

Untersuchungen zum photoschaltbaren Protonentransfer an 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin und seinen Derivaten



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von

Catrin Goeschen

Kiel

2009

Referent: Prof. Dr. R. Herges

Koreferent: Prof. Dr. U. Lüning

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Mai 2009

Zum Druck genehmigt:

gez. Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Rainer Herges
in der Zeit von
Dezember 2005 bis März 2009
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
angefertigt.

Teile der eigenen Diplomarbeit wurden übernommen.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des SFB 677:
„Funktion durch Schalten“.

Hiermit erkläre ich, Catrin Goeschen, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Es wurde von mir noch kein früherer Promotionsversuch unternommen.

Kiel, 19.03.2009

Catrin Goeschen

Danksagung

Bedanken möchte ich mich an erster Stelle bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges, der nicht nur in fachspezifischen, sondern auch in privaten Gesprächen immer dafür gesorgt hat, dass ich meinen Geist anstrenge.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Ulrich Lüning und Prof. Dr. Thisbe Lindhorst für die immer offene Tür.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner lieben Claudia, für die gute Nachbarschaft, all die gegenseitige Hilfe, viel Kaffee, viel Spaß und das schönste Labor!

Meinem Arbeitskreis danke ich für das nette Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft, besonders Jan Bornhöft, Jan Siegwarth, Bengt Buchheim-Stehn, Jens Walther und Jens Kubitschke sei für viel Aufmunterung und Hilfe gedankt.

Acht Jahre lang, von Anfang an dabei, waren meine Kommilitonen Kristina Klatt, Ole Sander, Claudia Bornholdt, Britta Hartkopf und Ole Winkelmann. Danke für den täglichen Gang in die Mensa, die erforderliche Abwechslung und die Beruhigung der manchmal überstrapazierten Nerven.

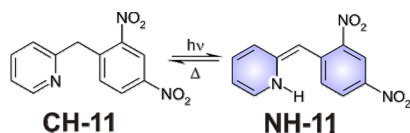
Beim technischen Personal der Universität möchte ich mich für die Bereitstellung von Chemikalien und die Messung zahlreicher Spektren herzlich bedanken.

Ich danke Hannelore Pohl, sowie meinen OC-F3 Praktikanten Adrian Frej und Florian Rubach für die Mithilfe.

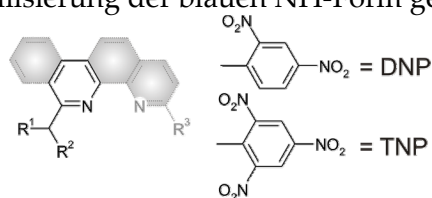
Ganz besonders möchte ich mich noch bei meiner Mutter bedanken, die nie an mir gezweifelt hat immer stolz auf mich war und der ich diese Arbeit widme.

Kurzdarstellung

Lichtgetriebener Protonentransport gehört zu den wichtigsten biologischen Prozessen. So wird Lichtenergie z. B. im Photosyntheseapparat oder im Bacteriorhodopsin zum Pumpen von Protonen durch die Zellmembran verwendet.



Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag im Design und in der Synthese neuer photoschaltbarer Säuren. Als Vorbild diente das α -DNBP **11**. Dieses vollzieht unter Lichteinfluss einen intramolekularen Protonentransfer. Neben der Änderung anderer physikalischer Eigenschaften resultiert eine Aciditätssteigerung. Ein Nachteil des Stammsystems **11** ist neben der geringen Reversibilität des Schaltprozesses (CH \leftrightarrow NH), die relativ geringe Lebenszeit der NH-Form. Um die Eigenschaften zu optimieren, wurde beim Design der photoschaltbaren Säuren Wert auf eine Stabilisierung der blauen NH-Form gelegt.

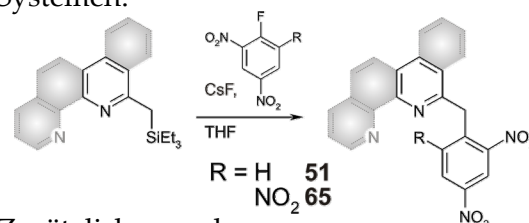


Heterocyclus		R ¹	R ²	R ³	$\tau_{1/2}$
Pyridin	11	DNP	H	-	-
	69	TNP	H	-	+
	19	DNP	DNP	-	-
	21	DNP	Me	-	-
	23	DNP	Et	-	-
	29	DNP	<i>i</i> -Propyl	-	-
	30	DNP	<i>i</i> -Butyl	-	-
Bipyridin	70	TNP	H	H	+
Phenanthridin	71	TNP	H	-	-
Phenanthrolin	62	DNP	DNP	H	+
	64	DNP	H	Me	+
	63	DNP	DNP	Me	+
	72	TNP	H	H	+
	73	TNP	H	Me	+
	74	TNP	H	CH ₂ -TNP	+

(+/- erhöhte/verringerte thermische Halbwertszeit verglichen mit α -DNBP **11**).

Es konnte eine Vielzahl von neuen photoschaltbaren Säuren erfolgreich dargestellt werden. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, zeigen die Bipyridin- und Phenanthrolinabkömmlinge alle eine erhöhte thermische Halbwertszeit.

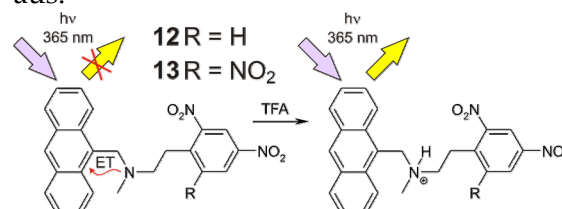
Auf dem Weg zu den photoschaltbaren Systemen wurde eine neue Reaktion entwickelt. Die Umsetzung der triethylsilylfunktionalisierten Methylpyridinderivate mit Cäsiumfluorid zur Abspaltung der Silylgruppe und anschließende Substitution an Di- **51** oder Trinitrofluorbenzol **65** führte direkt zu den neuen photochromen Systemen.



Zusätzlich wurde ein Modellsystem synthetisiert, in welchem eine photoschaltbare Säure mit einer Anthrylamineinheit verknüpft wurde. Aufgrund des Elektronentransfers vom freien Elektronenpaar des Amins zum Anthracen zeigt dieses keine Fluoreszenz. Durch Protonierung/Komplexierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom kann der Elektronentransfer unterbunden werden, und das Fluoreszenzsignal wird sichtbar.

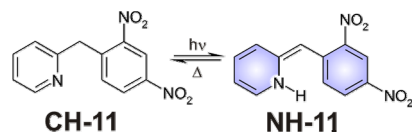
Durch direkte Protonierung in Form einer Brønstedtsäure wurde das Prinzip der Fluoreszenzquenchung überprüft.

Bei Belichtung sollte sich durch intramolekularen Protonentransfer ein Ammoniumion ausbilden, welches nach dem eben beschriebenen Prinzip ein starkes Fluoreszenzsignal zeigen sollte. Kurzzeitspektroskopische Untersuchungen stehen noch aus.

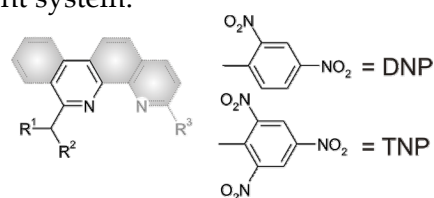


Abstract

The light driven proton transport is one of the most important processes in nature. In the photosynthetic apparatus or in bacteriorhodopsin light energy is used to pump protons across a cell membrane.



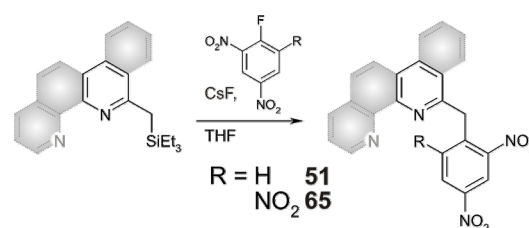
Based on α -DNBP **11** new photo-switchable acids were designed and synthesized. α -DNBP **11** undergoes an intramolecular proton transfer upon irradiation. Among other physical properties the acidity increases as a result of the light induced proton transfer. A disadvantage of **11** is, beside the low reversibility of the switching process, the relatively short lifetime of the blue tautomer **NH-11**. In order to optimize the properties of the new photoswitchable acids the stabilization of the NH-form was attempted by proper substitution of the parent system.



Heterocycle		R ¹	R ²	R ³	$\tau_{1/2}$
Pyridine	11	DNP	H	-	-
	69	TNP	H	-	+
	19	DNP	DNP	-	-
	21	DNP	Me	-	-
	23	DNP	Et	-	-
	29	DNP	<i>i</i> -	-	-
			Propyl		
	30	DNP	<i>i</i> -Butyl	-	-
Bipyridine	70	TNP	H	H	+
Phenanthridine	71	TNP	H	-	-
Phenanthroline	62	DNP	DNP	H	+
	64	DNP	H	Me	+
	63	DNP	DNP	Me	+
	72	TNP	H	H	+
	73	TNP	H	Me	+
	74	TNP	H	CH ₂ -	+
				TNP	

(Increased / reduced thermal lifetime compared to α -DNBP **11**)

Several new photoswitchable acids were successfully synthesized. As displayed in the table all of the bipyridine and phenanthroline derivatives show an increased thermal lifetime. To access the new photochromic systems a new reaction had to be developed. Triethylsilyl functionalized methylpyridine derivatives were treated with cesium in the presence of di- and trinitrofluoro benzene leading directly to the new photochromic systems.

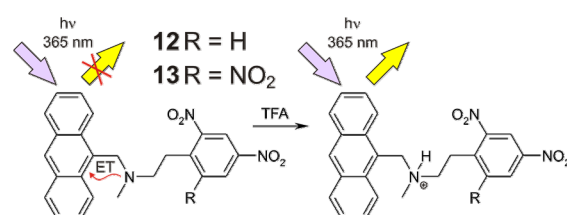


Furthermore, a model system was synthesized, in which a photoswitchable acid was directly linked with an anthrylamine unit. Due to the electron transfer from the lone pair of the amine to the anthracene this molecule exhibits no fluorescence. The electron transfer can be prevented by protonation or complexation of the lone pair. The fluorescence signal becomes visible.

The principle of the fluorescence quenching was examined by direct protonation using a Brønsted acid.

With exposure of **12** and **13** to light an intramolecular proton transfer should take place to form an ammonium ion which should show a strong fluorescence signal according to the principle described above.

Short time spectroscopic experiments to prove this principle are in progress.



Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Natürliche Systeme	1
1.1.1 Bacteriorhodopsin - Eine Protonenpumpe mit Photonenantrieb.....	1
1.2 Künstliche Systeme	2
1.2.1 Rotaxane als molekulare Transporter	3
1.2.2 Ein Rotaxan als Protonenpumpe.....	6
1.2.3 Photoschaltbare Säuren	7
1.2.4 Das α -DNBP	11
2 Aufgabenstellung	15
3 Hauptteil	18
3.1 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten und thermischen Halbwertszeiten. 18	
3.1.1 Extinktionskoeffizienten.....	18
3.1.2 Halbwertszeit der thermischen Isomerisierung	19
3.2 Darstellung und Bestimmung der thermischen Halbwertszeiten der α -DNBP Derivate.....	22
3.2.1 Synthese literaturbekannter photoschaltbarer Säuren.....	22
3.2.2 Bestimmung der thermischen Lebenszeiten der literaturbekannten photoschaltbaren Säuren.....	25
3.3 In α -Position alkylierte 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridine	27
3.3.1 Synthese der in α -Position alkylierten 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridine	27
3.3.2 Bestimmung der thermischen Lebenszeiten der in α -Position alkylierten 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridine.....	30
3.4 Di- und Trinitrobenzylsubstituierte Pyridinderivate.....	32
3.4.1 Synthese der dinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate.....	34
3.4.2 Synthese der trinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate	53

3.4.3 Bestimmung der thermischen Lebenszeiten der di- und trinitrobenzylsubstituierten Methylpyridine	58
3.5 Optimierung der Synthese	61
3.6 Effizienz des photoinduzierten Protonentransfers.....	64
3.7 Quantenchemische Berechnungen.....	68
3.8 Nachweis des Protonentransfers.....	80
3.8.1 Synthese des Modellsystems	82
3.8.2 Fluoreszenzmessungen	84
4 Zusammenfassung und Ausblick	86
4.1 Photoschaltbare Säuren	86
4.2 Modellsystem zum Nachweis des Protonentransfers.....	90
5 Experimenteller Teil	92
5.1 Hinweise zum experimentellen Teil.....	92
5.1.1 Verwendete Chemikalien.....	92
5.1.2 Verwendete Lösungsmittel	94
5.1.3 Chromatographieadsorbentien	95
5.2 Verwendete Geräte.....	96
5.2.1 Schmelzpunkte	96
5.2.3 IR-Spektrometer.....	96
5.2.6 Elementaranalysen	96
5.2.4 NMR-Spektren.....	96
5.2.5 Massenspektren	97
5.2.8 X-Ray	98
5.2.9 Lampen	98
5.2.10 Software	98
5.2.11 Benennung.....	98

