min hinzugegeben und zunächst 30 min bei 0 °C und anschließend 2 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 200 mL trockenes Benzol und 7.28 g (34.0 mmol) Diphenylcarbonat (6) hinzugegeben und 48 h unter Rückfluss gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 100 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Et₂O umkristallisiert. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11.9 g (27.0 mmol, 79 %).

Lit.:^[35] 85 %.



Schmp.: 166 °C.

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.04 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, *H*-4), 6.83 (s, 1 H, *OH*), 6.49 (d, ³J = 8.2 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 3.44 (s, 18 H, *CH*₃) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 158.72 (*C*-2, *C*-6), 127.10 (*C*-1), 126.33 (*C*-4), 106.22 (*C*-3, *C*-5), 78.43 (*C*-7), 56.44 (*CH*₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 440 (9) [M]⁺, 423 (53), 377 (30), 303 (35), 241 (19), 165 (65), 151 (100).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 423 (72), 368 (17), 287 (25).

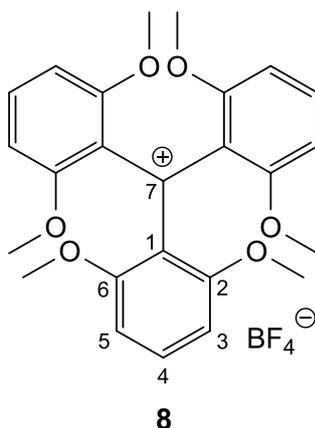
EA für C₂₅H₂₈O₇ ber.: C: 68.17, H: 6.41 %;
gef.: C: 68.45, H: 6.27 %.

8.4.2 Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**)

Es wurden 11.9 g (27.0 mmol) des Triphenylmethanols **7** in 300 mL EtOH gelöst und unter Rühren mit 5.30 mL (30.2 mmol) einer 50 proz. Lösung aus HBF₄ in H₂O versetzt. Anschließend wurden 600 mL Et₂O hinzugegeben und der entstandene Feststoff wurde abfiltriert. Es wurde ein grün-schwarzes Pulver erhalten.

Ausbeute: 12.2 g (23.9 mmol, 88 %).

Lit.^[35] 97 %.



Schmp.: 195 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 7.62 (t, ³J = 8.5 Hz, 3 H, H-4), 6.60 (d, ³J = 8.5 Hz, 6 H, H-3, H-5), 3.54 (s, 18 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 182.75 (C-7), 163.78 (C-2, C-6), 143.23 (C-4), 126.48 (C-1), 106.15 (C-3, C-5), 57.64 (CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = -2.80 ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = -151.89 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 423 (57) [M-BF₄]⁺, 377 (18), 151 (100).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 423 (88) [M-BF₄]⁺, 287 (76), 139 (100).

EA für C₂₅H₂₇BF₄O₆

ber.: C: 58.84, H: 5.33 %;

gef.: C: 59.24, H: 5.36 %.

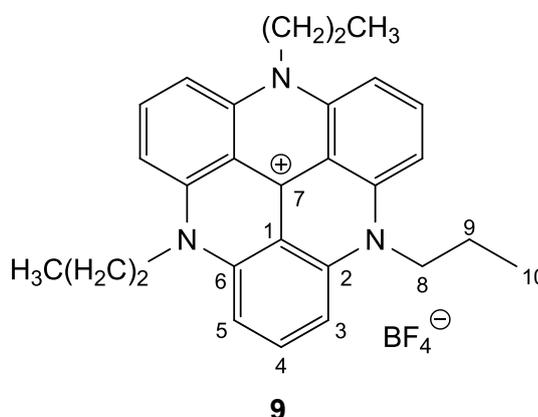
8.4.3 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**9**)

Zu einer Lösung aus 2.00 g (3.92 mmol) der Vorstufe **8** in 30 mL NMP wurden 12.0 mL (146 mmol) *n*-Propylamin (**11**) und 10.4 g Benzoesäure gegeben. Es wurde 24 h unter Rückfluss gerührt.

Die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung wurde auf 100 mL Eiswasser gegeben, der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit je 200 mL H₂O und Et₂O gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus MeCN umkristallisiert und es wurde ein rot-violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 731 mg (1.48 mmol, 38 %).

Lit.:^[35] 39 %.



Schmp.: >410 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 7.94 (t, ³J = 8.4 Hz, 3 H, *H*-4), 7.12 (d, ³J = 8.4 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 4.08 (ps. t, 6 H, *H*-8), 1.82 (ps. sext., 6 H, *H*-9), 1.14 (ps. t, 9 H, *H*-10) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 141.20 (*C*-2, *C*-6), 140.98 (*C*-7), 138.60 (*C*-4), 111.19 (*C*-1), 106.12 (*C*-3, *C*-5), 50.06 (*C*-8), 19.04 (*C*-9), 11.10 (*C*-19) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = -3.60 ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = -151.86 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 408 (58) $[M-BF_4]^+$, 365 (100), 293 (15), 204 (18).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 408 (100) $[M-BF_4]^+$, 365 (25).

EA für $C_{28}H_{30}BF_4N_3$ ber.: C: 67.89, H: 6.10, N: 8.48 %;

gef.: C: 67.97, H: 6.17, N: 8.49 %.

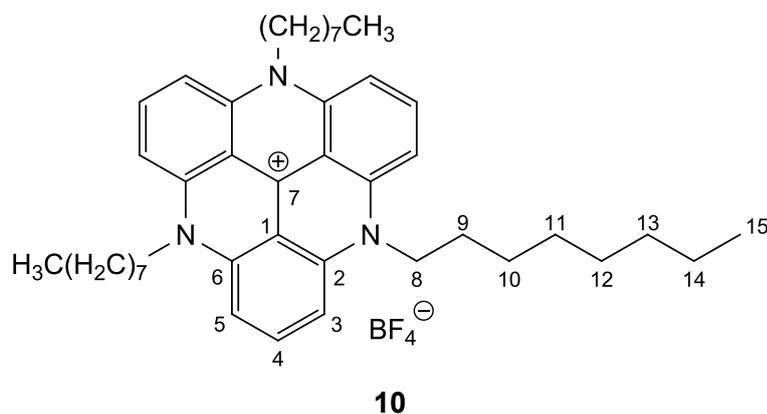
8.4.4 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**10**)

Es wurden 2.00 g (3.92 mmol) der Vorstufe **8** in 10 mL NMP gelöst und mit 30.8 mL (186 mmol) *n*-Octylamin (**12**) versetzt. Es wurde 24 h unter Rückfluss gerührt.

Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wurde die Mischung auf 100 mL Eiswasser gegeben und der entstandene Feststoff wurde abfiltriert. Der Feststoff wurde mit je 200 mL H_2O und Et_2O gewaschen und aus MeOH umkristallisiert. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.33 g (1.88 mmol, 48 %).

Lit.:^[35] 64 %.



Schmp.: 345 °C.

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 7.94 (t, 3J = 8.6 Hz, 3 H, *H*-4), 7.12 (d, 3J = 8.6 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 4.12 (ps. t, 6 H, *H*-8), 1.80 (ps. quint., 6 H, *H*-9), 1.56 (ps. quint., 6 H, *H*-10), 1.44 (ps. quint., 6 H, *H*-11), 1.41-1.30 (m, 18 H, *H*-12, *H*-13, *H*-14), 0.92 (ps. t, 9 H, *H*-15) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 141.21$ (C-2, C-6), 140.98 (C-7), 138.61 (C-4), 111.24 (C-1), 106.04 (C-3, C-5), 48.78 (C-8), 32.55 (C-13), 30.03 (C-11), 29.96 (C-12), 27.24 (C-10), 25.53 (C-9), 23.41 (C-14), 14.42 (C-15) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = -3.65$ ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.6 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = -151.88$ ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 618 (37) $[\text{M-BF}_4]^+$, 505 (100), 293 (16), 280 (20).

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): $m/z = 618$ $[\text{M-BF}_4]^+$.

EA für $\text{C}_{43}\text{H}_{60}\text{BF}_4\text{N}_3$ ber.: C: 73.18, H: 8.57, N: 5.95 %;

gef.: C: 73.36, H: 8.73, N: 6.12 %.

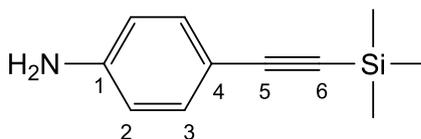
8.4.5 Synthese von 4-[(Trimethylsilyl)ethinyl]anilin (**13**)

Unter N_2 -Atm. wurden 31.0 g (142 mmol) 4-Iodanilin (**14**), 2.06 g (2.93 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 570 mg (2.99 mmol) CuI in 500 mL trockenem Et_3N gelöst und mit 20.0 mL (145 mmol) Trimethylsilylacetylen (**15**) versetzt. Es wurde 5 h bei 40 °C und anschließend 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 200 mL Et_2O aufgenommen und dreimal mit je 100 mL H_2O gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM) und es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 24.4 g (129 mmol, 91 %).

Lit.:^[67] 83 %.



Schmp.: 345 °C.

R_f = 0.51 (DCM).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.28$ (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, $H-3$), 6.57 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, $H-2$), 3.79 (br. s, 2 H, NH_2), 0.24 (s, 9 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 146.93$ (C-1), 133.53 (C-3), 114.70 (C-2), 112.66 (C-4), 106.18 (C-5), 91.53 (C-6), 0.28 (CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -18.49$ ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 189 (77) $[\text{M}]^+$, 174 (100).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 190 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

EA für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}$

ber.: C: 69.78, H: 7.99, N: 7.40 %;

gef.: C: 70.25, H: 8.10, N: 7.49 %.

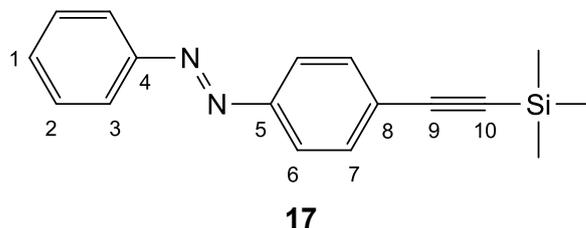
8.4.6 Synthese von (*E*)-1-Phenyl-2-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}diazen (**17**)

Eine Lösung aus 2.23 g (11.8 mmol) des Amins **13** in 40 mL Eisessig wurde mit 1.26 g (11.8 mmol) Nitrosobenzol (**18**) versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (Et_2O). Das Rohprodukt wurde aus EtOH umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.77 g (6.36 mmol, 54 %).

Lit.:^[35] 60 %.



Schmp.: 83 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.92$ (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, $H-3$), 7.87 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, $H-6$), 7.61 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, $H-7$), 7.55-7.46 (m, 3 H, $H-1$, $H-2$), 0.28 (s, 9 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 152.79$ (C-4), 152.06 (C-5), 132.95 (C-7), 131.41 (C-1), 129.27 (C-2), 125.91 (C-8), 123.09 (C-3), 122.92 (C-6), 104.80 (C-9), 97.21 (C-10), 0.06 (CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -17.38$ ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 278 (89) $[\text{M}]^+$, 263 (17), 173 (100), 158 (40), 105 (22).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 279 (35) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 190 (59), 170 (100).

HRMS (EI, 70 eV): $m/z = \text{ber.}: 278.1239$, $\text{gef.}: 278.1234$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$).

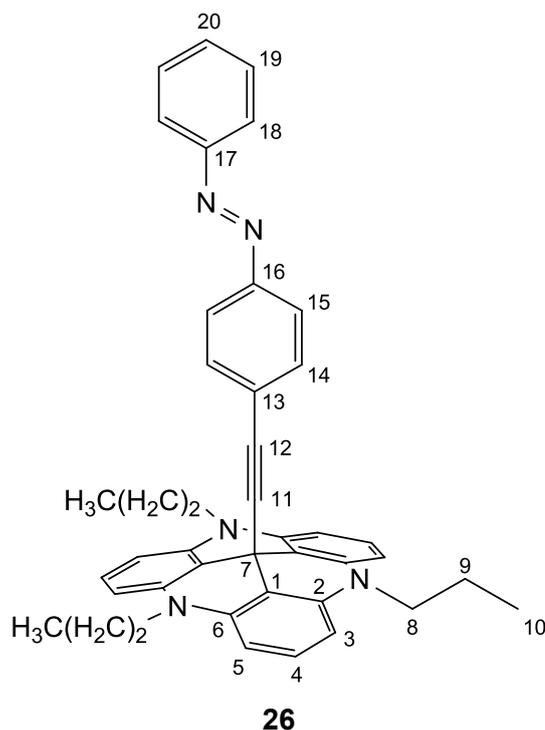
8.4.7 Synthese von (*E*)-12c-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (26)

Unter N_2 -Atm. wurden 278 mg (1.00 mmol) des Azobenzols **17** in 70 mL trockenem THF gelöst und mit 495 mg (1.00 mmol) Propyl-TATA **9** und 390 mg (6.95 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 40 °C mit Ultraschall behandelt.

Die Mixtur wurde auf 200 mL einer verd. NaCl-Lösung gegeben und viermal mit je 50 mL Et_2O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über bas. Al_2O_3 filtriert (Akt. I, Et_2O) und das Rohprodukt wurde aus Toluol/MeOH (1:1) umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 490 mg (798 μmol , 80 %).

Lit.:^[35] 66 %.



Schmp.: 209 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.85 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-18), 7.68 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-15), 7.50-7.41 (m, 3 H, H-19, H-20), 7.24 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-14), 7.20 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-4), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-3, H-5), 3.91 (ps. t, 6 H, H-8), 1.87 (ps. sext., 6 H, H-9), 1.06 (ps. t, 9 H, H-10) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.79 (C-17), 151.28 (C-16), 140.63 (C-2, C-6), 132.48 (C-14), 131.13 (C-20), 129.19 (C-19), 128.41 (C-4), 127.06 (C-13), 122.96 (C-18), 122.51 (C-15), 110.25 (C-1), 105.12 (C-3, C-5), 96.31 (C-11), 83.53 (C-12), 48.24 (C-8), 28.32 (C-7), 19.33 (C-9), 11.33 (C-10) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 613 [M]⁺.

EA für C₄₂H₃₉N₅

ber.: C: 82.19, H: 6.40, N: 11.41 %;

gef.: C: 81.33, H: 6.37, N: 11.18 %.

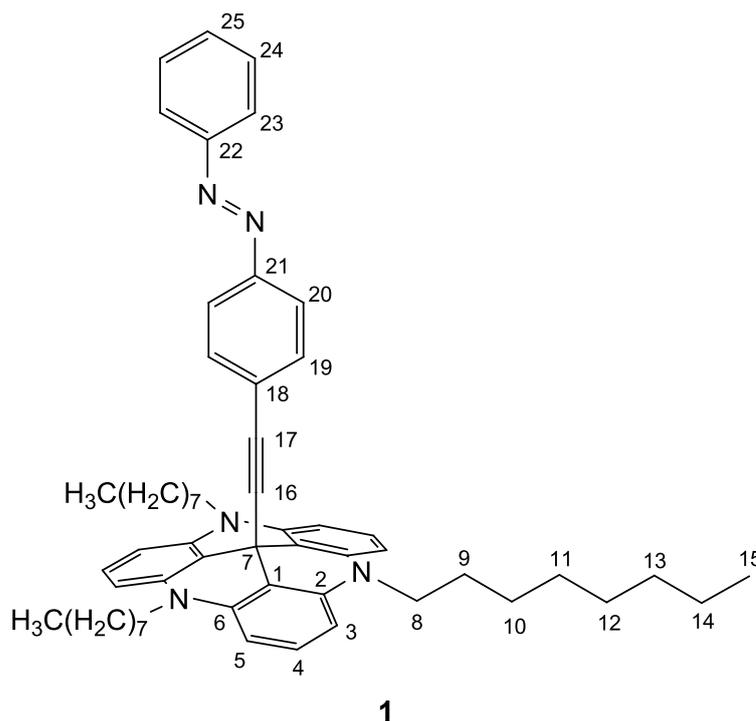
8.4.8 Synthese von (*E*)-12c-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**1**)

Unter N₂-Atm. wurden 296 mg (1.06 mmol) der Azoverbindung **17** in 40 mL trockenem THF gelöst und mit 750 mg (1.06 mmol) Octyl-TATA **10** und mit 385 mg (6.86 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 0 °C mit Ultraschall behandelt.

Die Mischung wurde auf 200 mL H₂O gegeben und viermal mit je 100 mL Et₂O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Toluol/MeOH (1:1) umkristallisiert und es wurden orange Kristalle erhalten.

Ausbeute: 675 mg (819 μmol, 77 %).

Lit.:^[35] 70 %.



Schmp.: 94 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.85 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, *H*-23), 7.68 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, *H*-20), 7.50-7.41 (m, 3 H, *H*-24, *H*-25), 7.24 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, *H*-19), 7.20 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, *H*-4), 6.56 (d, ³J = 8.2 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 3.94 (ps. t, 6 H, *H*-8), 1.84 (ps. quint., 6 H, *H*-9), 1.47 (ps. quint., 6 H, *H*-10), 1.34 (ps. quint., 6 H, *H*-11), 1.34-1.22 (m, 18 H, *H*-12, *H*-13, *H*-14), 0.88 (ps. t, 9 H, *H*-15) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 152.80$ (C-22), 151.28 (C-21), 140.66 (C-2, C-6), 132.53 (C-19), 131.10 (C-25), 129.18 (C-24), 128.41 (C-4), 127.08 (C-18), 122.94 (C-23), 122.48 (C-20), 110.13 (C-1), 105.09 (C-3, C-5), 96.36 (C-16), 83.66 (C-17), 46.66 (C-8), 32.00 (C-13), 29.55 (C-11), 29.48 (C-12), 28.32 (C-7), 27.16 (C-10), 26.01 (C-9), 22.79 (C-14), 14.25 (C-15) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 824$ $[\text{M}]^+$.

EA für $\text{C}_{57}\text{H}_{69}\text{N}_5$ ber.: C: 83.06, H: 8.44, N: 8.50 %;

gef.: C: 82.67, H: 8.55, N: 8.27 %.

Es konnte keine hochauflösende Masse bestimmt werden.

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

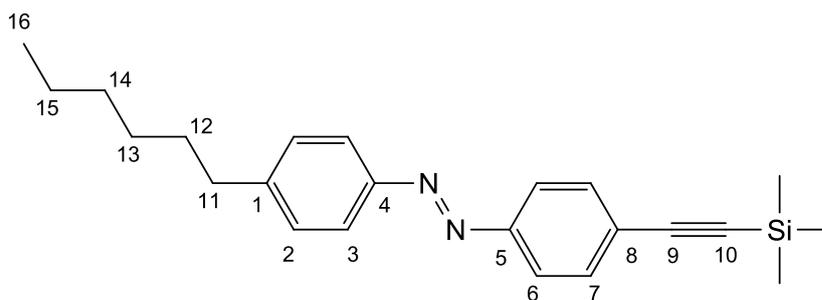
8.4.9 Synthese von (*E*)-1-(4-Hexylphenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}-diazen (**21**)

Eine Lösung aus 3.38 mL (17.5 mmol) 4-Hexylanilin (**20**) in 60 mL DCM wurde mit 23.6 g (38.4 mmol) Oxon in 100 mL H_2O versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden je dreimal mit je 50 mL 1 M HCl, ges. NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Zu der i. Vak. eingedampften Lösung wurden 2.23 g (11.8 mmol) des Anilins **13** in 50 mL Eisessig gegeben und es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Das Rohprodukt wurde aus EtOH umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 578 mg (1.59 mmol, 14 %).

**21**

Schmp.: 61 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.84 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-6), 7.83 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-3), 7.59 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-7), 7.32 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-2), 2.69 (t, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H-11), 1.66 (ps. quint., 2 H, H-12), 1.40-1.25 (m, 6 H, H-13, H-14, H-15), 0.89 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, H-16), 0.28 (s, 9 H, Si-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.20 (C-5), 151.09 (C-4), 147.11 (C-1), 132.92 (C-7), 129.29 (C-2), 125.55 (C-8), 123.11 (C-3), 122.79 (C-6), 104.88 (C-9), 96.94 (C-10), 36.08 (C-11), 31.84 (C-14), 31.37 (C-12), 29.09 (C-13), 22.74 (C-15), 14.22 (C-16), 0.07 (Si-CH₃) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -17.44 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 362 (100) [M]⁺, 173 (64), 161 (94), 158 (26).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 363 (100) [M]⁺.

EA für C₂₃H₃₀N₂Si ber.: C: 76.19, H: 8.34, N: 7.73 %;

gef.: C: 76.42, H: 8.53, N: 7.85 %.

8.4.10 Synthese von (*E*)-12c-[4-(4-Hexylphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (27)

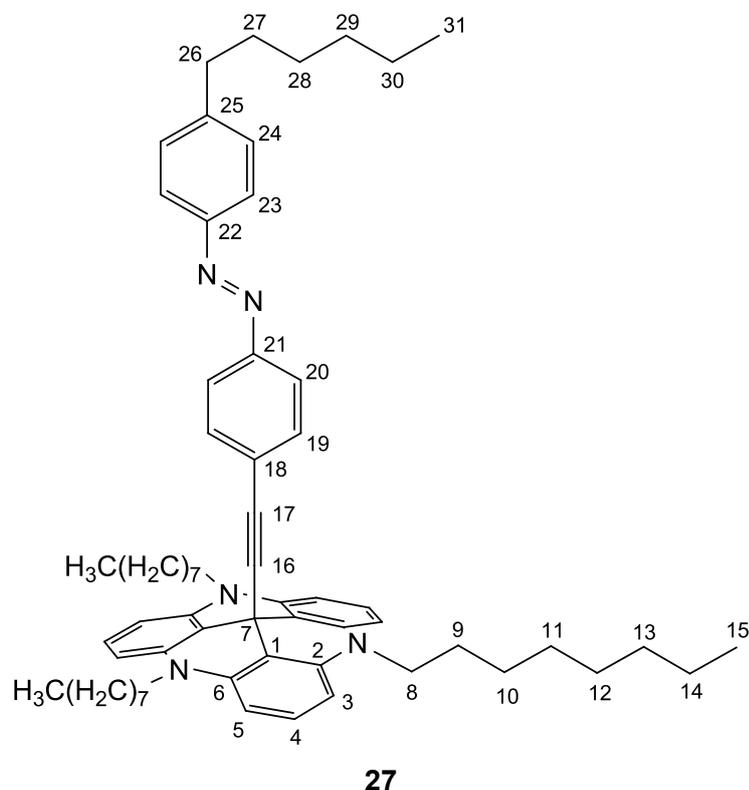
Es wurden 385 mg (1.06 mmol) der Azoverbindung **21** in 50 mL trockenem THF gelöst und mit 750 mg (1.06 mmol) Octyl-TATA **10** und 775 mg (13.8 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Es wurde 18 h unter Rückfluss gerührt.

Die Mixtur wurde auf 200 mL H₂O gegeben und dreimal mit je 70 mL Et₂O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak.

entfernt. Der Rückstand wurde über bas. Al_2O_3 filtriert (Akt. I, Et_2O) und aus Aceton umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 498 mg (548 μmol , 52 %).

Lit.:^[35] 38 %.



Schmp.: 93 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7.76 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, *H*-23), 7.65 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, *H*-20), 7.27 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, *H*-24), 7.22 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, *H*-19), 7.20 (t, 3J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-4), 6.55 (d, 3J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 3.93 (ps. t, 6 H, *H*-8), 2.65 (t, 3J = 7.6 Hz, 2 H, *H*-26), 1.84 (ps. quint., 6 H, *H*-9), 1.63 (ps. quint., 2 H, *H*-27), 1.46 (ps. quint., 6 H, *H*-10), 1.41-1.21 (m, 24 H, *H*-11, *H*-12, *H*-13, *H*-14), 0.87 (ps. t, 12 H, *H*-15, *H*-31) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 151.41 (*C*-21), 151.14 (*C*-22), 146.78 (*C*-25), 140.65 (*C*-2, *C*-6), 132.50 (*C*-19), 129.21 (*C*-24), 128.39 (*C*-4), 126.28 (*C*-18), 122.95 (*C*-23), 122.35 (*C*-20), 110.15 (*C*-1), 105.08 (*C*-3, *C*-5), 96.23 (*C*-16), 83.69 (*C*-17), 46.67 (*C*-8), 36.03 (*C*-26), 32.00 (*C*-13), 31.83 (*C*-29), 31.36 (*C*-27), 29.55 (*C*-11), 29.48 (*C*-12), 29.07 (*C*-28), 28.35 (*C*-7), 27.16 (*C*-10), 26.01 (*C*-9), 22.80 (*C*-14), 22.73 (*C*-30), 14.25 (*C*-15), 14.21 (*C*-31) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 908 [M]⁺.

EA für C₆₃H₈₁N₅

ber.: C: 83.30, H: 8.99, N: 7.71 %;

gef.: C: 83.91, H: 9.09, N: 7.68 %.

8.4.11 Synthese von (*E*)-1-(4-Decylphenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}-diazen (**24**)

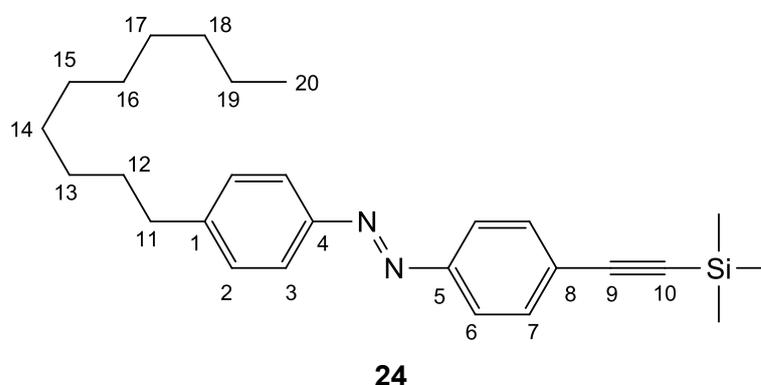
Zu 3.00 g (15.8 mmol) des Amins **13** in 60 mL DCM wurden 24.5 g (39.9 mmol) Oxon in 100 mL H₂O gegeben. Die Mischung wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde zweimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden dreimal mit je 50 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das i. Vak. eingedampfte Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (DCM) und ohne weitere Aufreinigung in der folgenden Reaktion eingesetzt.

Die zuvor erhaltene Nitrosoverbindung **16** wurde in 10 mL DCM gelöst und mit 545 mg (2.34 mmol) 4-Decylanilin (**22**) in 60 mL Eisessig versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Et₂O umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 798 mg (1.91 mmol, 82 %).



Schmp.: 56 °C.

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.84 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, *H*-6), 7.83 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, *H*-3), 7.59 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, *H*-7), 7.32 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, *H*-2), 2.68 (t,

$^3J = 7.5$ Hz, 2 H, *H*-11), 1.66 (ps. quint., 2 H, *H*-12), 1.38-1.23 (m, 14 H, *H*-13, *H*-14, *H*-15, *H*-16, *H*-17, *H*-18, *H*-19), 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3 H, *H*-20), 0.28 (s, 9 H, Si-*CH*₃) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 152.20$ (*C*-5), 151.08 (*C*-4), 147.13 (*C*-1), 132.93 (*C*-7), 129.30 (*C*-2), 125.54 (*C*-8), 123.11 (*C*-3), 122.79 (*C*-6), 104.87 (*C*-9), 96.95 (*C*-10), 36.08 (*C*-11), 32.05 (*C*-18), 31.42 (*C*-12), 29.76, 29.73, 29.64, 29.48, 29.43 (*C*-13, *C*-14, *C*-15, *C*-16, *C*-17), 22.83 (*C*-19), 14.27 (*C*-20), 0.07 (Si-*CH*₃) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = -17.44$ ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 418 (100) [*M*]⁺, 173 (71), 158 (28).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 419 (100) [*M*+*H*]⁺, 234 (29), 190 (33), 106 (22).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924$ (m), 2851 (m), 2160 (w), 1602 (w), 1463 (w), 1422 (w), 1251 (m), 1225 (m), 1155 (w), 1009 (w), 842 (s), 760 (m), 726 (m), 653 (m), 554 (m), 502 (m) cm⁻¹.

UV (MeCN): $\lambda_{\max} = 443, 348, 238$ nm.

EA für C₂₇H₃₈N₂Si x 0.5 H₂O ber.: C: 75.82, H: 9.19, N: 6.55 %;

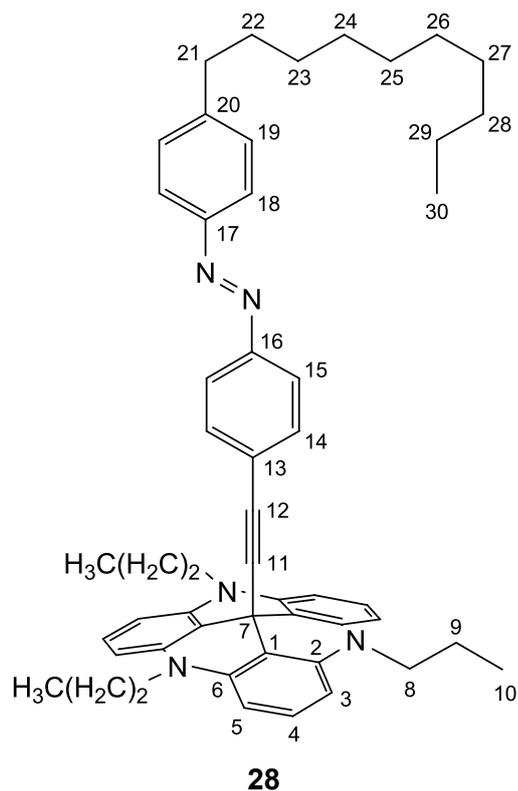
gef.: C: 76.17, H: 8.97, N: 6.21 %.

8.4.12 Synthese von (*E*)-12c-[4-(4-Decylphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (28)

Unter N₂-Atm. wurden 418 mg (998 μ mol) der Azoverbindung **24** in 70 mL trockenem THF gelöst und mit 493 mg (995 μ mol) Propyl-TATA **9** und 390 mg (6.95 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Die Mischung wurde 5 h bei 40 °C mit Ultraschall behandelt.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 mL verd. NaCl-Lösung gegeben und dreimal mit je 100 mL Et₂O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden dreimal mit je 100 mL H₂O gewaschen und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über bas. Al₂O₃ filtriert (Akt. I, Et₂O) und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 540 mg (716 μ mol, 72 %).



Schmp.: 90 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.77 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H, *H*-18), 7.66 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H, *H*-15), 7.27 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H, *H*-19), 7.23 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H, *H*-14), 7.20 (t, ³*J* = 8.3 Hz, 3 H, *H*-4), 6.55 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 3.91 (ps. t, 6 H, *H*-8), 2.65 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H, *H*-21), 1.87 (ps. sext., 6 H, *H*-9), 1.63 (ps. quint., 2 H, *H*-22), 1.37-1.19 (m, 14 H, *H*-23, *H*-24, *H*-25, *H*-26, *H*-27, *H*-28, *H*-29), 1.06 (ps. t, 9 H, *H*-10), 0.87 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 3 H, *H*-30) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 151.42 (*C*-16), 151.08 (*C*-17), 146.78 (*C*-20), 140.72 (*C*-2, *C*-6), 132.45 (*C*-14), 129.22 (*C*-19), 128.39 (*C*-4), 126.73 (*C*-13), 110.27 (*C*-1), 105.18 (*C*-3, *C*-5), 96.19 (*C*-11), 83.68 (*C*-12), 48.23 (*C*-8), 36.04 (*C*-21), 32.04 (*C*-28), 31.40 (*C*-22), 29.74, 29.72, 29.62, 29.46, 29.41 (*C*-23, *C*-24, *C*-25, *C*-26, *C*-27), 28.38 (*C*-7), 22.82 (*C*-29), 19.33 (*C*-9), 14.25 (*C*-30), 11.34 (*C*-10) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): *m/z* = 754 [*M*]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2922 (m), 2851 (m), 1699 (w), 1612 (m), 1578 (s), 1482 (m), 1455 (s), 1392 (m), 1229 (s), 1142 (m), 985 (w), 919 (w), 847 (m), 752 (m), 694 (m), 695 (w), 566 (m), 529 (w), 500 (w) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{max} = 341, 293, 272 nm.

EA für C₅₂H₅₉N₅ x 0.5 Et₂O

ber.: C: 81.98, H: 8.15, N: 8.85 %;

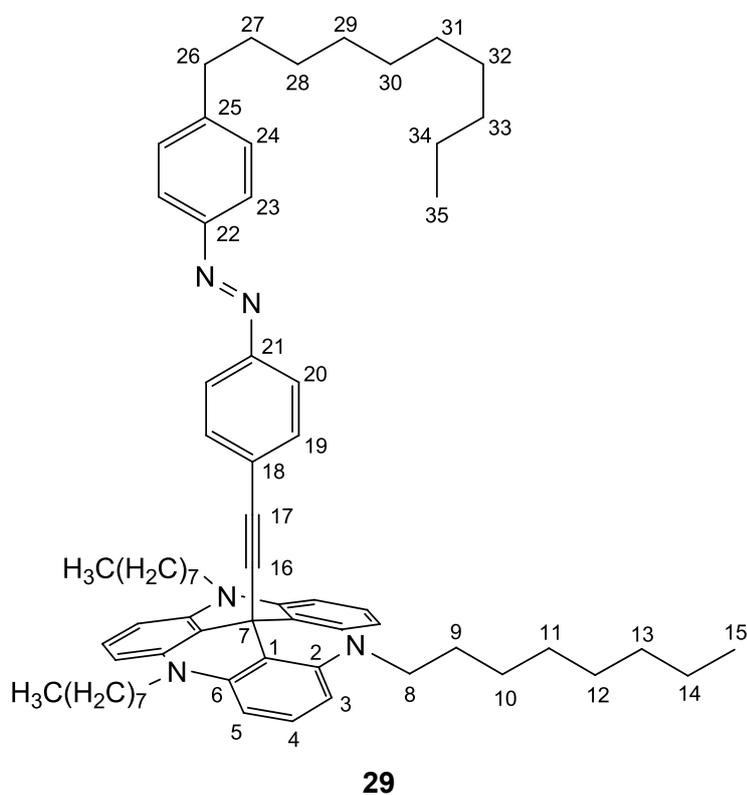
gef.: C: 81.97, H: 8.04, N: 8.83 %.

8.4.13 Synthese von (*E*)-12c-[4-(4-Decylphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**29**)

Unter N₂-Atm. wurden 452 mg (1.08 mmol) des Azobenzols **24** in 50 mL trockenem THF gelöst und mit 760 mg (1.08 mmol) Octyl-TATA **10** und 385 mg (6.86 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 0 °C mit Ultraschall behandelt.

Die Mischung wurde auf 200 mL H₂O gegeben und viermal mit je 70 mL Et₂O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über bas. Al₂O₃ filtriert (Akt. I, Et₂O) und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 651 mg (675 μmol, 63 %).



Schmp.: 60 °C.

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.77 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-23), 7.65 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-20), 7.27 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-24), 7.22 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-19), 7.20 (t, ³J = 8.4 Hz, 3 H, H-4), 6.55 (d, ³J = 8.4 Hz, 6 H, H-3, H-5), 3.93 (ps. t, 6 H, H-8), 2.65 (t, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H-26), 1.84 (ps. quint., 6 H, H-9), 1.63 (ps. quint., 2 H, H-27), 1.46 (ps. quint., 6 H, H-10), 1.34-1.20 (m, 38 H, H-11, H-12, H-13, H-14, H-28, H-29, H-30, H-31, H-32, H-33, H-34), 0.88 (ps. t, 12 H, H-15, H-35) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 151.39 (C-21), 151.08 (C-22), 146.75 (C-25), 140.65 (C-2, C-6), 132.50 (C-19), 129.21 (C-24), 128.39 (C-4), 126.71 (C-18), 122.94 (C-23), 122.34 (C-20), 110.11 (C-1), 105.16 (C-3, C-5), 96.14 (C-16), 83.70 (C-17), 46.66 (C-8), 36.03 (C-26), 32.04 (C-27), 29.93-29.15 (C-11, C-12, C-13, C-28, C-29, C-30, C-31, C-32, C-33), 28.33 (C-7), 27.16 (C-10), 25.99 (C-9), 22.80 (C-14, C-34), 14.26 (C-15, C-35) ppm.