5.3 Darstellung der literaturbekannten photoschaltbaren Säuren.....	99
5.3.1 2-[Brom-(2,4-dinitrobenzyl)]pyridin (14).....	99
5.3.2 2-[Bis(2,4-dinitrophenyl)methyl]pyridin (15).....	100
5.3.3 1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan (20)	101
5.3.4 DL-1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan (DL-20)	102
5.3.5 meso-1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan (meso-20).....	103
5.4 Darstellung der in α -Position alkylierten 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridine	103
5.4.1 Allgemeine Vorschrift zur α -Alkylierung von 2-Benzylpyridin (22)	104
5.4.2 2-(1-Phenylethyl)pyridin (21)	104
5.4.3 2-(1-Phenylpropyl)pyridin (23)	105
5.4.4 2-(2-Methyl-1-phenylpropyl)pyridin (24).....	106
5.4.5 2-(3-Methyl-1-phenylbutyl)pyridin (25)	107
5.4.6 Allgemeine Vorschrift zur Nitrierung der α -alkylierten 2-Methylpyridine	108
5.4.7 2-[1-(2,4-Dinitrophenylethyl)]pyridin (26)	109
5.4.8 2-[1-(3,4-Dinitrophenylethyl)]pyridin (27)	110
5.4.9 2-[1-[2,4-Dinitrophenyl)]propyl]pyridin (28)	111
5.4.10 2-[1-(2,4-Dinitrophenyl)-2-methyl-propyl]pyridin (29)	112
5.4.11 2-[1-(2,4-Dinitrophenyl)-3-methyl-butyl]pyridin (30).....	113
5.5 Di- und Trinitrobenzylsubstituierte Pyridinderivate.....	115
5.5.1 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (39).....	115
5.5.2 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (36).....	116
5.5.3 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (42)	117
5.5.4 2,9-Bis(chlormethyl)-1,10-phenanthrolin (43)	118
5.5.6 2,9-Dibenzyl-1,10-phenanthrolin (44).....	119
5.5.7 2,4-Dinitrophenylessigsäurechlorid (46).....	121
5.5.8 <i>N</i> -(2-Biphenyl)-2,4-dinitrophenylessigsäureamid (49)	121
5.5.9 <i>N</i> -(2-Biphenyl)-6-nitrobenzo[<i>c</i>]isoxazol-3-carbonsäureamid (50).....	122
5.5.10 6-Methyl-2,2'-bipyridin (53)	124

5.5.11 2-Methyl-1,10-phenanthrolin (54)	125
5.5.12 N-(2-Biphenyl)acetamid (57).....	126
5.5.13 6-Methyl-phenanthridin (55)	127
5.5.14 Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Methyltriethylsilane	128
5.5.15 2-Triethylsilylmethyl-pyridin (58)	129
5.5.16 6-Triethylsilylmethyl-2,2'-bipyridin (59)	130
5.5.17 6-Triethylsilylmethyl-phenanthridin (60).....	131
5.5.18 2-Triethylsilylmethyl-1,10-phenanthrolin (61).....	133
5.5.19 2,9-Bis(triethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolin (41)	134
5.5.20 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin (11) (α -DNBP)	135
5.5.21 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dinitrobenzyl-substituierten Methylpyridinderivate	136
5.5.22 2-(Bis(2,4-dinitrophenyl)-methyl)-1,10-phenanthrolin (62).....	137
5.5.23 2-(2,4-Dinitrobenzyl)-9-methyl-1,10-phenanthrolin (64)	138
5.5.24 2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-methyl-1,10-phenanthrolin (63)	140
5.5.25 Pyridinpikrat (66)	141
5.5.26 2,4,6-Trinitrochlorbenzol (68) (Pikrylchlorid)	141
5.5.27 2,4,6-Trinitrofluorbenzol (65) (Pikrylfluorid).....	142
5.5.28 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Trinitrobenzyl-substituierten Methylpyridinderivate	143
5.5.29 2-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-pyridin (69).....	144
5.5.30 6-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-2,2'-bipyridin (70).....	145
5.5.31 6-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-phenanthridin (71)	146
5.5.32 2-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (72)	147
5.5.33 2,9-Bis(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (74)	149
5.5.34 2-Methyl-9-(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (73).....	150
5.5.35 2-(2,4-Dinitrobenzyliden)-1-methyl-1,2-dihydropyridin (75).....	151
5.5.36 2,4,6-Trinitrotoluol (80).....	152

5.6 Synthese des Modellsystems zum Nachweis des Protonentransfers	153
5.6.1 Anthracen-9-carbaldehyd (78).....	153
5.6.2 <i>N</i> -Anthracenylmethyl- <i>N</i> -methyl--amin (76)	154
5.6.3 <i>N</i> -9-Anthracenylmethyl- <i>N</i> -[2-(2,4-dinitrophenyl)ethyl]- <i>N</i> -methyl-amin (12)	155
5.6.4 <i>N</i> -9-Anthracenylmethyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -[2-(2,4,6-trinitrophenyl)ethyl]- amin (13)	157
6 Anhang	159
6.1 Einkristallstrukturanalyse	159
6.1.21 <i>N</i> -(2-Biphenyl)-6-nitrobenzo[<i>c</i>]isoxazol-3-imidocarbonsäure (50)	159
6.1.2 2-(Bis(2,4-dinitrophenyl)-methyl)-1,10-phenanthrolin (62).....	163
6.1.3 <i>N</i> -2-(2,4-Dinitrophenyl)ethyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -9-methylanthracenyl-amin (12)	169
6.2 UV-Spektren.....	175
6.2.1 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin (11)	175
6.2.3 2-[Brom-(2,4-dinitrobenzyl)]pyridin (14).....	175
6.2.4 2-[Bis(2,4-dinitrophenyl)methyl]pyridin (15).....	176
6.2.5 DL-1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan (DL-20)	176
6.2.6 2-[1-(2,4-Dinitrophenylethyl)]pyridin (26)	177
6.2.7 2-[1-[2,4-Dinitrophenyl]]propyl]pyridin (28)	177
6.2.8 2-(Bis(2,4-dinitrophenyl)-methyl)-1,10-phenanthrolin (62).....	177
6.2.9 2-(2,4-Dinitrobenzyl)-9-methyl-1,10-phenanthrolin (64)	178
6.2.10 2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-methyl-1,10-phenanthrolin (63)	178
6.2.11 2-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-pyridin (69).....	179
6.2.12 6-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-2,2'-bipyridin (70).....	179
6.2.13 6-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-phenanthridin (71)	180
6.2.14 2-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (72)	180
6.2.15 2,9-Bis(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (74)	181

6.2.16 2-Methyl-9-(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (73)	181
6.3 Archiveinträge der durchgeführten Rechnungen	182
6.4 Abkürzungsverzeichnis.....	226
6.5 Literaturverzeichnis	228
6.6 Ausklapptafel.....	236

1 Einleitung

1.1 Natürliche Systeme

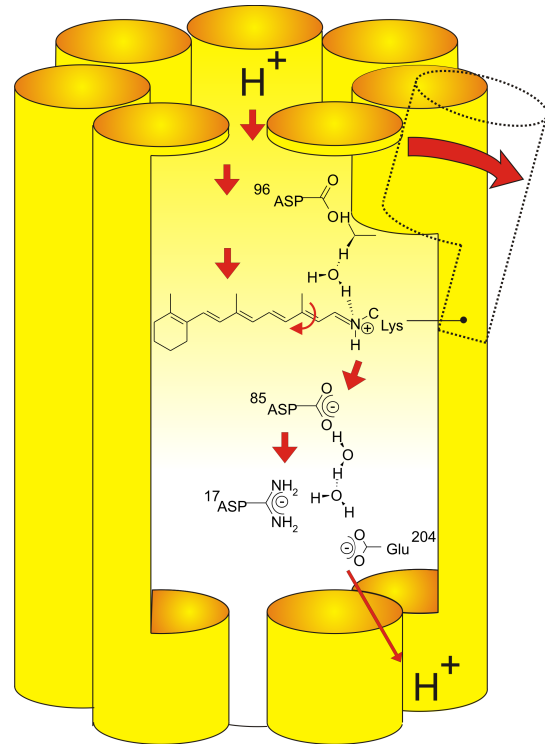
Transportprozesse sind Bestandteil des Alltags. Ob Güter-, Personen- oder Informationstransport - mit Schiffen, Flugzeugen, Zügen oder PKW bewegt sich die Welt mit ihren Waren einmal um den Globus. Wir verschicken täglich Briefe, E-Mails und Pakete. Allein bei etwa 70 Mio. Briefsendungen die täglich in Deutschland bearbeitet werden, ist eine ausgeklügelte Logistik unverzichtbar.

So verhält es sich auch bei den Transportprozessen in natürlichen Systemen. Der Stoffwechsel eines jeden Lebewesens beruht auf dem Transport von Stoffen, Energie und Informationen. Diese Vorgänge sind oft so komplex, effektiv und gezielt gesteuert, dass sie immer wieder als Vorbild herangezogen werden. Nur die Dimension ist natürlich eine andere: Eines der kleinsten und wichtigsten Teilchen der natürlichen Transportprozesse ist das Proton.

1.1.1 Bacteriorhodopsin - Eine Protonenpumpe mit Photonenantrieb

Das Bacteriorhodopsin ist lebenswichtig für ein in warmen Salzlösungen lebendes Bakterium, das Archaeobakterium HALOBACTERIUM SALINARIUM und andere Halobakterien.^[1] Das Bacteriorhodopsin befindet sich in zweidimensional-kristalliner Anordnung in der Plasmamembran des Bakteriums, die wegen ihrer Farbe Purpurmembran genannt wird.^[2,3] Dieses Purpurmembransystem ist neben dem Chlorophyllsystem das zweite lichtenergiewandelnde System der Natur.^[4] Hier wird durch Lichtabsorption ein Reaktionszyklus gestartet, an den die räumlich gerichtete Abgabe und Aufnahme eines Protons gekoppelt ist.^[5] Es wird ein elektrochemischer Gradient aufgebaut, in welchem ein Teil der absorbierten Lichtenergie gespeichert wird.^[6] Diese Energie kann zur ATP-Synthese im Inneren der Zelle genutzt werden.

Das Bacteriorhodopsin durchspannt die Lipiddoppelschicht als gefaltete Proteinkette siebenmal. Zwischen den sieben Helices eingebettet, an einen Lysinrest gebunden, befindet sich der Chromophor Retinal. Retinal, welches in seinem Ruhezustand in der *all-trans*-Konformation vorliegt, isomerisiert unter Lichteinfluss durch Aufnahme eines Photons zum *13-cis*-Isomer. Mit dieser Isomerisierung ist eine Bewegung der Schiffbase um 0.2 nm verbunden, die sich auf das Protein überträgt. Das Stickstoffatom befindet sich jetzt in einer optimalen Stellung, um sein Proton an die Carboxylatgruppe des Aspartatrestes 85 zu übertragen. Über ein Netz von Wassermolekülen wird das Proton an den Glutamatrest 204 weitergeleitet, um von hier aus an die extrazelluläre Oberfläche der Zellmembran zu gelangen. Nach der Aufnahme eines Protons aus dem Zellinneren und dessen Weitergabe über den Aspartatrest 96 an die Schiffbase reisomerisiert der Chromophor zum *all-trans*-Retinal, und der cyclische Prozess kann von neuem beginnen.



Die Energie eines Photons wurde in einen Protonengradienten umgewandelt. Bei Tageslicht pumpt jedes Bacteriorhodopsinmolekül etwa 50 Protonen pro Sekunde.^[1]

1.2 Künstliche Systeme

Die Natur kennt höchst effiziente und bis ins kleinste Detail verfeinerte Maschinen auf molekularer Ebene.

In den letzten Jahren wurde intensive Forschung betrieben, um künstliche Systeme zu entwickeln, die in der Lage sind, eine definierte Funktion zu erfüllen. So findet man eine Vielzahl von Motoren, Rotoren, Shuttles und Schaltern ^[7,8,9], aber auch

etwas kompliziertere Anwendungen wie „molekulare Muskeln“^[10,11,12], „molekulare Fahrstühle“^[13] oder „molekulare Läufer“^[14,15] werden genannt.

1.2.1 Rotaxane als molekulare Transporter

Bei der Realisierung eines molekularen Transportes rücken besonders die Rotaxane in das Blickfeld des „Moleküldesigners“. Geprägt wurde der Name im Jahre 1967 von SCHILL, welcher die lateinischen Wörtern *rota* und *axis*, Rad und Achse, zu Rotaxan zusammen setzte.^[16]

Rotaxane bestehen aus einer hantelförmigen Komponente und einem mechanisch fixierten makrocyclischen Ring. Die Hantel trägt an ihrer Achse zwei große Endgruppen, die sogenannten Stopper, welche den Ring am Verlassen des Systems hindern.