MS (ESI-TOF, CHCl₃/MeOH): m/z (%) = 964 (6) [M]⁺, 618 (100).

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 964 [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2851 (m), 1614 (m), 1579 (s), 1481 (m), 1455 (s), 1394 (m), 1370 (m), 1244 (m), 1168 (m), 986 (w), 910 (w), 849 (m), 753 (m), 723 (m), 695 (m), 657 (w), 607 (w), 564 (w) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{\max} = 341, 294, 272 nm.

EA für C₆₇H₈₉N₅ ber.: C: 83.44, H: 9.30, N: 7.26 %;

gef.: C: 83.86, H: 9.48, N: 7.51 %.

8.4.14 Synthese von (*E*)-1-(4-Hexadecylphenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}- diazen (25)

Eine Lösung aus 1.80 g (9.51 mmol) des Anilins **13** in 60 mL CHCl₃ wurde mit 23.6 g (38.4 mmol) Oxon in 100 mL H₂O versetzt und 7 h bei Raumtemp. gerührt.

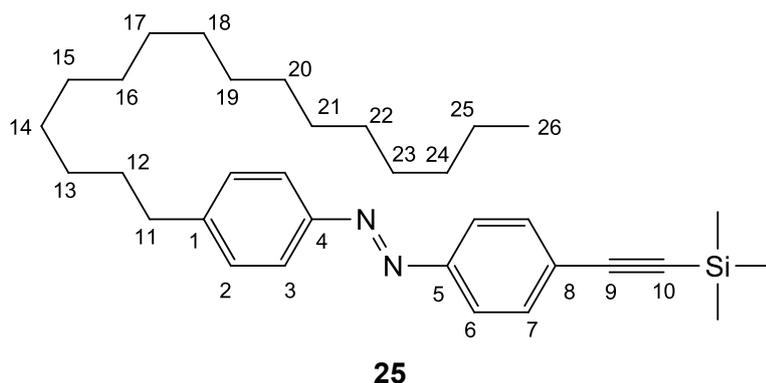
Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde zweimal mit je 50 mL CHCl₃ extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden dreimal mit je 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM) und das erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung in der folgenden Reaktion eingesetzt.

Das Zwischenprodukt wurde in 50 mL Eisessig gelöst und mit 674 mg (2.12 mmol) 4-Hexadecylanilin (**23**) versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Das Rohprodukt wurde aus Et₂O umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 527 mg (1.05 mmol, 49 %).

Lit.^[51] 53 %.



Schmp.: 63 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.84 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-6), 7.83 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.59 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-7), 7.32 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-2), 2.68 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H, H-11), 1.66 (ps. quint., 2 H, H-12), 1.41-1.18 (m, 26 H, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17, H-18, H-19, H-20, H-21, H-22, H-23, H-24, H-25), 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 3 H, H-26), 0.28 (s, 9 H, Si-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.21 (C-5), 151.09 (C-4), 147.12 (C-1), 132.92 (C-7), 129.29 (C-2), 125.55 (C-8), 123.11 (C-3), 122.79 (C-6), 104.88 (C-9), 96.94 (C-10), 36.08 (C-11), 32.08 (C-24), 31.41 (C-12), 29.84, 29.81, 29.72, 29.63, 29.51, 29.43 (C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20, C-21, C-22, C-23), 22.84 (C-25), 14.27 (C-26), 0.07 (Si-CH₃) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -17.44 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 502 (100) [M]⁺, 173 (28).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 503 (8) [M+H]⁺, 318 (44), 190 (100).

UV (Toluol): λ_{\max} = 455, 352 nm.

EA für C₃₃H₅₀N₂Si

ber.: C: 78.82, H: 10.02, N: 5.57 %;

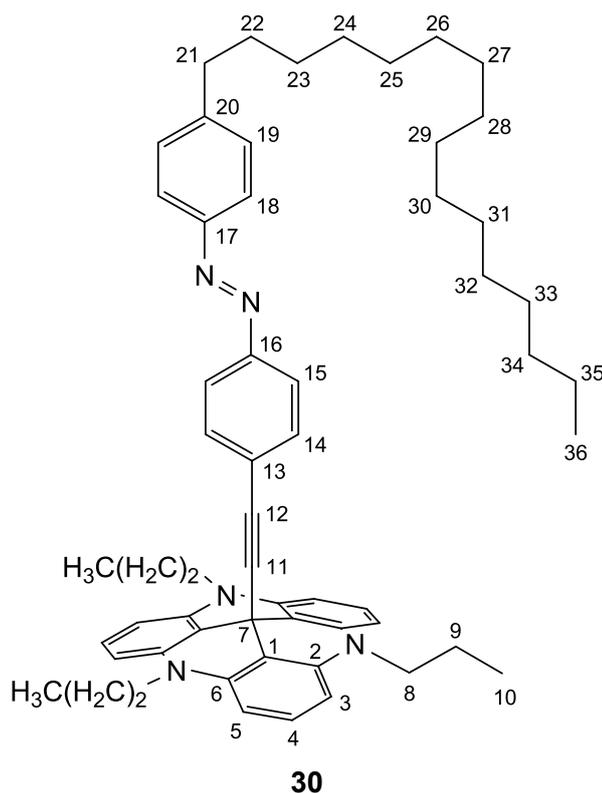
gef.: C: 78.93, H: 10.49, N: 5.73 %.

8.4.15 Synthese von (*E*)-12c-[4-(4-Hexadecylphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (30)

Unter N₂-Atm. wurden 535 mg (1.06 mmol) der Azoverbindung **25** in 70 mL trockenem THF gelöst und mit 525 mg (1.06 mmol) Propyl-TATA **9** und mit 385 mg (6.86 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Die Mischung wurde 5 h bei 0 °C mit Ultraschall behandelt.

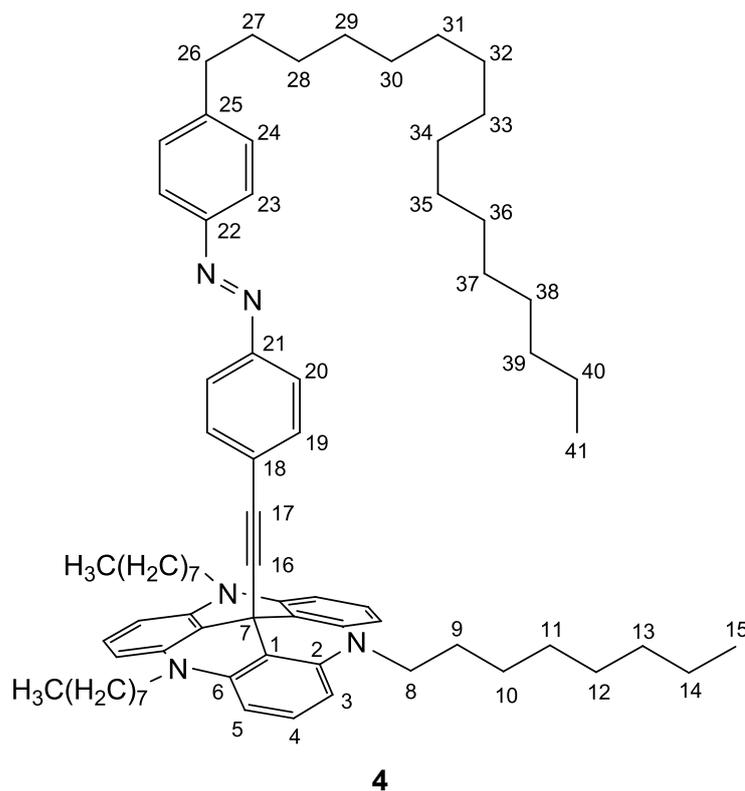
Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 mL ges. NaCl-Lösung gegeben und dreimal mit je 70 mL Et₂O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden dreimal mit je 70 mL H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über bas. Al₂O₃ filtriert (Akt. I, Et₂O). Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 748 mg (892 μmol, 84 %).



Schmp.: 119 °C.

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.77 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-18), 7.66 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-15), 7.27 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-19), 7.23 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-14), 7.20 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-4), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-3, H-5), 3.91 (ps. t, 6 H, H-8), 2.65 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H, H-21), 1.87 (ps. sext., 6 H, H-9), 1.63 (ps. quint., 2 H, H-22),



Schmp.: 49 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.76 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-23), 7.65 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-20), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-24), 7.22 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-19), 7.20 (t, ³J = 8.4 Hz, 3 H, H-4), 6.55 (d, ³J = 8.4 Hz, 6 H, H-3, H-5), 3.93 (ps. t, 6 H, H-8), 2.65 (t, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H-26), 1.84 (ps. quint., 6 H, H-9), 1.63 (ps. quint., 2 H, H-27), 1.47 (ps. quint., 6 H, H-10), 1.41-1.18 (m, 50 H, H-11, H-12, H-13, H-14, H-28, H-29, H-30, H-31, H-32, H-33, H-34, H-35, H-36, H-37, H-38, H-39, H-40), 0.87 (ps. t, 12 H, H-15, H-41) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 151.41 (C-21), 151.10 (C-22), 146.76 (C-25), 140.67 (C-2, C-6), 132.50 (C-19), 129.20 (C-24), 128.39 (C-4), 126.73 (C-18), 122.95 (C-23), 122.35 (C-20), 110.17 (C-1), 105.09 (C-3, C-5), 96.16 (C-16), 83.72 (C-17), 46.67 (C-8), 36.04 (C-26), 32.07 (C-39), 31.40 (C-27), 29.97-29.33 (C-11, C-12, C-13, C-28, C-29, C-30, C-31, C-32, C-33, C-34, C-35, C-36, C-37, C-38), 28.30 (C-7), 27.17 (C-10), 26.02 (C-9), 22.84 (C-40), 22.80 (C-14), 14.25 (C-15, C-41) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1048 [M]⁺.

UV (Toluol): λ_{\max} = 358, 338, 296 nm.

EA für C₇₃H₁₀₁N₅

ber.: C: 83.61, H: 9.71, N: 6.68 %;

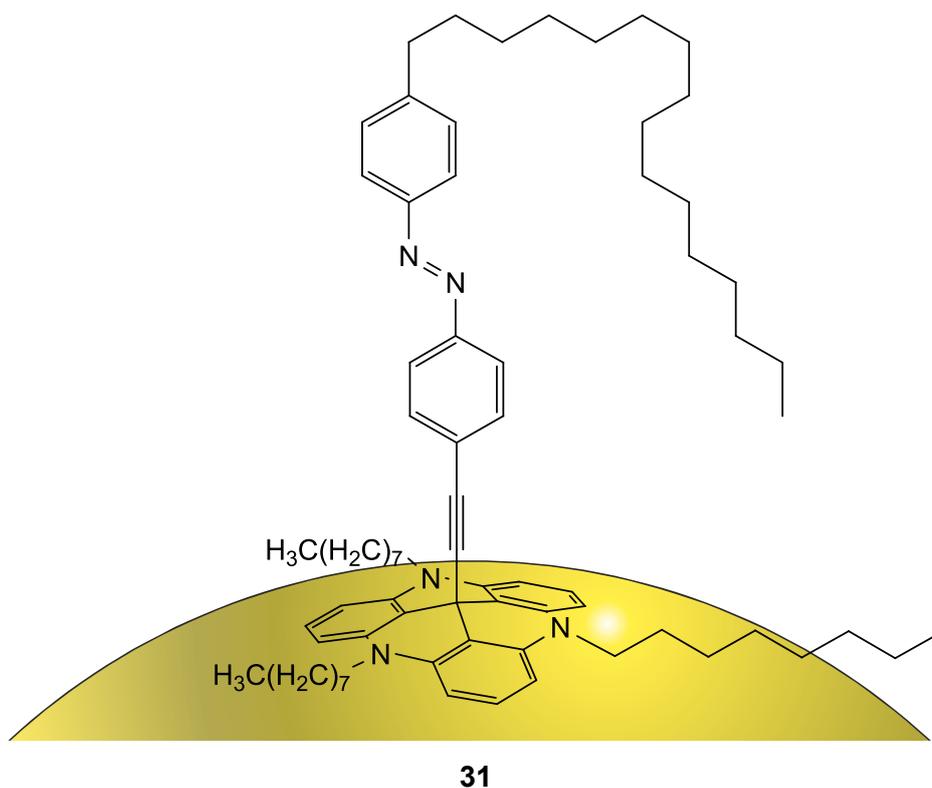
gef.: C: 83.84, H: 9.90, N: 6.63 %.

8.4.17 Synthese von AuNP(C₇₃H₁₀₁N₅)_n (31)

Es wurden 100 mg (254 μmol) Tetrachloridogoldsäure in 20 mL H₂O gelöst und mit 53.2 mg (50.7 μmol) Azo-TATA 4 und 418 mg Oct₄NBr in 30 mL Toluol versetzt. Innerhalb von 60 s wurden tropfenweise 28.8 mg (762 μmol) NaBH₄ in 10 mL H₂O hinzugegeben und anschließend wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde mit 20 mL H₂O gewaschen. Es wurden 80 mL MeOH hinzugegeben und der ausgefallene Feststoff wurde dreimal mit je 30 mL MeOH gewaschen. Es wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 47.2 mg.



¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.48-1.26 (m, *H*-aliph.), 1.26-1.15 (m, *H*-aliph.), 1.03-0.81 (m, *H*-aliph.) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): *m/z* = 1048 [M]⁺.

UV (Toluol): λ_{max} = 535, 360 nm.

TEM (25-195 kV): Ø*d* = 4.72 (± 1.46) nm.

EA für Au(C₇₃H₁₀₁N₅)_n gef.: C: 8.83, H: 1.06, N: 0.69 %.

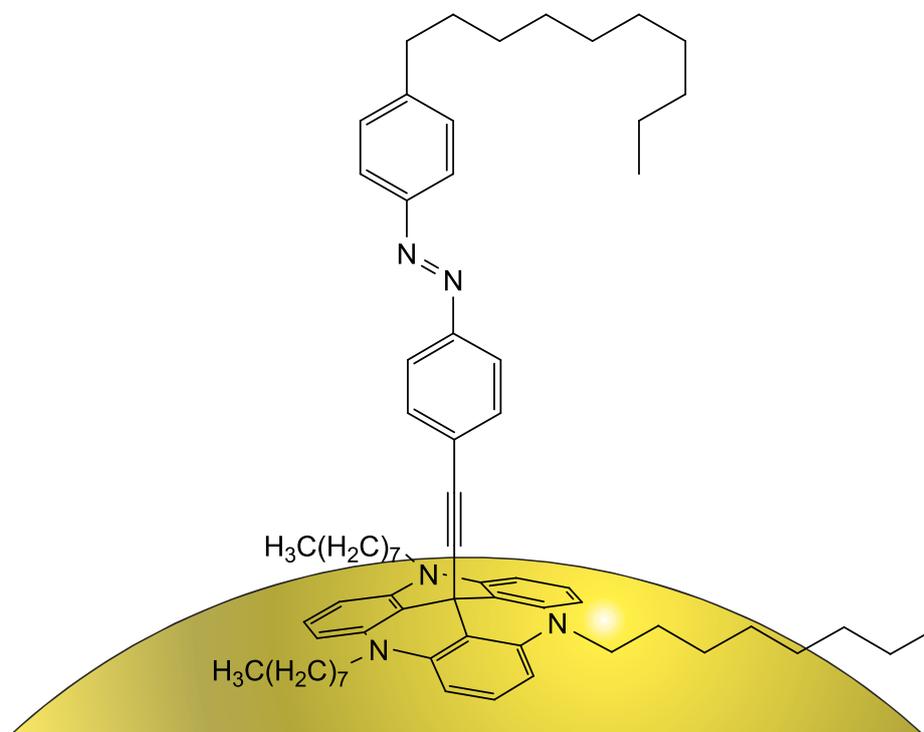
Da keine monodispersen Nanopartikel erhalten wurden, konnte keine Elementaranalyse berechnet werden.

8.4.18 Synthese von AuNP(C₆₇H₈₉N₅)_n (32)

Es wurden 100 mg (254 μmol) Tetrachloridogoldsäure in 20 mL H₂O gelöst und mit 49.0 mg (50.8 μmol) Azo-TATA **29** und 209 mg Oct₄NBr in 30 mL Toluol versetzt. Innerhalb von 60 s wurden tropfenweise 28.8 mg (762 μmol) NaBH₄ in 10 mL H₂O hinzugegeben und anschließend wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde mit 20 mL H₂O gewaschen. Es wurden 80 mL MeOH hinzugegeben und der ausgefallene Feststoff wurde dreimal mit je 30 mL MeOH gewaschen. Es wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 22.8 mg.



32

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.47-1.25 (m, *H*-aliph.), 1.26-1.14 (m, *H*-aliph.), 1.02-0.81 (m, *H*-aliph.) ppm.

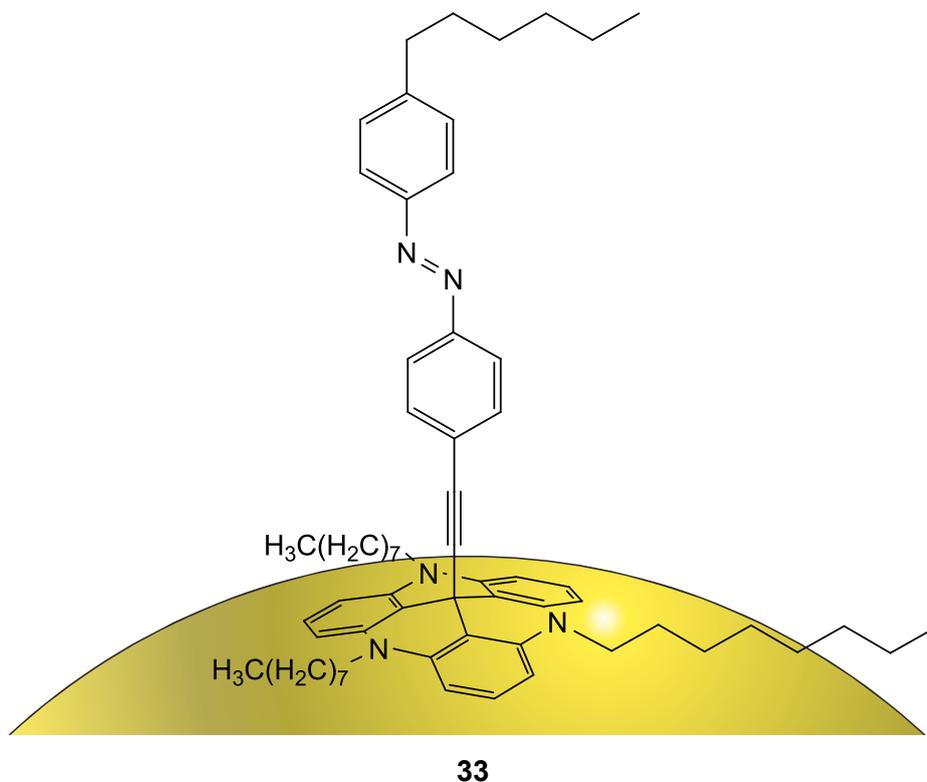
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 964$ $[M]^+$.

8.4.19 Synthese von $\text{AuNP}(\text{C}_{63}\text{H}_{81}\text{N}_5)_n$ (**33**)

Es wurden 100 mg (254 μmol) Tetrachloridogoldsäure in 20 mL H_2O gelöst und mit 46.2 mg (50.9 μmol) Azo-TATA **27** und 418 mg Oct_4NBr in 30 mL Toluol versetzt. Innerhalb von 60 s wurden tropfenweise 50.0 mg (1.32 mmol) NaBH_4 in 10 mL H_2O hinzugegeben und anschließend wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde mit 20 mL H_2O gewaschen. Es wurden 80 mL MeOH hinzugegeben und der ausgefallene Feststoff wurde dreimal mit je 30 mL MeOH gewaschen. Es wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 20.3 mg.



MS (LDI-TOF): $m/z = 931$ $[M+\text{Na}]^+$.

8.4.20 Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}-diazen (**34**)

Zu einer Lösung aus 1.90 mL (19.8 mmol) 4-Fluoranilin (**35**) in 60 mL DCM wurden 23.6 g (38.4 mmol) Oxon in 100 mL H₂O gegeben und es wurde 2.5 h bei Raumtemp. gerührt.

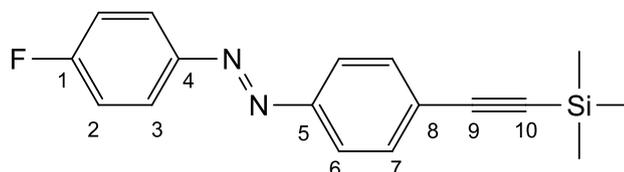
Die wässr. Phase wurde abgetrennt und dreimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden je dreimal mit je 50 mL 1 M Salzsäure, verd. NaHCO₃-Lösung und H₂O gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und die i. Vak. eingeeengte Lösung wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Das Filtrat wurde i. Vak. eingeeengt und ohne weitere Aufreinigung in der folgenden Reaktion eingesetzt.

Das Zwischenprodukt wurde in 40 mL Eisessig gelöst und mit 2.23 g (11.8 mmol) des Anilins **13** versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Das Rohprodukt wurde aus EtOH umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.34 g (4.52 mmol, 38 %).

Lit.:^[51] 45 %.



34

Schmp.: 130 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.94 (m_c, 2 H, *H*-3), 7.85 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H, *H*-6), 7.60 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H, *H*-7), 7.20 (m_c, 2 H, *H*-2), 0.28 (s, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 164.71 (d, ¹*J* = 252.4 Hz, *C*-1), 151.88 (*C*-5), 149.31 (*C*-4), 132.97 (*C*-7), 125.97 (*C*-8), 125.13 (d, ³*J* = 9.0 Hz, *C*-3), 122.89 (*C*-6), 116.25 (d, ²*J* = 23.0 Hz, *C*-2), 104.74 (*C*-9), 97.28 (*C*-10), 0.05 (CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CDCl₃, 300 K, CFCl₃): δ = -108.86 ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -17.36 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 296 (100) [M]⁺, 281 (27), 173 (84), 158 (44), 143 (16), 123 (31).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 297 (100) $[M+H]^+$, 190 (27), 112 (46).

EA für $C_{17}H_{17}FN_2Si$

ber.: C: 68.88, H: 5.78, N: 9.45 %;

gef.: C: 68.48, H: 6.02, N: 9.67 %.

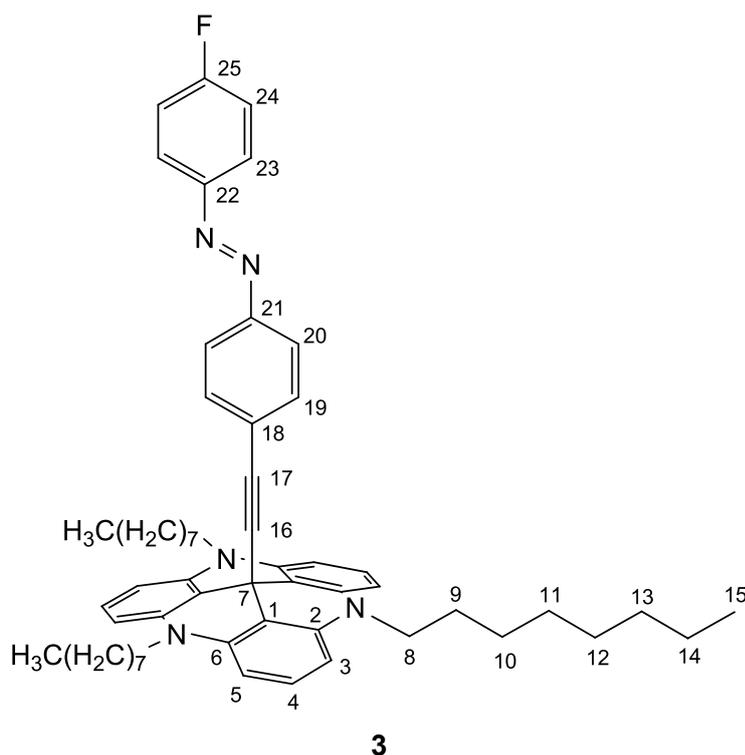
8.4.21 Synthese von (*E*)-12c-[4-(4-Fluorphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**3**)

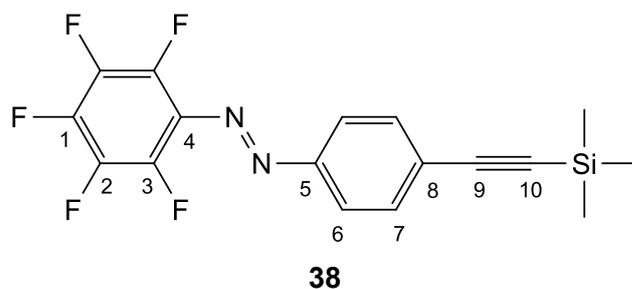
Unter N_2 -Atm. wurden 315 mg (1.06 mmol) des Azobenzols **34** in 50 mL trockenem THF gelöst und mit 750 mg (1.06 mmol) Octyl-TATA **10** und 385 mg (6.86 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei Raumtemp. mit Ultraschall behandelt.

Das Gemisch wurde auf 200 mL verd. NaCl-Lösung gegeben und dreimal mit je 50 mL Et_2O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden dreimal mit je 50 mL H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über bas. Al_2O_3 filtriert (Akt. I, Et_2O). Das Rohprodukt wurde aus Toluol/MeOH (1:2) umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 678 mg (805 μ mol, 76 %).

Lit.:^[51] 40 %.





Schmp.: 145 °C.

R_f = 0.59 (*n*-Pentan/DCM, 3:1).

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.88 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-6), 7.62 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-7), 0.28 (s, 9 H, CH₃).

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.24 (*C*-5), 141.62 (dt, ¹*J* = 257.0 Hz, ²*J* = 13.2 Hz, *C*-1), 141.62 (d, ¹*J* = 261.0 Hz, *C*-3), 141.43 (dt, ¹*J* = 255.4 Hz, ²*J* = 12.7 Hz, *C*-2), 133.04 (*C*-7), 128.43 (t, ²*J* = 10.9 Hz, *C*-4), 128.00 (*C*-8), 123.32 (*C*-6), 104.30 (*C*-9), 98.79 (*C*-10), -0.03 (CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CDCl₃, 300 K, CFCl₃): δ = -149.83 (d, ³*J* = 15.3 Hz, *F*-3), -152.22 (t, ³*J* = 21.2 Hz, *F*-1), -162.09 (ps. t, *F*-2) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -17.08 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 368 (85) [M]⁺, 353 (81), 173 (100), 158 (67).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 369 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2901 (w), 2158 (w), 1644 (w), 1595 (w), 1505 (m), 1455 (m), 1407 (m), 1248 (m), 1222 (m), 1150 (m), 1102 (w), 1017 (m), 969 (m), 840 (s), 759 (m), 698 (m), 628 (m), 545 (m) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{max} = 450, 345, 239 nm.

EA für C₁₇H₁₃F₅N₂Si

ber.: C: 55.43, H: 3.56, N: 7.60 %;

gef.: C: 55.54, H: 3.50, N: 7.63 %.

8.4.23 Synthese von (*E*)-4-({4-[(Trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}diazenyl)-benzonitril (**41**)

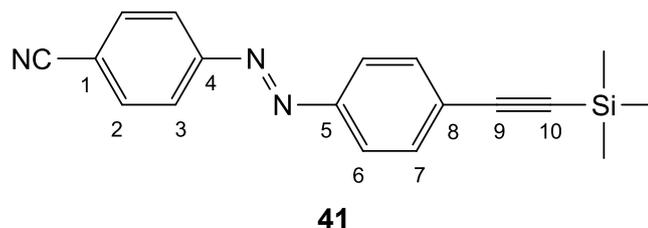
Zu einer Lösung aus 3.50 g (29.6 mmol) 4-Aminobenzonitril (**40**) in 150 mL DCM wurden 45.5 g (74.0 mmol) Oxon in 150 mL H₂O gegeben und es wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde mit 100 mL H₂O gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 80 mL Eisessig gelöst und mit 2.00 g (10.6 mmol) des Anilins **13** versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.71 g (8.93 mmol, 85 %).

Lit.:^[35] 65 %.



Schmp.: 157 °C.

R_f = 0.32 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.98 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, *H*-3), 7.90 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, *H*-6), 7.82 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, *H*-2), 7.62 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, *H*-7), 0.28 (s, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 154.59 (*C*-4), 151.70 (*C*-5), 133.39 (*C*-2), 133.07 (*C*-7), 127.26 (*C*-8), 123.57 (*C*-3), 123.39 (*C*-6), 118.57 (CN), 114.33 (*C*-1), 104.47 (*C*-9), 96.32 (*C*-10), 0.01 (CH₃) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -17.17 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 303 (66) [M]⁺, 173 (100), 158 (84), 102 (52).

EA für C₁₈H₁₇N₃Si

ber.: C: 71.25, H: 5.65, N: 13.85 %;

gef.: C: 71.29, H: 5.70, N: 14.00 %.

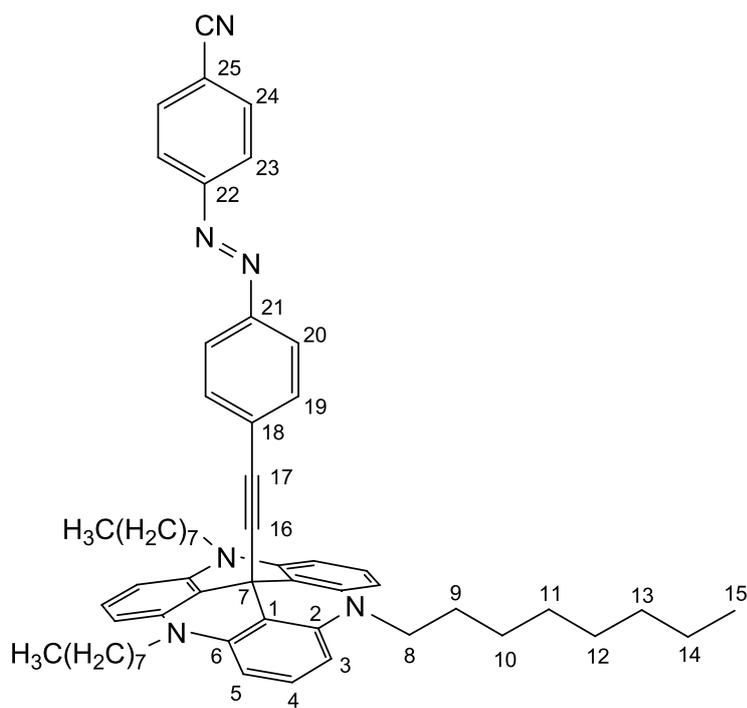
8.4.24 Synthese von (*E*)-12c-[4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**39**)

Unter N₂-Atm. wurden 320 mg (1.05 mmol) des Azobenzols **41** in 70 mL trockenem THF gelöst und mit 750 mg (1.06 mmol) Octyl-TATA **10** und 385 mg (6.86 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Es wurde 18 h unter Rückfluss gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde auf 100 mL H₂O gegeben und mit 200 mL Et₂O extrahiert. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über bas. Al₂O₃ filtriert (Akt. I, Et₂O) und anschließend aus DCM/EtOH (1:9) umkristallisiert. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 429 mg (505 μmol, 48 %).

Lit.^[35] 41 %.



39

Schmp.: 102 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 8.02 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-23), 7.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-24), 7.80 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-20), 7.28 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-19), 7.23 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-4), 6.69 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-3, H-5), 4.03 (ps. t, 6 H, H-8), 1.85 (ps. quint., 6 H, H-9), 1.51 (ps. quint., 6 H, H-10), 1.38 (ps. quint., 6 H, H-11), 1.32-1.20 (m, 18 H, H-12, H-13, H-14), 0.84 (ps. t, 9 H, H-15) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 K): $\delta = 155.48$ (C-22), 152.16 (C-21), 141.69 (C-2, C-6), 134.58 (C-24), 133.30 (C-19), 129.70 (C-4), 128.78 (C-18), 124.15 (C-23), 119.08 (CN), 115.26 (C-25), 111.11 (C-1), 106.39 (C-3, C-5), 98.63 (C-16), 84.24 (C-17), 46.89 (C-8), 32.80 (C-13), 30.42 (C-11), 30.28 (C-12), 29.53 (C-7), 27.71 (C-10), 27.03 (C-9), 23.50 (C-14), 14.57 (C-15) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 849$ $[\text{M}]^+$.

EA für $\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{N}_6$

ber.: C: 82.03, H: 8.07, N: 9.90 %;

gef.: C: 81.88, H: 8.22, N: 9.73 %.

8.4.25 Synthese von (*E*)-4-({4-[(Trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}diazenyl)anilin (**43**)

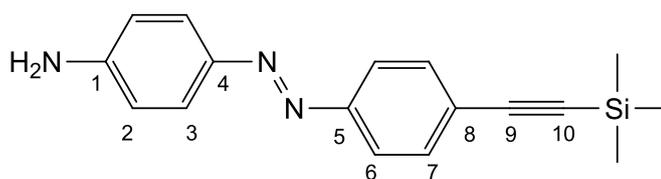
Eine Lösung aus 5.00 g (26.4 mmol) des Anilins **13** in 100 mL DCM wurden 40.8 g (39.9 mmol) Oxon in 200 mL H_2O gegeben und 5 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde zweimal mit je 80 mL DCM extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden dreimal mit je 80 mL H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Das erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung in der folgenden Synthese eingesetzt.

Das zuvor hergestellte Zwischenprodukt wurde in 80 mL DCM gelöst und über einen Zeitraum von 30 min tropfenweise zu 900 mg (8.32 mmol) 4-Phenylendiamin (**44**) in 80 mL Eisessig hinzugegeben. Anschließend wurde die Mischung 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM). Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.39 g (4.74 mmol, 57 %).



Schmp.: 125 °C.

R_f = 0.42 (DCM).

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.81 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-3), 7.78 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-6), 7.57 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-7), 6.74 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-2), 4.08 (br. s, 2 H, NH₂), 0.27 (s, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.30 (C-5), 148.87 (C-1), 145.50 (C-4), 132.73 (C-7), 125.42 (C-3), 124.30 (C-8), 122.35 (C-6), 114.71 (C-2), 105.13 (C-9), 96.36 (C-10), 0.02 (CH₃) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -17.58 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 293 (100) [M]⁺, 158 (20), 120 (75).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 294 (80) [M+H]⁺, 190 (57), 109 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3494 (w), 3387 (m), 2885 (w), 2147 (w), 1616 (m), 1595 (m), 1504 (m), 1421 (m), 1297 (m), 1249 (m), 1135 (m), 834 (s), 759 (m), 648 (m), 556 (m), 503 (m) cm⁻¹.

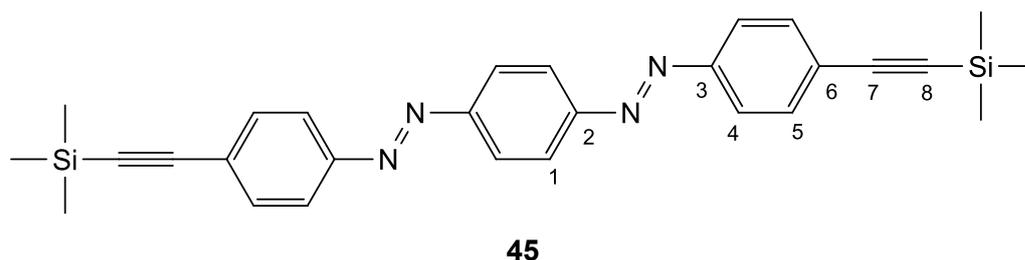
UV (MeCN): λ_{max} = 403, 305, 273, 251, 232 nm.

EA für C₁₇H₁₉N₃Si

ber.: C: 69.58, H: 6.53, N: 14.32 %;

gef.: C: 70.18, H: 6.64, N: 14.59 %.

Charakterisierung des Nebenprodukts 1,4-Bis([E]-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}-diazenyl)benzol (45)



Ausbeute: 481 mg (1.01 mmol, 12 %).

Schmp.: 192 °C.

R_f = 0.77 (DCM).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.06 (s, 4 H, H-1), 7.91 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, H-4), 7.62 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, H-5), 0.28 (s, 9 H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 153.96$ (C-2), 152.12 (C-3), 133.03 (C-5), 126.43 (C-6), 124.07 (C-1), 123.17 (C-4), 104.73 (C-7), 97.69 (C-8), 0.05 (CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -17.07$ ppm.

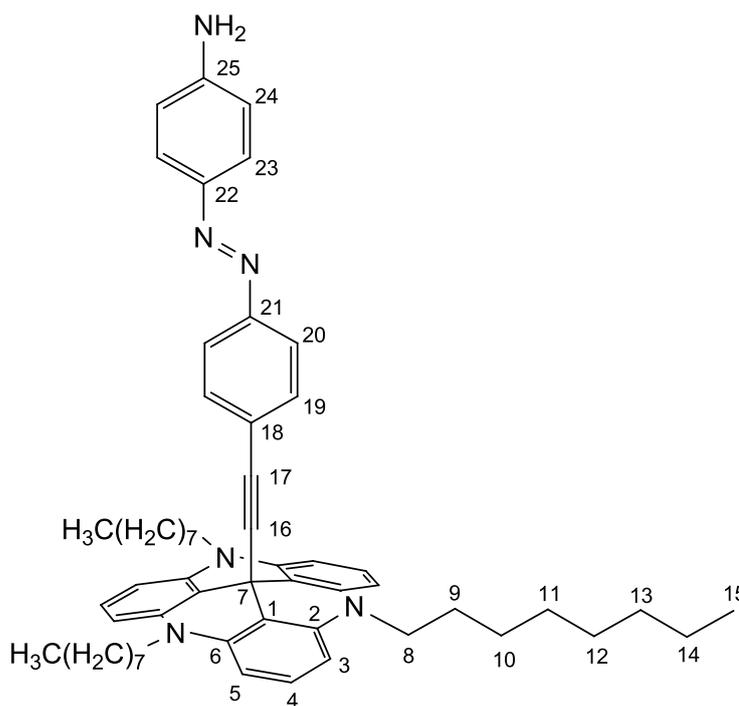
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 478$ $[\text{M}]^+$.

8.4.26 Synthese von (*E*)-12c-[4-(4-Aminophenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**42**)

Unter N_2 -Atm. wurden 310 mg (1.06 mmol) der Azoverbindung **43** in 70 mL trockenem THF gelöst und mit 750 mg (1.06 mmol) Octyl-TATA **10** und 385 mg (6.86 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Die Mischung wurde 5 h bei 40 °C mit Ultraschall behandelt.

Die Reaktionsmischung wurde auf 200 mL verd. NaCl-Lösung gegeben und dreimal mit je 100 mL Et_2O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde über bas. Al_2O_3 filtriert (Akt. II, Aceton) und anschließend aus MeOH ausgefällt. Es wurde in oranges Pulver erhalten.

Ausbeute: 422 mg (503 μmol , 47 %).



42

Schmp.: 82 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.73 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-23), 7.59 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-20), 7.19 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-4), 7.18 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-19), 6.70 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-24), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-3, H-5), 4.02 (br. s, 2 H, NH₂), 3.93 (ps. t, 6 H, H-8), 1.83 (ps. quint., 6 H, H-9), 1.46 (ps. quint., 6 H, H-10), 1.37 (ps. quint., 6 H, H-11), 1.33-1.21 (m, 18 H, H-12, H-13, H-14), 0.87 (ps. t, 9 H, H-15) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 151.62 (C-21), 149.60 (C-25), 145.74 (C-22), 140.64 (C-2, C-6), 132.43 (C-19), 128.36 (C-4), 125.72 (C-18), 125.26 (C-23), 121.96 (C-20), 114.70 (C-24), 110.18 (C-1), 105.08 (C-3, C-5), 95.64 (C-16), 83.89 (C-17), 46.67 (C-8), 32.00 (C-13), 29.55 (C-11), 29.48 (C-12), 28.28 (C-7), 27.16 (C-10), 25.97 (C-9), 22.80 (C-14), 14.25 (C-15) ppm.

MS (ESI-TOF, CHCl₃/MeOH): m/z (%) = 839 (44) [M]⁺, 618 (100), 537 (62).

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 839 [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3380 (w), 2924 (m), 2851 (m), 2160 (w), 1614 (m), 1600 (m), 1578 (m), 1480 (m), 1455 (m), 1392 (m), 1244 (m), 1136 (m), 846 (s), 752 (s), 697 (m), 654 (m), 554 (s), 500 (m) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{\max} = 404, 324, 293, 272 nm.

EA für C₅₇H₇₀N₆ ber.: C: 81.58, H: 8.41, N: 10.01 %;

gef.: C: 81.39, H: 8.53, N: 9.68 %.

8.4.27 Synthese von (*E*)-*tert*-butyl-[4-({4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}diazenyl)-phenyl]carbammat (49)

A: Boc-Schützung

Es wurden 46.6 mg (159 μ mol) des Aminoazobenzols **43** in 30 mL MeOH gelöst und mit 70.0 mg (321 μ mol) Di-*tert*-butyldicarbonat (**48**) versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Das Rohprodukt wurde aus *n*-Pentan/Et₂O (3:1) umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute A: 38.8 mg (98.6 μ mol, 62 %).

B: Azokondensation

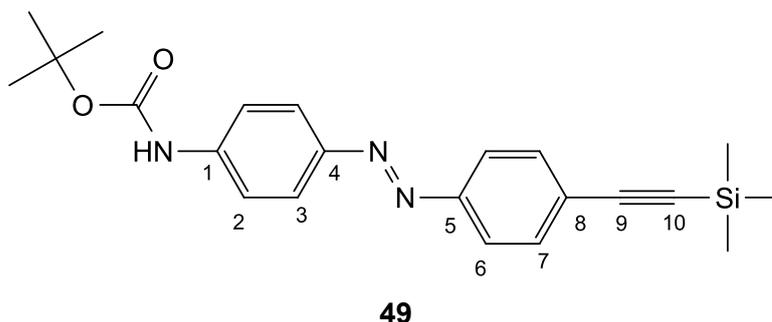
Zu 5.00 g (26.4 mmol) des Amins **13** in 100 mL DCM wurden 40.8 g (66.4 mmol) Oxon in 200 mL H₂O gegeben. Es wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Phasen wurden getrennt, die org. Phase wurde dreimal mit je 80 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Das erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

Das Zwischenprodukt wurde in 80 mL Eisessig gelöst und mit 1.02 g (4.90 mmol) *tert*-Butyl-(4-aminophenyl)carbammat (**50**) versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM). Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute B: 1.81 g (4.60 mmol, 94 %).



Schmp.: 193 °C (Zersetzung).

R_f = 0.47 (DCM).

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.90 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-3), 7.83 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-6), 7.57 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-7), 7.52 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-2), 6.67 (br. s, 1 H, NH), 1.54 (s, 9 H, C-CH₃), 0.27 (s, 9 H, Si-CH₃) ppm.

^{13}C -NMR (150.9 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 152.43 (CO), 152.19 (C-5), 148.43 (C-4), 141 (C-1), 132.92 (C-7), 125.40 (C-8), 124.43 (C-3), 122.76 (C-6), 118.37 (C-2), 104 (C-9), 96.97 (C-10), 81.35 (C-CH₃), 28.49 (C-CH₃), 0.07 (Si-CH₃) ppm.

^{29}Si -NMR (99.4 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -17.46 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 393 (34) $[\text{M}]^+$, 337 (80), 319 (45), 293 (61), 173 (100), 158 (90), 143 (45), 136 (54), 120 (82), 118 (54).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 394 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 338 (99), 320 (73), 294 (26).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3387 (w), 2967 (w), 2158 (w), 1707 (m), 1593 (m), 1518 (m), 1410 (m), 1366 (w), 1310 (m), 1230 (m), 1140 (s), 1053 (m), 837 (s), 759 (m), 621 (m), 553 (m), 506 (m) cm^{-1} .

UV (MeCN): λ_{max} = 370, 242 nm.

EA für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$ ber.: C: 67.14, H: 6.92, N: 10.68 %;

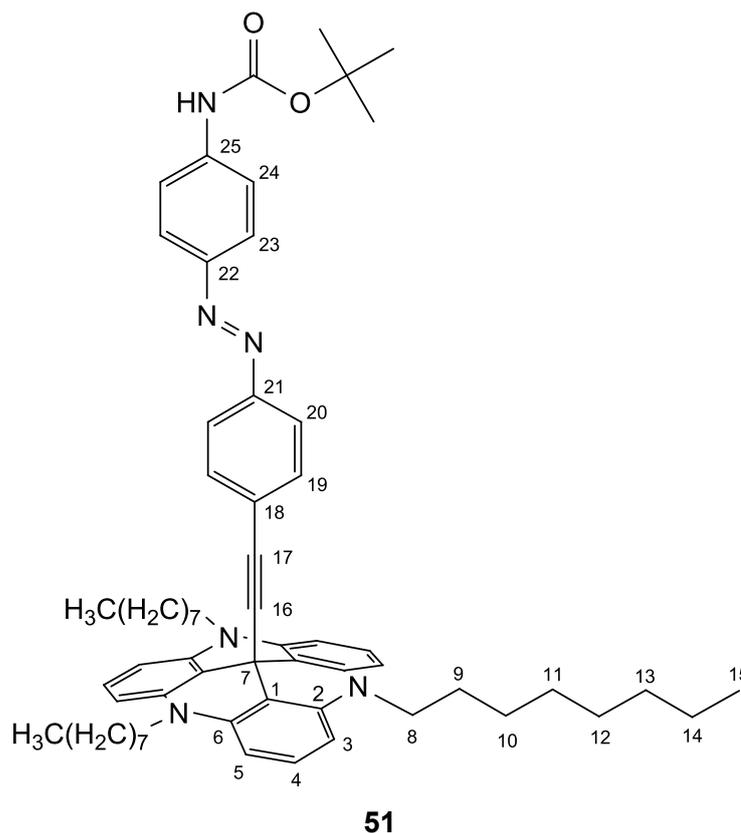
gef.: C: 67.34, H: 6.97, N: 10.80 %.

8.4.28 Synthese von (*E*)-12c-[4-(4-Aminophenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (51)

Unter N_2 -Atm. wurden 395 mg (1.00 mmol) der Azoverbindung **49** in 50 mL trockenem THF gelöst und mit 775 mg (13.8 mmol) gemörsertem KOH und 750 mg (1.06 mmol) Octyl-TATA **10** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 40 °C mit Ultraschall behandelt.

Die Mischung wurde auf 200 mL NaCl-Lösung gegeben und dreimal mit je 50 mL Et_2O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit 50 mL H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der Rückstand wurde über bas. Al_2O_3 filtriert (Akt. I, Aceton) und anschließend aus Aceton/MeOH (1:1) umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 535 mg (570 μmol , 54 %).



Schmp.: 100 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.82 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2 H, *H*-23), 7.63 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-20), 7.47 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2 H, *H*-24), 7.21 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-19), 7.20 (t, ³*J* = 8.3 Hz, 3 H, *H*-4), 6.63 (br. s, 1 H, NH), 6.55 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 3.93 (ps. t, 6 H, *H*-8), 1.84 (ps. quint., 6 H, *H*-9), 1.53 (s, 9 H, CH₃), 1.46 (ps. quint., 6 H, *H*-10), 1.37 (ps. quint., 6 H, *H*-11), 1.33-1.21 (m, 18 H, *H*-12, *H*-13, *H*-14), 0.87 (ps. t, 9 H, *H*-15) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.41 (CO), 151.39 (C-21), 148.44 (C-22), 141.20 (C-25), 140.65 (C-2, C-6), 132.50 (C-19), 128.38 (C-4), 126.59 (C-18), 124.26 (C-23), 122.28 (C-20), 118.35 (C-24), 110.16 (C-1), 105.08 (C-3, C-5), 96.12 (C-16), 83.74 (C-17), 81.25 (C-CH₃), 46.66 (C-8), 32.00 (C-13), 29.55, 29.48 (C-11, C-12), 28.44 (C-CH₃), 28.34 (C-7), 27.16 (C-10), 26.00 (C-9), 22.79 (C-14), 14.25 (C-15) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): *m/z* = 939 [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3381 (w), 2924 (m), 2851 (m), 1702 (m), 1579 (m), 1479 (m), 1455 (m), 1393 (m), 1367 (m), 1303 (m), 1228 (m), 1150 (s), 1051 (m), 985 (w), 908 (w), 849 (m), 754 (m), 699 (m), 659 (m), 556 (m) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{max} = 373, 294, 271 nm.

EA für C₆₂H₇₈N₆O₂

ber.: C: 79.28, H: 8.37, N: 8.95 %;

gef.: C: 79.01, H: 8.38, N: 8.99 %.

8.4.29 Synthese von (*E*)-1,2-Bis{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}diazen (52**)**

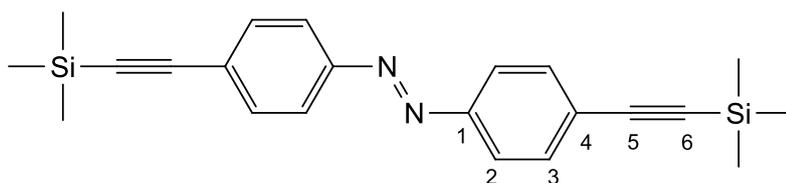
Zu einer Lösung aus 5.00 g (26.4 mmol) des Anilins **13** in 100 mL DCM wurden 40.8 g (66.4 mmol) Oxon in 200 mL H₂O gegeben. Es wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde zweimal mit je 80 mL DCM extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden zweimal mit je 80 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung in der folgenden Reaktion eingesetzt.

Es wurden 1.40 g (7.39 mmol) des Anilins **13** in 80 mL Eisessig gelöst und mit dem zuvor erhaltenen Zwischenprodukt versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 3:1). Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.93 g (5.15 mmol, 70 %).

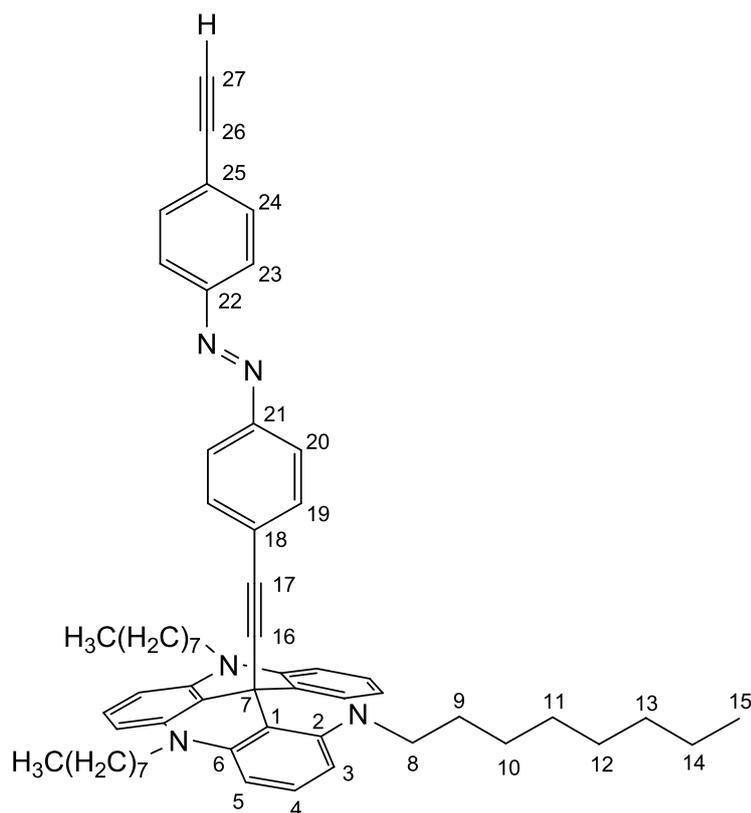
**52**

Schmp.: 179 °C.

R_f = 0.57 (*n*-Pentan/DCM, 3:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.86 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, *H*-2), 7.60 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, *H*-3), 0.28 (s, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.05 (*C*-1), 132.97 (*C*-2), 126.19 (*C*-4), 122.98 (*C*-3), 104.72 (*C*-5), 97.49 (*C*-6), 0.07 (CH₃) ppm.

**53**

Schmp.: 130 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.81 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, *H*-23), 7.67 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-20), 7.59 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, *H*-24), 7.23 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-19), 7.20 (t, ³*J* = 8.3 Hz, 3 H, *H*-4), 6.55 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 3.93 (ps. t, 6 H, *H*-8), 3.20 (s, 1 H, *H*-27), 1.84 (ps. quint., 6 H, *H*-9), 1.46 (ps. quint., 6 H, *H*-10), 1.37 (ps. quint., 6 H, *H*-11), 1.33-1.21 (m, 18 H, *H*-12, *H*-13, *H*-14), 0.87 (ps. t, 9 H, *H*-15) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.34 (*C*-22), 151.21 (*C*-21), 140.65 (*C*-2, *C*-6), 133.08 (*C*-24), 132.57 (*C*-19), 128.42 (*C*-4), 127.49 (*C*-18), 124.75 (*C*-25), 122.90 (*C*-23), 122.61 (*C*-20), 110.07 (*C*-1), 105.09 (*C*-3, *C*-5), 96.71 (*C*-16), 83.44 (*C*-17), 82.17 (*C*-26), 79.58 (*C*-27), 46.65 (*C*-8), 31.99 (*C*-13), 29.55 (*C*-11), 29.47 (*C*-12), 28.42 (*C*-7), 27.16 (*C*-10), 26.00 (*C*-9), 22.78 (*C*-14), 14.09 (*C*-15) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): *m/z* = 848 [*M*]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3262 (w), 2921 (m), 2854 (m), 1612 (m), 1579 (s), 1482 (m), 1455 (s), 1393 (m), 1240 (m), 1166 (m), 988 (w), 912 (w), 849 (m), 785 (w), 759 (m), 689 (m), 560 (m) cm⁻¹.

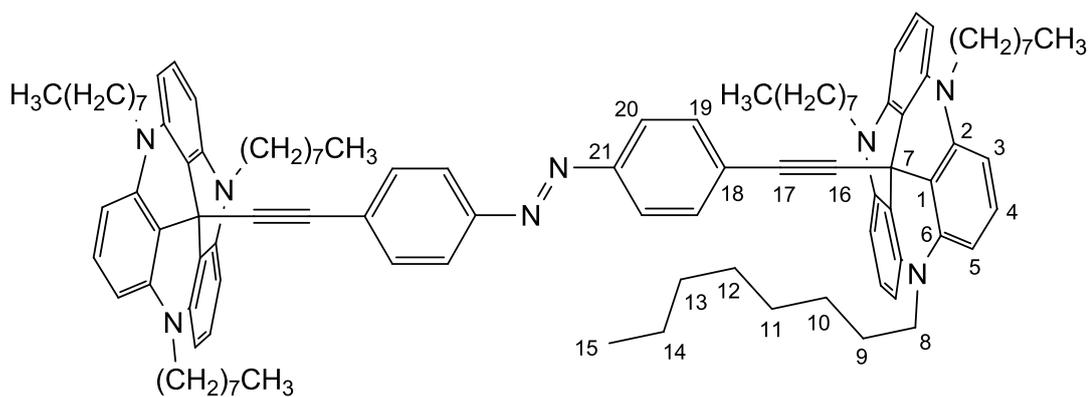
UV (MeCN): λ_{max} = 358, 295, 272 nm.

EA für C₅₉H₆₉N₅

ber.: C: 83.54, H: 8.20, N: 8.26 %;

gef.: C: 83.90, H: 8.55, N: 8.17 %.

Charakterisierung des Nebenprodukts (*E*)-1,2-Bis[4-(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-in-12c-yl)phenyl]diazen (54)



54

Ausbeute: 12.0 mg (8.18 μ mol, 2 %).

Schmp.: 125 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.59 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 4 H, *H*-20), 7.18 (t, ³*J* = 8.2 Hz, 6 H, *H*-4), 7.18 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 4 H, *H*-19), 6.54 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 12 H, *H*-3, *H*-5), 3.92 (ps. t, 12 H, *H*-8), 1.82 (ps. quint., 12 H, *H*-9), 1.45 (ps. quint., 12 H, *H*-10), 1.35 (ps. quint., 12 H, *H*-11), 1.31-1.20 (m, 36 H, *H*-12, *H*-13, *H*-14), 0.86 (ps. t, 12 H, *H*-15) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 151.02 (*C*-21), 140.64 (*C*-2, *C*-6), 132.49 (*C*-19), 128.39 (*C*-4), 126.23 (*C*-18), 122.43 (*C*-20), 110.10 (*C*-1), 105.08 (*C*-3, *C*-5), 96.20 (*C*-16), 83.45 (*C*-17), 46.65 (*C*-8), 31.99 (*C*-13), 29.54 (*C*-11), 29.47 (*C*-12), 28.40 (*C*-7), 27.15 (*C*-10), 25.99 (*C*-9), 22.79 (*C*-14), 14.24 (*C*-15) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): *m/z* = 1466 [*M*]⁺.

EA für C₁₀₂H₁₂₈N₈ x 2 MeOH

ber.: C: 81.63, H: 8.96, N: 7.32 %;

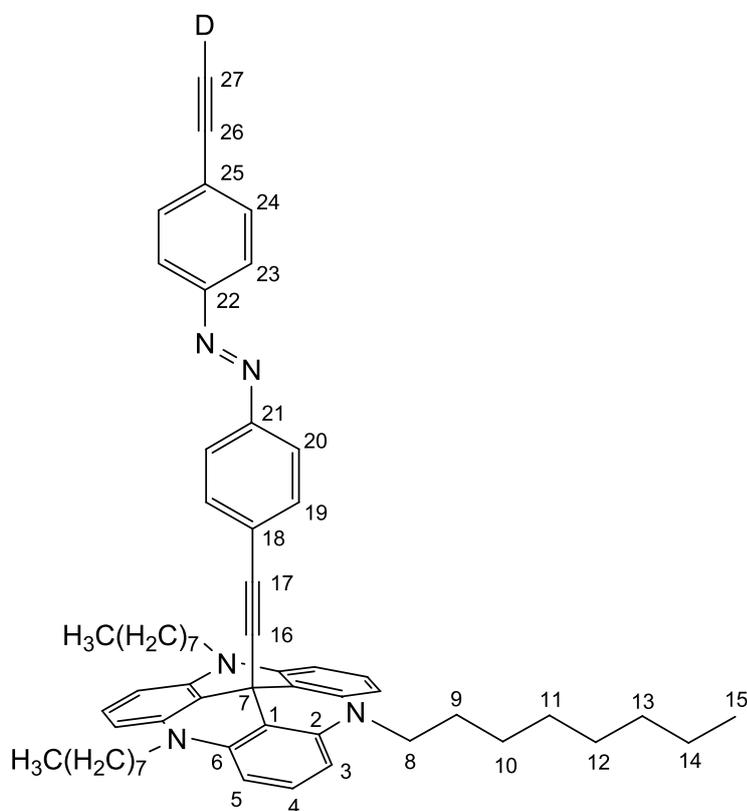
gef.: C: 81.44, H: 8.79, N: 7.16 %.

8.4.31 Synthese von (*E*)-12c-[4-(4-[²H]Ethinyl-phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**55**)

Zu 101 mg (119 μ mol) Azo-TATA **53** in 10 mL Toluol wurden 4.00 g (71.3 mmol) KOH in 6 mL D₂O gegeben. Es wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt.

Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde aus DCM/MeOH (1:1) umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 677 mg (798 μ mol, 75 %).



55

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.81 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, *H*-23), 7.67 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-20), 7.59 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, *H*-24), 7.23 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-19), 7.20 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-4), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 3.93 (ps. t, 6 H, *H*-8), 1.84 (ps. quint., 6 H, *H*-9), 1.46 (ps. quint., 6 H, *H*-10), 1.37 (ps. quint., 6 H, *H*-11), 1.33-1.21 (m, 18 H, *H*-12, *H*-13, *H*-14), 0.87 (ps. t, 9 H, *H*-15) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3262 (w), 2921 (m), 2851 (m), 2575 (w), 1612 (m), 1579 (s), 1483 (m), 1455 (s), 1393 (m), 1240 (m), 1167 (m), 988 (w), 914 (w), 849 (m), 796 (m), 758 (s), 724 (m), 688 (m), 657 (w), 560 (m) cm^{-1} .

Deuterierungsgrad: 95 %

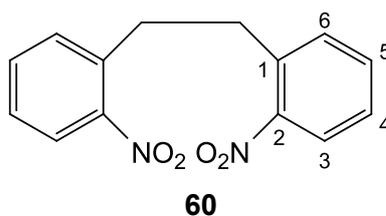
8.4.32 Synthese von 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**60**)

Zu einer Lösung aus 10.0 mL (84.6 mmol) 2-Nitrotoluol (**59**) in 500 mL 1,4-Dioxan wurden 14.2 mg (127 mmol) *tert*-BuOK gegeben und es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt, während Druckluft durch die Reaktionsmischung geleitet wurde.

Der Rückstand wurde in Et₂O und H₂O aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde fünfmal mit je 200 mL Et₂O extrahiert und die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Das Produkt wurde aus *n*-Pentan/DCM (2:1) umkristallisiert und es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.96 g (14.5 mmol, 34 %).

Lit.:^[115] 65 %.



Schmp.: 121 °C.

R_f = 0.34 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.96 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2 H, *H*-3), 7.54 (ps. t, 2 H, *H*-5), 7.42 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H, *H*-6), 7.38 (ps. t, 2 H, *H*-4), 3.25 (s, 4 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 149.37 (*C*-2), 136.15 (*C*-1), 133.44 (*C*-5), 132.63 (*C*-6), 127.70 (*C*-4), 124.98 (*C*-3), 34.58 (CH₂) ppm.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 273 (100) [M+H]⁺, 243 (30).

EA für C₁₄H₁₂N₂O₄

ber.: C: 61.76, H: 4.44, N: 10.29 %;

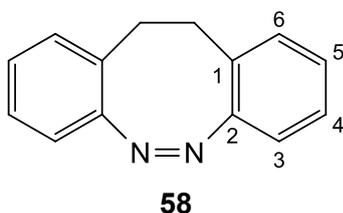
gef.: C: 61.88, H: 4.44, N: 10.32 %.

8.4.33 Synthese von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (58)

Es wurden 500 mg (1.84 mmol) der Dinitroverbindung **60** mit 200 mL EtOH versetzt und auf Rückfluss erhitzt. Es wurden 1.16 g Ba(OH)₂ x 8 H₂O in 30 mL heißem H₂O und 1.96 g (30.0 mmol) Zn-Pulver hinzugegeben und 24 h unter Rückfluss gerührt.

Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan/DCM, 1:1) und anschließend aus *n*-Pentan umkristallisiert. Es wurden gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 215 mg (1.03 mmol, 56 %).

Lit.:^[102] 33 %.

Schmp.: 105 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.13 (ps. t, 2 H, *H*-4), 7.02 (ps. t, 2 H, *H*-5), 6.98 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H, *H*-6), 6.83 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H, *H*-3), 2.87 (mc, 4 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 155.49 (*C*-2), 129.60 (*C*-6), 128.08 (*C*-1), 127.01 (*C*-5), 126.66 (*C*-4), 118.70 (*C*-3), 31.65 (CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 208 (42) [M]⁺, 179 (100), 165 (53).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 209 (100) [M+H]⁺.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* = ber.: 208.1001, gef.: 208.1004 (C₁₄H₁₂N₂).

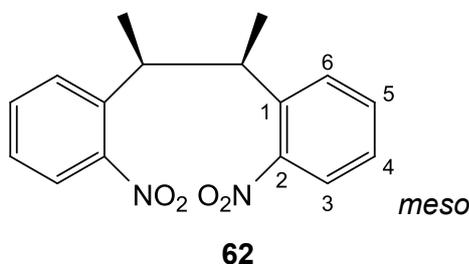
UV (MeCN): λ_{max} (lg ε) = 401 (2.99), 281 (3.48), 245 (3.96) nm.

8.4.34 Synthese von 2,2'-[(2*R*,3*S*)-Butan-2,3-diyl]bis(nitrobenzol) (62)

Eine Lösung aus 20.0 ml (148 mmol) 2-Ethylnitrobenzol (**61**) in 500 mL 1,4-Dioxan wurde mit 33.3 g (297 mmol) *tert*-BuOK versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt, während Druckluft durch die Reaktionsmischung geleitet wurde.

Der Rückstand wurde in H₂O aufgenommen und sechsmal mit je 200 mL CHCl₃ extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (DCM) und anschließend fraktionierend aus Et₂O/*n*-Pentan (1:1) kristallisiert. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.16 g (13.9 mmol, 19 %).



Schmp.: 206 °C.

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.73 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2 H, *H*-3), 7.61 (ps. t, 2 H, *H*-5), 7.53 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H, *H*-6), 7.37 (ps. t, 2 H, *H*-4), 3.52 (m_c, 4 H, *CH*), 1.04 (m_c, 6 H, *CH*₃) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 151.01 (*C*-2), 139.56 (*C*-1), 132.96 (*C*-5), 128.29 (*C*-6), 127.33 (*C*-4), 123.92 (*C*-3), 40.18 (*CH*), 20.93 (*CH*₃) ppm.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 301 (100) [*M*+*H*]⁺.

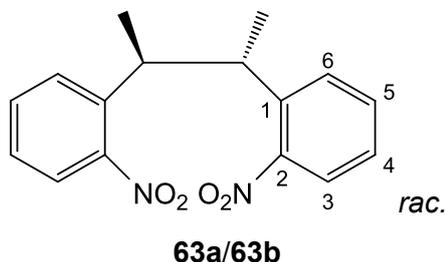
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2970 (w), 2935 (w), 2878 (w), 1606 (w), 1527 (m), 1482 (m), 1445 (m), 1362 (m), 1295 (w), 1242 (w), 1202 (w), 1069 (m), 1038 (m), 1004 (w), 855 (m), 776 (m), 746 (s), 713 (m), 662 (m), 570 (m), 523 (m) cm⁻¹.

EA für C₁₆H₁₆N₂O₄ ber.: C: 63.99, H: 5.37, N: 9.33 %;

gef.: C: 64.10, H: 5.42, N: 9.52 %.

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

Charakterisierung der Nebenprodukte 2,2'-[(2*S*,3*S*/2*R*,3*R*)-Butan-2,3-diyl]bis-(nitrobenzol) (63a/63b)



Ausbeute: 5.26 g (17.5 mmol, 24 %).

Schmp.: 117 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.42 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2 H, *H*-3), 7.38 (ps. t, 2 H, *H*-5), 7.29 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H, *H*-6), 7.29 (ps. t, 2 H, *H*-4), 3.62 (m_c, 4 H, CH), 1.46 (m_c, 6 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 149.84 (*C*-2), 139.80 (*C*-1), 132.78 (*C*-5), 127.92 (*C*-6), 126.73 (*C*-4), 123.51 (*C*-3), 39.97 (CH), 20.80 (CH₃) ppm.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 301 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2942 (w), 2876 (w), 1577 (w), 1515 (s), 1443 (m), 1352 (s), 1299 (m), 1264 (w), 1190 (w), 1088 (w), 1032 (w), 960 (w), 854 (m), 787 (m), 751 (m), 710 (m), 666 (m), 560 (m), 529 (w) cm⁻¹.

EA für C₁₆H₁₆N₂O₄

ber.: C: 63.99, H: 5.37, N: 9.33 %;

gef.: C: 64.19, H: 5.23, N: 9.34 %.

8.4.35 Synthese von (11*S*,12*S*/11*R*,12*R*,*Z*)-11,12-Dimethyl-11,12-dihydrodibenzo-[c,g][1,2]diazocin (64a/64b)

A: Reduktion mit LAH

Unter N₂-Atm. wurden 500 mg (1.66 mmol) der Dinitrokomponente **63** in 50 mL trockenem THF gelöst und mit 1.27 g (33.3 mmol) LAH versetzt. Es wurde 3 h unter Rückfluss gerührt.

124.11 (C-6), 119.68 (C-11), 117.34 (C-3), 51.20 (C-8), 40.14 (C-7), 21.83 (C-15), 18.28 (C-16) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 236 (93) $[M]^+$, 221 (86), 193 (29), 178 (100).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 237 (100) $[M+H]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3109 (w), 2969 (m), 2883 (w), 1514 (m), 1475 (m), 1431 (m), 1369 (m), 1030 (w), 947 (m), 860 (w), 754 (s), 689 (m), 611 (w), 552 (m) cm^{-1} .

UV (MeCN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 399 (2.94), 276 (3.30), 247 (3.70) nm.

EA für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$

ber.: C: 81.32, H: 6.82, N: 11.85 %;

gef.: C: 80.74, H: 6.77, N: 11.76 %.

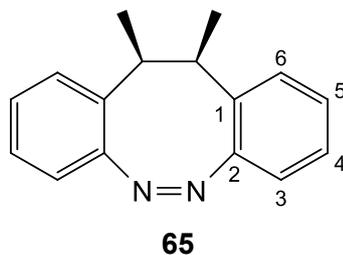
8.4.36 Synthese von (11*R*,12*S*,*Z*)-11,12-Dimethyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (**65**)

Es wurden 1.48 g (4.93 mmol) der *meso*-Verbindung **62** mit 300 mL EtOH versetzt und auf Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 9.77 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ in 80 mL heißem H_2O und 6.45 g (98.7 mmol) Zn-Pulver hinzugegeben und 24 h unter Rückfluss gerührt.

Die Mischung wurde über Celite filtriert, das Filtrat wurde mit 3.00 g (13.9 mmol) HgO versetzt und es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Mixtur wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 357 mg (1.51 mmol, 31 %).



R_f = 0.26 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

Das Verhältnis des pseudo-axialen Konformers zum pseudo-äquatorialen Konformer wurde auf 1.1:0.9 ($H_{ax}/H_{äq}$) bestimmt, was in nicht-ganzzahligen Integralen resultiert.

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 278 K): $\delta = 7.18\text{-}7.02$ (m, 6.92 H, $H\text{-}4_{ax}$, $H\text{-}4_{äq}$, $H\text{-}5_{äq}$, $H\text{-}6_{äq}$), 6.99-6.91 (m, 4 H, $H\text{-}5_{ax}$, $H\text{-}6_{ax}$), 6.84 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1.64 H, $H\text{-}3_{äq}$), 6.79 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, $H\text{-}3_{ax}$), 3.38 (s, 2 H, CH_{ax}), 3.24 (s, 1.64 H, $\text{CH}_{äq}$), 1.34 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 4.92 H, $\text{CH}_{3äq}$), 1.20 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 6 H, CH_{3ax}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , 278 K): $\delta = 155.15$ ($\text{C}\text{-}2_{äq}$), 153.66 ($\text{C}\text{-}2_{ax}$), 137.00 ($\text{C}\text{-}1_{ax}$), 132.37 ($\text{C}\text{-}1_{äq}$), 129.18 ($\text{C}\text{-}6_{ax}$), 127.11 ($\text{C}\text{-}5_{ax}$), 127.01 ($\text{C}\text{-}5_{äq}$), 126.65, 126.54, 126.36 ($\text{C}\text{-}4_{ax}$, $\text{C}\text{-}4_{äq}$, $\text{C}\text{-}6_{äq}$), 119.17 ($\text{C}\text{-}3_{äq}$), 119.01 ($\text{C}\text{-}3_{ax}$), 42.29 (CH_{ax}), 37.30 ($\text{CH}_{äq}$), 17.11 (CH_{3ax}), 15.22 ($\text{CH}_{3äq}$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 236 (80) $[\text{M}]^+$, 221 (31), 193 (42), 178 (100), 165 (21), 115 (18), 103 (31).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 237 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

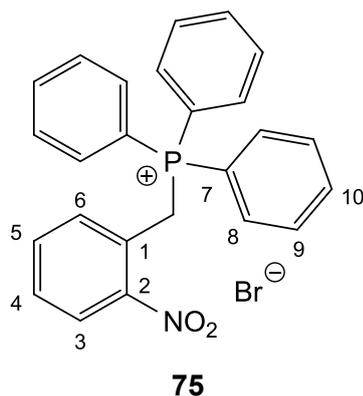
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3121$ (w), 2967 (w), 2884 (w), 1474 (m), 1440 (m), 1383 (m), 1086 (w), 1036 (m), 995 (w), 947 (w), 755 (s), 736 (s), 686 (m), 637 (w), 551 (m) cm^{-1} .