Stattet man die Achse zusätzlich mit zwei unterschiedlichen Funktionalitäten aus, die sich in ihrer Wechselwirkung zum Rotaxanring unterscheiden, erreicht man eine bevorzugte Positionierung des Ringes. Durch externe Stimuli kann eine der Stationen in ihrer Bindungseigenschaft verändert werden und somit eine Bewegung des Ringes initialisiert werden.

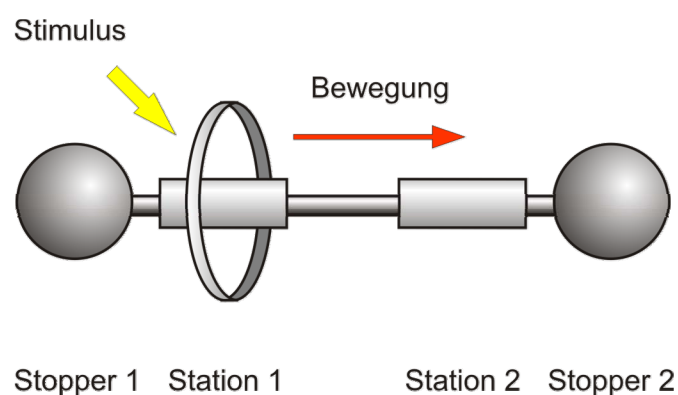


Abb. 1.1: Ein Rotaxan als molekulares Shuttle.

Das erste molekulare Shuttle wurde 1994 von STODDART *et al.* entwickelt.^[17] Die Achse basiert in diesem Beispiel auf einer Polyetherkette, die als π -Donor-Bindungsstellen eine Biphenol- sowie eine Benzidineinheit aufweist. Der Ring beinhaltet zwei Bipyridiniumeinheiten in einem tetrakationischen Cyclophan.

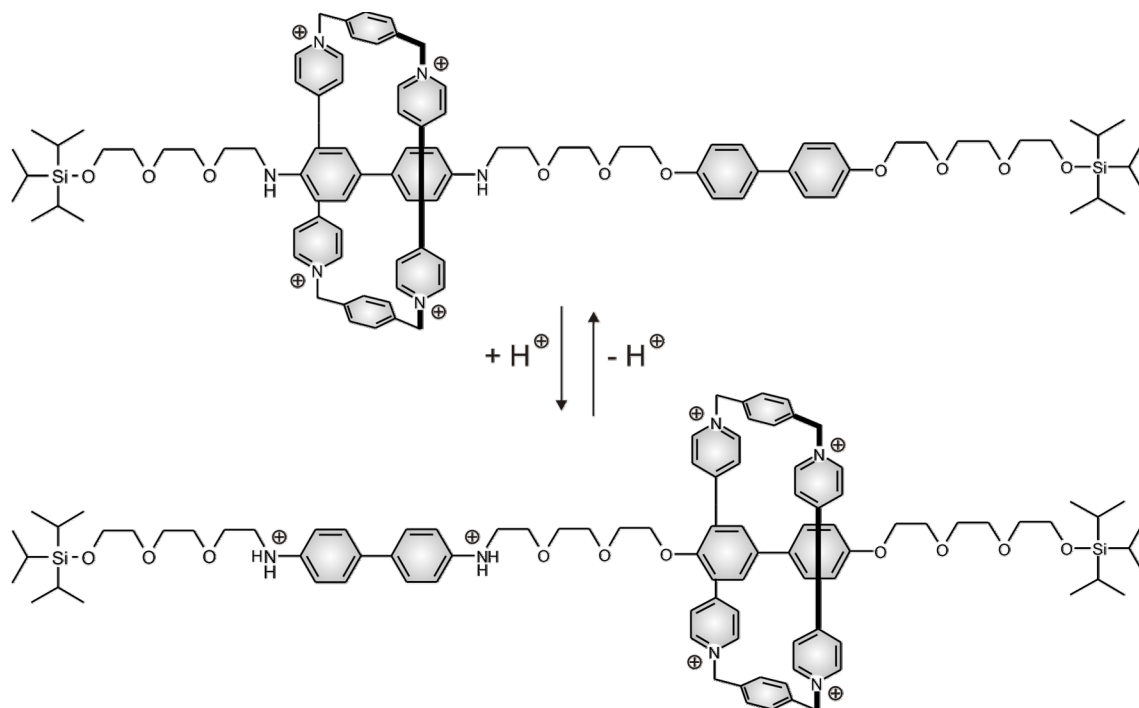


Abb. 1.2: Das erste von STODDART *et al.* entwickelte molekulare Shuttle.^[17]

Bei Raumtemperatur ist die Bewegung des Ringes entlang der Achse nahezu uneingeschränkt. Betrachtet man das System jedoch bei tiefer Temperatur, zeigt sich eine stärkere Affinität des Ringes zur Benzidineinheit. 1H -NMR-spektroskopisch konnte die Besetzung der beiden Stationen mit 84 zu 16 % bestimmt werden.

Durch Zusatz von Säure kann die Positionierung des Ringes aktiv beeinflusst werden. Durch Protonierung der Benzidineinheit kommt es zur elektrostatischen Abstoßung zwischen den positiven Ladungen, aus welcher die Bewegung des Ringes hin zur Biphenolstation resultiert.

Neben der pH-Wert-Änderung als Stimulus sind noch eine Vielzahl weiterer externer Reize bekannt, die als Triebkraft für die Shuttle-Bewegung dienen können.

Im Laufe der Zeit wurde von Redoxprozessen^[18,19], Komplexierungen^[20,21] und verschiedenen photoinduzierten Prozessen^[22,23,24,25] berichtet.

In den meisten Fällen wird die Ringbewegung NMR- oder UV-spektroskopisch nachgewiesen, aber auch andere physikalische Eigenschaften, wie die Leitfähigkeit^[26], Circular dichroismus^[27] oder Fluoreszenz^[28,29,30] lassen sich zur Indikation heranziehen.

ZHOU *et al.* entwickelten ein Rotaxan, das mit einer Anthraceneinheit als Endgruppe ausgestattet, einen Fluoreszenzsensor beinhaltet. Durch Protonierung/Deprotonierung oder Komplexbildung/Dekomplexbildung an der Amin-Stationen (vgl. Abb. 1.3), kann auch hier die Position des Rotaxanringes beeinflusst werden.

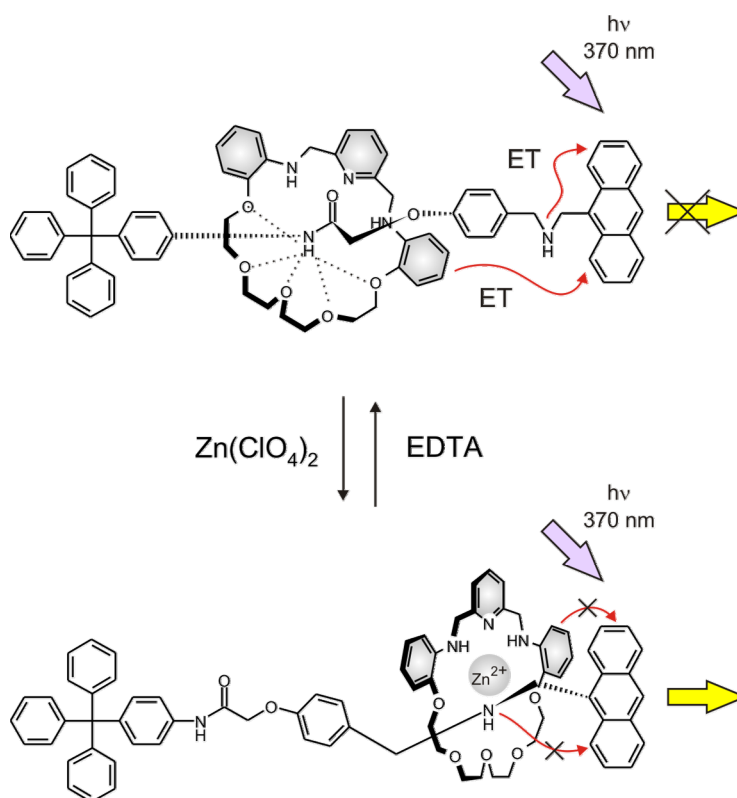


Abb. 1.3: Das von ZHOU *et al.* entwickelte Rotaxan mit integriertem Fluoreszenzsensor.

(ET = Elektronentransfer)

Im Ruhezustand befindet sich der Ring durch Wasserstoffbrückenbindungen fixiert an der Amid-Funktion. In diesem Zustand erfährt Anthracen, bedingt durch den großen Abstand, einen nur schwachen Elektronentransfer durch die Anilineinheiten

des Ringes. Allerdings quencht das Amin die Fluoreszenz durch Elektronentransfer nahezu vollständig. Durch Zugabe von Zink-(II)-Kationen bewegt sich der Ring zu der dem Anthracen benachbarten Aminfunktion, die wie die Aminfunktionen des Ringes Zink-(II)-Kationen komplexiert. Auf diese Weise wird der Elektronentransfer beider funktioneller Gruppen zum Anthracen verhindert, welches jetzt ein intensives Fluoreszenzsignal zeigt.

1.2.2 Ein Rotaxan als Protonenpumpe

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 677 „Funktion durch Schalten“ soll eine lichtgetriebene Protonenpumpe auf Rotaxanbasis entwickelt werden. Hierbei soll anders als bei den in Abschnitt 1.2.1 beschriebenen Systemen die Shuttle-Bewegung durch intramolekularen Protonentransfer initialisiert werden.

Durch Kombination des Übermoleküls mit einer photoschaltbaren Säure, d. h. einem Molekül, welches unter Lichteinfluss seine Acidität verändert, soll die Idee des Protonenshuttles verwirklicht werden. In Abbildung 1.4 ist ein denkbares System gezeigt.

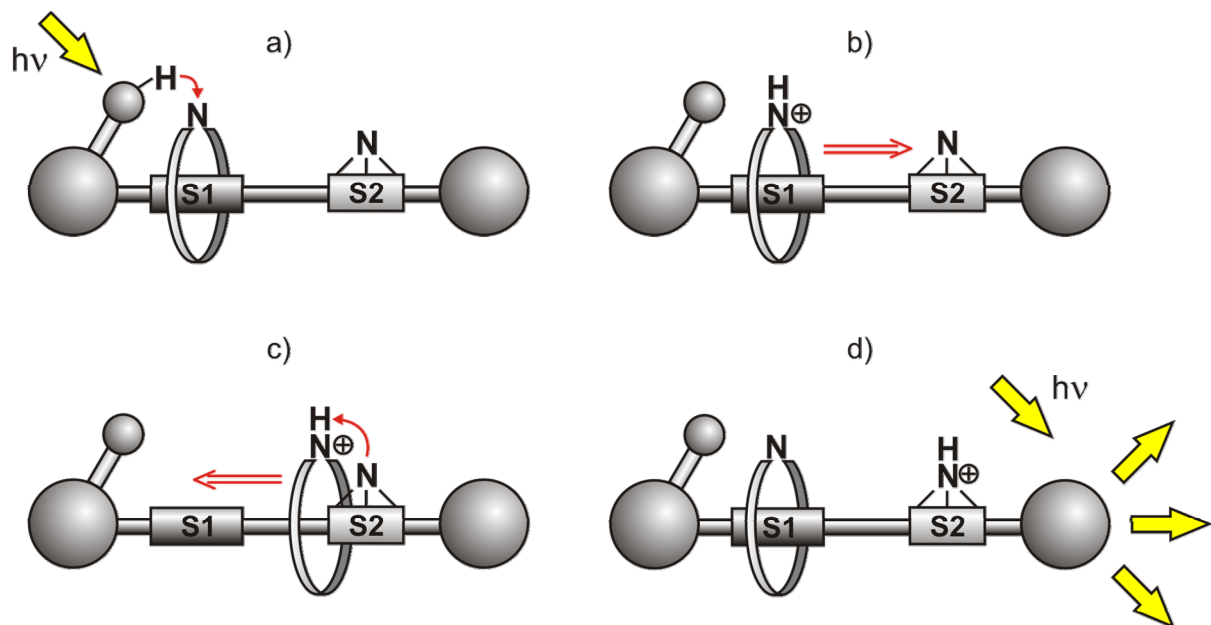


Abb. 1.4: Protonenpumpe auf Rotaxanbasis. a) Protonentransfer der photoschaltbaren Säure unter Lichteinfluss; b) Shuttle-Bewegung des Ringes; c) Protonierung der zweiten Station und Shuttle-Bewegung des Ringes in die entgegengesetzte Richtung; d) Signalabgabe des Fluoreszenzsensors.