UV (MeCN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 399 (2.76), 281 (3.26), 247 (3.71) nm.

8.4.37 Synthese von (2-Nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (75)

Zu einer Lösung aus 1.45 g (6.71 mmol) 2-Nitrobenzylbromid (**76**) in 100 mL Aceton wurden 3.50 g (13.3 mmol) Triphenylphosphin (**77**) gegeben und 3 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mit 100 mL Toluol gewaschen. Es wurde ein weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 3.21 g (6.71 mmol, >99 %).



Schmp.: 170 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ = 8.04 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H, *H*-3), 7.91 (ps. t, 3 H, *H*-10), 7.78-7.69 (m, 7 H, *H*-5, *H*-9), 7.66 (dt, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H, *H*-4), 7.65-7.57 (m, 6 H, *H*-8), 7.40 (dt, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H, *H*-6), 5.45 (d, ²*J* = 15.0 Hz, 2 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ = 148.26 (d, ³*J* = 5.8 Hz, C-2), 135.31 (d, ⁴*J* = 2.8 Hz, C-10), 134.71 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, C-5), 133.89 (d, ²*J* = 10.1 Hz, C-8), 133.42 (d, ³*J* = 5.3 Hz, C-6), 130.57 (d, ⁵*J* = 3.2 Hz, C-4), 130.28 (d, ³*J* = 12.5 Hz, C-9), 126.07 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, C-3), 123.85 (d, ²*J* = 8.5 Hz, C-1), 117.28 (d, ¹*J* = 86.2 Hz, C-7), 26.84 (d, ¹*J* = 50.2 Hz, CH₂) ppm.

³¹P-NMR (202.45 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ = 23.88 ppm.

MS (FD, 10 kV): *m/z* (%) = 398 (100) [M-Br]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3457 (w), 3390 (w), 3103 (w), 2999 (w), 2883 (w), 1607 (w), 1574 (w), 1523 (m), 1482 (w), 1435 (m), 1406 (w), 1335 (m), 1193 (w), 1107 (m), 996 (w), 868 (w), 831 (w), 796 (w), 746 (s), 719 (m), 688 (m), 591 (w), 546 (w), 507 (s) cm⁻¹.

EA für C₂₅H₂₁BrNO₂P ber.: C: 62.78, H: 4.43, N: 2.93 %;

gef.: C: 62.81, H: 4.76, N: 3.01 %.

8.4.38 Synthese von *N*-(3-Oxo-2,3-dihydro-1*H*-indan-4-yl)acetamid (**80**)

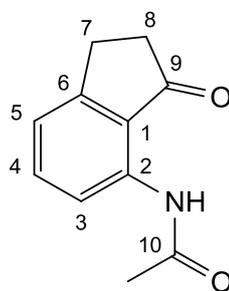
Eine Lösung aus 1.00 mL (5.53 mmol) 4-Aminoindan (**79**) in 30 mL EtOH wurde mit 1.00 mL (10.6 mmol) Essigsäureanhydrid versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde in 100 mL Aceton gelöst und mit einer Lösung aus 850 mg MgSO_4 in 10 mL H_2O und mit 2.50 g (15.8 mmol) KMnO_4 versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert und mit je 50 mL CHCl_3 und H_2O gewaschen. Die Phasen des Filtrats wurden getrennt und die wässr. Phase wurde zweimal mit je 50 mL CHCl_3 extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/EE, 1:1). Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.25 g (6.61 mmol, 79 %).

Lit.:^[126] 71 %.



80

Schmp.: 110 °C.

R_f = 0.34 (Cyclohexan/EE, 1:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 10.43 (br. s, 1 H, NH), 8.40 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, H-3), 7.54 (ps. t, 1 H, H-4), 7.11 (d, 3J = 7.6 Hz, 1 H, H-5), 3.11 (ps. t, 2 H, H-7), 2.72 (mc, 2 H, H-8), 2.24 (s, 3 H, CH_3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 209.25 (C-9), 169.57 (C-10), 155.87 (C-6), 138.90 (C-2), 137.09 (C-4), 122.82 (C-1), 120.61 (C-5), 116.77 (C-3), 36.54 (C-8), 25.49 (C-7), 25.18 (CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 189 (28) $[\text{M}]^+$, 147 (100), 119 (27).

EA für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$

ber.: C: 69.83, H: 5.86, N: 7.40 %;

gef.: C: 70.07, H: 5.96, N: 7.46 %.

8.4.39 Synthese von 7-Amino-2,3-dihydro-1H-indan-1-on (78)

Zu einer Lösung aus 3.00 mL (25.2 mmol) 4-Aminoindan (79) in 100 mL EtOH wurden 3.10 mL (32.8 mmol) Essigsäureanhydrid gegeben und es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

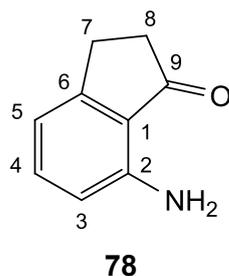
Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde in 100 mL Aceton gelöst und mit 2.62 g MgSO₄ in 20 mL H₂O und 7.52 g (47.6 mmol) KMnO₄ versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und mit je 50 mL CHCl₃ und H₂O gewaschen. Die Phasen des Filtrats wurden getrennt und die wässr. Phase wurde zweimal mit je 50 mL CHCl₃ extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Zwischenprodukt **80** wurde ohne weitere Aufreinigung mit 40 mL einer 6 N HCl-Lösung versetzt und 5 h bei 90 °C gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde mit Na₂CO₃ neutralisiert, mit 25 proz. NaOH-Lösung alkalisiert und dreimal mit je 50 mL CHCl₃ extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/EE, 1:1). Es wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.03 g (20.6 mmol, 82 %).

Lit.^[126] 50 %.



Schmp.: 82 °C.

R_f = 0.30 (Cyclohexan/EE, 1:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.28 (ps. t, 1 H, H-4), 6.66 (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H, H-5), 6.44 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, H-3), 5.55 (br. s, 2 H, NH₂), 3.03 (ps. t, 2 H, H-7), 2.64 (m, 2 H, H-8) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 208.10 (C-9), 156.30 (C-6), 147.51 (C-2), 136.36 (C-4), 120.79 (C-1), 113.95 (C-5), 112.16 (C-3), 36.42 (C-8), 25.68 (C-7) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 147 (100) $[M]^+$, 119 (44), 91 (23).

EA für C_9H_9NO

ber.: C: 73.45, H: 6.16, N: 9.52 %;

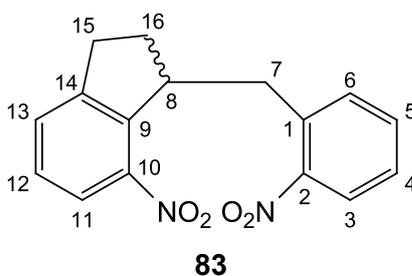
gef.: C: 73.79, H: 6.21, N: 9.55 %.

8.4.40 Synthese von 7-Nitro-1-(2-nitrobenzyl)-2,3-dihydro-1H-indan (83)

Zu 2.66 g (16.3 mmol) 4-Nitroindan (**84**) in 500 mL 1,4-Dioxan wurden 1.93 mL (16.3 mmol) 2-Nitrotoluol (**59**) und 7.32 g (65.2 mmol) *tert*-BuOK gegeben und 24 h bei Raumtemp. gerührt, wobei Druckluft durch die Reaktionsmischung geleitet wurde.

Die Mischung wurde mit 400 mL H_2O versetzt und viermal mit je 100 mL Et_2O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Die Produktfraktion wurde aus MeOH umkristallisiert und es wurde ein weißes Produkt erhalten.

Ausbeute: 2.60 g (8.72 mmol, 53 %).



Schmp.: 108 °C.

R_f = 0.29 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 7.99 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H, *H*-11), 7.86 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H, *H*-3), 7.58-7.52 (m, 2 H, *H*-5, *H*-13), 7.49 (d, 3J = 7.8 Hz, 1 H, *H*-6), 7.40-7.34 (m, 2 H, *H*-4, *H*-12), 4.34 (m_c , 1 H, *H*-8), 3.22 (dd, 2J = 13.8 Hz, 3J = 9.8 Hz, 1 H, *H*-7_a), 3.13 (m_c , 1 H, *H*-15_a), 3.07 (dd, 2J = 13.8 Hz, 3J = 5.1 Hz, 1 H, *H*-7_b), 2.91 (dd, 2J = 16.3 Hz, 3J = 8.7 Hz, 1 H, *H*-15_b), 2.11 (m_c , 1 H, *H*-16_a), 1.96 (dd, 2J = 12.9 Hz, 3J = 7.5 Hz, 1 H, *H*-16_b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 150.33$ (C-2), 148.06 (C-14), 145.15 (C-10), 142.48 (C-9), 134.96 (C-1), 132.94 (C-5), 132.37 (C-6), 131.00 (C-13), 128.35 (C-12), 127.48 (C-4), 124.62 (C-3), 122.74 (C-11), 46.90 (C-8), 34.31 (C-7), 30.74 (C-15), 30.30 (C-16) ppm.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 299 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3122$ (w), 2967 (w), 1610 (w), 1580 (w), 1513 (s), 1441 (m), 1346 (s), 1325 (m), 1244 (m), 1148 (m), 845 (m), 809 (m), 783 (m), 744 (s), 701 (m), 540 (m) cm^{-1} .

EA für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ ber.: C: 64.42, H: 4.73, N: 9.39 %;

gef.: C: 64.20, H: 4.67, N: 9.37 %.

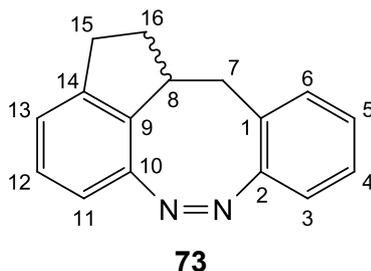
Zur Charakterisierung der Nebenprodukte siehe **8.4.42**.

8.4.41 Synthese von (Z)-1,2,12,12a-Tetrahydrobenzo[g]indano[7,1-cd][1,2]-diazocin (**73**)

Zu einer refluxierenden Lösung aus 411 mg (1.38 mmol) der Dinitroverbindung **83** in 150 mL EtOH wurden 869 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ in 30 mL heißem H_2O und 1.44 g (22.0 mmol) Zn-Pulver gegeben und es wurde 4 h unter Rückfluss gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan/DCM) und anschließend in 2 mL Aceton gelöst. Die Lösung wurde 2 min mit 385 nm belichtet und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM). Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt und es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 161 mg (687 μmol , 50 %).



Schmp.: 147 °C.

$R_f = 0.44$ (*n*-Pentan/DCM, 1:1) *trans*.

$R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/DCM, 1:1) *cis*.

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.15$ (m_c, 1 H, *H*-4), 7.09 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H, *H*-12), 7.07-7.03 (m, 2 H, *H*-5, *H*-6), 6.94 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H, *H*-13), 6.81 (ps. t, 2 H, *H*-3, *H*-11), 3.59 (m_c, 1 H, *H*-8), 2.94 (dd, $^2J = 13.8$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H, *H*-7_a), 2.74 (m_c, 1 H, *H*-15_a), 2.67 (dd, $^2J = 15.4$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, *H*-15_b), 2.51 (d, $^2J = 13.8$ Hz, 1 H, *H*-7_b), 2.18 (m_c, 1 H, *H*-16_a), 1.77 (m_c, 1 H, *H*-16_b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 156.04$ (*C*-2), 152.24 (*C*-10), 145.94 (*C*-14), 132.04 (*C*-9), 129.95 (*C*-6), 127.13 (*C*-4), 127.09 (*C*-12), 126.56 (*C*-5), 126.54 (*C*-1), 123.66 (*C*-13), 118.20 (*C*-11), 118.09 (*C*-3), 45.53 (*C*-8), 34.25 (*C*-7), 32.73 (*C*-16), 31.11 (*C*-15) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 234 (100) $[\text{M}]^+$, 205 (85), 191 (87).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 235 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): $m/z = \text{ber.}: 234.1157$, $\text{gef.}: 234.1153$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3065$ (w), 2955 (w), 2936 (w), 2921 (w), 2849 (w), 1578 (w), 1529 (w), 1476 (m), 1455 (m), 1290 (w), 1156 (w), 945 (w), 887 (w), 857 (w), 796 (m), 765 (m), 738 (s), 630 (w), 597 (w) cm^{-1} .

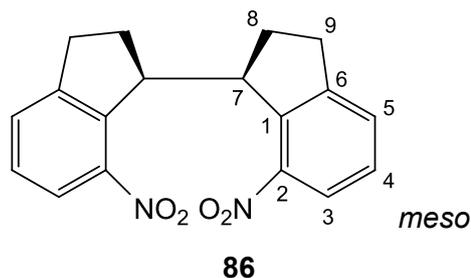
UV (MeCN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 402 (2.68), 282 (3.27), 247 (3.70) nm.

8.4.42 Synthese von (1*R*,1'*S*)-7,7'-Dinitro-2,2',3,3'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-1,1'-biindan (86)

Es wurden 2.00 g (12.3 mmol) 4-Nitroindan (**84**) in 700 mL Et_2O gelöst und mit 2.75 g (24.5 mmol) *tert*-BuOK versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt, wobei Druckluft durch die Reaktionsmischung geleitet wurde.

Der Rückstand wurde in $\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{O}$ aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 150 mL Et_2O extrahiert und die ver. org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 2:1). Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 55.1 mg (170 μmol , 3 %).



Schmp.: 176 °C.

R_f = 0.11 (*n*-Pentan/DCM, 2:1).

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.82 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H, *H*-3), 7.38 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H, *H*-5), 7.32 (ps. t, 2 H, *H*-4), 4.55 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2 H, *H*-7), 2.74 (dd, ²*J* = 16.5 Hz, ³*J* = 9.8 Hz, 2 H, *H*-9_a), 2.47 (m_c, 2 H, *H*-9_b), 2.35 (m_c, 2 H, *H*-8_a), 2.02 (dd, ²*J* = 13.4 Hz, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, *H*-8_b) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 148.56 (*C*-6), 147.23 (*C*-2), 140.00 (*C*-1), 130.39 (*C*-5), 128.46 (*C*-4), 122.85 (*C*-3), 49.26 (*C*-7), 32.13 (*C*-9), 30.01 (*C*-8) ppm.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 325 (100) [*M*+*H*]⁺.

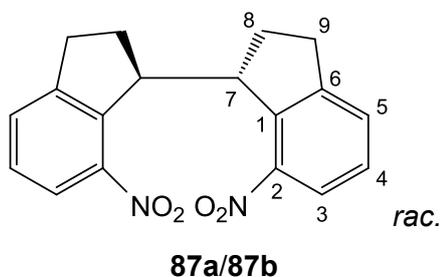
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3140 (w), 2943 (w), 2801 (w), 1519 (s), 1452 (m), 1348 (s), 1244 (m), 1222 (m), 1178 (m), 939 (w), 839 (m), 811 (m), 790 (m), 735 (s), 563 (m) cm⁻¹.

EA für C₁₈H₁₆N₂O₄

ber.: C: 66.66, H: 4.97, N: 8.64 %;

gef.: C: 66.55, H: 4.99, N: 8.84 %.

Charakterisierung der Nebenprodukte (1*S*,1'*S*/1*R*,1'*R*)-7,7'-Dinitro-2,2',3,3'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-1,1'-biindan (87a/87b)



Ausbeute: 160 mg (493 μmol , 8 %).

Schmp.: 181 °C.

$R_f = 0.15$ (*n*-Pentan/DCM, 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.66$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, *H*-3), 7.50 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, *H*-5), 7.30 (ps. t, 2 H, *H*-4), 4.28 (m_c, 2 H, *H*-7), 3.31 (m_c, 2 H, *H*-9_a), 2.39 (m_c, dd, $^2J = 16.1$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, *H*-9_b), 2.32 (m_c, 2 H, *H*-8_a), 2.10 (dd, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, *H*-8_b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 149.21$ (*C*-6), 146.21 (*C*-2), 140.17 (*C*-1), 130.15 (*C*-5), 128.40 (*C*-4), 122.34 (*C*-3), 47.09 (*C*-7), 32.35 (*C*-8), 30.74 (*C*-9) ppm.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 325 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3145$ (w), 2954 (w), 2808 (w), 1514 (s), 1447 (m), 1348 (s), 1243 (m), 1192 (w), 1130 (w), 938 (w), 864 (w), 812 (m), 790 (m), 742 (s), 557 (m) cm^{-1} .

EA für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ ber.: C: 66.66, H: 4.97, N: 8.64 %;

gef.: C: 66.79, H: 4.98, N: 8.77 %.

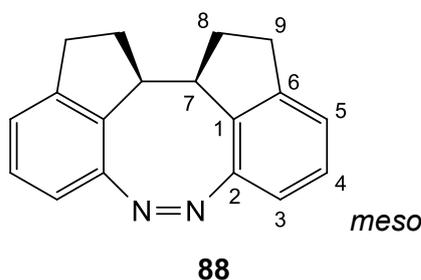
Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

8.4.43 Synthese von (12a*R*,12b*S*,*Z*)-1,2,11,12,12a,12b-Hexahydrodiindano[7,1-cd:1',7'-fg][1,2]diazocin (**88**)

Es wurden 114 mg (351 μmol) der *meso*-Verbindung **86** in 150 mL EtOH gelöst und auf Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 220 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ in 30 mL heißem H_2O und 368 mg (5.63 mmol) Zn-Pulver hinzugegeben und 3 h unter Rückfluss gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 2:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 31.8 mg (122 μmol , 35 %).



Schmp.: 171 °C.

R_f = 0.14 (*n*-Pentan/DCM, 2:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.14 (ps. t, 2 H, *H*-4), 7.01 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H, *H*-5), 6.88 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H, *H*-3), 3.58 (m_c, 2 H, *H*-7), 2.95-2.74 (m, 4 H, *H*-9), 2.26 (m_c, 2 H, *H*-8_a), 1.85 (m_c, 2 H, *H*-8_b) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.27 (*C*-2), 145.19 (*C*-6), 133.22 (*C*-1), 127.39 (*C*-4), 123.42 (*C*-5), 118.35 (*C*-3), 47.44 (*C*-7), 32.68 (*C*-9), 29.81 (*C*-8) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 260 (100) [M]⁺, 231 (34), 217 (52), 202 (42), 115 (26).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 261 (100) [M+H]⁺.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* = ber.: 260.1314, gef.: 260.1310 (C₁₈H₁₆N₂).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2974 (w), 2934 (w), 2901 (w), 2841 (w), 1581 (w), 1523 (w), 1458 (m), 1427 (w), 1258 (w), 1157 (w), 1063 (w), 851 (w), 821 (w), 783 (m), 763 (s), 718 (m), 553 (w) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{max} (lg ε) = 403 (2.86), 300 (3.39), 249 (3.73) nm.

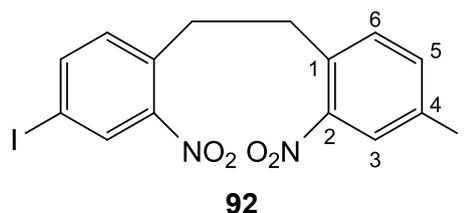
Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

8.4.44 Synthese von (12a*R*,12b*S*/12a*S*,12b*R*,*Z*)-1,2,11,12,12a,12b-Hexahydrodiindan-[7,1-cd:1',7'-fg][1,2]diazocin (89a/89b)

Zu einer refluxierenden Lösung aus 140 mg (432 μmol) der Dinitroverbindung **87** in 150 mL EtOH wurden 275 mg Ba(OH)₂ x 8 H₂O in 20 mL heißem H₂O und 450 mg (6.88 mmol) Zn-Pulver gegeben und 3 h unter Rückfluss gerührt.

Anschließend wurde 2 h Druckluft durch die Reaktionsmischung geleitet und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Es wurde ein gelb-oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 71.4 mg (274 μmol, 64 %).



Schmp.: 205 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.28 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H, *H*-3), 7.86 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H, *H*-5), 7.14 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, *H*-6), 3.16 (s, 4 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 149.64 (*C*-2), 142.40 (*C*-5), 135.36 (*C*-1), 134.06 (*C*-6), 133.65 (*C*-3), 91.11 (*C*-4), 34.10 (CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 524 (2) [M]⁺, 261 (100), 245 (32).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 524 (100) [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 2880 (w), 1515 (m), 1454 (m), 1335 (m), 1296 (m), 1172 (m), 1129 (m), 1068 (m), 869 (m), 838 (s), 795 (m), 761 (m), 703 (m), 678 (m), 616 (m), 531 (s) cm⁻¹.

EA für C₁₄H₁₀I₂N₂O₄ ber.: C: 32.09, H: 1.92, N: 5.35 %;

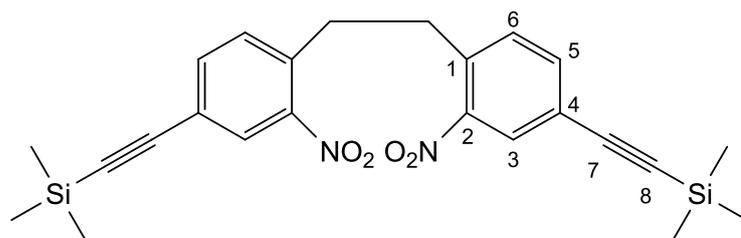
gef.: C: 32.00, H: 1.83, N: 5.20 %.

8.4.46 Synthese von 1,2-Bis{2-nitro-4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}ethan (**93**)

Unter N₂-Atm. wurden 1.24 g (2.37 mmol) der Vorstufe **92** in 200 mL Toluol gelöst und mit 200 mL Et₃N, 24.0 mg (126 μmol) CuI, 67.0 mg (95.5 μmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 690 μL (4.99 mmol) Trimethylsilylacetylen (**15**) versetzt. Es wurde 5 h bei 40 °C und anschließend 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan/DCM, 1:1) und aus MeOH umkristallisiert. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 993 mg (2.14 mmol, 90 %).

**93**

Schmp.: 150 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.03 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H, *H*-3), 7.57 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H, *H*-5), 7.28 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H, *H*-6), 3.21 (s, 4 H, CH₂), 0.26 (s, 18 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 149.06 (*C*-2), 136.28 (*C*-5), 135.80 (*C*-1), 132.62 (*C*-6), 128.29 (*C*-3), 123.37 (*C*-4), 102.15 (*C*-7), 97.53 (*C*-8), 34.37 (CH₂) -0.09 (CH₃) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -16.87 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 464 (7) [M]⁺, 447 (19), 232 (100), 216 (75), 202 (36), 159 (19).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 464 (100) [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2900 (w), 2172 (w), 2150 (w), 1524 (m), 1346 (m), 1243 (m), 1226 (m), 935 (m), 836 (s), 813 (m), 756 (m), 698 (m), 635 (m), 555 (m), 511 (w) cm⁻¹.

EA für C₂₄H₂₈N₂O₄Si₂ ber.: C: 62.04, H: 6.07, N: 6.03 %;

gef.: C: 61.97, H: 6.00, N: 6.02 %.

8.3.47 Synthese von (Z)-3,8-Diethinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (94)

A: Reduktion mit D-Glucose

Eine Lösung aus 336 mg (723 μ mol) der Dinitrokomponente **93** in 150 mL EtOH wurde mit 1.74 g NaOH und 1.30 g (7.22 mmol) D-Glucose in je 20 mL H₂O versetzt. Es wurde 18 h bei 80 °C gerührt.

Die Mischung wurde mit 100 mL H₂O versetzt und dreimal mit je 50 mL EE extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak.

entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute A: 23.0 mg (89.7 μ mol, 12 %).

B: Reduktion mit LAH

Unter N₂-Atm. wurden 500 mg (1.08 mmol) der Dinitroverbindung **93** in 150 mL trockenem THF gelöst und mit 500 mg (13.2 mmol) LAH versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 mL MeOH versetzt und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

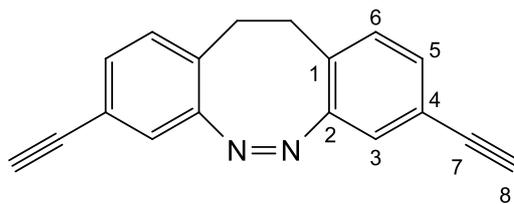
Ausbeute B: 63.9 mg (249 μ mol, 23 %).

C: Reduktion mit Zn-Pulver

Zu 113 mg (243 μ mol) der Vorstufe **93** in 50 mL EtOH wurden 300 mg Ba(OH)₂ x 8 H₂O in 10 mL heißem H₂O und 250 mg (3.82 mmol) Zn-Pulver gegeben und 3 h unter Rückfluss gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute C: 16.0 mg (62.4 μ mol, 26 %).



94

Schmp.: 178 °C.

R_f = 0.17 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.15 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H, *H*-5), 6.96 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H, *H*-3), 6.94 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H, *H*-6), 3.05 (s, 2 H, *H*-8), 2.87 (m_c, 4 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 155.17 (*C*-2), 131.05 (*C*-5), 129.95 (*C*-6), 128.96 (*C*-1), 122.45 (*C*-3), 121.07 (*C*-4), 82.65 (*C*-7), 78.11 (*C*-8), 31.66 (CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 256 (56) [M]⁺, 226 (100), 212 (21), 113 (24).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 257 (100) [M+H]⁺.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* = ber.: 256.1001, gef.: 256.0998 (C₁₈H₁₂N₂).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3282 (m), 3093 (w), 2920 (w), 2880 (w), 1485 (m), 1431 (w), 1332 (w), 1233 (w), 903 (m), 881 (m), 829 (m), 813 (m), 668 (m), 609 (s), 550 (m), 527 (m) cm⁻¹.

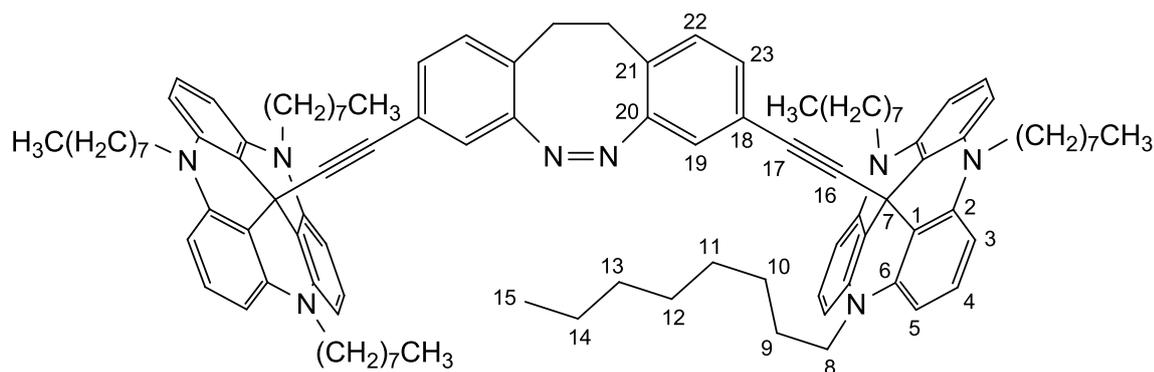
UV (MeCN): λ_{\max} (lg ϵ) = 399 (2.72), 285 (3.46), 248 (4.66), 239 (4.76) nm.

8.4.48 Synthese von (*Z*)-3,8-Bis(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-in-12c-yl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**95**)

Unter N₂-Atm. wurden 100 mg (390 μ mol) des Diazocins **94** in 100 mL trockenem THF gelöst und mit 580 mg (822 μ mol) Octyl-TATA **10** und 150 mg (2.67 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Es wurde 18 h unter Rückfluss gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde auf 200 mL verd. NaCl-Lösung gegeben und mit 100 mL Et₂O versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde dreimal mit je 100 mL verd. NaCl-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Florisil filtriert (Cyclohexan/EE, 1:1) und aus *n*-Pentan umkristallisiert. Es wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 116 mg (77.7 μ mol, 20 %).

**95**

Schmp.: 89 °C.

¹H-NMR (600.1 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 7.23 (t, ³*J* = 8.3 Hz, 6 H, *H*-4), 6.78 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H, *H*-22), 6.66 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 12 H, *H*-3, *H*-5), 6.62 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H, *H*-23), 6.44 (s, 2 H, *H*-19), 3.98 (ps. t, 12 H, *H*-8), 2.68 (mc, 2 H, CH₂), 1.81 (ps. quint., 12 H, *H*-9), 1.48 (ps. quint., 12 H, *H*-10), 1.35 (ps. quint., 12 H, *H*-11), 1.31-1.17 (m, 36 H, *H*-12, *H*-13, *H*-14), 0.86 (ps. t, 12 H, *H*-15) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 156.13 (C-20), 141.52 (C-2, C-6), 130.80 (C-23), 130.61 (C-22), 129.49 (C-4), 128.80 (C-21), 123.15 (C-18), 121.76 (C-19), 111.13 (C-1), 95.27 (C-16), 83.47 (C-17), 46.90 (C-8), 32.74 (C-13), 31.93 (CH₂), 30.46 (C-11), 30.37 (C-12), 29.21 (C-7), 27.61 (C-10), 26.81 (C-9), 23.48 (C-14), 14.58 (C-15) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): *m/z* = 1492 [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (m), 2853 (m), 1978 (w), 1614 (s), 1578 (s), 1482 (s), 1456 (s), 1393 (s), 1237 (m), 1167 (m), 814 (w), 748 (m), 721 (m), 670 (m), 601 (w) cm⁻¹.

UV (DCM): λ_{max} = 336, 289, 268, 252 nm.

Aufgrund des schnellen Zerfalls der Verbindung **95** konnten keine Extinktionskoeffizienten bestimmt werden.

EA für C₁₀₄H₁₃₀N₈

ber.: C: 83.71, H: 8.78, N: 7.51 %;

gef.: C: 83.75, H: 8.91, N: 7.46 %.

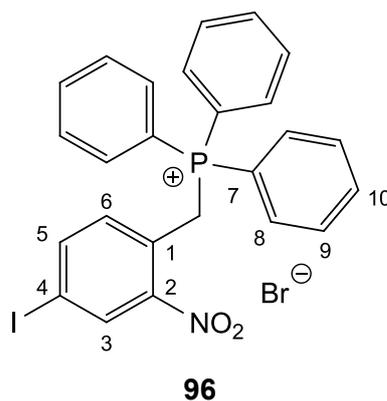
8.4.49 Synthese von (4-Iod-2-nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (96)

Zu 4.00 g (15.2 mmol) 4-Iod-2-nitrotoluol (**91**) in 150 mL CCl_4 wurden 3.25 g (18.3 mmol) NBS und 240 mg AIBN gegeben. Es wurde 48 h unter Rückfluss gerührt.

Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Das erhaltene Zwischenprodukt **98** wurde ohne weitere Aufreinigung in 100 mL Aceton gelöst und mit 1.92 g (7.32 mmol) Triphenylphosphin (**77**) versetzt. Es wurde 3 h unter Rückfluss gerührt.

Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 100 mL Aceton gewaschen. Es wurde ein weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 3.42 g (5.66 mmol, 37 %).



Schmp.: 261 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3OD , 300 K): δ = 8.38 (d, 4J = 1.4 Hz, 1 H, *H*-3), 8.02 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1 H, *H*-5), 7.92 (ps. t, 3 H, *H*-10), 7.73 (m_c, 6 H, *H*-9), 7.67-7.61 (m, 6 H, *H*-8), 7.17 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 2.6 Hz, 1 H, *H*-6), 5.30 (d, 2J = 14.9 Hz, 2 H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 150.00 (d, 3J = 5.1 Hz, *C*-2), 144.80 (d, 4J = 3.1 Hz, *C*-5), 136.80 (d, 4J = 3.0 Hz, *C*-10), 136.00 (d, 4J = 2.0 Hz, *C*-3), 135.91 (d, 3J = 5.2 Hz, *C*-6), 135.36 (d, 2J = 10.0 Hz, *C*-8), 131.62 (d, 3J = 12.8 Hz, *C*-9), 124.91 (d, 2J = 8.4 Hz, *C*-1), 118.38 (d, 1J = 86.4 Hz, *C*-7), 95.49 (d, 5J = 4.7 Hz, *C*-4), 29.18 (d, 1J = 51.5 Hz, CH_2) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.45 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 300 K): δ = 23.37 ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 604 [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3430 (w), 3051 (w), 2991 (w), 2846 (w), 2776 (w), 1613 (w), 1587 (w), 1520 (m), 1435 (m), 1405 (w), 1333 (m), 1190 (w), 1103 (m), 995 (m), 828 (m), 742 (m), 720 (m), 687 (s), 628 (w), 509 (s) cm^{-1} .

EA für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BrINO}_2\text{P}$ ber.: C: 49.70, H: 3.34, N: 2.32 %;
gef.: C: 49.75, H: 3.35, N: 2.29 %.

8.4.50 Synthese von (*E/Z*)-4-Iod-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (*E-99/Z-99*)

Unter N_2 -Atm. wurden 1.36 g (2.25 mmol) des Phosphoniumbromids **96** in 150 mL trockenem THF suspendiert und mit 253 mg (2.25 mmol) *tert*-BuOK versetzt. Es wurde 10 min unter Rückfluss gerührt.

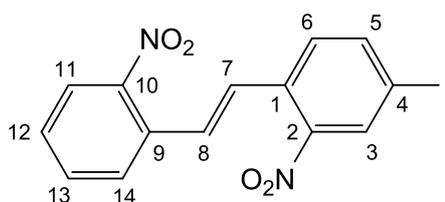
Zu der auf 50 °C abgekühlten Lösung wurden 340 mg (2.25 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**97**) gegeben und es wurde 1 h bei 50 °C gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde mit 50 mL H_2O versetzt und viermal mit je 50 mL Et_2O extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten (*E/Z*, 2.6:1).

Ausbeute: 1.25 g (2.19 mmol, 97 %).

Zur Analytik konnten geringe Mengen der reinen Isomere abgetrennt werden.

Charakterisierung von (*E*)-4-Iod-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (*E-99*)



E-99

Schmp.: 143 °C (gelber Feststoff).

R_f = 0.43 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.35$ (d, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, *H*-3), 8.06 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, *H*-11), 7.97 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, *H*-5), 7.79 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, *H*-14), 7.67 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, *H*-13), 7.59 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 1 H, *H*-8), 7.54 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, *H*-6), 7.50 (ps. t, 1 H, *H*-12), 7.47 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 1 H, *H*-7) ppm.

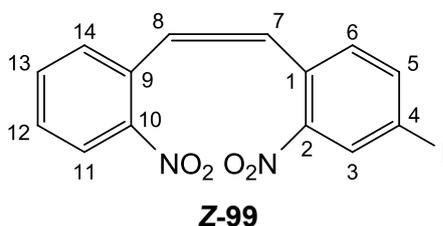
$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 148.01$ (*C*-2), 147.95 (*C*-10), 142.59 (*C*-5), 133.85 (*C*-13), 133.68 (*C*-3), 132.47 (*C*-9), 132.14 (*C*-1), 130.40 (*C*-6), 129.80 (*C*-8), 129.29 (*C*-12), 129.24 (*C*-14), 128.04 (*C*-7), 125.13 (*C*-11), 92.68 (*C*-4) ppm.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 396 (100) $[\text{M}]^+$, 270 (73), 107 (84). (*E/Z*-Gemisch)

HRMS (EI, 70 eV): $m/z = \text{ber.}: 395.9607$, gef.: 395.9620 ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{IN}_2\text{O}_4$).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3091$ (w), 3048 (w), 2880 (w), 1570 (w), 1515 (m), 1479 (m), 1340 (s), 1254 (m), 1154 (w), 1078 (m), 954 (m), 871 (m), 821 (m), 784 (m), 760 (m), 737 (m), 701 (m), 671 (m), 535 (m) cm^{-1} .

Charakterisierung von (*Z*)-4-Iod-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (**Z-99**)



Schmp.: n. b. (gelbes Öl).

R_f = 0.36 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.37$ (d, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, *H*-3), 8.09 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, *H*-11), 7.60 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, *H*-5), 7.37 (m, 2 H, *H*-12, *H*-13), 7.12 (d, $^3J = 11.9$ Hz, 1 H, *H*-8), 7.01 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H, *H*-14), 6.99 (d, $^3J = 11.9$ Hz, 1 H, *H*-7), 6.73 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, *H*-6) ppm.

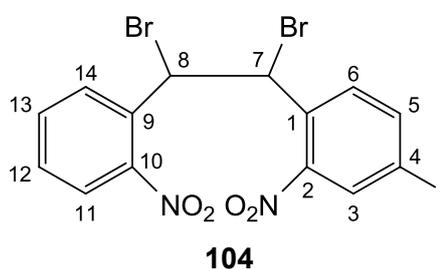
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 148.60$ (*C*-2), 148.34 (*C*-10), 142.14 (*C*-5), 133.85 (*C*-6), 133.57 (*C*-3), 133.56 (*C*-13), 132.48 (*C*-14), 132.33 (*C*-9), 132.08 (*C*-1), 129.79 (*C*-8), 128.89 (*C*-12), 127.84 (*C*-7), 124.97 (*C*-11), 92.23 (*C*-4) ppm.

8.4.51 Synthese von 1-[1,2-Dibrom-2-(2-nitrophenyl)ethyl]-4-iod-2-nitrobenzol (104)

Zu einer Lösung aus 100 mg (252 μmol) des Stilbengemischs **99** in 20 mL CHCl_3 wurden 100 μL (1.95 mmol) Br_2 gegeben. Es wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde mit 20 mL verd. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen und die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 137 mg (146 μmol , 98 %).



Schmp.: 157 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.29 (d, 4J = 1.8 Hz, 1 H, H -3), 8.06 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, H -5), 7.98 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1 H, H -11), 7.88 (d, 3J = 7.9 Hz, 1 H, H -14), 7.75 (ps. t, 1 H, H -13), 7.62 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, H -6), 7.56 (ps. t, 1 H, H -12), 6.37 (mc, 2 H, H -7, H -8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 148.41 (C-2, C-10), 143.17 (C-5), 134.26 (C-13), 133.90 (C-9), 133.84 (C-1), 133.62 (C-3), 131.59 (C-6), 130.22 (C-12, C-14), 125.06 (C-11), 94.27 (C-4), 46.70 (C-7), 46.60 (C-8) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 555 (3) $[\text{M}]^+$, 474 (39), 396 (26), 364 (100), 329 (57), 255 (98), 135 (91), 119 (88).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3073 (w), 3052 (w), 2998 (w), 2882 (w), 1515 (m), 1445 (s), 1337 (s), 1202 (m), 1148 (m), 1126 (m), 1073 (m), 865 (m), 804 (m), 781 (m), 753 (m), 698 (m), 667 (m), 609 (s), 569 (m) cm^{-1} .

EA für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}_2\text{IN}_2\text{O}_4 \times \text{DCM}$ ber.: C: 28.11, H: 1.73, N: 4.37 %;

gef.: C: 28.12, H: 1.60, N: 4.48 %.

8.4.52 Synthese von (*E/Z*)-Trimethyl{[3-nitro-4-(2-nitrostyryl)phenyl]ethinyl}-silan (*E*-105/*Z*-105)

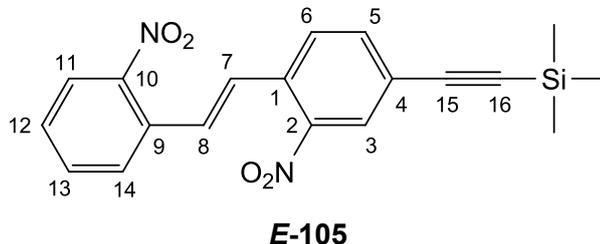
Es wurden 677 mg (1.70 mmol) des *E/Z*-Gemischs **99** in 50 mL Toluol gelöst und mit 100 mL Et₃N, 19.8 mg (104 μmol) CuI, 22.3 mg (31.8 μmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 240 μL (1.74 mmol) Trimethylsilylacetylen (**15**) versetzt. Es wurde 18 h bei 40 °C gerührt.

Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 2:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten (*E/Z*, 9.4:1).

Ausbeute: 557 mg (1.52 mmol, 90 %).

Zur Analytik konnten geringe Mengen der reinen Isomere abgetrennt werden.

Charakterisierung von (*E*)-Trimethyl{[3-nitro-4-(2-nitrostyryl)phenyl]ethinyl}-silan (*E*-105)



Schmp.: 109 °C (gelber Feststoff).

R_f = 0.51 (*n*-Pentan/DCM, 2:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.09 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, *H*-3), 8.05 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, *H*-10), 7.80 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H, *H*-14), 7.76 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, *H*-6), 7.69 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, *H*-5), 7.67 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, *H*-13), 7.61 (d, ³J = 16.0 Hz, 1 H, *H*-8), 7.52 (d, ³J = 16.0 Hz, 1 H, *H*-7), 7.49 (ps. t, 1 H, *H*-12), 0.28 (s, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 148.09 (*C*-10), 147.85 (*C*-2), 136.41 (*C*-5), 133.79 (*C*-13), 132.54 (*C*-9), 132.12 (*C*-1), 129.77 (*C*-8), 129.21 (*C*-12), 129.20 (*C*-6), 128.88 (*C*-14), 128.30 (*C*-3), 128.27 (*C*-7), 125.10 (*C*-11), 124.46 (*C*-4), 102.20 (*C*-15), 98.94 (*C*-16), -0.10 (CH₃) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -17.71$ ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 366 (25) $[\text{M}]^+$, 216 (100), 200 (34), 119 (60).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 367 (92) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 337 (57), 305 (100), 99 (20).

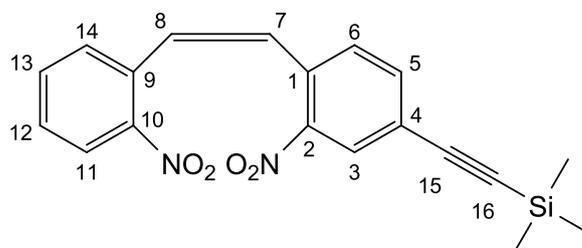
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2998$ (w), 2985 (w), 2037 (w), 1524 (m), 1345 (s), 1244 (w), 959 (w), 842 (m), 761 (m), 698 (w), 578 (w) cm^{-1} .

EA für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$

ber.: C: 62.28, H: 4.95, N: 7.64 %;

gef.: C: 61.64, H: 4.86, N: 7.80 %.

Charakterisierung von (*Z*)-Trimethyl{[3-nitro-4-(2-nitrostyryl)phenyl]ethinyl}-silan (**Z-105**)



Z-105

Schmp.: n. b. (gelbes Öl).

$R_f = 0.43$ (*n*-Pentan/DCM, 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.13$ (d, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, *H*-3), 8.08 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-11), 7.37 (ps. t, 1 H, *H*-12), 7.34-7.30 (m, 2 H, *H*-5, *H*-13), 7.12 (d, $^3J = 11.9$ Hz, 1 H, *H*-8), 7.06 (d, $^3J = 11.9$ Hz, 1 H, *H*-7), 7.00 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, *H*-14), 6.93 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, *H*-6), 0.24 (s, 9 H, CH_3) ppm.

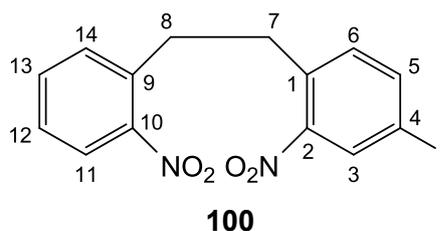
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 148.34$ (*C*-10), 148.17 (*C*-2), 136.04 (*C*-5), 133.46 (*C*-13), 132.59 (*C*-14), 132.56 (*C*-6), 132.50 (*C*-9), 132.39 (*C*-1), 129.76 (*C*-8), 128.78 (*C*-12), 128.30 (*C*-7), 128.12 (*C*-11), 124.93 (*C*-3), 124.01 (*C*-4), 102.02 (*C*-15), 98.47 (*C*-16), -0.16 (CH_3) ppm.

8.4.53 Synthese von 4-Iod-2-nitro-1-(2-nitrophenethyl)benzol (**100**)

Es wurden 508 mg (1.93 mmol) 4-Iod-2-Nitrotoluol (**91**) und 228 μ L (1.93 mmol) 2-Nitrotoluol (**59**) in 300 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit 867 mg (7.73 mmol) *tert*-BuOK versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt und dabei Druckluft durch die Reaktionsmischung geleitet.

Der Rückstand wurde in H₂O/Et₂O aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Et₂O extrahiert und die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Die Produktfraktion wurde aus MeOH umkristallisiert und es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 166 mg (414 μ mol, 21 %)



Schmp.: 105 °C.

R_f = 0.31 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.27 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H, *H*-3), 7.97 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H, *H*-11), 7.85 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H, *H*-5), 7.55 (td, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H, *H*-13), 7.40 (m_c, 2 H, *H*-12, *H*-14), 7.16 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H, *H*-6), 3.21 (m_c, 2 H, *H*-7, *H*-8) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 149.30 (*C*-2), 149.26 (*C*-10), 142.28 (*C*-5), 135.80 (*C*-1), 135.73 (*C*-9), 134.11 (*C*-6), 133.56 (*C*-3), 133.53 (*C*-13), 132.62 (*C*-14), 127.88 (*C*-12), 125.10 (*C*-11), 90.89 (*C*-4), 34.45 (*C*-8), 34.25 (*C*-7) ppm.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 398 (100) [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3085 (w), 2993 (w), 2881 (w), 1609 (w), 1523 (m), 1341 (s), 1265 (w), 1165 (w), 1072 (w), 861 (m), 787 (m), 760 (m), 741 (m), 703 (m), 528 (m) cm⁻¹.

EA für C₁₄H₁₁IN₂O₄

ber.: C: 42.23, H: 2.78, N: 7.04 %;

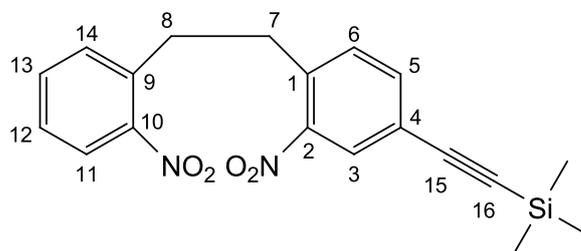
gef.: C: 42.26, H: 2.71, N: 6.87 %.

8.4.54 Synthese von Trimethyl{[3-nitro-4-(2-nitrophenethyl)phenyl]ethynyl}silan (106)

Unter N₂-Atm. wurden 989 mg (2.48 mmol) der Nitroverbindung **100** in 20 mL Toluol gelöst mit 100 mL Et₃N, 100 mg (142 μmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 400 μL (2.89 mmol) Trimethylsilylacetylen (**15**) und 25.0 mg (131 μmol) CuI versetzt. Es wurde 5 h bei 40 °C und anschließend 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan/DCM, 2:1) und aus MeOH umkristallisiert. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 753 mg (2.04 mmol, 82 %).

**106**

Schmp.: 71 °C.

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.03 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-3), 7.97 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, H-11), 7.58 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-5), 7.54 (t, ³J = 7.6 Hz, 1 H, H-13), 7.42-7.36 (m, 2 H, H-12, H-14), 7.33 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, H-6), 3.23 (s, 4 H, H-7, H-8), 0.26 (s, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 149.30 (C-10), 149.08 (C-2), 136.25 (C-5), 136.15 (C-1), 135.88 (C-9), 133.51 (C-13), 132.66 (C-14), 132.61 (C-6), 123.23 (C-4), 128.61 (C-3), 127.81 (C-12), 125.07 (C-11), 102.23 (C-15), 97.39 (C-16), 34.47 (C-8, C-7), -0.09 (CH₃) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -16.90 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 368 (2) $[M]^+$, 353 (71), 232 (100), 188 (86), 126 (79), 120 (64).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2162 (w), 2143 (w), 1612 (w), 1523 (m), 1341 (m), 1249 (m), 1222 (w), 1167 (w), 934 (w), 838 (s), 755 (m), 703 (m), 641 (w), 516 (w) cm^{-1} .

EA für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ ber.: C: 61.39, H: 5.47, N: 7.60 %;

gef.: C: 61.53, H: 5.43, N: 7.55 %.

8.4.55 Synthese von (Z)-3-Ethynyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (107)

A: Reduktion mit Zn-Pulver

Eine Lösung aus 129 mg (350 μmol) der Vorstufe **106** in 150 mL EtOH wurde auf Rückfluss erhitzt und mit 20 mL einer ges. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung in H_2O und 370 mg (5.66 mmol) Zn-Staub versetzt. Es wurde 2 h unter Rückfluss gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und es wurde 2 h Druckluft durch das Filtrat geleitet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 2:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

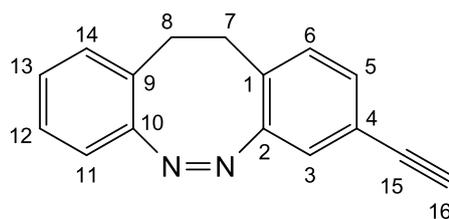
Ausbeute A: 9.30 mg (40.0 μmol , 11 %).

B: Reduktion mit D-Glucose

Zu einer Lösung aus 200 mg (543 μmol) der Nitroverbindung **106** in 150 mL EtOH wurden bei 70 °C 1.30 g NaOH in 20 mL H_2O und 1.00 g (5.55 mmol) D-Glucose in 15 mL H_2O gegeben. Es wurde 18 h bei 70 °C gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde auf 200 mL ges. NaCl-Lösung gegeben und dreimal mit je 50 mL EE extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 2:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute B: 14.5 mg (62.4 μmol , 12 %).

**107**

Schmp.: 126 °C.

R_f = 0.19 (*n*-Pentan/DCM, 2:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.15 (ps. t, 1 H, *H*-12), 7.12 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H, *H*-5), 7.02 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H, *H*-13), 6.97 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 1 H, *H*-14), 6.95 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H, *H*-3), 6.93 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, *H*-6), 6.83 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H, *H*-11), 3.02 (s, 1 H, *H*-16), 2.87 (m_c, 4 H, *H*-7, *H*-8) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 155.47 (*C*-10), 155.35 (*C*-2), 130.82 (*C*-5), 129.94 (*C*-6), 129.75 (*C*-14), 129.46 (*C*-1), 127.78 (*C*-9), 127.41 (*C*-13), 127.09 (*C*-12), 122.42 (*C*-3), 120.74 (*C*-4), 118.93 (*C*-11), 82.79 (*C*-15), 77.83 (*C*-16), 31.89 (*C*-7), 31.61 (*C*-8) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 232 (25) [*M*]⁺, 202 (100), 232 (31).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3265 (m), 3050 (w), 2955 (w), 2880 (w), 1479 (m), 1441 (w), 1393 (w), 1083 (w), 942 (w), 898 (m), 829 (m), 723 (s), 663 (s), 620 (s), 543 (m) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 398 (2.58), 290 (3.44), 249 (4.26), 239 (4.31) nm.

EA für C₁₆H₁₂N₂ ber.: C: 82.73, H: 5.21, N: 12.06 %;

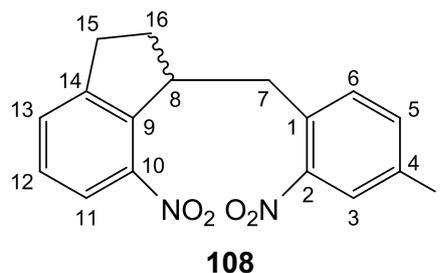
gef.: C: 82.58, H: 5.28, N: 12.44 %.

8.4.56 Synthese von 1-(4-Iod-2-nitrobenzyl)-7-nitro-2,3-dihydro-1*H*-indan (108)

Es wurden 1.00 g (6.13 mmol) 4-Nitroindan (**84**) in 700 mL 1,4-Dioxan/Et₂O (1:1) gelöst und mit 1.61 g (6.12 mmol) 4-Iod-2-Nitrotoluol (**91**) und 2.75 g (24.5 mmol) *tert*-BuOK versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt, wobei Druckluft durch die Reaktionsmischung geleitet wurde.

Der Rückstand wurde in H₂O/Et₂O aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde viermal mit je 150 mL Et₂O extrahiert und die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 2:1). Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 914 mg (2.15 mmol, 35 %).



Schmp.: 146 °C.

R_f = 0.45 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.16 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, *H*-3), 8.00 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, *H*-11), 7.86 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, *H*-5), 7.55 (d, ³J = 7.6 Hz, 1 H, *H*-13), 7.37 (ps. t, 1 H, *H*-12), 7.26 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, *H*-6), 4.28 (m_c, 1 H, *H*-8), 3.14 (dd, ²J = 13.8 Hz, ³J = 10.0 Hz, 1 H, *H*-7_a), 3.10 (m_c, 1 H, *H*-15_a), 3.01 (dd, ²J = 13.8 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1 H, *H*-7_b), 2.91 (dd, ²J = 16.2 Hz, ³J = 8.6 Hz, 1 H, *H*-15_b), 2.10 (m_c, 1 H, *H*-16_a), 1.92 (dd, ²J = 13.0 Hz, ³J = 7.4 Hz, 1 H, *H*-16_b) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 150.66 (*C*-2), 147.97 (*C*-14), 145.80 (*C*-10), 142.17 (*C*-9), 141.82 (*C*-5), 134.64 (*C*-1), 133.86 (*C*-6), 133.10 (*C*-3), 131.09 (*C*-13), 128.50 (*C*-12), 122.82 (*C*-11), 90.70 (*C*-4), 46.84 (*C*-8), 34.91 (*C*-7), 30.70 (*C*-15), 30.13 (*C*-16) ppm.

MS (FD, 10 kV): *m/z* (%) = 424 (100) [M]⁺.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): *m/z* = 447 [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3090 (w), 2950 (w), 1519 (s), 1339 (s), 1248 (w), 1078 (w), 869 (w), 798 (w), 739 (w), 688 (w) cm⁻¹.

EA für C₁₆H₁₃IN₂O₄

ber.: C: 45.30, H: 3.09, N: 6.60 %;

gef.: C: 45.41, H: 3.04, N: 6.60 %.

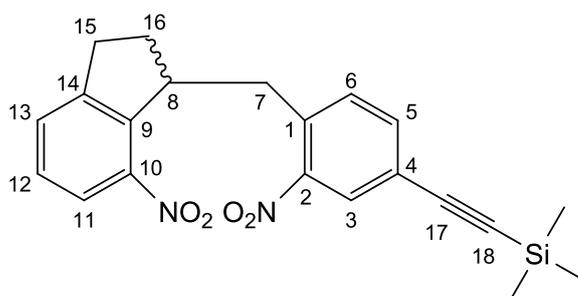
Zur Charakterisierung der Nebenprodukte siehe **8.4.42** und **8.4.45**.

8.4.57 Synthese von Trimethyl({3-nitro-4-[(7-nitro-2,3-dihydro-1*H*-indan-1-yl)methyl]-phenyl}ethinyl)silan (**109**)

Unter N₂-Atm. wurden 370 mg (872 μmol) der Nitroverbindung **108** in 200 mL trockenem Et₃N gelöst und mit 50.0 mg (71.2 μmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 125 μL (904 μmol) Trimethylsilylacetylen (**15**) und 10.0 mg (52.5 μmol) CuI versetzt. Es wurde 18 h bei 40 °C gerührt.

Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 2:1). Es wurde ein gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 299 mg (758 μmol, 87 %).



109

R_f = 0.42 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.01 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H, *H*-11), 7.94 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H, *H*-3), 7.59 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H, *H*-5), 7.54 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 1 H, *H*-13), 7.44 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 1 H, *H*-6), 7.32 (ps. t, 1 H, *H*-12), 4.30 (mc, 1 H, *H*-8), 3.19 (dd, ²*J* = 13.8 Hz, ³*J* = 9.9 Hz, 1 H, *H*-7_a), 3.09 (mc, 1 H, *H*-15_a), 3.06 (dd, ²*J* = 13.8 Hz, ³*J* = 4.9 Hz, 1 H, *H*-7_b), 2.90 (dd, ²*J* = 16.4 Hz, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, *H*-15_b), 2.09 (mc, 1 H, *H*-16_a), 1.92 (dd, ²*J* = 13.0 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, 1 H, *H*-16_b), 0.26 (s, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 150.06 (*C*-2), 148.04 (*C*-14), 145.82 (*C*-10), 142.28 (*C*-9), 135.78 (*C*-5), 135.06 (*C*-1), 132.32 (*C*-6), 131.07 (*C*-13), 128.46 (*C*-12), 127.87 (*C*-3), 122.98 (*C*-4), 122.81 (*C*-11), 102.29 (*C*-17), 97.35 (*C*-18), 46.91 (*C*-8), 34.19 (*C*-7), 30.74 (*C*-15), 30.16 (*C*-16), -0.08 (CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 394 (1), 233 (33), 216 (18), 162 (100), 147 (25), 115 (71).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (w), 1520 (s), 1452 (w), 1347 (m), 1246 (m), 938 (w), 840 (s), 805 (m), 748 (m), 739 (m), 643 (w), 55 (w) cm^{-1} .

8.4.58 Synthese von (Z)-9-Ethynyl-1,2,12,12a-tetrahydrobenzo[g]indan[7,1-cd][1,2]-diazocin (110)

A: Reduktion mit LAH

Unter N_2 -Atm. wurden 149 mg (378 μmol) der Diazocinvorstufe **109** in 150 mL trockenem THF gelöst und mit 500 mg (13.2 mmol) LAH versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde mit 50 mL MeOH versetzt und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde in DCM und 1 M HCl-Lösung aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL DCM extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute A: 20.0 mg (77.4 μmol , 20 %).

B: Reduktion mit Zn-Pulver

Es wurden 340 mg (862 μmol) der Nitrokomponente **109** in 150 mL EtOH gelöst und auf Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 820 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 20 mL heißem H_2O und 900 mg (13.8 mmol) Zn-Staub hinzugegeben und 18 h unter Rückfluss gerührt.

Das Gemisch wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

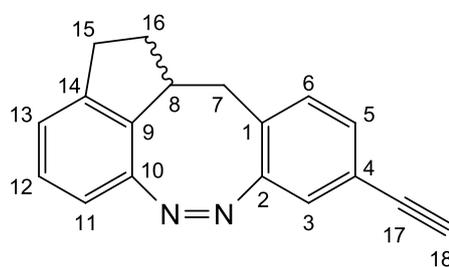
Ausbeute B: 54.9 mg (213 μmol , 25 %).

C: Reduktion mit D-Glucose

Eine Lösung aus 146 mg (370 μmol) der Nitroverbindung **109** in 150 mL EtOH wurde auf 70 °C erhitzt und mit 890 mg NaOH in 10 mL H₂O und 670 mg (3.72 mmol) D-Glucose in 5 mL H₂O versetzt. Es wurde 18 h bei 70 °C gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde mit 100 mL H₂O versetzt und dreimal mit je 100 mL EE extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/DCM, 1:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute C: 29.7 mg (113 μmol , 31 %).

**110**

Schmp.: 154 °C.

R_f = 0.25 (*n*-Pentan/DCM, 1:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.18 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, *H*-5), 7.11 (ps. t, 1 H, *H*-12), 7.01 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, *H*-6), 6.96 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 1 H, *H*-13), 6.94 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, *H*-3), 6.81 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, *H*-11), 3.59 (m_c, 1 H, *H*-8), 3.01 (s, 1 H, *H*-18), 2.94 (dd, ²*J* = 13.9 Hz, ³*J* = 7.6 Hz, 1 H, *H*-7a), 2.74 (m_c, 1 H, *H*-15a), 2.68 (dd, ²*J* = 15.5 Hz, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H, *H*-15b), 2.51 (d, ²*J* = 13.9 Hz, 1 H, *H*-7b), 2.18 (m_c, 1 H, *H*-16a), 1.72 (m_c, 1 H, *H*-16b) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 155.83 (*C*-2), 152.14 (*C*-10), 145.95 (*C*-14), 131.55 (*C*-9), 130.21 (*C*-5), 130.01 (*C*-6), 127.78 (*C*-1), 127.33 (*C*-12), 123.97 (*C*-13), 121.71 (*C*-3), 120.99 (*C*-4), 118.20 (*C*-11), 82.90 (*C*-17), 77.80 (*C*-18), 45.49 (*C*-8), 34.28 (*C*-7), 32.75 (*C*-16), 31.05 (*C*-15) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 258 (63) [M]⁺, 229 (78), 215 (100), 202 (84), 189 (31), 115 (49).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3264 (m), 3075 (w), 2998 (w), 2990 (w), 2853 (w), 1485 (w), 1457 (w), 1392 (w), 1259 (w), 924 (w), 909 (w), 828 (m), 778 (m), 754 (m), 663 (s), 635 (m), 578 (w) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 401 (2.78), 292 (3.37), 249 (4.29), 240 (4.39) nm.

EA für C₁₈H₁₄N₂

ber.: C: 83.69, H: 5.46, N: 10.84 %;

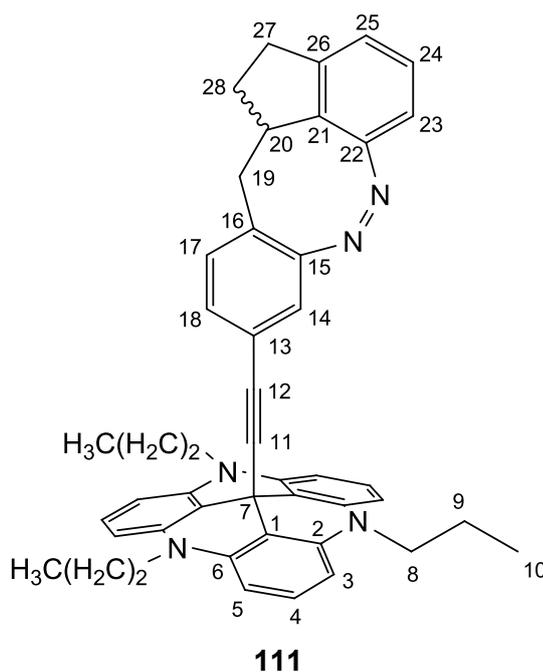
gef.: C: 83.43, H: 5.66, N: 11.10 %.

8.4.59 Synthese von (Z)-12c-(1,2,12,12a-Tetrahydrobenzo[g]indeno[7,1-cd][1,2]diazocin-9-yl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (111)

Unter N₂-Atm. wurden 70.0 mg (271 μ mol) des Diazocins **110** in 70 mL trockenem THF gelöst und mit 100 mg (1.78 mmol) gemörsertem KOH und 150 mg (303 μ mol) Propyl-TATA **9** versetzt. Es wurde 18 h unter Rückfluss gerührt.

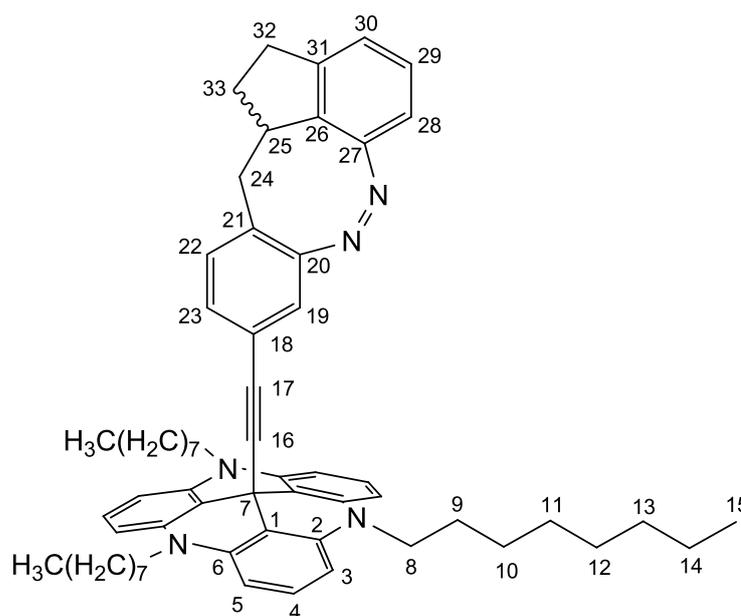
Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 mL H₂O/Et₂O gegeben und die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde dreimal mit je 50 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über bas. Al₂O₃ filtriert (Akt. I, Et₂O/Aceton, 19:1). Das Rohprodukt wurde aus *n*-Pentan/Et₂O (9:1) umkristallisiert und es wurde ein gelb-oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 85.6 mg (129 μ mol, 47 %).



Schmp.: 158 °C.

Ausbeute: 199 mg (227 μmol , 61 %).



112

Schmp.: 112 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 K): δ = 7.17 (t, 3J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-4), 7.02 (ps. t, 1 H, *H*-29), 6.97 (d, 3J = 7.9 Hz, 1 H, *H*-22), 6.89 (d, 3J = 7.4 Hz, 1 H, *H*-30), 6.76 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H, *H*-23), 6.66 (d, 3J = 7.8 Hz, 1 H, *H*-28), 6.63 (d, 3J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 6.45 (d, 4J = 1.7 Hz, 1 H, *H*-19), 3.96 (ps. t, 6 H, *H*-8), 3.53 (m_c, 1 H, *H*-25), 2.73 (dd, 2J = 13.9 Hz, 3J = 7.6 Hz, 1 H, *H*-24a), 2.66 (m_c, 1 H, *H*-32a), 2.57 (dd, 2J = 15.5 Hz, 3J = 8.4 Hz, 1 H, *H*-32b), 2.49 (d, 2J = 13.9 Hz, 1 H, *H*-24b), 2.14 (m_c, 1 H, *H*-33a), 1.80 (ps. quint., 6 H, *H*-9), 1.62 (m_c, 1 H, *H*-33b), 1.48 (ps. quint., 6 H, *H*-10), 1.37 (ps. quint., 6 H, *H*-11), 1.33-1.17 (C-12, C-13, C-14), 0.87 (ps. t, 9 H, *H*-15) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 K): δ = 156.94 (C-20), 153.21 (C-27), 146.84 (C-31), 141.37 (C-2, C-6), 132.34 (C-26), 130.79 (C-22), 130.00 (C-23), 129.36 (C-4), 127.91 (C-29), 127.41 (C-21), 124.28 (C-30), 123.23 (C-18), 120.64 (C-19), 118.37 (C-28), 110.75 (C-1), 106.05 (C-3, C-5), 96.46 (C-16), 83.42 (C-17), 46.66 (C-8), 46.10 (C-25), 34.33 (C-24), 33.21 (C-33), 32.56 (C-13), 31.31 (C-32), 30.23 (C-11), 30.07 (C-12), 28.95 (C-7), 27.42 (C-10), 26.67 (C-9), 23.32 (C-14), 14.38 (C-15) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 876 [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2884 (m), 1978 (w), 1615 (m), 1579 (s), 1481 (m), 1456 (m), 1395 (s), 1246 (m), 1170 (m), 749 (m), 728 (m), 685 (w), 588 (w), 526 (w) cm^{-1} .

UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 335 (3.92), 287 (4.54), 265 (4.77), 253 (4.63) nm.

EA für C₆₁H₇₃N₅

ber.: C: 83.61, H: 8.40, N: 7.99 %;

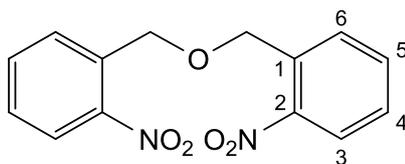
gef.: C: 83.33, H: 8.37, N: 8.02 %.

8.4.61 Synthese von 2,2'-[Oxybis(methylen)]bis(nitrobenzol) (114)

Es wurden 4.60 g (30.4 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**97**) in 20 mL MeNO₂ gelöst und mit 5.00 mL (31.3 mmol) Triethylsilan versetzt. Bei 0 °C wurden 200 µL TfOH hinzugegeben und anschließend wurde 20 min bei Raumtemp. gerührt.

Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Nitromethan und 100 mL *n*-Pentan gewaschen. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.72 g (12.9 mmol, 85 %).

Lit.:^[167] 78 %.**114**

Schmp.: 162 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.10 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, *H*-3), 7.84 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2 H, *H*-6), 7.68 (ps. t, 2 H, *H*-5), 7.48 (m_c, 2 H, *H*-4), 5.07 (s, 4 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 147.45 (*C*-2), 134.61 (*C*-1), 133.94 (*C*-5), 128.77 (*C*-6), 128.39 (*C*-4), 124.99 (*C*-3), 69.93 (CH₂) ppm.

MS (ESI-TOF, CHCl₃): *m/z* (%) = 311 (100) [M+Na]⁺.EA für C₁₄H₁₂N₂O₅

ber.: C: 58.33, H: 4.20, N: 9.72 %;

gef.: C: 57.53, H: 4.11, N: 9.46 %.

Es konnte keine hochauflösende Masse bestimmt werden.

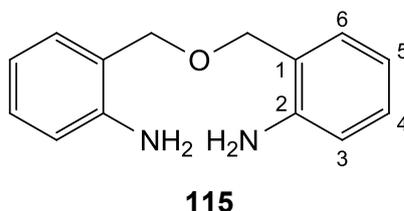
8.4.62 Synthese von 2,2'-[Oxybis(methylen)]dianilin (115)

Zu einer Lösung aus 600 mg (2.08 mmol) des Benzylethers **114** in 200 mL EtOH wurden 150 mg Pd/C (10 %) und 600 μ L (12.3 mmol) Hydrazinhydrat gegeben. Es wurde 1.5 h unter Rückfluss gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde in DCM aufgenommen. Es wurde erneut über Celite filtriert und das Lösungsmittel wurde anschließend i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus *n*-Pentan/Toluol (1:1) umkristallisiert und es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 418 mg (1.83 mmol, 88 %).

Lit.:^[167] 93 %.



Schmp.: 62 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.15 (ps. t, 2 H, *H*-4), 7.05 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2 H, *H*-6), 6.72 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2 H, *H*-5), 6.69 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2 H, *H*-3), 4.51 (s, 4 H, CH₂), 4.10 (br. s, 4 H, NH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 146.48 (*C*-2), 130.53 (*C*-6), 129.63 (*C*-4), 121.91 (*C*-1), 118.11 (*C*-5), 115.94 (*C*-3), 70.40 (CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 228 (6) [M]⁺, 122 (20), 106 (100), 77 (20).

EA für C₁₄H₁₆N₂O

ber.: C: 73.66, H: 7.06, N: 12.72 %;

gef.: C: 73.69, H: 7.11, N: 12.41 %.

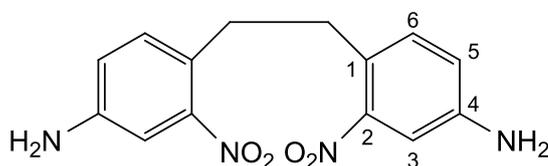
8.4.63 Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitroanilin) (**118**)

Zu einer 60 °C warmen Lösung aus 5.00 g (23.6 mmol) 4,4'-Ethylendianilin (**117**) in 40 mL konz. H₂SO₄ wurden tropfenweise 4.40 g (51.8 mmol) NaNO₃ in 45 mL H₂SO₄ gegeben und anschließend wurde 6 h bei 60 °C gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde bei 0 °C auf 200 mL H₂O gegeben und mit 28 proz. NH₃-Lösung neutralisiert. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 200 mL H₂O gewaschen. Es wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7.02 g (23.2 mmol, 98 %).

Lit.:^[114] 99 %.



118

Schmp.: 215 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 7.20 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2 H, H-3), 7.08 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-6), 6.91 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 2 H, H-5), 5.12 (br. s, 4 H, NH₂), 2.98 (s, 4 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 151.15 (C-2), 148.99 (C-4), 133.68 (C-6), 123.87 (C-1), 119.96 (C-5), 109.78 (C-3), 34.33 (CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302 (18) [M]⁺, 151 (100).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 303 (22) [M+H]⁺, 225 (100), 191 (23), 113 (23).