Die photoschaltbare Säure wird am Stopper in räumlicher Nähe zum Ring in seiner Ruheposition platziert. Unter Lichteinwirkung wird der Protonentransfer in Gang gesetzt, die photoschaltbare Säure überträgt ihr Proton auf den benachbarten, mit einem Protonenakzeptor ausgestatteten Ring (a). Im abgebildeten Schema ist die Base vereinfacht durch ein Stickstoffatom dargestellt. Der nun eine positive Ladung tragende Ring erfährt eine größere Affinität zur zweiten Bindungsstelle (S2) und setzt sich in Bewegung. Eine eventuell in die erste Station integrierte positive Ladung könnte durch zusätzliche elektrostatische Wechselwirkung der Kationen eine Abstoßung hervorrufen (b). Enthält die zweite Station (S2) eine stärkere Base als der Ring, kommt es zu einem weiteren Protonentransfer. Das Proton verlässt den Ring und dieser bewegt sich wieder in seine ursprüngliche Position (c). Wählt man wie in Abschnitt 1.2.1 beschrieben als zweite Endgruppe einen Anthracenbaustein, dann könnte dieser direkt als Fluoreszenzsensor zum Nachweis des Protonentransfers eingesetzt werden (d).

1.2.3 Photoschaltbare Säuren

Als wichtiger Bestandteil der zu realisierenden Protonenpumpe sollen die photoschaltbaren Säuren im Folgenden definiert und genauer betrachtet werden.

Geht mit einem photochromen Prozess einer organischen Substanz eine Änderung der Acidität einher, bezeichnet man diese als photoschaltbare Säure.

Vor über 50 Jahren berichtete FÖRSTER^[31] über 3-Oxypren-5-8-10-trisulfonat, welches nach elektronischer Anregung eine um sieben Größenordnungen höhere Aciditätskonstante zeigt.

Aber auch im Grundzustand lässt sich dieses Phänomen beobachten, wenn durch die photochemische Anregung eine Umlagerung induziert wird, welche zu einem acideren Isomer führt.

So führt die *cis-trans*-Isomerisierung von Azophenolen **1** ebenfalls zu einer Veränderung der Säurestärke.^[32]

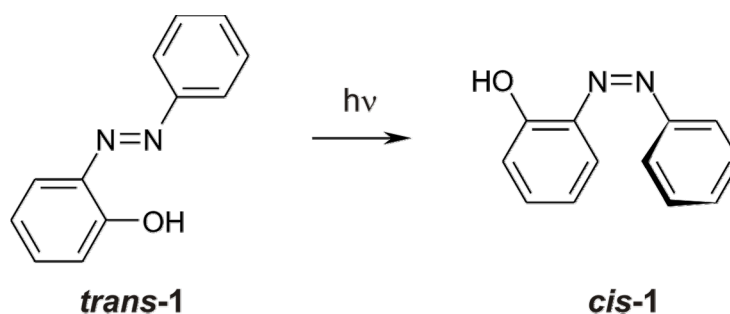


Abb. 1.5: 2-Azophenol (**1**) als photoschaltbare Säure.

In der *trans*-Konfiguration vermindert eine Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxylgruppe und dem Azo-Stickstoff die Säurestärke, in der *cis*-Konfiguration wird die H-Brücke nicht ausgebildet und folglich die Acidität erhöht.

HERGES *et al.* designten ein mit Carbonsäuregruppen ausgestattetes Norbornadiensystem **2**, welches nach photoinduzierter Isomerisierung zum Quadricyclan **3** ebenfalls seine Säurestärke ändert.^[33]

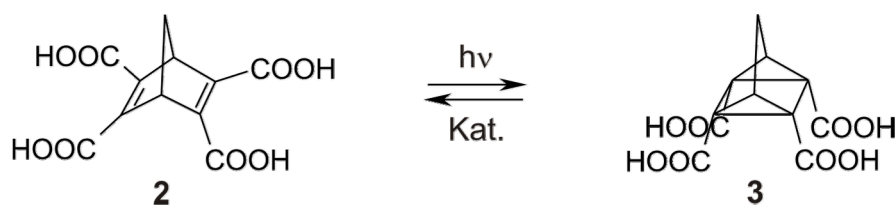


Abb. 1.6: Isomerisierung des Norbornadiens **2** zum Quadricyclan **3**.

Die Norbornadientetracarbonsäure **2** kann zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden. Die Isomerisierung zum Quadricyclansystem **3** bewirkt eine Annäherung der beiden Carbonsäurepaare, es bildet sich ein cyclisches Netzwerk aus Wasserstoffbrücken und folglich resultieren unterschiedliche pKs-Werte.

Im Jahre 1999 berichteten LEHN *et al.* erstmals von einer photoinduzierten Änderung der Acidität in Diarylethenen.^[34] In Abbildung 1.7 ist ein weiterentwickeltes System von IRIE *et al.* gezeigt.^[35]

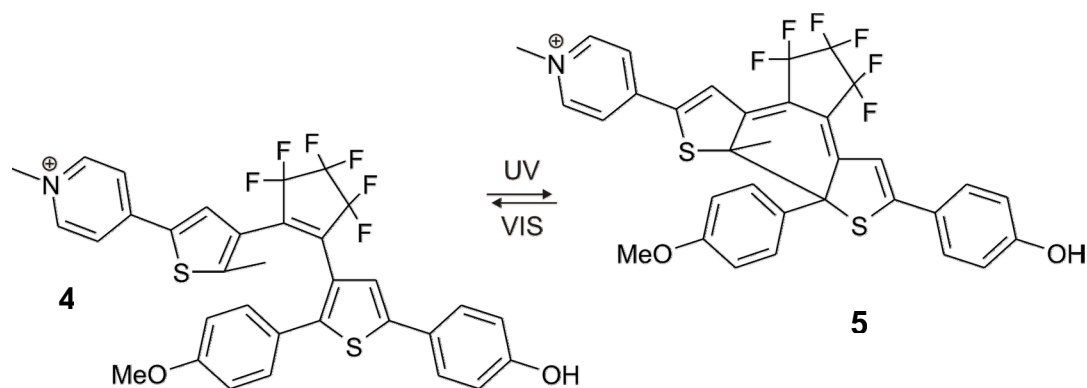


Abb. 1.7: Auf Diarylethen basierende photoschaltbare Säure.

Das Phenol fungiert als Protonenquelle, die Pyridiniumeinheit als Akzeptor am Ende des konjugierten π -Systems. Durch photoinduzierte Cyclisierung bzw. Cycloreversion kann die Länge des π -Systems kontrolliert werden. Aus dieser Längenmodifikation resultiert die Änderung des pKs-Werts, die offene Form **4** verhält sich weniger acide.

Durch Belichtung hervorgerufener intramolekularer Protonentransfer führt im Allgemeinen auch zu einer Änderung der Säurestärke. Dieses Verhalten zeigen z. B. Anile, Benzylpyridine, Acinitro- und ihre verwandten Verbindungen, Salicylate, Triazole, Oxazole u.v.m..^[36,37]

Einer der bekanntesten Vertreter ist das *o*-Nitrotoluol (**6**), welches unter Einwirkung von UV-Licht ein Proton der Methylgruppe auf die benachbarte Nitrogruppe überträgt.^[47] Die entstandene *aci*-Nitroform **OH-6** stellt eine wesentlich stärkere Säure dar.

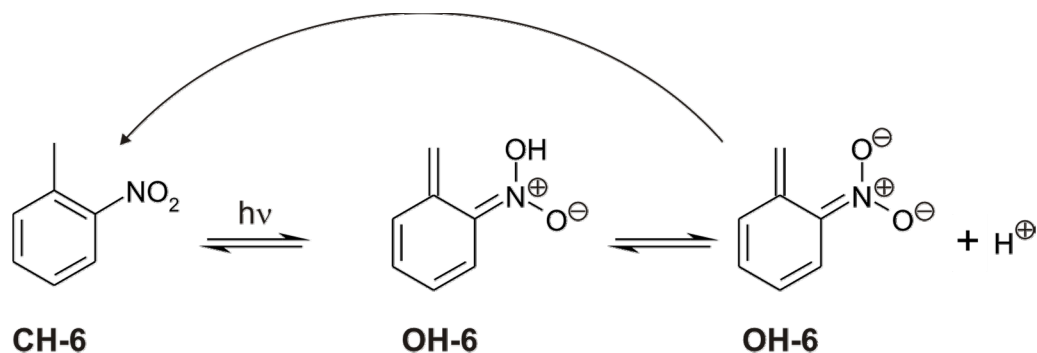


Abb. 1.8: *o*-Nitrotoluol (**6**) als photoschaltbare Säure.

Die photoinduzierte Tautomerie der Salicylate, Triazole und Oxazole lässt sich wie in Abbildung 1.9 verallgemeinern.^[38]

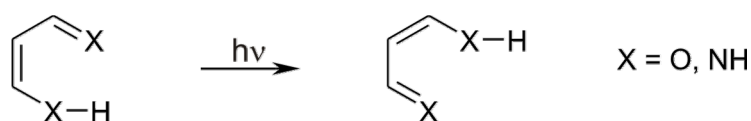


Abb. 1.9: Allgemeines Schema zum Protonentransfer in Salicylaten, Triazolen und Oxazolen.

Geläufige Beispiele sind Methylsalicylat **7** sowie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol (**8**) (Trivialname: Tinuvin) und das entsprechende Oxazol **9**. Im ersten elektronisch angeregten Zustand wird durch erhöhte Acidität/Basizität der Donor/Akzeptorgruppe der Protonentransfer ermöglicht.^[39,40]

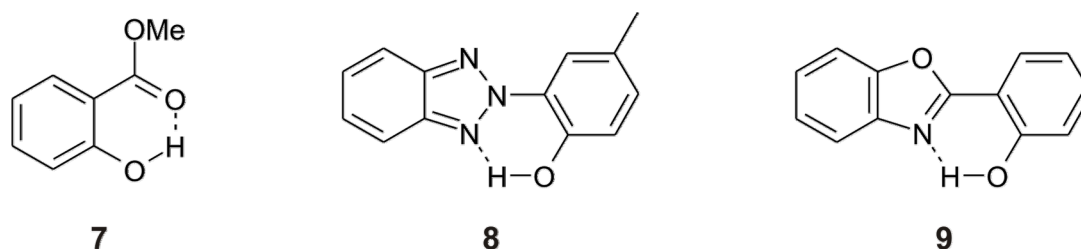


Abb. 1.10: Methylsalicylat **7**, 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol (**8**) und 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazol (**9**).

Die Anile des Salicylaldehyds zeigen ebenfalls eine durch Belichtung hervorgerufene Tautomerie. Der intramolekulare Protonentransfer kann im Grundzustand so wie im elektronisch angeregten Zustand erfolgen.

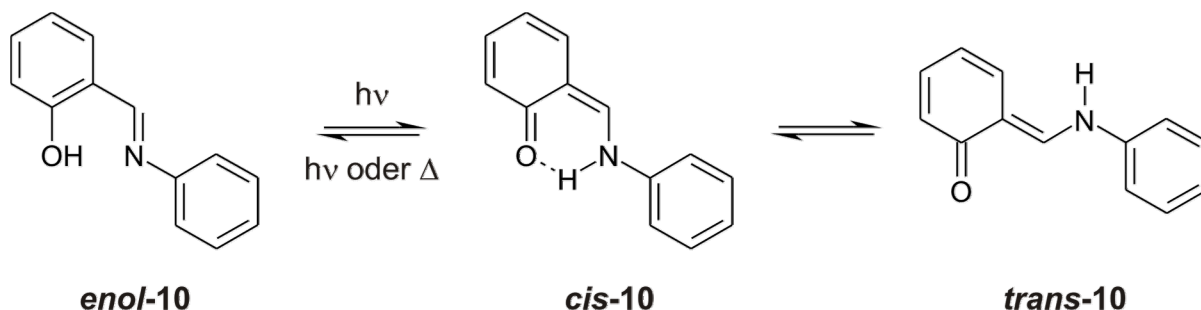
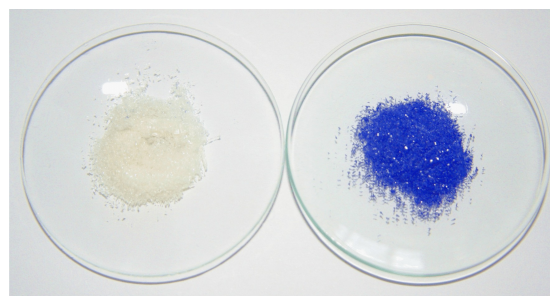


Abb. 1.11: Intramolekularer Wasserstofftransfer des *N*-Salicylidenanilins 10.