HRMS (EI, 70 eV): m/z = ber.: 302.1015, gef.: 302.1030 (C₁₄H₁₄N₄).

8.4.64 Synthese von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3,8-diamin (116)**A: Reduktion mit D-Glucose**

Eine Lösung aus 1.06 g (3.51 mmol) der Dinitrokomponente **118** in 150 mL EtOH wurde mit 8.80 g NaOH in 35 mL H₂O versetzt und auf 70 °C erhitzt. Es wurden 6.50 g (36.1 mmol) D-Glucose in 20 mL H₂O hinzugegeben und 18 h bei 70 °C gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 500 mL H₂O versetzt und dreimal mit je 100 mL EE extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/EE, 1:1) und es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute A: 30.0 mg (126 µmol, 4 %).

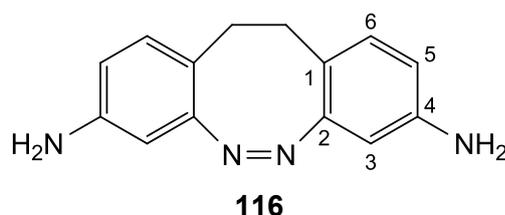
Lit.:^[114] 30 %.

B: Reduktion mit Zn-Pulver

Zu einer Lösung aus 1.06 g (3.51 mmol) der Dinitrovorstufe **118** in 150 mL EtOH wurden 1.60 g Ba(OH)₂ x 8 H₂O in 20 mL heißem H₂O und 2.00 g (30.6 mmol) Zn-Pulver gegeben und 18 h unter Rückfluss gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und anschließend wurde 2 h Druckluft durch das Filtrat geleitet. Die Lösung wurde mit 200 mL H₂O versetzt und dreimal mit je 150 mL EE extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/EE, 1:1). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute B: 227 mg (953 µmol, 27 %).



Schmp.: 198 °C.

R_f = 0.08 (Cyclohexan/EE, 1:1).

¹H-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ = 8.13 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, H-2), 7.71 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, H-3), 4.56 (t, ³J = 5.2 Hz, 3 H, OH), 3.74 (d, ³J = 5.2 Hz, 6 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ = 151.90 (C-4), 145.48 (C-1), 129.24 (C-3), 122.37 (C-2), 62.78 (CH₂), 50.26 (C-5) ppm.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 228 (100) [M+H]⁺.

EA für C₁₀H₁₃NO₅

ber.: C: 52.86, H: 5.77, N: 6.16 %;

gef.: C: 52.81, H: 5.73, N: 6.16 %.

8.4.66 Synthese von (*E*)-2-(Hydroxymethyl)-2-(4-[phenyldiazenyl]phenyl)propan-1,3-diol (**128**)

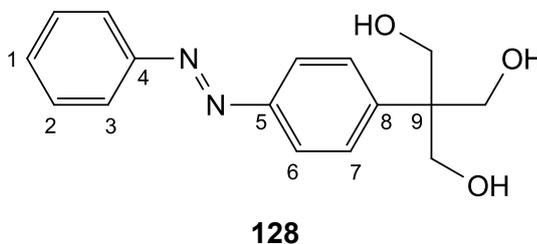
In einem Schikanekolben mit H₂-Atm. wurden 2.00 g (8.80 mmol) des Triols **120** in 200 mL MeOH gelöst und auf 60 °C erwärmt. Es wurden 120 mg Pd/C (10 %) hinzugegeben und 4 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Mixtur wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in 10 mL DCM gelöst und mit 1.00 g (9.34 mmol) Nitrosobenzol (**18**) und 80 mL Eisessig versetzt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM/MeOH, 9:1). Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

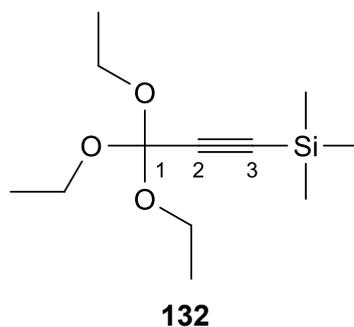
Ausbeute: 1.80 g (6.29 mmol, 71 %).

Lit.:^[186] 57 %.



Schmp.: 127 °C.

R_f = 0.38 (DCM/MeOH, 9:1).



$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 3.68$ (q, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, CH_2), 1.23 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 9 H, CH_3), 0.19 (s, 9 H, Si-CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 108.58$ (C-1), 98.79 (C-2), 89.01 (C-3), 59.10 (CH_2), 15.04 (CH_3), -0.17 (Si-CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = -16.61$ ppm.

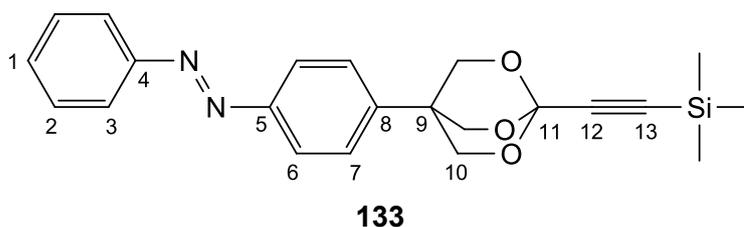
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 244 (100) $[\text{M}]^+$.

8.4.68 Synthese von (*E*)-1-Phenyl-2-(4-{1-[(trimethylsilyl)ethynyl]-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octan-4-yl}phenyl)diazen (**133**)

Eine Lösung aus 308 mg (1.08 mmol) des Triols **128** in 80 mL Toluol wurde mit 260 mg (1.06 mmol) des Orthoesters **132** und einer katalytischen Menge *p*-TsOH versetzt. Es wurde 3 d bei 100 °C gerührt, wobei entstandenes EtOH abdestilliert wurde.

Es wurden 40 mL Toluol abdestilliert und die Reaktionsmischung wurde fünfmal mit je 50 mL H_2O gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 239 mg (609 μmol , 57 %).



Schmp.: 309 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.92 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4 H, *H*-3, *H*-6), 7.55-7.46 (m, 3 H, *H*-1, *H*-2), 7.29 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H, *H*-7), 4.44 (s, 6 H, *H*-10), 0.23 (s, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.66 (*C*-4), 152.36 (*C*-5), 137.94 (*C*-8), 131.59 (*C*-1), 129.30 (*C*-2), 126.20 (*C*-7), 123.66 (*C*-6), 123.14 (*C*-3), 101.67 (*C*-11), 96.62 (*C*-12), 88.50 (*C*-13), 72.03 (*C*-10), 36.95 (*C*-9), -0.43 (CH₃) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -15.44 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 392 (43) [M]⁺, 362 (100), 187 (36), 131 (27), 115 (40), 105 (58).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 393 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3120 (w), 2961 (w), 2884 (w), 1465 (w), 1393 (w), 1354 (w), 1291 (m), 1248 (m), 1213 (w), 1156 (w), 1085 (m), 1012 (m), 963 (m), 841 (s), 762 (s), 684 (m), 561 (m), 527 (m) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{\max} = 448, 321, 231 nm.

EA für C₂₂H₂₄N₂O₃Si ber.: C: 67.32, H: 6.16, N: 7.14 %;

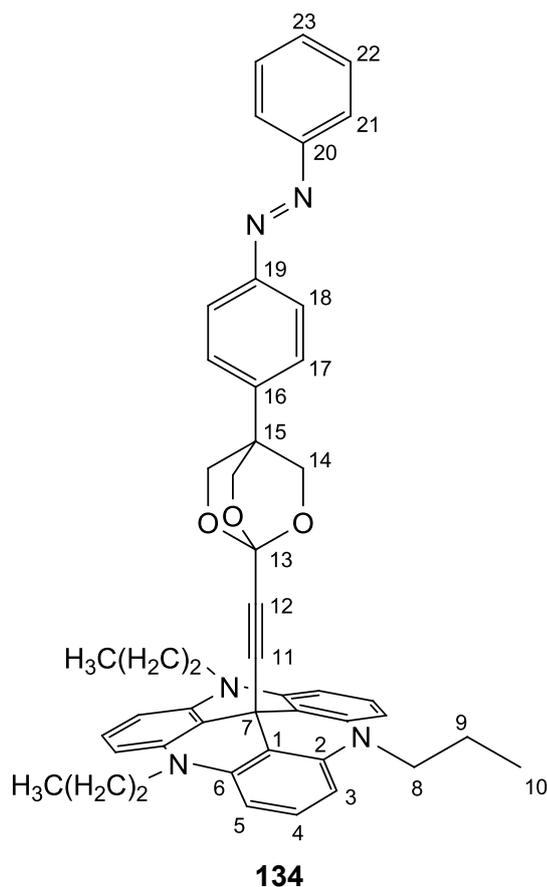
gef.: C: 67.49, H: 6.26, N: 7.10 %.

8.4.69 Synthese von (*E*)-12c-({4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan-1-yl}ethinyl)-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (134)

Unter N₂-Atm. wurden 61.1 mg (156 μmol) des Azobenzols **133** in 50 mL trockenem THF gelöst und mit 100 mg (202 μmol) Propyl-TATA **9** und 75.0 mg (1.34 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Es wurde 18 h unter Rückfluss gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde mit je 20 mL H₂O und Et₂O versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde dreimal mit je 30 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über bas. Al₂O₃ filtriert (Akt. I, Et₂O/Aceton, 49:1). Das Rohprodukt wurde aus Et₂O umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 84.5 mg (116 μmol, 75 %).



Schmp.: 222 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 7.93-7.87 (m, 4 H, *H*-18, *H*-21), 7.61-7.53 (m, 3 H, *H*-22, *H*-23), 7.43 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2 H, *H*-17), 7.23 (t, ³*J* = 8.3 Hz, 3 H, *H*-4), 6.66 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 4.20 (s, 6 H, *H*-14), 3.94 (ps. t, 6 H, *H*-8), 1.86 (ps. sext., 6 H, *H*-9), 1.09 (ps. t, 9 H, *H*-10) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 153.40 (*C*-20), 152.35 (*C*-19), 141.36 (*C*-2, *C*-6), 139.97 (*C*-16), 132.73 (*C*-23), 130.18 (*C*-22), 129.65 (*C*-4), 127.52 (*C*-17), 123.91 (*C*-21), 123.60 (*C*-18), 109.45 (*C*-1), 106.04 (*C*-3, *C*-5), 103.39 (*C*-13), 85.83 (*C*-11), 79.08 (*C*-12), 71.82 (*C*-14), 48.61 (*C*-8), 36.76 (*C*-15), 28.39 (*C*-7), 19.54 (*C*-9), 11.26 (*C*-10) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): *m/z* = 727 [*M*]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 2878 (w), 1614 (m), 1580 (m), 1484 (m), 1457 (m), 1395 (m), 1310 (m), 1232 (m), 1147 (m), 1093 (m), 1013 (m), 961 (m), 838 (w), 755 (s), 724 (m), 688 (m), 628 (w), 565 (w), 532 (w) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{max} = 326, 296, 270 nm.

EA für C₄₇H₄₅N₅O₃

ber.: C: 77.55, H: 6.23, N: 9.62 %;

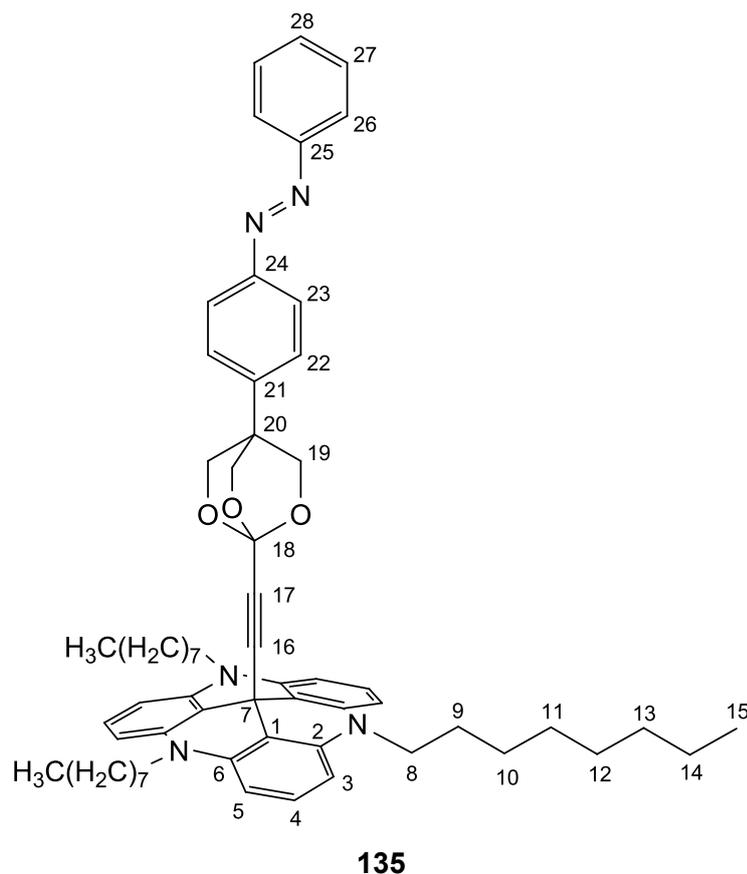
gef.: C: 77.28, H: 6.22, N: 10.02 %.

8.4.70 Synthese von (*E*)-12c-({4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan-1-yl}ethinyl)-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**135**)

Unter N₂-Atm. wurden 100 mg (255 μ mol) des Azobenzols **133** in 50 mL trockenem THF gelöst und mit 200 mg (283 μ mol) Octyl-TATA **10** und 100 mg (1.78 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Es wurde 18 h unter Rückfluss gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde mit je 30 mL H₂O und Et₂O versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde zweimal mit je 50 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über bas. Al₂O₃ filtriert (Akt. I, Et₂O). Das Rohprodukt wurde aus Toluol/MeOH (1:1) umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 153 mg (163 μ mol, 64 %).



Schmp.: 107 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 7.92-7.88 (m, 4 H, *H*-23, *H*-26), 7.60-7.53 (m, 3 H, *H*-27, *H*-28), 7.43 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2 H, *H*-22), 7.23 (t, ³*J* = 8.3 Hz, 3 H, *H*-4), 6.67 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 4.20 (s, 6 H, *H*-19), 3.98 (ps. t, 6 H, *H*-8), 1.85 (ps. quint., 6 H,

$H-9$), 1.55 (ps. quint., 6 H, $H-10$), 1.45 (ps. quint., 6 H, $H-11$), 1.39 (ps. quint., 6 H, $H-12$), 1.37-1.26 (m, 12 H, $H-13$, $H-14$), 0.90 (ps. t, 9 H, $H-15$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 K): δ = 153.40 ($C-25$), 152.70 ($C-24$), 141.36 ($C-2$, $C-6$), 140.07 ($C-21$), 132.36 ($C-28$), 130.18 ($C-27$), 129.64 ($C-4$), 127.49 ($C-22$), 123.93 ($C-26$), 123.61 ($C-23$), 109.57 ($C-1$), 106.03 ($C-3$, $C-5$), 103.33 ($C-18$), 85.75 ($C-16$), 78.90 ($C-17$), 71.83 ($C-19$), 47.03 ($C-8$), 37.34 ($C-20$), 32.65 ($C-13$), 30.24 ($C-11$), 30.07 ($C-12$), 28.51 ($C-7$), 27.52 ($C-10$), 26.37 ($C-9$), 23.36 ($C-14$), 14.40 ($C-15$) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 938 $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (w), 2851 (w), 2250 (w), 1614 (m), 1579 (m), 1482 (m), 1456 (s), 1392 (m), 1307 (m), 1245 (m), 1167 (m), 1094 (m), 1013 (m), 961 (m), 838 (w), 754 (s), 721 (m), 686 (m), 657 (w), 562 (w), 528 (w) cm^{-1} .

UV (MeCN): λ_{max} = 326, 296, 271 nm.

EA für $\text{C}_{62}\text{H}_{75}\text{N}_5\text{O}_3$ ber.: C: 79.36, H: 8.06, N: 7.46 %;
gef.: C: 79.87, H: 8.23, N: 7.48 %.

8.4.71 Synthese von (*E*)-2-(Hydroxymethyl)-2-{4-[(4-methoxyphenyl)diazenyl]phenyl}-propan-1,3-diol (**140**)

A: Azokondensation

Eine Lösung aus 1.00 g (4.40 mmol) des Triols **120** in 50 ml EtOH wurde mit 353 mg (6.60 mmol) NH_4Cl und 720 mg (11.0 mmol) Zn-Pulver versetzt. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt.

Der Feststoff wurde abfiltriert und mit je 50 mL EtOH und H_2O gewaschen. Das Filtrat wurde mit 1.96 g (7.25 mmol) FeCl_3 in 40 ml H_2O versetzt und anschließend dreimal mit je 50 mL EE extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Zwischenprodukt **139** wurde ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

Die erhaltene Nitrosoverbindung **139** wurde in 50 mL Eisessig gelöst, mit 360 mg (2.92 mmol) *p*-Anisidin (**137**) versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM/MeOH, 9:1). Das Rohprodukt wurde aus DCM umkristallisiert und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

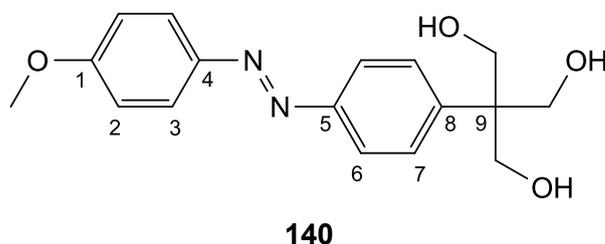
Ausbeute A: 89.0 mg (281 μmol , 10 %).

B: Nucleophile Substitution

Es wurden 1.65 g (71.8 mmol) Na mit 30 mL MeOH versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 112 mg (368 μmol) des Triols **143** hinzugegeben und 18 h unter Rückfluss gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde mit 50 mL H₂O versetzt und dreimal mit je 30 mL EE extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM/MeOH, 9:1). Es wurde ein oranges Produkt erhalten.

Ausbeute B: 101 mg (319 μmol , 87 %).



Schmp.: 201 °C.

R_f = 0.25 (DCM/MeOH, 9:1).

¹H-NMR (600.1 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ = 7.88 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, H-3), 7.78 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-6), 7.62 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-7), 7.13 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, H-2), 3.87 (s, 3 H, CH₃), 3.76 (s, 6 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ = 161.78 (C-1), 150.04 (C-5), 146.61 (C-8), 146.27 (C-4), 128.68 (C-7), 124.38 (C-3), 121.41 (C-6), 114.57 (C-2), 63.19 (CH₂), 55.64 (CH₃), 49.64 (C-9) ppm.

MS (ESI-TOF, CHCl₃): m/z (%) = 317 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3235 (br. w), 2941 (w), 1600 (m), 1581 (m), 1497 (m), 1415 (w), 1295 (w), 1246 (s), 1136 (m), 1019 (m), 838 (m), 771 (w), 655 (w), 582 (w), 552 (w), 529 (w) cm^{-1} .

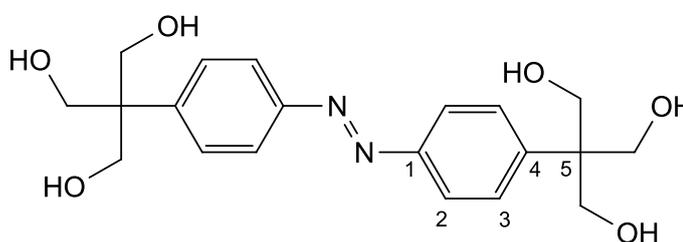
UV (MeCN): λ_{max} = 431, 347, 238 nm.

EA für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$

ber.: C: 64.54, H: 6.37, N: 8.86 %;

gef.: C: 64.30, H: 6.33, N: 8.88 %.

Charakterisierung des Nebenprodukts aus A: (*E*)-2,2'-(Diazen-1,2-diylbis[4,1-phenylen])bis[2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol] (141**)**



141

Ausbeute: 649 mg (1.66 mmol, 76 % bezogen auf **120**).

Schmp.: 111 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 300 K): δ = 8.14 (d, 3J = 9.1 Hz, 4 H, *H*-2), 7.71 (d, 3J = 9.1 Hz, 4 H, *H*-3), 4.56 (t, 3J = 5.1 Hz, 6 H, *OH*), 3.74 (d, 3J = 5.1 Hz, 12 H, *CH*₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 300 K): δ = 151.90 (*C*-1), 145.50 (*C*-4), 129.25 (*C*-3), 122.39 (*C*-2), 62.80 (*CH*₂), 50.57 (*C*-5) ppm.

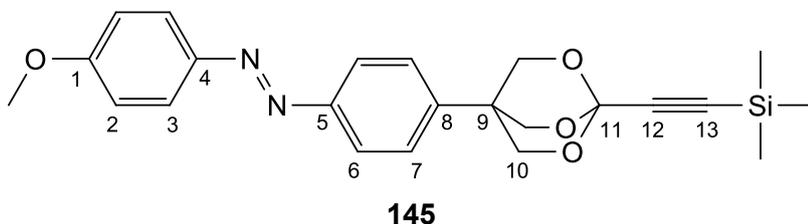
8.4.72 Synthese von (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-{1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan-4-yl}phenyl)diazen (145**)**

Es wurden 288 mg (910 μmol) des Triols **140** in 80 mL heißem Toluol gelöst und mit 224 mg (917 μmol) des Orthoesters **132** und einer katalytischen Menge *p*-TsOH versetzt. Über einen Zeitraum von 3 h wurden insgesamt 300 mL Toluol hinzugegeben und abdestilliert.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 1 mL Et_3N versetzt und dreimal mit je 30 mL ges. Na_2CO_3 -Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel

wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM) und es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 251 mg (594 μmol , 65 %).



Schmp.: 276 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7.92 (d, 3J = 9.1 Hz, 2 H, H -3), 7.87 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, H -6), 7.26 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, H -7), 7.01 (d, 3J = 9.1 Hz, 2 H, H -2), 4.44 (s, 6 H, H -10), 3.90 (s, 3 H, CH_3), 0.23 (s, 9 H, Si-CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 162.60 (C -1), 152.52 (C -5), 147.07 (C -4), 137.20 (C -8), 126.11 (C -7), 125.12 (C -3), 123.36 (C -6), 114.44 (C -2), 101.82 (C -11), 96.81 (C -12), 88.59 (C -13), 72.07 (C -10), 55.78 (CH_3), 36.90 (C -9), -0.42 (Si-CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -15.46 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 422 (40) $[\text{M}]^+$, 392 (98), 225 (38), 135 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950 (w), 2900 (w), 1599 (w), 1581 (w), 1497 (w), 1292 (m), 1244 (m), 1137 (m), 1084 (m), 1008 (m), 965 (m), 840 (s), 757 (m), 656 (m), 564 (m), 517 (w) cm^{-1} .

UV (MeCN): λ_{max} = 436, 348, 236 nm.

EA für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$

ber.: C: 65.38, H: 6.20, N: 6.63 %;

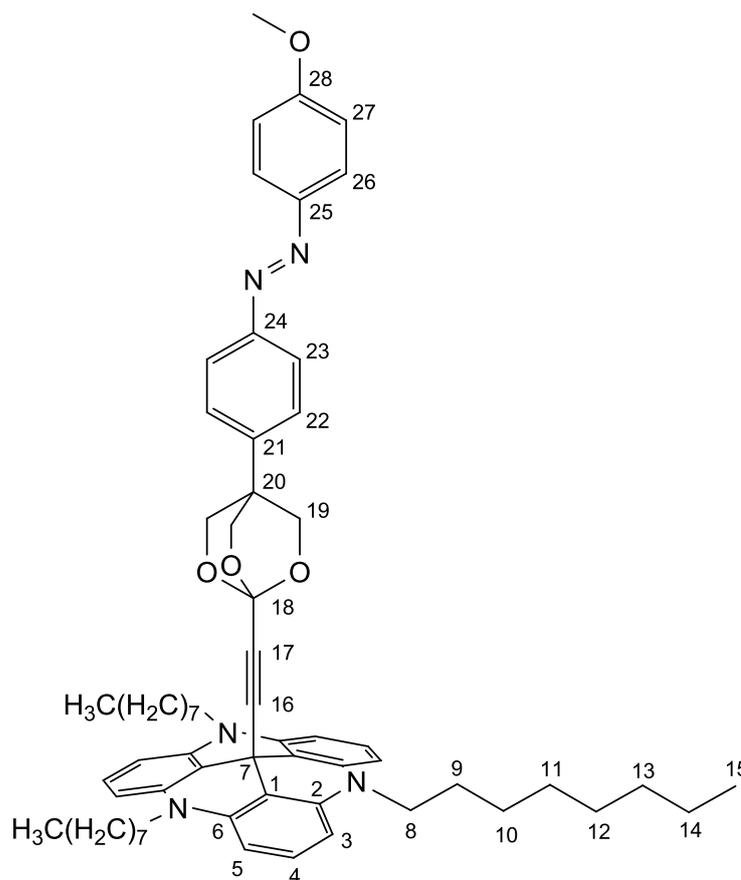
gef.: C: 65.76, H: 6.41, N: 6.01 %.

8.4.73 Synthese von (*E*)-12c-[(4-{4-[(4-Methoxyphenyl)diazanyl]phenyl}-2,6,7-trioxa-bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl]-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (146)

Unter N_2 -Atm. wurden 248 mg (587 μmol) des Azobenzols **145** in 50 mL trockenem THF gelöst und mit 424 mg (601 μmol) Octyl-TATA **10** und 220 mg (3.92 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Es wurde 18 h unter Rückfluss gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 mL ges. NaCl-Lösung gegeben und mit 100 mL Et₂O versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die org. Phase wurde dreimal mit je 100 mL verd. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über bas. Al₂O₃ filtriert (Akt. I, Et₂O). Das Rohprodukt wurde aus EtOH umkristallisiert und es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 370 mg (382 μmol, 65 %).



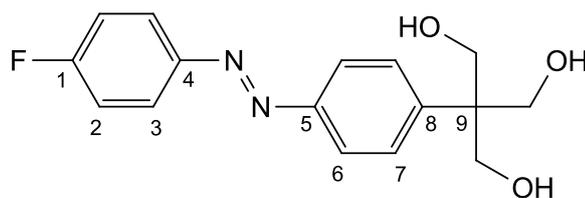
146

Schmp.: 131 °C.

¹H-NMR (600.1 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 7.90 (d, ³J = 9.1 Hz, 2 H, H-26), 7.83 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-23), 7.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-22), 7.23 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-4), 7.10 (d, ³J = 9.1 Hz, 2 H, H-27), 6.67 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-3, H-5), 4.19 (s, 6 H, H-19), 3.98 (ps. t, 6 H, H-8), 3.91 (s, 3 H, CH₃), 1.84 (ps. quint., 6 H, H-9), 1.54 (ps. quint., 6 H, H-10), 1.44 (ps. quint., 6 H, H-11), 1.38 (ps. quint., 6 H, H-12), 1.36-1.28 (m, 12 H, H-13, H-14), 0.89 (ps. t, 9 H, H-15) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 163.56 (C-28), 152.78 (C-24), 147.65 (C-25), 141.35 (C-2, C-6), 139.27 (C-21), 129.65 (C-4), 127.37 (C-22), 125.61 (C-26), 123.64 (C-23),

Ausbeute: 886 mg (2.91 mmol, 66 %).



143

Schmp.: 161 °C.

¹H-NMR (600.1 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ = 7.95 (m_c, 2 H, *H*-3), 7.80 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H, *H*-6), 7.65 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H, *H*-7), 7.43 (t, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-2), 4.51 (t, ³*J* = 5.2 Hz, 3 H, *OH*), 3.76 (d, ³*J* = 5.2 Hz, 6 H, *CH*₂) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ = 163.64 (d, ¹*J* = 250.9 Hz, *C*-1), 149.85 (*C*-5), 148.81 (*C*-4), 147.55 (*C*-8), 128.81 (*C*-7), 124.72 (d, ³*J* = 9.0 Hz, *C*-3), 121.72 (*C*-6), 116.40 (d, ²*J* = 23.1 Hz, *C*-2), 63.14 (*CH*₂), 49.76 (*C*-9) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CDCl₃, 300 K, CFC₃): δ = -109.61 ppm.

MS (ESI-TOF, MeOH): *m/z* (%) = 327 (100) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3227 (br. m), 2949 (w), 1592 (m), 1495 (m), 1404 (w), 1229 (m), 1140 (w), 1074 (m), 1046 (m), 1005 (m), 925 (w), 842 (s), 709 (w), 560 (s), 515 (w) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{max} = 436, 327, 231 nm.

EA für C₁₆H₁₇FN₂O₃

ber.: C: 63.15, H: 5.63, N: 9.21 %;

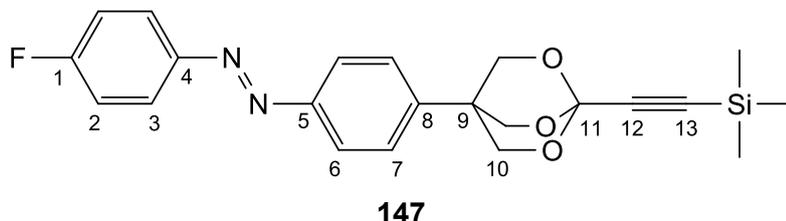
gef.: C: 63.35, H: 5.65, N: 9.30 %.

8.4.75 Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(4-{1-[(trimethylsilyl)ethynyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan-4-yl}phenyl)diazen (**147**)

Zu einer Lösung aus 295 mg (969 μ mol) des Triols **143** in 80 mL heißem Toluol wurden 239 mg (978 μ mol) des Orthoesters **132** und eine katalytische Menge *p*-TsOH gegeben. Über einen Zeitraum von 2 h wurden insgesamt 300 mL Toluol hinzugegeben und abdestilliert.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 1 mL Et₃N versetzt und dreimal mit je 30 mL ges. Na₂CO₃-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (DCM). Es wurde ein gelb-oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 233 mg (568 μmol, 59 %).



Schmp.: 320 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.94 (m_c, 2 H, *H*-3), 7.90 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-6), 7.29 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-7), 7.20 (t, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H, *H*-2), 4.44 (s, 6 H, *H*-10), 0.23 (s, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 164.79 (d, ¹*J* = 253.5 Hz, *C*-1), 152.17 (*C*-5), 149.17 (*C*-4), 138.00 (*C*-8), 126.08 (*C*-7), 125.21 (d, ³*J* = 9.2 Hz, *C*-3), 123.61 (*C*-6), 116.29 (d, ²*J* = 22.9 Hz, *C*-2), 101.81 (*C*-11), 96.74 (*C*-12), 88.66 (*C*-13), 72.01 (*C*-10), 36.95 (*C*-9), -0.43 (CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CDCl₃, 300 K, CFCl₃): δ = -108.53 ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -15.43 ppm.

MS (ESI-TOF, CHCl₃/MeOH): *m/z* (%) = 411 (46) [M+H]⁺, 269 (58), 125 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 2876 (w), 1592 (w), 1497 (w), 1290 (m), 1251 (m), 1228 (m), 1137 (w), 1085 (w), 1008 (m), 963 (m), 841 (s), 762 (m), 706 (w), 652 (w), 560 (m), 511 (w) cm⁻¹.

UV (MeCN): λ_{max} = 438, 323, 230 nm.

EA für C₂₂H₂₃FN₂O₃Si

ber.: C: 64.37, H: 5.65, N: 6.82 %;

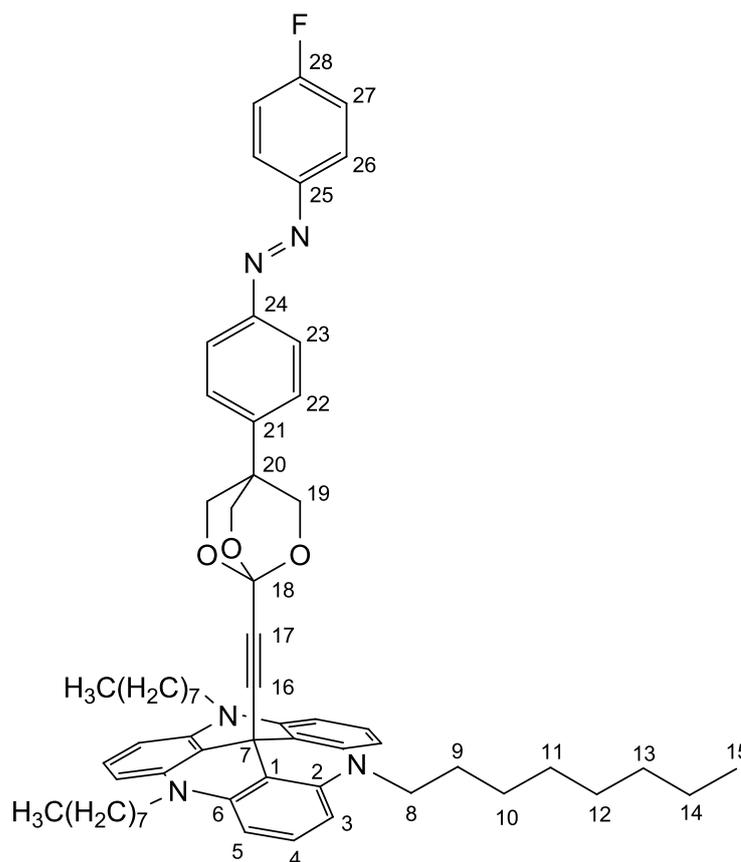
gef.: C: 64.66, H: 5.78, N: 6.78 %.

8.4.76 Synthese von (*E*)-12c-[(4-{4-[(4-Fluorphenyl)diazenyl]phenyl}-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl]-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (148)

Unter N₂-Atm. wurden 206 mg (502 μmol) des Azobenzols **147** in 70 mL trockenem THF gelöst und mit 380 mg (538 μmol) Octyl-TATA **10** und 180 mg (3.21 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Es wurde 18 h unter Rückfluss gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 mL verd. NaCl-Lösung gegeben und mit 100 mL Et₂O extrahiert. Die org. Phase wurde dreimal mit je 100 mL verd. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über bas. Al₂O₃ filtriert (Akt. I, Et₂O/Aceton, 19:1). Das Rohprodukt wurde aus Toluol/EtOH (1:2) umkristallisiert und es wurde ein gelb-oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 219 mg (229 μmol, 46 %).



148

Schmp.: 100 °C.

¹H-NMR (600.1 MHz, (CD₃)₂CO, 300 K): δ = 7.98 (m_c, 2 H, *H*-26), 7.88 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-23), 7.42 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*-22), 7.34 (t, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, *H*-27), 7.23 (t, ³*J* = 8.2 Hz,

3 H, *H*-4), 6.67 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 6 H, *H*-3, *H*-5), 4.19 (s, 6 H, *H*-19), 3.98 (ps. t, 6 H, *H*-8), 1.84 (ps. quint., 6 H, *H*-9), 1.54 (ps. quint., 6 H, *H*-10), 1.44 (ps. quint., 6 H, *H*-11), 1.38 (ps. quint., 6 H, *H*-12), 1.36-1.28 (m, 12 H, *H*-13, *H*-14), 0.89 (ps. t, 9 H, *H*-15) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 K): $\delta = 165.41$ (d, $^1J = 252.1$ Hz, *C*-28), 152.54 (*C*-24), 150.08 (*C*-25), 141.34 (*C*-2, *C*-6), 140.13 (*C*-21), 129.65 (*C*-4), 127.51 (*C*-22), 125.90 (d, $^3J = 8.8$ Hz, *C*-26), 123.93 (*C*-23), 117.05 (d, $^2J = 23.4$ Hz, *C*-27), 109.51 (*C*-1), 106.02 (*C*-3, *C*-5), 103.30 (*C*-18), 85.78 (*C*-16), 78.90 (*C*-17), 71.81 (*C*-19), 47.02 (*C*-8), 37.34 (*C*-20), 32.65 (*C*-13), 30.35 (*C*-11), 30.16 (*C*-12), 28.33 (*C*-7), 27.52 (*C*-10), 26.34 (*C*-9), 23.36 (*C*-14), 14.40 (*C*-15) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.6 MHz, CDCl_3 , 300 K, CFCl_3): $\delta = -110.59$ ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): $m/z = 956$ $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924$ (w), 2853 (w), 2249 (w), 1613 (m), 1579 (m), 1484 (m), 1457 (m), 1396 (m), 1309 (m), 1231 (s), 1168 (m), 1091 (m), 1011 (m), 962 (m), 844 (m), 784 (w), 754 (s), 722 (m), 666 (w), 562 (w) cm^{-1} .

UV (MeCN): $\lambda_{\text{max}} = 329, 296, 271$ nm.

EA für $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{FN}_5\text{O}_3$

ber.: C: 77.87, H: 7.80, N: 7.32 %;

gef.: C: 78.03, H: 7.86, N: 6.93 %.

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

AFM:	Atomic Force Microscopy
AIBN:	Azo-bis-(isobutyronitril)
Akt.:	Aktivitätsstufe
Atm.:	Atmosphäre
ATR:	Attenuated Total Reflection
AuNP:	Gold-Nanopartikel
bas.:	basisch
ber.:	berechnet
Boc:	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
CI:	Chemische Ionisation
Cl-CCA:	4-Chlor- α -cyanozimtsäure
COSY:	Correlated Spectroscopy
CV:	Cyclovoltammetrie
DC:	Dünnschichtchromatographie
DCM:	Dichlormethan
DMSO:	Dimethylsulfoxid
EA:	Elementaranalyse
EE:	Ethylacetat
EI:	Elektronenstoßionisation
ESI:	Elektrosprayionisation
Et ₂ O:	Diethylether
Et ₃ N:	Triethylamin
EtOH:	Ethanol
FD:	Field Desorption

FFM:	Friction Force Measurement
GC:	Gaschromatographie
gef.:	gefunden
ges.:	gesättigt
HMBC:	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HSQC:	Heteronuclear Single Quantum Coherence
i. Vak.:	im Vakuum
IBX:	2-Iodoxybenzoesäure
IR:	Infrarot
IRRAS:	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
konz.:	konzentriert
LAH:	Lithiumaluminiumhydrid
LDI:	Laser Desorption/Ionisation
Lit.:	Literatur
MALDI:	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation
MeCN:	Acetonitril
MeNO ₂ :	Nitromethan
MeOH:	Methanol
MS:	Massenspektrometrie
<i>n</i> -BuLi:	<i>n</i> -Butyllithium
NEXAFS:	Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure
NMP:	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR:	Nuclear Magnetic Resonance
org.:	organisch
Pd/C:	Palladium auf Aktivkohle
ppm:	parts per million
proz.:	prozentig

<i>p</i> -TsOH:	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
rac.:	<i>racemisch</i>
Raumtemp.:	Raumtemperatur
R _f :	Retentionsfaktor
SAM:	Self-Assembled Monolayer
Schmp.:	Schmelzpunkt
SERS:	Surface Enhanced Raman Scattering
SFG:	Sum Frequency Generation
SPR:	Surface Plasmon Resonance
STM:	Scanning Tunneling Microscopy
t _{1/2} :	Halbwertszeit
TATA:	Triazatriangulen
TBAF:	Tetrabutylammoniumfluorid
TDS:	Thermische Desorptionsspektroskopie
TEM:	Transmissionselektronenmikroskopie
<i>tert</i> -BuOK:	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
TfOH:	Trifluormethansulfonsäure
THF:	Tetrahydrofuran
TMEDA:	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMSA:	Tetramethylsilylacetylen
TOF:	Time Of Flight
UV:	Ultraviolett
ver.:	vereinigt
verd.:	verdünnt
VIS:	Visible
wässr.:	wässrig
XPS:	X-ray Photoelectron Spectroscopy

9.2 Röntgenstrukturanalysen

9.2.1 (*E*)-12c-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triaza-triangulen (1)

Table 9.1: Crystal data and structure refinement for herges79.

Identification code	herges79	
Empirical formula	C ₅₇ H ₆₉ N ₅	
Formula weight	824.17	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 16.9122(9) Å	α = 90°.
	b = 28.1901(15) Å	β = 106.099(6)°.
	c = 10.0980(5) Å	γ = 90°.
Volume	4625.5(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.184 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹	
F(000)	1784	
Crystal size	0.4 x 3 x 3 mm ³	
Theta range for data collection	1.91 to 25.00°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 15, -33 ≤ k ≤ 33, -11 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	21766	
Independent reflections	7987 [R(int) = 0.0719]	
Completeness to theta = 25.00°	98.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7987 / 0 / 584	
Goodness-of-fit on F ²	0.964	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0580, wR2 = 0.1400	
R indices (all data)	R1 = 0.0978, wR2 = 0.1611	
Extinction coefficient	0.032(3)	
Largest diff. peak and hole	0.303 and -0.262 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms except the disordered C atoms of lower occupancy were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic

with $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{iso}}(\text{C})$ using a riding model. Some C atoms in one of the side chain are disordered and were refined using a split model.

Table 9.2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4623(1)	6368(1)	4033(2)	24(1)
C(2)	4801(1)	6079(1)	5344(2)	25(1)
C(3)	4453(2)	5626(1)	5336(2)	28(1)
C(4)	4719(2)	5338(1)	6504(3)	31(1)
C(5)	5302(2)	5507(1)	7647(3)	33(1)
C(6)	5626(2)	5959(1)	7694(3)	32(1)
C(7)	5373(1)	6252(1)	6533(2)	26(1)
N(1)	5684(1)	6713(1)	6524(2)	29(1)
C(8)	5240(1)	7051(1)	5581(2)	26(1)
C(9)	5346(2)	7540(1)	5828(3)	32(1)
C(10)	4927(2)	7855(1)	4832(3)	34(1)
C(11)	4386(2)	7704(1)	3616(3)	31(1)
C(12)	4240(1)	7218(1)	3378(2)	26(1)
C(13)	4684(1)	6893(1)	4362(2)	24(1)
N(2)	3674(1)	7048(1)	2184(2)	28(1)
C(14)	3342(1)	6591(1)	2183(2)	27(1)
C(15)	2590(2)	6463(1)	1228(3)	33(1)
C(16)	2286(2)	6014(1)	1264(3)	35(1)
C(17)	2689(2)	5681(1)	2212(3)	34(1)
C(18)	3439(2)	5797(1)	3159(2)	28(1)
N(3)	3869(1)	5466(1)	4139(2)	29(1)
C(19)	3769(1)	6252(1)	3119(2)	24(1)
C(20)	5252(1)	6251(1)	3288(2)	25(1)
C(21)	5771(2)	6168(1)	2720(2)	28(1)
C(22)	6387(1)	6063(1)	2022(2)	27(1)
C(23)	6458(2)	5603(1)	1549(3)	32(1)
C(24)	7053(2)	5499(1)	886(3)	35(1)
C(25)	7584(2)	5848(1)	690(2)	32(1)
N(4)	8172(1)	5694(1)	0(2)	37(1)
N(5)	8660(1)	6011(1)	-148(2)	37(1)
C(26)	7525(2)	6307(1)	1156(3)	34(1)
C(27)	6924(2)	6415(1)	1810(3)	32(1)
C(28)	9251(2)	5847(1)	-836(3)	35(1)
C(29)	9319(2)	5382(1)	-1223(3)	46(1)
C(30)	9922(2)	5264(1)	-1852(3)	54(1)
C(31)	10446(2)	5608(1)	-2096(3)	52(1)
C(32)	10377(2)	6068(1)	-1712(3)	52(1)
C(33)	9772(2)	6189(1)	-1074(3)	45(1)
C(41)	6441(2)	6845(1)	7573(3)	39(1)
C(42)	7188(2)	6605(1)	7345(4)	38(1)

C(43)	7376(2)	6755(1)	6007(4)	66(1)
C(44)	7628(3)	7267(1)	5977(5)	51(1)
C(45)	8080(5)	7353(3)	5037(7)	88(2)
C(46)	8996(5)	7238(2)	5545(8)	86(2)
C(47)	9425(5)	7595(2)	6508(10)	106(3)
C(48)	10395(7)	7468(4)	6977(16)	153(7)
C(42')	7081(12)	7083(6)	6960(20)	107(5)
C(44')	7869(19)	7071(10)	5500(30)	155(10)
C(45')	8700(6)	7220(3)	6227(10)	36(2)
C(46')	9287(14)	7527(8)	5570(20)	103(6)
C(47')	10067(13)	7584(7)	6280(20)	74(5)
C(48')	10489(13)	7418(6)	7676(17)	60(4)

	x	y	z	U(eq)
C(51)	3273(2)	7385(1)	1099(2)	30(1)
C(52)	2515(2)	7634(1)	1315(3)	36(1)
C(53)	2255(2)	8058(1)	336(3)	40(1)
C(54)	2674(2)	8522(1)	929(3)	39(1)
C(55)	2318(2)	8724(1)	2046(3)	42(1)
C(56)	2825(2)	9115(1)	2931(3)	40(1)
C(57)	3661(2)	8952(1)	3820(3)	39(1)
C(58)	4093(2)	9321(1)	4867(3)	44(1)
C(61)	3492(2)	4997(1)	4153(3)	31(1)
C(62)	2803(2)	5005(1)	4863(3)	33(1)
C(63)	2317(2)	4546(1)	4726(2)	29(1)
C(64)	1614(2)	4591(1)	5383(3)	33(1)
C(65)	1126(2)	4141(1)	5408(3)	31(1)
C(66)	443(2)	4220(1)	6102(3)	35(1)
C(67)	-43(2)	3780(1)	6243(3)	46(1)
C(68)	-716(2)	3884(1)	6946(3)	53(1)

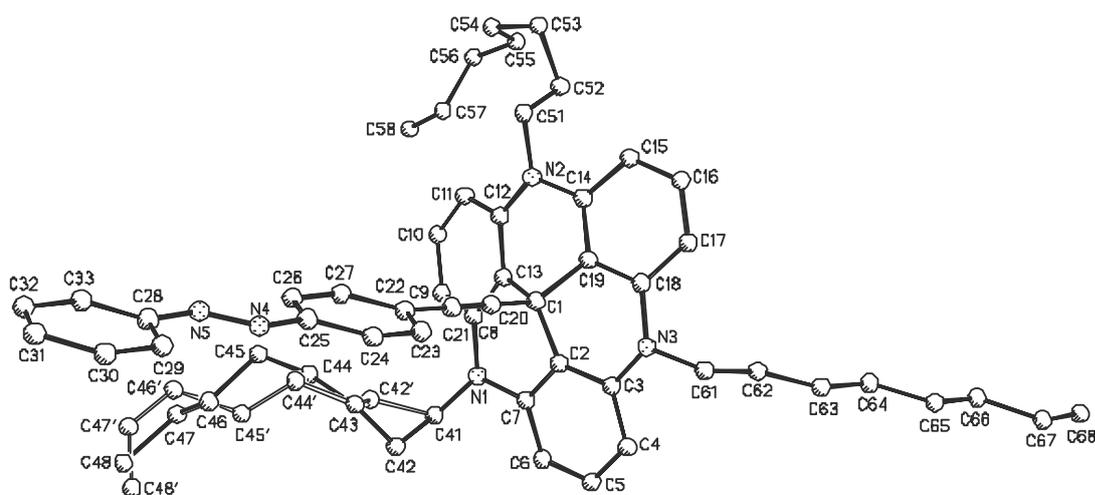


Table 9.3: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(20)	1.501(3)	C(25)-N(4)	1.431(3)
C(1)-C(2)	1.511(3)	N(4)-N(5)	1.253(3)

C(1)-C(13)	1.514(3)	N(5)-C(28)	1.442(3)
C(1)-C(19)	1.518(3)	C(26)-C(27)	1.390(3)
C(2)-C(7)	1.403(3)	C(28)-C(33)	1.373(4)
C(2)-C(3)	1.407(3)	C(28)-C(29)	1.381(4)
C(3)-C(4)	1.399(3)	C(29)-C(30)	1.383(4)
C(3)-N(3)	1.406(3)	C(30)-C(31)	1.383(4)
C(4)-C(5)	1.378(4)	C(31)-C(32)	1.367(4)
C(5)-C(6)	1.383(3)	C(32)-C(33)	1.394(4)
C(6)-C(7)	1.399(3)	C(41)-C(42)	1.505(4)
C(7)-N(1)	1.404(3)	C(41)-C(42')	1.538(18)
N(1)-C(8)	1.410(3)	C(42)-C(43)	1.531(5)
N(1)-C(41)	1.466(3)	C(43)-C(44')	1.41(3)
C(8)-C(13)	1.399(3)	C(43)-C(44)	1.508(5)
C(8)-C(9)	1.401(3)	C(43)-C(42')	1.518(18)
C(9)-C(10)	1.381(4)	C(44)-C(45)	1.395(9)
C(10)-C(11)	1.380(4)	C(45)-C(46)	1.527(9)
C(11)-C(12)	1.399(3)	C(46)-C(47)	1.447(10)
C(12)-N(2)	1.400(3)	C(47)-C(48)	1.616(15)
C(12)-C(13)	1.407(3)	C(44')-C(45')	1.46(3)
N(2)-C(14)	1.404(3)	C(45')-C(46')	1.59(2)
N(2)-C(51)	1.466(3)	C(46')-C(47')	1.32(3)
C(14)-C(19)	1.396(3)	C(47')-C(48')	1.47(3)
C(14)-C(15)	1.413(3)	C(51)-C(52)	1.530(3)
C(15)-C(16)	1.373(3)	C(52)-C(53)	1.535(3)
C(16)-C(17)	1.377(4)	C(53)-C(54)	1.528(4)
C(17)-C(18)	1.400(4)	C(54)-C(55)	1.529(3)
C(18)-C(19)	1.405(3)	C(55)-C(56)	1.524(4)
C(18)-N(3)	1.408(3)	C(56)-C(57)	1.521(4)
N(3)-C(61)	1.468(3)	C(57)-C(58)	1.519(4)
C(20)-C(21)	1.197(3)	C(61)-C(62)	1.528(3)
C(21)-C(22)	1.441(3)	C(62)-C(63)	1.518(3)
C(22)-C(23)	1.397(3)	C(63)-C(64)	1.519(3)
C(22)-C(27)	1.403(3)	C(64)-C(65)	1.518(3)
C(23)-C(24)	1.386(3)	C(65)-C(66)	1.526(3)
C(24)-C(25)	1.382(4)	C(66)-C(67)	1.516(3)
C(25)-C(26)	1.392(3)	C(67)-C(68)	1.528(4)
C(20)-C(1)-C(2)	108.87(18)	C(23)-C(22)-C(27)	118.9(2)
C(20)-C(1)-C(13)	108.05(17)	C(23)-C(22)-C(21)	120.1(2)
C(2)-C(1)-C(13)	110.45(18)	C(27)-C(22)-C(21)	121.0(2)
C(20)-C(1)-C(19)	109.61(18)	C(24)-C(23)-C(22)	120.4(2)
C(2)-C(1)-C(19)	110.04(18)	C(25)-C(24)-C(23)	120.3(2)
C(13)-C(1)-C(19)	109.77(18)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(2)
C(7)-C(2)-C(3)	120.6(2)	C(24)-C(25)-N(4)	114.9(2)
C(7)-C(2)-C(1)	119.06(19)	C(26)-C(25)-N(4)	124.9(2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.1(2)	N(5)-N(4)-C(25)	114.3(2)
C(4)-C(3)-N(3)	121.6(2)	N(4)-N(5)-C(28)	113.3(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(2)	C(27)-C(26)-C(25)	119.7(2)
N(3)-C(3)-C(2)	119.4(2)	C(26)-C(27)-C(22)	120.5(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.6(2)	C(33)-C(28)-C(29)	120.6(2)
C(4)-C(5)-C(6)	122.2(2)	C(33)-C(28)-N(5)	115.1(2)

C(5)-C(6)-C(7)	119.2(2)	C(29)-C(28)-N(5)	124.4(2)
C(6)-C(7)-C(2)	119.4(2)	C(28)-C(29)-C(30)	119.3(3)
C(6)-C(7)-N(1)	121.5(2)	C(29)-C(30)-C(31)	120.2(3)
C(2)-C(7)-N(1)	119.1(2)	C(32)-C(31)-C(30)	120.3(3)
C(7)-N(1)-C(8)	120.0(2)	C(31)-C(32)-C(33)	119.8(3)
C(7)-N(1)-C(41)	119.06(19)	C(28)-C(33)-C(32)	119.8(3)
C(8)-N(1)-C(41)	120.74(19)	N(1)-C(41)-C(42)	112.1(2)
C(13)-C(8)-C(9)	119.5(2)	N(1)-C(41)-C(42')	113.1(8)
C(13)-C(8)-N(1)	118.72(19)	C(42)-C(41)-C(42')	54.7(7)
C(9)-C(8)-N(1)	121.8(2)	C(41)-C(42)-C(43)	113.5(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.2(2)	C(44')-C(43)-C(44)	35.9(12)
C(11)-C(10)-C(9)	121.9(2)	C(44')-C(43)-C(42')	100.4(14)
C(10)-C(11)-C(12)	119.8(2)	C(44)-C(43)-C(42')	64.8(7)
C(11)-C(12)-N(2)	122.0(2)	C(44')-C(43)-C(42)	141.7(12)
C(11)-C(12)-C(13)	118.8(2)	C(44)-C(43)-C(42)	114.3(3)
N(2)-C(12)-C(13)	119.17(19)	C(42')-C(43)-C(42)	54.6(7)
C(8)-C(13)-C(12)	120.6(2)	C(45)-C(44)-C(43)	113.0(5)
C(8)-C(13)-C(1)	119.6(2)	C(44)-C(45)-C(46)	115.6(6)
C(12)-C(13)-C(1)	119.5(2)	C(47)-C(46)-C(45)	110.6(6)
C(12)-N(2)-C(14)	119.58(19)	C(46)-C(47)-C(48)	108.7(7)
C(12)-N(2)-C(51)	119.01(19)	C(43)-C(42')-C(41)	112.4(11)
C(14)-N(2)-C(51)	119.4(2)	C(43)-C(44')-C(45')	126(2)
C(19)-C(14)-N(2)	119.7(2)	C(44')-C(45')-C(46')	124.9(16)
C(19)-C(14)-C(15)	119.1(2)	C(47')-C(46')-C(45')	119.2(18)
N(2)-C(14)-C(15)	121.2(2)	C(46')-C(47')-C(48')	129(2)
C(16)-C(15)-C(14)	119.3(2)	N(2)-C(51)-C(52)	115.05(19)
C(15)-C(16)-C(17)	122.1(2)	C(51)-C(52)-C(53)	111.6(2)
C(16)-C(17)-C(18)	119.7(2)	C(54)-C(53)-C(52)	113.2(2)
C(17)-C(18)-C(19)	119.1(2)	C(53)-C(54)-C(55)	111.9(2)
C(17)-C(18)-N(3)	121.2(2)	C(56)-C(55)-C(54)	115.5(2)
C(19)-C(18)-N(3)	119.7(2)	C(57)-C(56)-C(55)	114.0(2)
C(3)-N(3)-C(18)	119.58(18)	C(58)-C(57)-C(56)	113.1(2)
C(3)-N(3)-C(61)	118.94(19)	N(3)-C(61)-C(62)	112.40(18)
C(18)-N(3)-C(61)	117.6(2)	C(63)-C(62)-C(61)	114.17(19)
C(14)-C(19)-C(18)	120.6(2)	C(62)-C(63)-C(64)	111.03(19)
C(14)-C(19)-C(1)	119.44(19)	C(65)-C(64)-C(63)	115.56(19)
C(18)-C(19)-C(1)	119.8(2)	C(64)-C(65)-C(66)	111.67(19)
C(21)-C(20)-C(1)	177.8(2)	C(67)-C(66)-C(65)	115.0(2)
C(20)-C(21)-C(22)	178.9(3)	C(66)-C(67)-C(68)	112.4(2)

Table 9.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	22(1)	28(1)	25(1)	-1(1)	12(1)	0(1)
C(2)	21(1)	30(1)	28(1)	2(1)	13(1)	4(1)

C(3)	26(1)	30(1)	33(1)	-3(1)	16(1)	0(1)
C(4)	31(1)	30(1)	37(1)	5(1)	19(1)	2(1)
C(5)	33(1)	39(1)	33(1)	10(1)	16(1)	9(1)
C(6)	29(1)	43(1)	27(1)	3(1)	10(1)	4(1)
C(7)	22(1)	32(1)	29(1)	1(1)	13(1)	3(1)
N(1)	25(1)	31(1)	28(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(8)	24(1)	29(1)	30(1)	-1(1)	14(1)	1(1)
C(9)	27(1)	32(1)	36(1)	-6(1)	8(1)	-3(1)
C(10)	29(1)	27(1)	46(2)	-2(1)	13(1)	-1(1)
C(11)	28(1)	29(1)	37(1)	5(1)	14(1)	4(1)
C(12)	23(1)	33(1)	27(1)	-1(1)	13(1)	1(1)
C(13)	21(1)	29(1)	26(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
N(2)	25(1)	33(1)	26(1)	5(1)	7(1)	2(1)
C(14)	23(1)	35(1)	25(1)	-2(1)	11(1)	-1(1)
C(15)	28(1)	45(1)	26(1)	2(1)	7(1)	2(1)
C(16)	24(1)	48(1)	33(1)	-9(1)	7(1)	-4(1)
C(17)	29(1)	38(1)	37(1)	-5(1)	13(1)	-7(1)
C(18)	25(1)	33(1)	29(1)	-3(1)	14(1)	0(1)
N(3)	28(1)	28(1)	34(1)	-1(1)	14(1)	-2(1)
C(19)	20(1)	32(1)	24(1)	-4(1)	11(1)	-1(1)
C(20)	22(1)	28(1)	24(1)	-1(1)	7(1)	-3(1)
C(21)	27(1)	31(1)	27(1)	-2(1)	10(1)	1(1)
C(22)	21(1)	37(1)	24(1)	3(1)	8(1)	4(1)
C(23)	33(1)	33(1)	37(1)	3(1)	19(1)	2(1)
C(24)	35(1)	36(1)	39(2)	1(1)	19(1)	6(1)
C(25)	27(1)	42(1)	28(1)	4(1)	12(1)	9(1)
N(4)	35(1)	43(1)	38(1)	4(1)	20(1)	6(1)
N(5)	28(1)	50(1)	36(1)	2(1)	13(1)	3(1)
C(26)	27(1)	42(1)	38(2)	3(1)	15(1)	-3(1)
C(27)	26(1)	36(1)	38(1)	-2(1)	14(1)	1(1)
C(28)	25(1)	54(2)	28(1)	2(1)	11(1)	7(1)
C(29)	37(2)	59(2)	47(2)	4(1)	21(1)	7(1)
C(30)	48(2)	67(2)	55(2)	-4(2)	28(2)	11(2)
C(31)	35(2)	88(2)	40(2)	2(2)	22(1)	11(2)
C(32)	33(2)	82(2)	46(2)	3(2)	20(1)	-4(1)
C(33)	32(2)	63(2)	43(2)	-1(1)	17(1)	-2(1)
C(41)	37(2)	39(1)	35(2)	-1(1)	0(1)	-4(1)
C(42)	15(2)	25(2)	67(3)	3(2)	-1(2)	1(1)
C(43)	46(2)	50(2)	112(3)	-26(2)	39(2)	-7(1)
C(44)	44(2)	34(2)	71(3)	4(2)	7(2)	5(2)
C(45)	90(5)	94(4)	84(5)	-7(3)	32(4)	5(4)
C(46)	84(5)	65(3)	109(5)	-17(3)	25(4)	5(3)
C(47)	140(7)	78(4)	137(7)	-36(4)	101(6)	-44(4)
C(48)	93(9)	170(11)	230(20)	-66(14)	96(13)	-70(8)
C(51)	28(1)	38(1)	27(1)	7(1)	10(1)	3(1)
C(52)	28(1)	45(1)	39(2)	6(1)	14(1)	6(1)
C(53)	36(2)	47(1)	36(2)	8(1)	7(1)	12(1)
C(54)	36(2)	46(1)	39(2)	12(1)	18(1)	9(1)
C(55)	34(2)	50(2)	46(2)	4(1)	19(1)	6(1)

U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	
C(56)	42(2)	40(1)	42(2)	10(1)	17(1)	9(1)
C(57)	36(2)	37(1)	46(2)	11(1)	17(1)	4(1)
C(58)	43(2)	51(2)	41(2)	10(1)	17(1)	4(1)
C(61)	30(1)	26(1)	42(2)	-4(1)	17(1)	-4(1)
C(62)	33(1)	31(1)	42(2)	-6(1)	20(1)	-4(1)
C(63)	27(1)	30(1)	31(1)	0(1)	9(1)	-2(1)
C(64)	30(1)	33(1)	38(1)	-2(1)	13(1)	-3(1)
C(65)	25(1)	33(1)	37(1)	2(1)	11(1)	-1(1)
C(66)	28(1)	39(1)	41(2)	-1(1)	13(1)	-2(1)
C(67)	42(2)	45(2)	56(2)	-3(1)	24(1)	-12(1)
C(68)	42(2)	66(2)	60(2)	-11(2)	27(2)	-20(1)

Table 9.5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(4)	4500	5028	6510	37
H(5)	5488	5307	8427	40
H(6)	6015	6070	8505	39
H(9)	5701	7652	6670	38
H(10)	5014	8186	4989	40
H(11)	4114	7928	2942	37
H(15)	2298	6687	568	40
H(16)	1782	5929	616	42
H(17)	2459	5374	2221	41
H(23)	6097	5361	1682	39
H(24)	7096	5186	564	42
H(26)	7893	6546	1028	41
H(27)	6878	6730	2116	39
H(29)	8956	5146	-1059	55
H(30)	9975	4945	-2117	65
H(31)	10857	5525	-2533	62
H(32)	10739	6303	-1879	62
H(33)	9722	6508	-804	54
H(41A)	6390	6758	8495	47
H(41B)	6515	7194	7556	47
H(41C)	6688	6557	8085	47
H(41D)	6301	7065	8238	47
H(42A)	7102	6258	7328	46
H(42B)	7670	6678	8131	46
H(43A)	7822	6552	5866	79
H(43B)	6881	6698	5228	79
H(43C)	7701	6487	6513	79
H(43D)	6911	6631	5260	79
H(44A)	7128	7468	5736	61
H(44B)	7962	7361	6910	61
H(45A)	8019	7692	4771	105

H(45B)	7837	7164	4196	105
H(46A)	9072	6924	6001	103

	x	y	z	U(eq)
H(46B)	9231	7224	4751	103
H(47A)	9209	7603	7323	127
H(47B)	9340	7912	6067	127
H(48A)	10691	7704	7643	230
H(48B)	10608	7469	6168	230
H(48C)	10474	7153	7404	230
H(42C)	6835	7371	6449	128
H(42D)	7559	7184	7726	128
H(44C)	7544	7366	5257	186
H(44D)	7908	6933	4615	186
H(45C)	9007	6926	6579	43
H(45D)	8651	7398	7047	43
H(46C)	9278	7383	4677	124
H(46D)	9040	7847	5377	124
H(47C)	10161	7931	6296	89
H(47D)	10388	7450	5680	89
H(48D)	11084	7412	7796	91
H(48E)	10297	7098	7810	91
H(48F)	10367	7634	8354	91
H(51A)	3108	7213	209	36
H(51B)	3680	7629	1028	36
H(52A)	2639	7746	2280	43
H(52B)	2054	7405	1156	43
H(53A)	2388	7988	-539	48
H(53B)	1651	8099	123	48
H(54A)	2606	8757	177	47
H(54B)	3271	8465	1324	47
H(55A)	1762	8851	1598	50
H(55B)	2253	8462	2659	50
H(56A)	2908	9374	2320	48
H(56B)	2509	9247	3538	48
H(57A)	3589	8659	4313	46
H(57B)	4015	8874	3215	46
H(58A)	4626	9197	5406	66
H(58B)	3753	9394	5485	66
H(58C)	4178	9611	4386	66
H(61A)	3921	4769	4637	38
H(61B)	3266	4885	3193	38
H(62A)	3045	5074	5855	40
H(62B)	2420	5267	4469	40
H(63A)	2687	4286	5177	35
H(63B)	2093	4466	3739	35
H(64A)	1841	4703	6343	39
H(64B)	1231	4838	4881	39
H(65A)	1502	3891	5909	38
H(65B)	882	4030	4451	38

H(66A)	690	4353	7032	42
H(66B)	57	4460	5566	42
H(67A)	337	3539	6785	55
H(67B)	-297	3646	5316	55
H(68A)	-1015	3591	7011	80
H(68B)	-1100	4119	6406	80
H(68C)	-466	4009	7874	80

9.2.2 2,2'-[(2*R*,3*S*)-Butan-2,3-diyl]bis(nitrobenzol) (62)

Table 9.6: Crystal data and structure refinement for herges83.

Identification code	herges83		
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄		
Formula weight	300.31		
Temperature	170(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	orthorhombic		
Space group	Pbca		
Unit cell dimensions	a = 12.1214(10) Å	α = 90°.	
	b = 6.6675(5) Å	β = 90°.	
	c = 18.0299(18) Å	γ = 90°.	
Volume	1457.2(2) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.369 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.100 mm ⁻¹		
F(000)	632		
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³		
Theta range for data collection	3.67 to 26.00°.		
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -8 ≤ k ≤ 8, -22 ≤ l ≤ 22		
Reflections collected	12686		
Independent reflections	1419 [R(int) = 0.1299]		
Completeness to theta = 26.00°	99.1 %		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	1419 / 18 / 126		
Goodness-of-fit on F ²	1.048		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1351		
R indices (all data)	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1482		

Extinction coefficient	0.026(13)
Largest diff. peak and hole	0.217 and -0.229 e.Å ⁻³

Comments:

All non-hydrogen atoms except the disordered C atoms of lower occupancy were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{iso}}(\text{C})$ using a riding model. The 6-membered ring as well as one adjacent C atom is disordered and was refined using a split model with sof of 80:20.

Table 9.7: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	3230(1)	2182(2)	6189(1)	28(1)
O(1)	2625(1)	2763(2)	6692(1)	44(1)
O(2)	2898(1)	1529(2)	5595(1)	43(1)
C(1)	5112(2)	3000(4)	5777(2)	24(1)
C(2)	4421(4)	2163(8)	6312(3)	23(1)
C(3)	4810(7)	1271(12)	6958(4)	34(2)
C(4)	5928(6)	1141(14)	7083(4)	34(2)
C(5)	6640(5)	2000(12)	6586(4)	33(1)
C(6)	6243(2)	2875(4)	5942(2)	30(1)
C(7)	4713(2)	3983(3)	5064(1)	24(1)
C(1')	5165(7)	3595(14)	5943(5)	17(3)
C(2')	4437(15)	2440(30)	6353(11)	17(5)
C(3')	4720(20)	1220(40)	6948(14)	16(6)
C(4')	5820(20)	1290(50)	7150(16)	25(5)
C(5')	6570(20)	2180(50)	6687(15)	32(7)
C(6')	6279(8)	3494(16)	6125(6)	23(3)
C(7')	4746(2)	5176(3)	5388(1)	12(1)
C(8)	4912(2)	2583(3)	4387(1)	35(1)

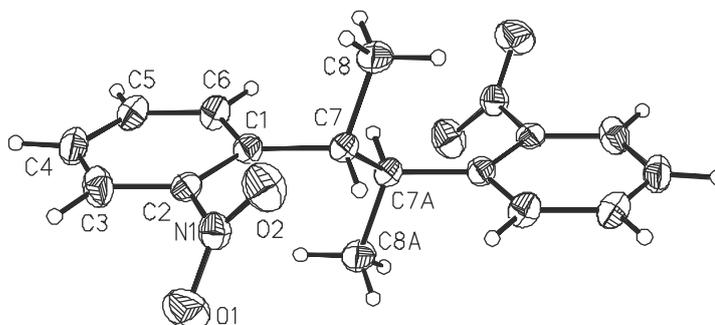


Table 9.8: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-O(2)	1.224(2)	N(1)-O(1)	1.229(2)
N(1)-C(2)	1.460(6)	N(1)-C(2')	1.502(19)
C(1)-C(2)	1.394(4)	C(1')-C(2')	1.384(14)
C(1)-C(6)	1.406(3)	C(1')-C(6')	1.391(11)
C(1)-C(7)	1.522(3)	C(1')-C(7')	1.540(9)
C(2)-C(3)	1.390(5)	C(2')-C(3')	1.392(15)
C(3)-C(4)	1.377(6)	C(3')-C(4')	1.381(16)
C(4)-C(5)	1.369(5)	C(4')-C(5')	1.371(16)
C(5)-C(6)	1.386(5)	C(5')-C(6')	1.387(15)
C(7)-C(7A)	1.541(4)	C(7')-C(7'A)	1.547(4)
C(7)-C(8)	1.555(3)	C(7')-C(8A)	1.602(3)
O(2)-N(1)-O(1)	124.14(15)		
O(1)-N(1)-C(2)	118.8(3)	O(1)-N(1)-C(2')	113.5(8)
O(2)-N(1)-C(2)	117.0(3)	O(2)-N(1)-C(2')	122.2(8)
C(2)-C(1)-C(6)	114.6(3)	C(2')-C(1')-C(6')	117.9(11)
C(2)-C(1)-C(7)	124.5(3)	C(2')-C(1')-C(7')	121.1(10)
C(6)-C(1)-C(7)	121.0(2)	C(6')-C(1')-C(7')	120.4(7)
C(3)-C(2)-C(1)	123.2(5)	C(1')-C(2')-C(3')	125.4(16)
C(3)-C(2)-N(1)	117.8(4)	C(1')-C(2')-N(1)	125.5(14)
C(1)-C(2)-N(1)	119.1(4)	C(3')-C(2')-N(1)	108.9(14)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(5)	C(4')-C(3')-C(2')	115.0(18)
C(5)-C(4)-C(3)	119.1(5)	C(5')-C(4')-C(3')	119.6(19)
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(4)	C(4')-C(5')-C(6')	123.3(19)
C(5)-C(6)-C(1)	122.8(3)	C(5')-C(6')-C(1')	116.7(13)
C(1)-C(7)-C(7A)	111.2(2)	C(1')-C(7')-C(7'A)	110.7(4)
C(1)-C(7)-C(8)	110.79(17)	C(1')-C(7')-C(8A)	112.9(4)
C(7A)-C(7)-C(8)	109.9(2)	C(7'A)-C(7')-C(8A)	105.5(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, -y+1, -z+1$

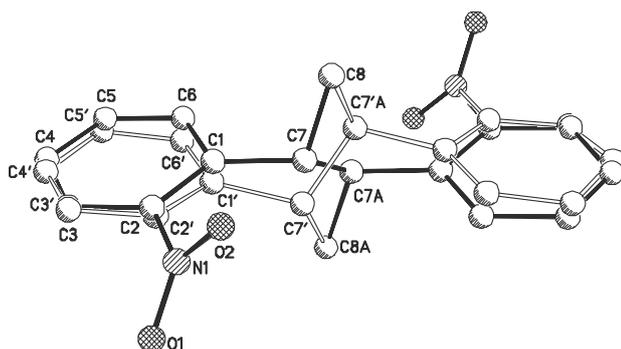


Table 9.9: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	31(1)	27(1)	27(1)	5(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	36(1)	56(1)	42(1)	-1(1)	13(1)	0(1)
O(2)	39(1)	54(1)	36(1)	-1(1)	-7(1)	-7(1)

C(1)	31(1)	19(1)	23(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(2)	32(2)	13(2)	25(2)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(3)	50(4)	25(2)	27(2)	5(1)	-2(1)	-9(1)
C(4)	47(3)	26(2)	28(2)	4(2)	-10(2)	2(2)
C(5)	32(2)	29(2)	37(2)	4(2)	-5(2)	5(1)
C(6)	27(1)	28(1)	34(1)	5(1)	-1(1)	1(1)
C(7)	27(1)	20(1)	25(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(8)	51(1)	21(1)	31(1)	-8(1)	-7(1)	4(1)

Table 9.10: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	4305	752	7312	40
H(4)	6202	463	7508	40
H(5)	7410	1997	6684	40
H(6)	6757	3414	5598	36
H(7)	3902	4227	5109	29
H(3')	4197	398	7197	20
H(4')	6052	725	7608	30
H(5')	7330	1871	6753	39
H(6')	6814	4290	5876	28
H(7')	3924	5087	5353	15
H(8A)	4637	3233	3936	52
H(8B)	4520	1314	4464	52
H(8C)	5703	2321	4336	52
H(8D)	4557	2594	3899	52
H(8E)	4396	2048	4756	52
H(8F)	5572	1738	4369	52

9.2.3 (1*S*,1'*S*/1*R*,1'*R*)-7,7'-Dinitro-2,2',3,3'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-1,1'-biindan (87)

Table 9.11: Crystal data and structure refinement for herges92.