1.2.4 Das α -DNBP

Eine der bekanntesten, meist untersuchten, aber noch immer nicht bis ins Detail verstandenen photoschaltbaren Säuren neben dem *o*-Nitrotoluol ist das α -DNBP 11. Bereits 1925 berichteten TSCHITSCHIBABIN *et al.* von dem photochromen Verhalten des 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridins (11) (α -DNBP):

„...hat das α -(Dinitrobenzyl)pyridin 11 unser Interesse dadurch erregt, dass es eine äußerst schöne und intensive Phototropie-Erscheinung offenbart. Und zwar scheidet sich diese Substanz aus ihren Lösungen in blaßgelben Krystallen aus, welche am Licht blau werden. In hellen direkten Strahlen tritt diese Erscheinung äußerst rasch ein. In der Dunkelheit verschwindet die blaue Färbung langsam und die Krystalle nehmen allmählich ihre ursprüngliche blaßgelbe Farbe wieder an.“^[41]



Damals schon vermutete man einhergehend mit dem Farbwechsel der Substanz eine strukturelle Veränderung in Form von Tautomerie und gelangte zu der Überzeugung, dass das blaue Isomer dem Enamin **NH-11** entspricht (vgl. Abb. 1.12). Heute weiß man dass das primäre Photoprodukt die *aci*-Nitroform (OH-Form) **OH-11** ist, aber zahlreiche Studien haben gezeigt, dass das längerlebige blaue Tautomer tatsächlich der Enamin-Form zuzuordnen ist. Das Absorptionsspektrum der blauen Farbform ($\lambda_{\max} \approx 560$ nm) entspricht qualitativ dem des korrespondierenden *N*-methylierten Derivats.^[41,42] Zudem weisen IR und NMR-spektroskopische Studien^[43] genau wie zeitaufgelöste Resonanz-Raman-Untersuchungen auf die NH-Form hin.^[44,45] Im Jahre 2002 konnte die Zuordnung durch eine Kristallstruktur eindeutig belegt werden.^[46]

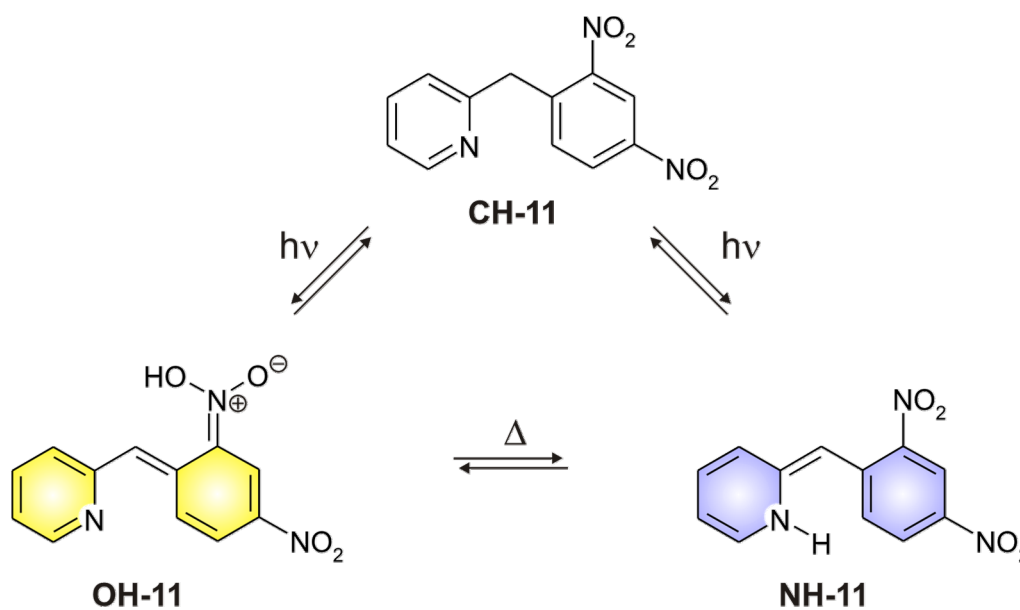


Abb. 1.12: Die drei Tautomere des α -DNBP **11**, die Symbole CH, OH und NH bezeichnen die Position des transferierten Protons.

Die Belichtung von *o*-Nitrotoluol (**6**) und dessen Abkömmlingen führt generell zu einem Protonentransfer von der *o*-Alkylgruppe auf die benachbarte Nitrogruppe.^[47,48]

Die Tautomerisierung von der CH- in die NH-Form im α -DNBP **11** verläuft vermutlich immer unter Assistenz der *o*-Nitrogruppe.

Der photoinduzierte Protonentransfer ist in Lösung ^[42,44,45,49], in der kristallinen Form ^[50,51] und auf Oberflächen ^[52] zu beobachten. Die thermischen Halbwertszeiten des α -DNBP **11** sind solvensabhängig. Bei 298 K in alkoholischer Lösung zeigt die blaue Farbform eine Lebensdauer von 4.8 s, ^[53] im Kristall sogar 4.6 h.^[50]

HARDWICK *et al.*^[54] machten sich 1960 tatsächlich die Mühe eine Lösung von α -DNBP **11** bei -78 °C in Aceton 10.000 Mal zu belichten und konnten berichten, dass die Lösung keine Ermüdungserscheinungen bezogen auf die Blaufärbung zeigte.

Bei anhaltender Belichtung in Isopropanol bei Raumtemperatur beobachteten sie jedoch eine leichte Gelbfärbung der Lösung. Sie konnten ein Photoprodukt isolieren, jedoch nicht identifizieren. Das Nebenprodukt zeigte eine UV-Absorption bei 350 nm, so dass durch die Eigenabsorption des Nebenproduktes die CH \rightarrow NH Isomerisierung vermindert wird.

Die Kinetik und Thermodynamik des Systems in wässriger Lösung wurde durch Flashphotolyse^[55], optische Spektroskopie mit polarisiertem Licht^[56] und zeitaufgelöste Resonanz Raman Untersuchungen^[57] vollständig charakterisiert.

Das Säure-Base-Verhalten des α -DNBP **11** im wässrigen Medium wurde unter anderem von WIRTZ^[58] untersucht. Bei niedrigem pH-Wert (linke Hälfte der Abbildung 1.13) erhält man durch Protonierung des α -DNBP **11** ein Pyridiniumion, welches nach der Belichtung als *aci*-Nitroform eine sehr starke Säure mit $pK_a < 0$ darstellt.

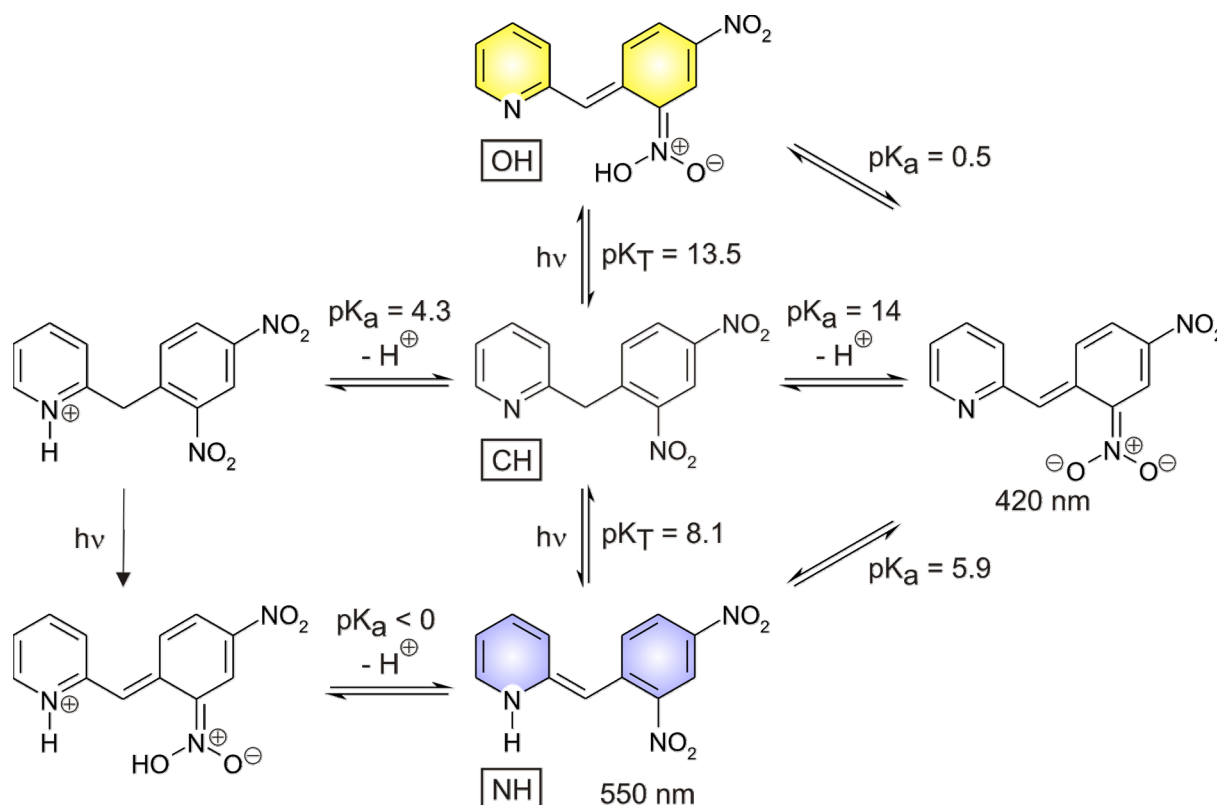


Abb. 1.13: Säure-Base-Gleichgewichte der drei Tautomere des α -DNBP **11**.^[58]

Sowohl die NH- als auch die OH-Form bilden bei Deprotonierung das gleiche Anion wie die CH-Form. Die CH-Form ist mit einem pK_a -Wert von 14 nicht sauer, die OH-Form mit einem pK_a -Wert von 0.5 ist eine sehr starke Säure, und die NH-Form mit einem pK_a -Wert von 5.9 ist einer schwachen Säure zuzuordnen. Die photoinduzierte Tautomerisierung CH \rightarrow NH ist also mit einer deutlichen Änderung der Acidität und Basizität verbunden.

2 Aufgabenstellung

Das Fernziel im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 677 „Funktion durch Schalten“ ist die Realisierung einer lichtgetriebenen Protonenpumpe auf Rotaxanbasis (vgl. Abschnitt 1.2.2).

Dieses Übermolekül besteht aus einer Vielzahl von Komponenten:

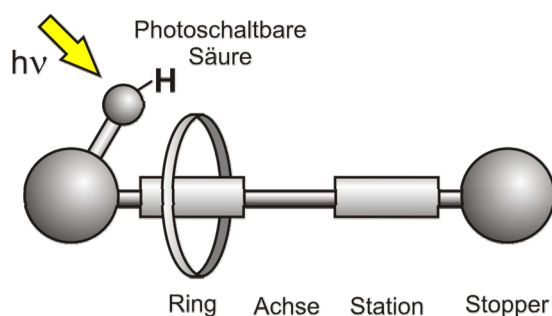


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Protonenshuttles auf Rotaxanbasis.

- der photoschaltbaren Säure, dem Motor des Systems
- zwei Stationen, zur definierten Positionierung des Ringes
- dem Ring, als Transportmittel
- der Achse, welche die Richtung bestimmt
- den Stoppern, welche das System begrenzen und ggf. als Sensor agieren

In dieser Arbeit wurde der Fokus auf die photoschaltbaren Säuren gerichtet. Als Orientierung dient hierbei das α -DNBP **11**. Durch geeignete Derivatisierung soll ein Pool von photoschaltbaren Säuren zugänglich gemacht werden, um sich der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bedienen zu können. Die darzustellenden Systeme unterscheiden sich in ihrer UV-Absorption, ihrer Acidität und zeigen verschiedene thermische Halbwertszeiten. Zusätzlich ist eine Erhöhung der Stabilität und Reversibilität der photoschaltbaren Säuren von Interesse.

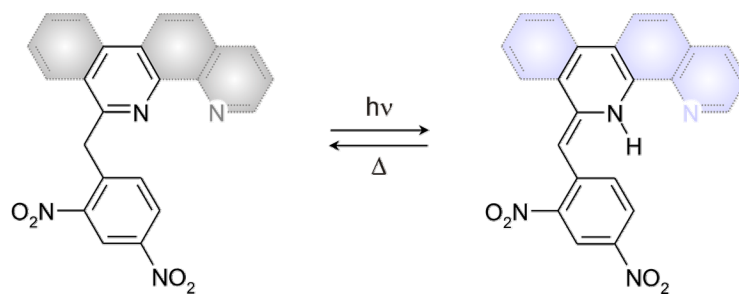


Abb. 2.2: α -DNBP-Derivate, dargestellt sind neben dem Pyridinsystem, die Bausteine Bipyridin, Phenanthridin und Phenanthrolin.

Um das Design der Säuren zu erleichtern, sollen die Synthesen von quantenmechanischen Rechnungen begleitet werden.

Das Schaltverhalten der dargestellten Säuren soll charakterisiert werden, wobei in erster Linie die UV/Vis-spektroskopische Bestimmung der Lebenszeiten der blauen Farbformen von Interesse ist.

Zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit ist der Nachweis des Protonentransfers. Um zukünftig neben den gängigen Nachweismethoden zur Shuttlebewegung den Protonentransfer entlang des Rotaxans nachweisen zu können, soll das Fluoreszenzsignal des Anthracens genutzt werden. Als Etappenziel und um dieses Phänomen genauer studieren zu können, soll ein Modellsystem synthetisiert und untersucht werden.

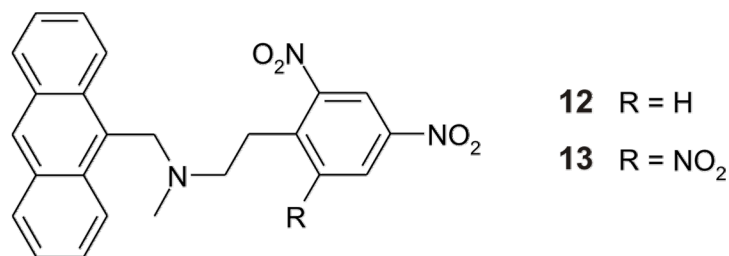


Abb. 2.3: Modellsystem zum Nachweis des Protonentransfers.

In den in Abbildung 2.3 dargestellten Zielverbindungen **12** und **13** wird das Fluoreszenzsignal des Anthracens durch Elektronentransfer des freien

Elektronenpaares des Aminstickstoffes gequencht. Durch Protonenübertragung von der Nitrobenzyleinheit auf das lone pair des Amins wird der Elektronentransfer unterbunden und die Fluoreszenz sichtbar.

3 Hauptteil

3.1 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten und thermischen Halbwertszeiten

Im nachfolgenden Abschnitt wird am Beispiel des α -DNBP **11** die Theorie und Praxis zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten und thermischen Halbwertszeiten dargestellt. Die synthetisierten, photoschaltbaren Säuren basieren alle auf dem Stammsystem des α -DNBP **11**. Die Derivate sollen stets mit dem Stammsystem verglichen werden, um eine Erhöhung der Lebenszeit des metastabilen Phototautomers nachweisen zu können.

3.1.1 Extinktionskoeffizienten

Die Extinktionskoeffizienten wurden durch Vermessen verschieden konzentrierter Lösungen der jeweiligen Verbindung im angegebenen Solvens bestimmt.

Die Auftragung der maximalen Absorption gegen die Konzentration ergibt nach linearer Regression eine Gerade deren Steigung nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz dem Extinktionskoeffizienten entspricht.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \tag{1}$$

mit A: Absorption

ε : Extinktionskoeffizient [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

c: Konzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

d: Schichtdicke [cm]

3.1.2 Halbwertszeit der thermischen Isomerisierung

Unter der Annahme, dass die thermische Rückisomerisierung der NH-Phototautomere in die CH-Formen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgt, gilt für die Abnahme der Konzentration:

$$[NH]_t = [NH]_{t=0} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2)$$

mit $[NH]_t$: Konzentration der NH-Form zum Zeitpunkt t [mol·L⁻¹]

$[NH]_{t=0}$: Konzentration der NH-Form zum Zeitpunkt t = 0 [mol·L⁻¹]

k: Ratenkonstante [s⁻¹]

t: Zeitpunkt [s]

Nach Logarithmieren von Gleichung (1) ergibt sich:

$$\ln \frac{[NH]_t}{[NH]_{t=0}} = -k \cdot t \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung des Lambert-Beerschen-Gesetzes, welches besagt, dass die Absorption sich direkt proportional zur Konzentration verhält, kann der Ausdruck $\ln ([NH]_t / [NH]_{t=0})$ aus Gl. (2) durch $\ln (A_t / A_{t=0})$ ersetzt werden:

$$\ln \frac{A_t}{A_{t=0}} = -k \cdot t \quad (4)$$

mit A_t : Absorption zum Zeitpunkt t

$A_{t=0}$: Absorption zum Zeitpunkt t = 0

Nach Auftragen von $\ln (A_t / A_{t=0})$ gegen die Zeit t erhält man nach linearer Regression eine Gerade, deren negative Steigung der Ratenkonstante k entspricht.

Die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ lässt sich anschließend mit Gleichung (5) ermitteln:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (5)$$

Zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeiten wurden, wenn die Produktmenge es zuließ, 10^{-3} M Lösungen der jeweiligen Verbindung in Ethanol oder Toluol hergestellt. Bei -78 °C erfolgte beim Belichten der Verbindungen ein intensiver, thermisch reversibler Farbwechsel nach Blau. Je nach Lebensdauer der NH-Form wurde in definierten Zeitintervallen die Abnahmen der Absorption am jeweiligen Absorptionsmaximum verfolgt.

In der nachfolgenden Abbildung sind exemplarisch die Absorptionsspektren des α -DNBP 11 vor und nach der Belichtung gezeigt. Das nach der Belichtung neu auftretende Absorptionsmaximum der NH-Form bei $\lambda_{\max} = 563.4$ nm ist deutlich zu erkennen.

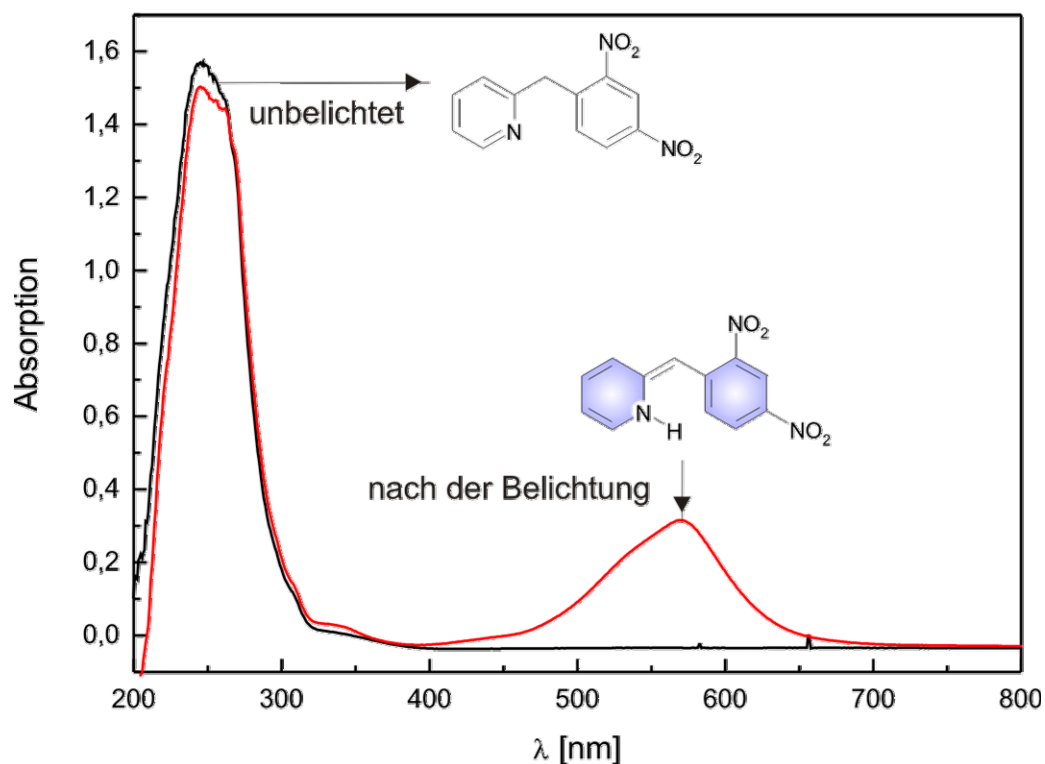


Abb. 3.1: UV-Vis-Spektren des α -DNBP 1 vor (schwarz) und nach (rot) der Belichtung.

Verfolgt man nun die Abnahme der Intensität am Absorptionsmaximum und trägt nach Gleichung (4) logarithmisch gegen die Zeit auf, kommt man zu folgender Darstellung:

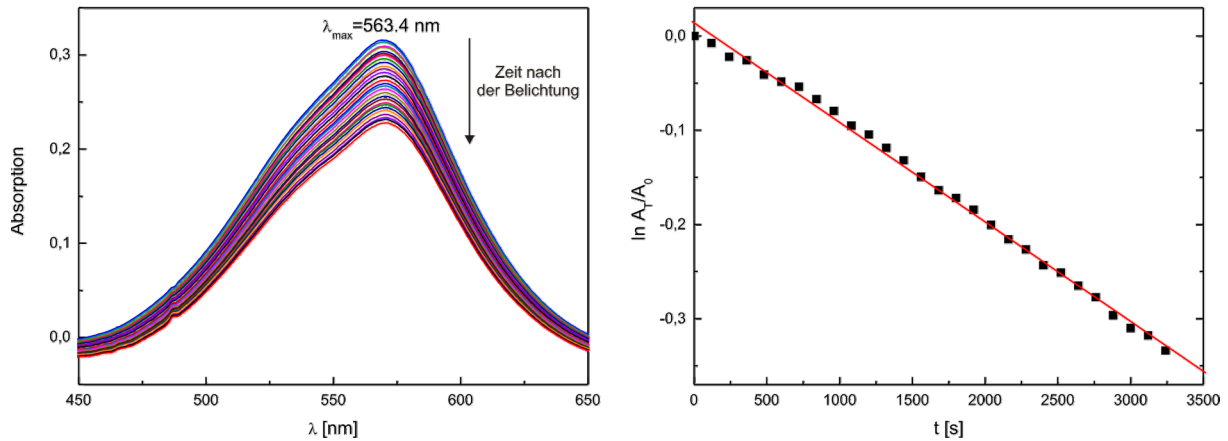


Abb. 3.2: Abnahme der Absorption (links) und lineare Regression nach Gleichung 4 (rechts), am Beispiel des α -DNBP 11.

Für das α -DNBP 11 ergibt sich bei -78 °C eine Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 109$ min. Dieser Wert wird im folgenden immer wieder zum Vergleich herangezogen und soll durch geeignete Derivatisierung erhöht werden.

3.2 Darstellung und Bestimmung der thermischen Halbwertszeiten der α -DNBP Derivate

3.2.1 Synthese literaturbekannter photoschaltbarer Säuren

KLEMM *et al.* berichteten 1973 und 1975 von der Synthese neuer photochromer Verbindungen.^[59,60] Durch das Einführen neuer Substituenten in die α -Position des 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridins (**11**) sollte es zu einer Stabilisierung der blauen Farbform kommen. Die von ihnen hergestellten Verbindungen wurden zumeist über das α -Bromaddukt **14** hergestellt.

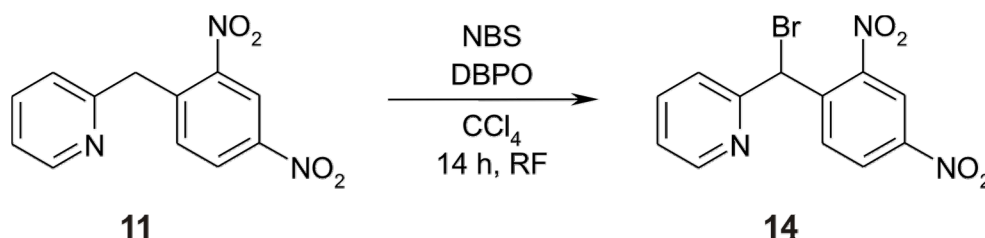


Abb. 3.3: Darstellung von 2-[Brom-(2,4-dinitrobenzyl)]pyridin (**14**) durch NBS-Bromierung von 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin (**11**).

2-[Brom-(2,4-dinitrobenzyl)]pyridin (**14**) ist wie in Abbildung 3.3 gezeigt durch NBS-Bromierung von **11** direkt zugänglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Entfärben mit Aktivkohle und anschließende Umkristallisation zur Reinigung durch eine Chromatographie an Kieselgel ersetzt, was zu hoher Reinheit führte, aber mit 52 % Ausbeute, die in der Literatur beschriebene Ausbeute von 51 % nicht merklich übertraf.

Als weitere vielversprechende Verbindung wurde aus dem Sortiment der von KLEMM *et al.* dargestellten Verbindungen das 2-[(2,4-Dinitrobenzyl)-(4-nitrobenzyl)]pyridin (**15**) gewählt.

Wie in Abb. 3.4 gezeigt gelang die Synthese dieses Adduktes durch direkte Dreifachnitrierung von 2-(Diphenylmethyl)pyridin (**6**) oder durch schrittweise

Nitrierung von 2-(Diphenylmethyl)pyridiniumpikrat (**17**) zu 2-[Bis(4-nitrobenzyl)]pyridin (**18**) und anschließender Umsetzung zur dreifach nitrierten Verbindung **15**.

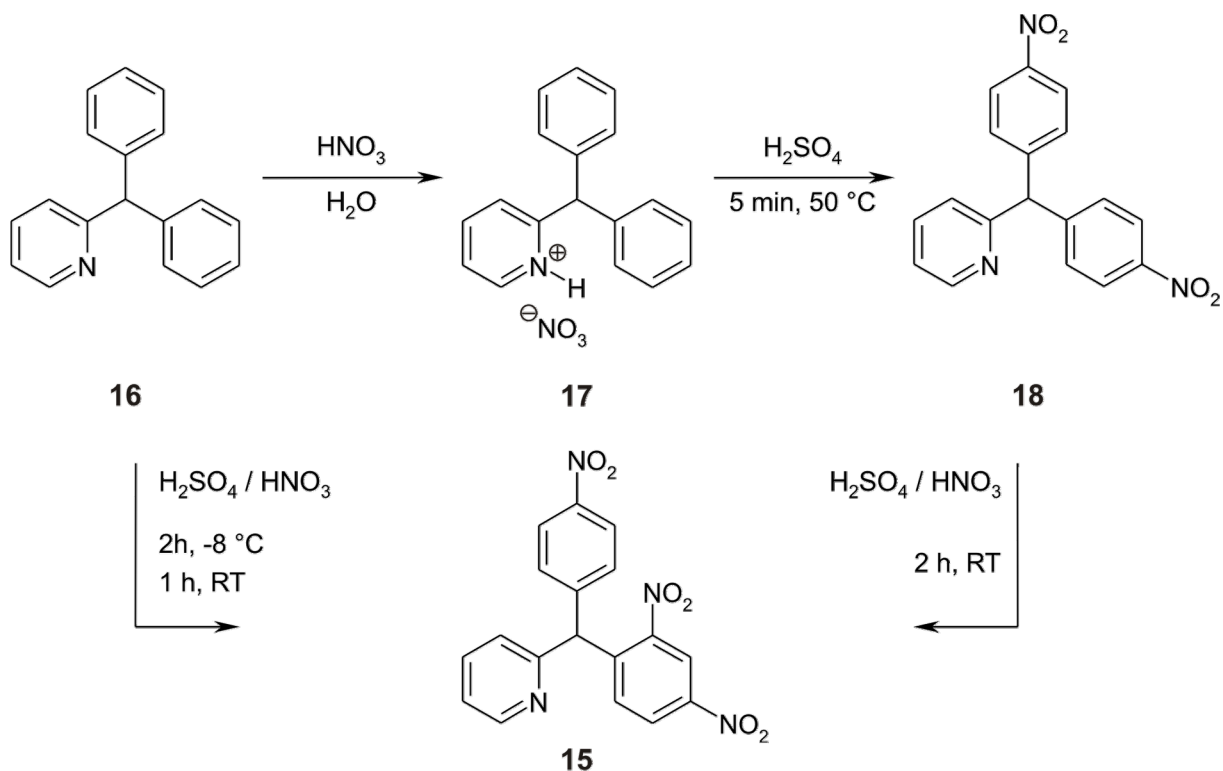


Abb. 3.4: Von KLEMM *et al.* beschriebene Darstellung von 2-[(2,4-Dinitrobenzyl)-(4-nitrobenzyl)]pyridin (**15**) über die zweifach-nitrierte Verbindung **8** oder direkte Dreifachnitrierung zu **15**.

Die Versuche, diese Synthesen zu reproduzieren, scheiterten. Es konnte in allen Fällen nur ein nicht trennbares Gemisch aus ein- bis vierfach substituiertem 2-(Diphenylmethyl)pyridin (**16**) erhalten werden.

Um zu einem eindeutigen Produkt zu gelangen, wurden Temperatur und Reaktionszeit erhöht. Nach 5 ½ Tagen bei 80 °C konnte mit 13 % Ausbeute das bisher noch nicht bekannte vierfach substituierte Produkt **19** isoliert werden.

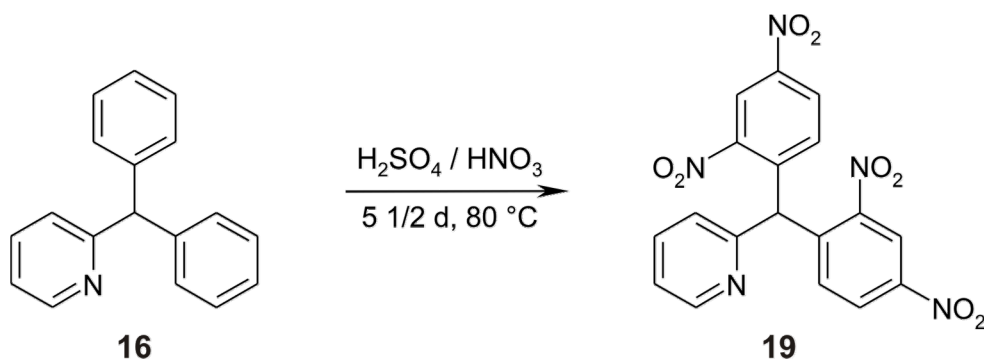


Abb. 3.5: Darstellung von 2-[Bis(2,4-dinitrophenyl)methyl]pyridin (**19**).

Weitere leicht zugängliche photoschaltbare Säuren stellen die beiden Isomere des 1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethans (**20**) dar.

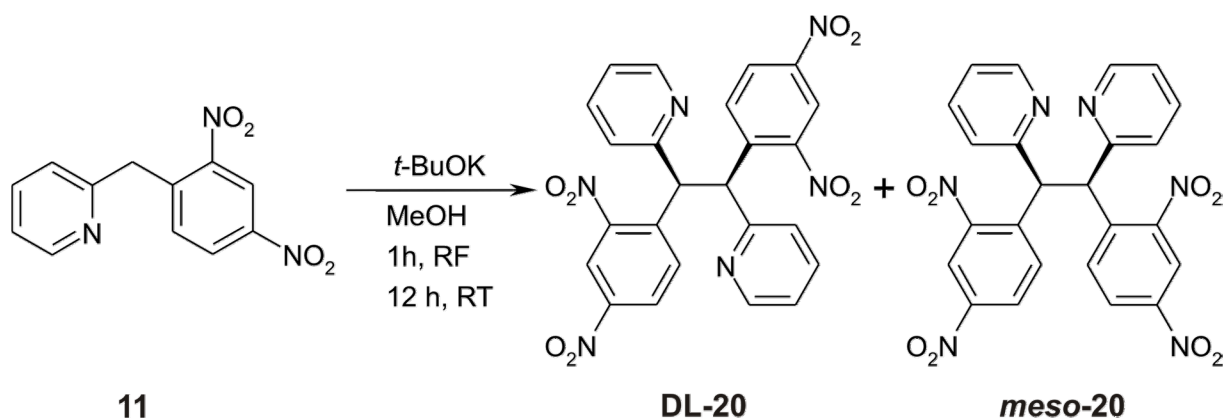


Abb. 3.6: Darstellung von DL-1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan **DL-20** und *meso*-1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan *meso-20* durch dehydrierende Dimerisierung.

In diesem Fall, wie von KLEMM *et al.* beschrieben,^[61] konnte durch den Einsatz von starken Basen wie Kalium-*tert*-butanolat eine dehydrierende Dimerisierung eingeleitet werden.

Die Produkte DL-1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan (**DL-20**) und *meso*-1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan (*meso-20*) konnten in 12 % bzw. 8 % Ausbeute erhalten werden, in der Literatur wurden je 29 % der beiden Verbindungen erhalten.

3.2.2 Bestimmung der thermischen Lebenszeiten der literaturbekannten photoschaltbaren Säuren

An dieser Stelle sollten erste Bestimmungen der Lebensdauer der NH-Formen der synthetisierten photoschaltbaren Säuren unternommen werden.

In Abbildung 3.7 sind die untersuchten Verbindungen und ihre Phototautomere dargestellt:

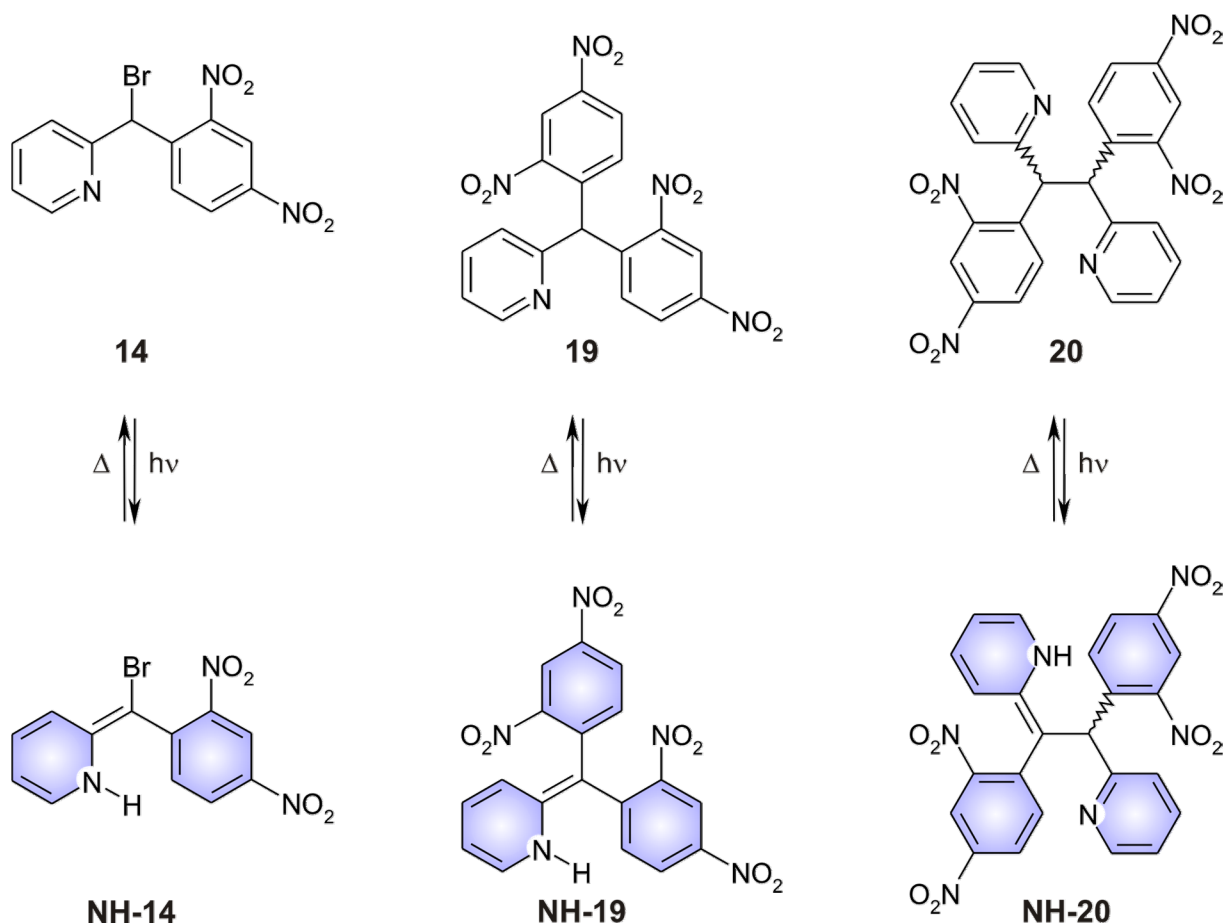
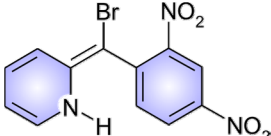
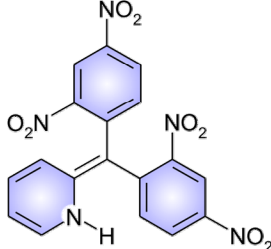
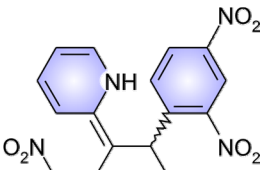
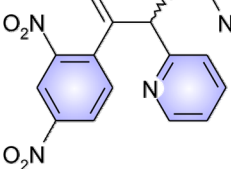


Abb. 3.7: Photoinduzierte Isomerisierung der Verbindungen 14, 19 und DL- bzw. meso-20.

Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurden Lösungen der photochromen Verbindungen in Ethanol hergestellt und bei tiefer Temperatur, d. h. $-78\text{ }^\circ\text{C}$, belichtet. Alle Verbindungen zeigten einen sichtbaren Farbumschlag. Die Details der Messungen sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Tab.:3.1 Thermische Halbwertszeiten der NH-Formen in Ethanol.

Substanz	c [mol·L ⁻¹]	hν [s]	λ _{max} [nm]	k [s ⁻¹]	τ _{1/2} [min]
NH-14 	1.11·10 ⁻³	60	nicht zu bestimmen		
NH-19 	1.11·10 ⁻³	120	585.2	nicht zu bestimmen	
NH-DL-20 	1.03·10 ⁻³	60	602.5	5.80·10 ⁻⁴ ± 3 %	19
NH-meso-20 	1.02·10 ⁻³	60	nicht zu bestimmen		

Wie aus der Tabelle hervorgeht konnte nur die thermische Halbwertszeit des DL-Isomers der Verbindung **20** bestimmt werden, welche mit 19 min einen deutlich geringeren Wert als das α -DNBP **11** zeigt.