Identification code	herges92
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄
Formula weight	324.33
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c

Unit cell dimensions	a = 16.0789(5) Å b = 8.0785(3) Å c = 12.2064(5) Å	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 104.487(2)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volume	1535.12(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.403 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.101 mm ⁻¹	
F(000)	680	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	3.15 to 27.08°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	21228	
Independent reflections	3346 [R(int) = 0.0692]	
Completeness to theta = 27.08°	98.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3346 / 0 / 217	
Goodness-of-fit on F ²	1.079	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1130	
R indices (all data)	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1163	
Largest diff. peak and hole	0.404 and -0.283 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model.

Table 9.12: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2298(1)	4849(2)	6555(1)	43(1)
O(1)	1744(1)	3836(2)	6576(1)	48(1)
O(2)	2188(1)	6324(2)	6664(2)	92(1)
N(2)	2872(1)	4704(2)	3619(1)	40(1)
O(3)	3247(1)	3444(2)	3461(1)	49(1)
O(4)	3195(1)	6089(2)	3692(1)	63(1)
C(1)	3128(1)	4286(2)	6385(1)	37(1)
C(2)	3813(1)	5393(2)	6652(1)	52(1)
C(3)	4607(1)	4902(3)	6517(2)	62(1)
C(4)	4721(1)	3331(3)	6140(1)	57(1)

C(5)	4040(1)	2235(2)	5893(1)	43(1)
C(6)	4021(1)	472(2)	5487(1)	53(1)
C(7)	3203(1)	-212(2)	5745(1)	47(1)
C(8)	2596(1)	1293(2)	5629(1)	33(1)
C(9)	2053(1)	1427(2)	4378(1)	33(1)
C(10)	1247(1)	317(2)	4209(1)	43(1)
C(11)	546(1)	1447(2)	4437(1)	42(1)
C(12)	788(1)	3112(2)	4060(1)	33(1)
C(13)	276(1)	4497(2)	3779(1)	39(1)
C(14)	624(1)	5936(2)	3465(1)	42(1)
C(15)	1475(1)	5986(2)	3429(1)	40(1)
C(16)	1979(1)	4575(2)	3708(1)	32(1)
C(17)	1653(1)	3107(2)	4027(1)	30(1)
C(18)	3223(1)	2696(2)	6002(1)	33(1)

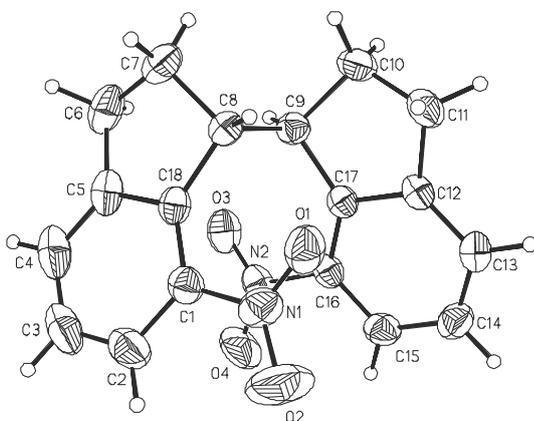


Table 9.13: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-O(1)	1.2146(17)	C(7)-C(8)	1.5429(19)
N(1)-O(2)	1.2172(18)	C(8)-C(18)	1.5102(19)
N(1)-C(1)	1.4718(19)	C(8)-C(9)	1.5622(18)
N(2)-O(3)	1.2225(17)	C(9)-C(17)	1.5171(18)
N(2)-O(4)	1.2274(17)	C(9)-C(10)	1.5468(19)
N(2)-C(16)	1.4708(17)	C(10)-C(11)	1.529(2)
C(1)-C(18)	1.388(2)	C(11)-C(12)	1.5038(19)
C(1)-C(2)	1.393(2)	C(12)-C(13)	1.380(2)
C(2)-C(3)	1.385(3)	C(12)-C(17)	1.4008(18)
C(3)-C(4)	1.378(3)	C(13)-C(14)	1.385(2)
C(4)-C(5)	1.382(2)	C(14)-C(15)	1.381(2)
C(5)-C(18)	1.4023(19)	C(15)-C(16)	1.390(2)
C(5)-C(6)	1.505(2)	C(16)-C(17)	1.3906(18)
C(6)-C(7)	1.530(3)		
O(1)-N(1)-O(2)	122.00(15)	C(17)-C(9)-C(10)	101.50(11)
O(1)-N(1)-C(1)	119.33(12)	C(17)-C(9)-C(8)	115.57(10)
O(2)-N(1)-C(1)	118.67(15)	C(10)-C(9)-C(8)	109.54(11)
O(3)-N(2)-O(4)	123.60(13)	C(11)-C(10)-C(9)	105.09(11)
O(3)-N(2)-C(16)	118.79(12)	C(12)-C(11)-C(10)	102.68(11)
O(4)-N(2)-C(16)	117.60(13)	C(13)-C(12)-C(17)	121.97(12)

C(18)-C(1)-C(2)	121.65(15)	C(13)-C(12)-C(11)	128.10(12)
C(18)-C(1)-N(1)	120.94(12)	C(17)-C(12)-C(11)	109.93(12)
C(2)-C(1)-N(1)	117.39(14)	C(12)-C(13)-C(14)	119.50(13)
C(3)-C(2)-C(1)	119.14(17)	C(15)-C(14)-C(13)	120.33(13)
C(4)-C(3)-C(2)	120.45(16)	C(14)-C(15)-C(16)	119.29(13)
C(3)-C(4)-C(5)	119.93(16)	C(15)-C(16)-C(17)	122.03(12)
C(4)-C(5)-C(18)	121.22(16)	C(15)-C(16)-N(2)	116.30(12)
C(4)-C(5)-C(6)	128.87(15)	C(17)-C(16)-N(2)	121.65(12)
C(18)-C(5)-C(6)	109.91(14)	C(16)-C(17)-C(12)	116.88(12)
C(5)-C(6)-C(7)	102.79(12)	C(16)-C(17)-C(9)	132.73(12)
C(6)-C(7)-C(8)	104.65(13)	C(12)-C(17)-C(9)	110.38(11)
C(18)-C(8)-C(7)	101.79(11)	C(1)-C(18)-C(5)	117.60(13)
C(18)-C(8)-C(9)	114.21(11)	C(1)-C(18)-C(8)	132.37(12)
C(7)-C(8)-C(9)	109.30(11)	C(5)-C(18)-C(8)	110.02(12)

Table 9.14: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for herges87. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^*b^*U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	53(1)	40(1)	37(1)	-6(1)	13(1)	7(1)
O(1)	39(1)	57(1)	51(1)	-5(1)	13(1)	7(1)
O(2)	105(1)	44(1)	142(2)	-26(1)	58(1)	8(1)
N(2)	34(1)	53(1)	32(1)	4(1)	9(1)	-10(1)
O(3)	36(1)	69(1)	46(1)	1(1)	17(1)	1(1)
O(4)	49(1)	63(1)	80(1)	5(1)	19(1)	-26(1)
C(1)	38(1)	39(1)	30(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(2)	57(1)	47(1)	44(1)	2(1)	-2(1)	-13(1)
C(3)	44(1)	77(1)	55(1)	13(1)	-5(1)	-24(1)
C(4)	32(1)	88(1)	50(1)	13(1)	5(1)	-3(1)
C(5)	31(1)	62(1)	36(1)	5(1)	7(1)	7(1)
C(6)	45(1)	67(1)	48(1)	0(1)	12(1)	24(1)
C(7)	54(1)	40(1)	43(1)	1(1)	7(1)	15(1)
C(8)	34(1)	32(1)	32(1)	1(1)	9(1)	4(1)
C(9)	35(1)	31(1)	32(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
C(10)	47(1)	32(1)	44(1)	1(1)	4(1)	-9(1)
C(11)	36(1)	45(1)	44(1)	6(1)	8(1)	-11(1)
C(12)	30(1)	38(1)	30(1)	0(1)	7(1)	-5(1)
C(13)	30(1)	49(1)	37(1)	0(1)	7(1)	2(1)
C(14)	43(1)	38(1)	41(1)	4(1)	5(1)	8(1)
C(15)	45(1)	34(1)	39(1)	5(1)	8(1)	-6(1)
C(16)	30(1)	38(1)	29(1)	1(1)	7(1)	-5(1)
C(17)	30(1)	33(1)	26(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
C(18)	30(1)	40(1)	27(1)	3(1)	6(1)	3(1)

Table 9.15: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3737	6470	6923	62
H(3)	5076	5654	6685	74
H(4)	5267	3001	6051	69
H(6A)	4535	-145	5904	64
H(6B)	3987	424	4666	64
H(7A)	3326	-673	6520	56
H(7B)	2946	-1090	5199	56
H(8)	2211	1181	6154	39
H(9)	2406	1076	3850	39
H(10A)	1079	-124	3428	51
H(10B)	1356	-624	4746	51
H(11A)	-30	1101	3991	50
H(11B)	553	1456	5250	50
H(13)	-310	4463	3801	46
H(14)	275	6894	3273	50
H(15)	1714	6974	3217	48

9.2.4 (12a*R*,12b*S*,*Z*)-1,2,11,12,12a,12b-Hexahydrodiindano[7,1-cd:1',7'-fg][1,2]-diazocin (88)

Table 9.16: Crystal data and structure refinement for herges90 (TT-205-a).

Identification code	herges90	
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$	
Formula weight	260.33	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 7.7399(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 106.063(8)^\circ$.
	$b = 7.9867(6) \text{ \AA}$	$\beta = 104.013(9)^\circ$.
	$c = 11.7280(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 102.003(9)^\circ$.
Volume	$645.88(8) \text{ \AA}^3$	
Z	2	

Density (calculated)	1.339 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.079 mm ⁻¹
F(000)	276
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.2 mm ³
Theta range for data collection	2.77 to 27.00°.
Index ranges	-9<=h<=9, -10<=k<=9, -14<=l<=14
Reflections collected	7309
Independent reflections	2753 [R(int) = 0.0395]
Completeness to theta = 27.00°	97.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2753 / 0 / 182
Goodness-of-fit on F ²	1.037
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1052
R indices (all data)	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1104
Extinction coefficient	0.11(2)
Largest diff. peak and hole	0.284 and -0.260 e.Å ⁻³

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model.

Table 9.17: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	7997(1)	4656(1)	389(1)	21(1)
N(2)	8851(1)	6294(1)	1016(1)	21(1)
C(1)	7674(2)	3295(2)	968(1)	19(1)
C(2)	8337(2)	1787(2)	663(1)	24(1)
C(3)	7702(2)	311(2)	1018(1)	27(1)
C(4)	6326(2)	270(2)	1602(1)	26(1)
C(5)	5651(2)	1765(2)	1884(1)	21(1)
C(6)	6376(2)	3301(2)	1608(1)	18(1)
C(7)	4111(2)	2031(2)	2435(1)	26(1)
C(8)	3754(2)	3776(2)	2222(1)	26(1)

C(9)	5535(2)	4805(2)	2028(1)	19(1)
C(10)	6918(2)	6369(2)	3219(1)	19(1)
C(11)	7084(2)	6030(2)	4470(1)	26(1)
C(12)	8939(2)	7398(2)	5387(1)	27(1)
C(13)	10100(2)	7552(2)	4534(1)	21(1)
C(14)	8955(2)	6895(2)	3280(1)	18(1)
C(15)	9796(2)	6865(1)	2352(1)	18(1)
C(16)	11735(2)	7538(2)	2679(1)	24(1)
C(17)	12835(2)	8190(2)	3924(1)	28(1)
C(18)	12023(2)	8203(2)	4862(1)	26(1)

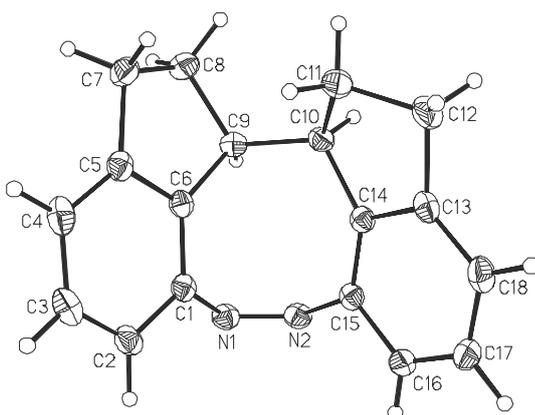


Table 9.18: Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-N(2)	1.2496(14)	C(8)-C(9)	1.5533(16)
N(1)-C(1)	1.4435(15)	C(9)-C(10)	1.5526(15)
N(2)-C(15)	1.4521(14)	C(10)-C(14)	1.5233(15)
C(1)-C(6)	1.3919(16)	C(10)-C(11)	1.5448(16)
C(1)-C(2)	1.3957(17)	C(11)-C(12)	1.5362(17)
C(2)-C(3)	1.3916(18)	C(12)-C(13)	1.5110(17)
C(3)-C(4)	1.3986(19)	C(13)-C(18)	1.3870(17)
C(4)-C(5)	1.3894(18)	C(13)-C(14)	1.4039(15)
C(5)-C(6)	1.3953(16)	C(14)-C(15)	1.3945(16)
C(5)-C(7)	1.5129(17)	C(15)-C(16)	1.3995(16)
C(6)-C(9)	1.5036(16)	C(16)-C(17)	1.3854(18)
C(7)-C(8)	1.5489(18)	C(17)-C(18)	1.3916(19)
N(2)-N(1)-C(1)	122.09(10)	C(10)-C(9)-C(8)	114.40(9)
N(1)-N(2)-C(15)	120.84(10)	C(14)-C(10)-C(11)	101.15(9)
C(6)-C(1)-C(2)	120.02(11)	C(14)-C(10)-C(9)	116.93(9)
C(6)-C(1)-N(1)	118.65(10)	C(11)-C(10)-C(9)	115.98(9)
C(2)-C(1)-N(1)	119.88(10)	C(12)-C(11)-C(10)	104.97(9)
C(3)-C(2)-C(1)	119.26(11)	C(13)-C(12)-C(11)	102.12(9)
C(2)-C(3)-C(4)	120.86(12)	C(18)-C(13)-C(14)	121.56(11)
C(5)-C(4)-C(3)	119.37(11)	C(18)-C(13)-C(12)	128.00(11)
C(4)-C(5)-C(6)	119.96(11)	C(14)-C(13)-C(12)	110.43(10)
C(4)-C(5)-C(7)	130.08(11)	C(15)-C(14)-C(13)	118.46(10)
C(6)-C(5)-C(7)	109.92(11)	C(15)-C(14)-C(10)	131.94(10)
C(1)-C(6)-C(5)	120.28(11)	C(13)-C(14)-C(10)	109.58(10)
C(1)-C(6)-C(9)	127.31(10)	C(14)-C(15)-C(16)	120.15(10)

C(5)-C(6)-C(9)	112.36(10)	C(14)-C(15)-N(2)	126.48(10)
C(5)-C(7)-C(8)	103.77(10)	C(16)-C(15)-N(2)	113.24(10)
C(7)-C(8)-C(9)	106.49(10)	C(17)-C(16)-C(15)	120.32(11)
C(6)-C(9)-C(10)	111.38(9)	C(16)-C(17)-C(18)	120.34(11)
C(6)-C(9)-C(8)	102.14(9)	C(13)-C(18)-C(17)	119.14(11)

Table 9.19: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for herges87. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^*b^*U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
N(1)	23(1)	25(1)	16(1)	7(1)	7(1)	7(1)
N(2)	24(1)	24(1)	19(1)	9(1)	10(1)	7(1)
C(1)	19(1)	20(1)	13(1)	4(1)	2(1)	3(1)
C(2)	24(1)	24(1)	18(1)	2(1)	5(1)	8(1)
C(3)	34(1)	22(1)	23(1)	3(1)	4(1)	12(1)
C(4)	35(1)	19(1)	19(1)	6(1)	4(1)	5(1)
C(5)	24(1)	20(1)	15(1)	5(1)	3(1)	2(1)
C(6)	18(1)	18(1)	13(1)	3(1)	2(1)	4(1)
C(7)	26(1)	25(1)	24(1)	8(1)	10(1)	1(1)
C(8)	19(1)	28(1)	29(1)	9(1)	9(1)	5(1)
C(9)	19(1)	21(1)	19(1)	9(1)	7(1)	7(1)
C(10)	21(1)	18(1)	19(1)	7(1)	9(1)	7(1)
C(11)	31(1)	27(1)	19(1)	7(1)	12(1)	3(1)
C(12)	34(1)	26(1)	17(1)	6(1)	8(1)	5(1)
C(13)	27(1)	16(1)	19(1)	4(1)	6(1)	6(1)
C(14)	21(1)	14(1)	19(1)	6(1)	7(1)	5(1)
C(15)	22(1)	14(1)	19(1)	7(1)	7(1)	6(1)
C(16)	24(1)	20(1)	27(1)	5(1)	12(1)	5(1)
C(17)	19(1)	24(1)	32(1)	2(1)	5(1)	4(1)
C(18)	26(1)	23(1)	21(1)	2(1)	0(1)	6(1)

Table 9.20: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	9212	1770	218	28
H(3)	8210	-684	862	32
H(4)	5857	-769	1805	31
H(7A)	4510	2204	3339	31
H(7B)	2977	974	2000	31
H(8A)	3524	4547	2957	31
H(8B)	2656	3452	1475	31
H(9)	5173	5300	1339	23

H(10)	6488	7477	3277	22
H(11A)	6030	6249	4766	31
H(11B)	7098	4763	4375	31
H(12A)	8771	8588	5797	32
H(12B)	9506	6926	6037	32
H(16)	12298	7548	2045	28
H(17)	14151	8630	4138	33
H(18)	12776	8652	5715	31

10 Literatur

- [1] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22-36.
- [2] S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111-115.
- [3] T. Schultz, J. Quenneville, B. Levine, A. Toniolo, T. J. Martinez, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8098-8099.
- [4] N. Henningsen, K. J. Franke, G. Schulze, I. Fernandez-Torrente, B. Priewisch, K. Rück-Braun, J. I. Pascual, *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 71-73.
- [5] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716.
- [6] H. Tian, S. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 85-97.
- [7] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741-1753.
- [8] C. Beyer, H.-A. Wagenknecht, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2752-2755.
- [9] J. Walz, K. Ulrich, H. Port, H. C. Wolf, J. Wonner, F. Effenberger, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 321-324.
- [10] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717-1739.
- [11] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3438-3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391.
- [12] J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 410-411.
- [13] J. D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845-1849.
- [14] V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1178-1183.
- [15] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145.
- [16] M. Yamada, M. Kondo, J.-i. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5064-5066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4986-4988.
- [17] G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6539-6543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6415-6418.

- [18] G. Haberhauer, C. Kallweit, C. Wölper, D. Bläser, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8033-8036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7879-7882.
- [19] A. M. Schoevaars, W. Kruizinga, R. W. J. Zijlstra, N. Veldman, A. L. Spek, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4943-4948.
- [20] B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789-1816.
- [21] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2006**, *119*, 72-196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *46*, 72-191.
- [22] W. R. Browne, B. L. Feringa, *Nature Nanotech.* **2006**, *1*, 25-35.
- [23] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfia, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 445-455.
- [24] Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2330-2334.
- [25] R. A. Pavlick, S. Sengupta, T. McFadden, H. Zhang, A. Sen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9546-9549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9374-9377.
- [26] K. L. Wong, G. Pawin, K.-Y. Kwon, X. Lin, T. Jiao, U. Solanki, R. H. J. Fawcett, L. Bartels, S. Stolbov, T. S. Rahman, *Science* **2007**, *315*, 1391-1393.
- [27] T. Kudernac, N. Ruangsapapichat, M. Parschau, B. Macia, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, *479*, 208-211.
- [28] L. Grill, K.-H. Rieder, F. Moresco, G. Rapenne, S. Stojkovic, X. Bouju, C. Joachim, *Nature Nanotech.* **2007**, *2*, 95-98.
- [29] C. Wöll, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8556-8558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8406-8408.
- [30] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442-443.
- [31] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915-1925.
- [32] F. Hamelmann, U. Heinzmann, U. Siemeling, F. Bretthauer, J. Vor der Brüggen, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222*, 1-5.
- [33] R. Klajn, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 2247-2279.
- [34] P. Tegeder, *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 394001.

- [35] J. Kubitschke, *Dissertation*, Universität Kiel **2010**.
- [36] R. Wang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3352-3356.
- [37] I. Ibanez-Tallon, N. Heintz, H. Omran, *Hum. Mol. Genet.* **2003**, *12*, R27-R35.
- [38] A. S. Shah, Y. Ben-Shahar, T. O. Moninger, J. N. Kline, M. J. Welsh, *Science* **2009**, *325*, 1131-1134.
- [39] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [40] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1169.
- [41] S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4481-4487.
- [42] R. Klajn, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2203-2237.
- [43] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray, *Langmuir* **2009**, *25*, 13840-13851.
- [44] C. R. Mayer, S. Neveu, C. Simonnet-Jégat, C. Debiemme-Chouvy, V. Cabuil, F. Secheresse, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 338-341.
- [45] P. M. Tiwari, K. Vig, V. A. Dennis, S. R. Singh, *Nanomaterials* **2011**, *1*, 31-63.
- [46] S. Zeng, K.-T. Yong, I. Roy, X.-Q. Dinh, X. Yu, F. Luan, *Plasmonics* **2011**, *6*, 491-506.
- [47] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405-408.
- [48] G. F. Paciotti, L. Myer, D. Weinreich, D. Goia, N. Pavel, R. E. McLaughlin, L. Tamarkin, *Drug Delivery* **2004**, *113*, 169-183.
- [49] R. Tonga, H. H. Chianga, D. S. Kohane, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 19048-19053.
- [50] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025-1102.
- [51] C. Klinkowski, *Diplomarbeit*, Universität Kiel **2010**.
- [52] J.-P. Abid, M. Frigoli, R. Pansu, J. Szeftel, J. Zyss, C. Larpent, S. Brasselet, *Langmuir* **2011**, *27*, 7967-7971.
- [53] U. Jung, C. Schütt, O. Filinova, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25943-25948.

- [54] U. Jung, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Electrochim. Acta* **2013**, *112*, 869-880.
- [55] G. Haberhauer, C. Kallweit, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2468-2471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2418-2421.
- [56] R. J. Maurer, K. Reuter, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12175-12177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12009-12011.
- [57] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.
- [58] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.
- [59] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, *7*, 801-802.
- [60] T. Teranishi, I. Kiyokawa, M. Miyake, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 596-599.
- [61] M. Aslam, L. Fu, M. Su, K. Vijayamohanan, V. P. Dravid, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1795-1797.
- [62] D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, *12*, 4723-4730.
- [63] B. W. Laursen, F. C. Krebs, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1773-1783.
- [64] J. Kubitschke, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5041-5055.
- [65] J. C. Martin, R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2252-2256.
- [66] S. Kuhn, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges, O. Magnussen, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 8880-8882.
- [67] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, *8*, 627-630.
- [68] B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2350-2352.
- [69] C. Mills, *J. Chem. Soc., Trans.* **1895**, *67*, 925-933.
- [70] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3835-3853.
- [71] C. Näther, *Unpublizierte Ergebnisse*, Universität Kiel **2011-2013**.
- [72] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir* **1998**, *14*, 17-30.

- [73] R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C.-H. Chen, C.-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. Johnson, E. T. Samulski, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12537-12548.
- [74] A. Badia, W. Gao, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, L. Reven, *Langmuir* **1996**, *12*, 1262-1269.
- [75] V. S. K. Chakravadhanula, *Unpublizierte Ergebnisse*, Universität Kiel **2011**.
- [76] S. Kuhn, *Unpublizierte Ergebnisse*, Universität Kiel **2011**.
- [77] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668-677.
- [78] M. Müller, *Unpublizierte Ergebnisse*, Universität Kiel **2011**.
- [79] Z. Liu, Z. Li, H. Zhou, G. Wei, Y. Song, L. Wang, *Microsc. Res. Tech.* **2005**, *66*, 179-185.
- [80] U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tucek, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2011**, *27*, 5899-5908.
- [81] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310-315.
- [82] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 130-135.
- [83] P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Science* **1978**, *200*, 1441-1447.
- [84] A. Bianconi, *Appl. Surf. Sci.* **1980**, *6*, 392-418.
- [85] G. Meyer, N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 2089-2091.
- [86] G. J. Leggett, N. J. Brewer, K. S. L. Chong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1107-1120.
- [87] M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 4408-4416.
- [88] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken **2007**.
- [89] R. Arnold, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* **2001**, *17*, 4980-4989.
- [90] H. Jacob, S. Ulrich, U. Jung, S. Kuhn, T. Rusch, C. Schütt, F. Petersen, T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges, F. Tucek, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *submitted*.
- [91] B. C. Yu, Y. Shirai, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10303-10310.

- [92] K. Rajalingam, L. Hallmann, T. Strunskus, A. Bashir, C. Wöll, F. Tuczek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4390-4399.
- [93] J. Derkosch, K. Schlögl, H. Woidich, *Monatsh. Chem.* **1957**, *88*, 35-46.
- [94] R. J. Brown, G. Annis, A. Casalnuovo, D. Chan, R. Shapiro, W. J. Marshall, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4361-4375.
- [95] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 1. Aufl., CRC press, Boca Raton **1999**.
- [96] Y. Wang, X. Ge, G. Schull, R. Berndt, C. Bornholdt, F. Köhler, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4218-4219.
- [97] Y. Wang, X. Ge, G. Schull, R. Berndt, H. Tang, C. Bornholdt, F. Köhler, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1196-1197.
- [98] N. Hauptmann, K. Scheil, T. G. Gopakumar, F. L. Otte, C. Schütt, R. Herges, R. Berndt, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8814-8817.
- [99] L. D. S. Yadav, *Organic Spectroscopy*, 1. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **2008**.
- [100] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart **2005**.
- [101] P. Lindemann, *Unpublizierte Ergebnisse*, Karlsruher Institut für Technologie **2013**.
- [102] H. Duval, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1910**, *7*, 727-732.
- [103] F. Gerson, E. Heilbronner, A. van Veen, B. M. Wepster, *Helv. Chim. Act.* **1960**, *43*, 1889-1898.
- [104] W. W. Paudler, A. G. Zeiler, *J. Org. Chem.* **1969**, *43*, 3237-3239.
- [105] F. Gerson, A. Lamprecht, M. Scholz, H. Troxler, *Helv. Chim. Act.* **1996**, *79*, 307-318.
- [106] E. Tauer, R. Machinek, *Liebigs Ann.* **1996**, *7*, 1213-1216.
- [107] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594-15595.
- [108] M. Böckmann, N. L. Doltsinis, D. Marx, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3454-3456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3382-3384.
- [109] C.-W. Jiang, R.-H. Xie, F.-L. Li, R. E. Allen, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 244-249.

- [110] R. Siewertsen, J. B. Schönborn, B. Hartke, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1054-1063.
- [111] O. Carstensen, J. Sielk, J. B. Schönborn, G. Granucci, B. Hartke, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 124305.
- [112] N. O. Carstensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15017-15026.
- [113] S. Samanta, C. Qin, A. J. Lough, G. A. Woolley, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6558-6561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6452-6455.
- [114] H. Sell, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1-7.
- [115] N. K. Chaudhuri, T. J. Ball, *J. Labelled Comp. Radiopharm.* **1980**, *18*, 1189-1197.
- [116] E. Zidarov, D. Ivanov, S. Pavlova, *Dokl. Bolg. Akad. Nauk* **1969**, *22*, 755-758.
- [117] T. Lesiak, *Przem. Chem.* **1962**, *41*, 140-143.
- [118] H. J. Shine, J. T. Chamness, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1232-1236.
- [119] R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *11*, 3738-3740.
- [120] M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2. Aufl., Blackwell Scientific Publications, Oxford **1997**.
- [121] C. M. Moser, T. Gompf, *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 583-586.
- [122] G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4571-4580.
- [123] Y. Shen, H. Liu, Y. Chen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3962-3965.
- [124] K. El Shaieb, V. Narayanan, H. Hopf, I. Dix, A. Fischer, P. G. Jones, L. Ernst, K. Ibrom, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 567-577.
- [125] V.-H. Nguyen, L. Vendier, M. Etienne, E. Despagnet-Ayoub, P.-A. R. Breuil, L. Magna, D. Proriol, H. Olivier-Bourbigou, C. Lorber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 97-111.
- [126] O. A. Mukhina, N. N. B. Kumar, T. M. Arisco, R. A. Valiulin, G. A. Metzger, A. G. Kutateladze, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9595-9600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9423-9428.
- [127] L. Fitjter, U. Quabeck, *Synth. Comm.* **1985**, *15*, 855-864.
- [128] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318-1330.

- [129] K. C. Nicolaou, M. W. Härter, J. L. Gunzner, A. Nadin, *Liebigs Ann. Recl.* **1997**, 1283-1301.
- [130] C. Schütt, *Unpublizierte Ergebnisse*, Universität Kiel **2014**.
- [131] T. Vries, H. Wynberg, E. van Echten, J. Koek, W. ten Hoeve, R. M. Kellogg, Q. B. Broxterman, A. Minnaard, B. Kaptein, S. van der Sluis, L. Hulshof, J. Kooistra, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2491-2496; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2349-2354.
- [132] J. Lacour, V. Hebbe-Viton, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 373-382.
- [133] D. Ajami, K. Hess, F. Köhler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5434-5445.
- [134] J. Shen, Y. Okamoto, *Unpublizierte Ergebnisse*, Harbin Engineering University, **2014**.
- [135] S. F. Hojati, B. Maleki, Z. Beykzadeh, *Monatsh. Chem.* **2011**, *142*, 87-91.
- [136] S. Wertz, S. Kodama, A. Studer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11713-11717; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11511-11515.
- [137] E. Nölting, O. Kohn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 351-369.
- [138] P. Friedländer, R. Fritsch, *Monatsh. Chem.* **1902**, *23*, 534-542.
- [139] P. M. Baranger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1931**, *4*, 1213-1222.
- [140] A. Krasovskiy, V. Malakhov, A. Gavryushin, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6186-6190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6040-6044.
- [141] K. H. Schündehütte, E. Müller (Hrsg.), *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 10/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1965**.
- [142] M. Herm, O. Molt, T. Schrader, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3244-3248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3148-3151.
- [143] L. Wang, G. T. Wang, X. Wang, Y. Tong, G. Sullivan, D. Park, N. M. Leonard, Q. Li, J. Cohen, W.-Z. Gu, H. Zhang, J. L. Bauch, C. G. Jakob, C. W. Hutchins, V. S. Stoll, K. Marsh, S. H. Rosenberg, H. L. Sham, N.-H. Lin, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 612-626.
- [144] H. Sell, *Unpublizierte Ergebnisse*, Universität Kiel **2013**.
- [145] H. Kämmerer, L. Horner, H. Beck, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1376-1379.
- [146] A. S. Kende, J. S. Mendoza, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1699-1702.
- [147] G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307-338.

- [148] R. Annunziata, R. Fornasier, F. Montanari, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3195-3197.
- [149] H. C. Brown, K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4108-4109.
- [150] J. A. Profitt, H. H. Ong, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3972-3974.
- [151] F. Carey, R. Sundberg, *Organische Chemie*, Wiley VCH, Weinheim **1995**.
- [152] L. C. McKenzie, L. M. Huffman, J. E. Hutchison, *J. Ed. Chem.* **2005**, *82*, 306-310.
- [153] F. Rolla, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3909-3911.
- [154] S. Krishnamurthy, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 276-280.
- [155] B. Giese, H. Horler, M. Leising, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 444-452.
- [156] A. Schnell, J. G. Dawber, J. C. Tebby, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 633-636.
- [157] F. O. Ginah, T. A. Donovan Jr., S. D. Suchan, D. R. Pfennig, G. W. Ebert, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 584-589.
- [158] I. M. Mathai, K. Schug, S. I. Miller, *J. Org. Chem.* **1970**, *36*, 1733-1736.
- [159] H. Kaufmann, A. Hädener, *Grundlagen der organischen Chemie*, 10. Aufl., Birkhäuser Verlag, Basel **1996**.
- [160] D. K. Joshi, M. J. Mitchell, D. Bruce, A. J. Lough, H. Yan, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8670-8676.
- [161] L. Heinke, M. Cakici, M. Dommaschk, S. Grosjean, R. Herges, S. Bräse, C. Wöll, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1463-1467.
- [162] R. B. Johns, K. R. Markham, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3712-3717.
- [163] N. L. Allinger, G. A. Youngdale, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1020-1026.
- [164] R. Siewertsen, *Dissertation*, Universität Kiel **2011**.
- [165] R. Höppner, *Bachelorarbeit*, Universität Kiel **2012**.
- [166] O. Carstensen, *Unpublizierte Ergebnisse*, Universität Kiel **2012**.
- [167] B. A. Gellert, N. Kahleke, M. Feurer, Stefanie Roth, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12203-12209.
- [168] M. B. Sassaman, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, P. Donald, K. B. Loker, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3771-3780.
- [169] M. A. Smith, B. Weinstein, F. D. Greene, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4597-4602.

- [170] M. A. N. Al-Magmoy, Z. A. N. Al-Shamkhani, A. H. Essa, *Heterocycles* **2010**, *81*, 2807-2815.
- [171] B. Jousselme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5297-5306.
- [172] Y. Takeda, S. Okumura, S. Minakata, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7924-7928; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7804-7808.
- [173] J. C. Stowell, C. M. Lau, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1615-1616.
- [174] C. R. Hickenboth, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, J. Baudry, S. R. Wilson, *Nature* **2007**, *446*, 423-427.
- [175] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremar, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martinez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68-72.
- [176] C. Peifer, M. Abadleh, J. Bischof, D. Hauser, V. Schattel, H. Hirner, U. Knippschild, S. Laufer, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 7618-7630.
- [177] F. Friedl, *Monatsh. Chem.* **1913**, *34*, 759-767.
- [178] H. M. Nanjundaswamy, M. A. Pasha, *J. Chem. Res.* **2005**, *12*, 772-774.
- [179] H. M. Nanjundaswamy, M. A. Pasha, *Synth. Comm.* **2005**, *35*, 2163-2168.
- [180] W. Baik, D. I. Kim, S. Koo, J. U. Rhee, S. H. Shin, B. H. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 845-848.
- [181] H. Alper, J. T. Edward, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 1543-1549.
- [182] C.-R. Zhang, Y.-L. Wang, *Synth. Comm.* **2003**, *33*, 4205-4208.
- [183] J. Ackermann, *Diplomarbeit*, Universität Kiel **2011**.
- [184] J. Hu, D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2277-2281.
- [185] F. Reise, *Bachelorarbeit*, Universität Kiel **2012**.
- [186] T. K. Prasad, G. Poneti, L. Sorace, M. J. Rodriguez-Douton, A.-L. Barra, P. Neugebauer, L. Costantino, R. Sessolib, A. Cornia, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8368.
- [187] A. Mames, S. Stecko, P. Mikożajczyk, M. Soluch, B. Furman, M. Chmielewski, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7580-7587.

- [188] J. Dunn, W. L. Neumann, M. M. Rogic, S. R. Woulfe, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6368-6373.
- [189] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445-448.
- [190] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273-412.
- [191] R. Sanz, J. Escribano, Y. Fernández, R. Aguado, M. R. Pedrosa, F. J. Arnáiz, *Synlett* **2005**, *9*, 1389-1392.
- [192] A. Duschek, S. F. Kirsch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1562-1590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1524-1552.
- [193] S. Wagner, F. Leyssner, C. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf, P. Tegeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6242-6248.
- [194] M. Xuan, I. Paterson, S. M. Dalby, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5492-5495.