Dass die Lebensdauer der anderen photoschaltbaren Säuren sich mit der gewählten Methode nicht bestimmen ließ, mag verschiedene Gründe haben. Zum einen ist die Löslichkeit der Substanzen im gewählten Lösungsmittel Ethanol nicht optimal, das Schaltverhalten lässt sich in diesem Solvens allerdings am besten beobachten. Beim Abkühlen der Lösungen kann es somit zu Konzentrationsänderungen kommen. Desweiteren kann an dieser Stelle keine Aussage über den prozentualen Anteil der geschalteten Spezies gemacht werden. Sollte nur ein sehr geringer Teil unter den gewählten Bedingungen in die blaue Farbform überführt werden, so ist es erschwert diesen zu detektieren.

Eine Betrachtung der Spektren (vgl. Abschnitt 6.2) lässt zusätzlich vermuten, dass die Lebenszeiten der Verbindungen **NH-14** und **NH-meso-20** zu gering sind, um unter den gewählten Bedingungen bestimmbar zu sein. **NH-19** hingegen ist vermutlich eine im Vergleich viel größere thermische Halbwertszeit zuzuordnen. Die zeitabhängig aufgenommenen Spektren zeigten eine nur sehr geringere Veränderung der maximalen Absorption.

3.3 In α -Position alkylierte 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridine

3.3.1 Synthese der in α -Position alkylierten 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridine

Im Jahre 2000 veröffentlichten KHATIB *et al.*^[62] Untersuchungen zu verschiedenen methylsubstituierten Derivaten des α -DNBP **11**. Die behandelte Fragestellung war der Ablauf des Protonentransfers in der kristallinen Phase.

Inspiziert von den gezeigten Strukturen und auf dem Weg zu längerlebigen Derivaten stellte sich die Frage, ob eine Substitution in α -Position des Stammsystems einen Effekt auf das Schaltverhalten bzw. die Lebensdauer der NH-Tautomere ausüben würde.

Neben dem von KHATIB *et al.* bereits synthetisierten 2-[1-(2,4-Dinitrophenylethyl)]pyridin **21** wurden weitere Alkylreste verschiedener Größe zur Substitution gewählt.

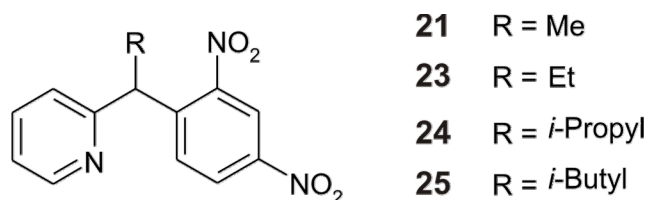


Abb. 3.8: In α -Position alkylsubstituierte Derivate des α -DNBP.

Zur Darstellung der Zielverbindungen wurde jeweils von 2-Benzylpyridin **22** ausgegangen. Durch Zusatz von *n*-Butyllithium wurde in α -Position deprotoniert, um anschließend eine nukleophile Substitution am entsprechenden Alkyliodid zu ermöglichen.

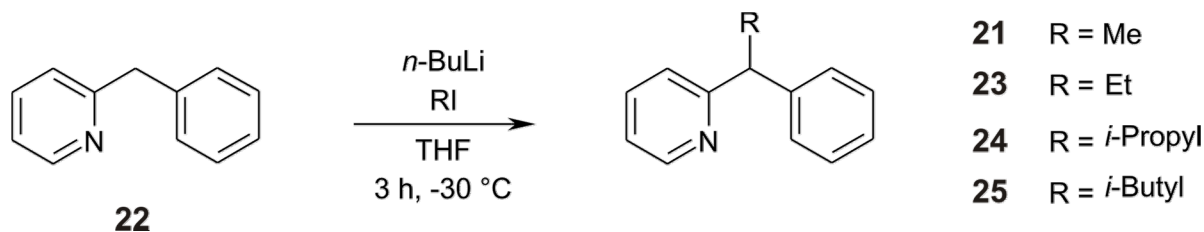
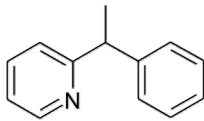
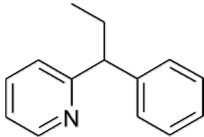
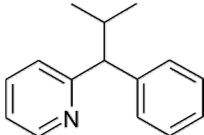
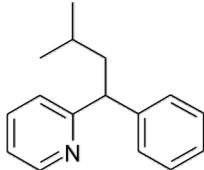


Abb. 3.9: Darstellung der in α -Position alkylierten Derivate des 2-Benzylpyridins (**22**).

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der durchgeführten Synthesen zusammengefasst. Die α -Alkylierungen verliefen mit guten bis sehr guten Ausbeuten.

Tab. 3.2: Ausbeuten der durchgeführten α -Alkylierungen am 2-Benzylpyridin (**22**).

Substanz	Ausbeute [%]
21 	88
23 	93
24 	86
25 	93

An die Alkylierung schließt sich die schon am Stammsystem erprobte Nitrierung in 2- und 4-Position des Benzylrestes an, welche durch Einsatz von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure erreicht werden kann. Die elektrophile Aromatensubstitution findet aufgrund des elektronenarmen Charakters nicht am Pyridinring statt.

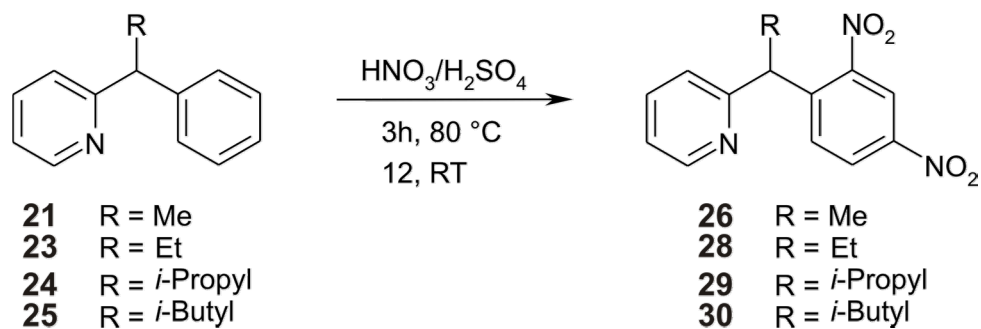
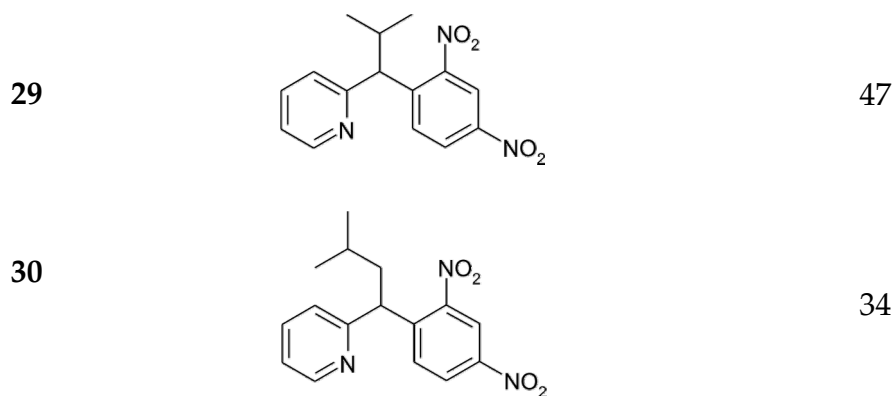


Abb. 3.10: Nitrierung der in α -Position alkylierten Derivate des 2-Benzylpyridins.

In Tabelle 3.3 sind die Ergebnisse der durchgeführten Nitrierungsreaktionen zusammengestellt:

Tab. 3.3: Ausbeuten der Nitrierungen der in α -Position alkylierten Derivate des 2-Benzylpyridins (**22**).

	Substanz	Ausbeute [%]
26		95
27		2
28		34



Im Fall des methylierten 2-Benzylpyridins **21** konnte neben dem unter kinetischer Kontrolle entstandenen 2,4-substituierten Produkt **26** auch in geringen Mengen das thermodynamisch stabilere Produkt 2-[1-(3,4-Dinitrophenylethyl)]pyridin **27** isoliert werden. Die für eine Nitrierung relativ hohe Temperatur von 80 °C, bei welcher die Substitutionen durchgeführt wurden, lässt vermuten, dass auch von den Verbindungen **27-30** die entsprechenden Isomere entstanden sind, wodurch sich die geringeren Ausbeuten erklären ließen.

3.3.2 Bestimmung der thermischen Lebenszeiten der in α -Position alkylierten 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridine

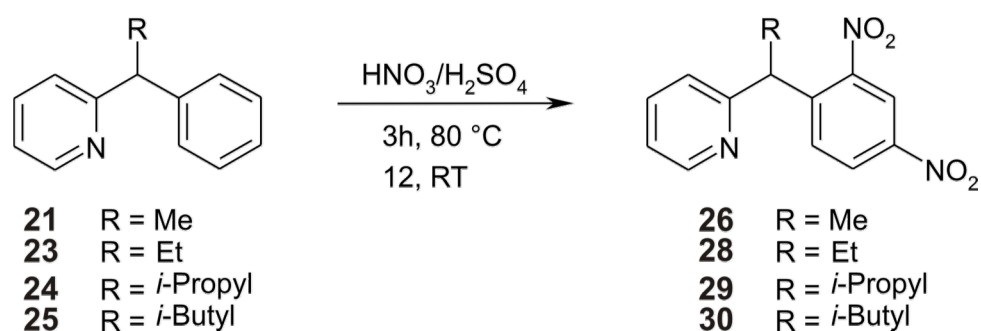
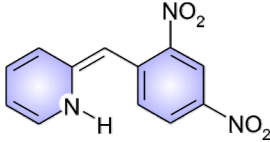
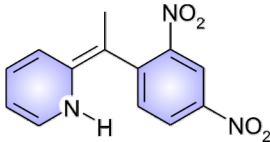
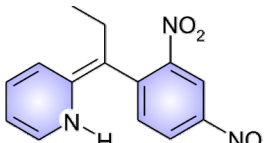
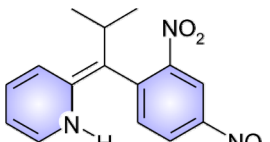
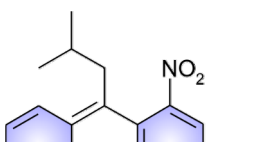


Abb. 3.11: Phototautomerisierung der in α -Position alkylierten Derivate des 2-Benzylpyridins (**22**).

Alle Lösungen der Verbindungen zeigten bei Belichtung einen Farbwechsel. Die thermischen Halbwertszeiten der α -alkylierten NH-Photoisomere der Verbindungen

26, 28, 29 und 30 wurden wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in alkoholischer Lösung bestimmt.

Tab.: 3.4 Thermische Halbwertszeiten der NH-Formen in Ethanol.

Substanz	c [mol·L ⁻¹]	hν [s]	λ _{max} [nm]	k [s ⁻¹]	τ _{1/2} [min]
11 	1.03·10 ⁻³	60	563.4	1.06·10 ⁻⁴ ± 1 %	109
26 	1.01·10 ⁻³	60	569.9	1.11·10 ⁻⁴ ± 3 %	104
28 	1.24·10 ⁻³	60	627.2	3.22·10 ⁻³ ± 1 %	2.59
29 	1.05·10 ⁻³	60	nicht bestimmbar		
30 	1.16·10 ⁻³	60	nicht bestimmbar		

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass mit zunehmender Größe des Alkylsubstituenten keine Verlängerung der Lebenszeit der blauen Farbform erreicht werden kann. Im Fall der eingeführten Methylgruppe beträgt der Unterschied zum α -DNBP nur 5 min, der nächst größere Ethylsubstituent führt schon zu einer Verringerung der Halbwertszeit auf 2.59 min. Die isopropyl- bzw. isobutylsubstituierten Derivate 29 und 30 ließen keine kinetischen Messungen zu. Zum einen können sehr geringe Lebenszeiten mit den vorhandenen Apparaturen nicht bestimmt werden, zum anderen zeigten die Lösungen der Verbindungen 29 und 30

nur eine leichte Blaufärbung, so dass die Empfindlichkeit des UV-Spektrometers keine Detektion der Enamin-Form zuließ.

3.4 Di- und Trinitrobenzylsubstituierte Pyridinderivate

Bereits 1995 berichteten LEHN *et al.*, dass das Ersetzen der Pyridingruppe des α -DNBP **11** durch Bipyridin oder Phenanthrolin zu einer Stabilisierung der jeweiligen blauen Farbform führt.^[53]

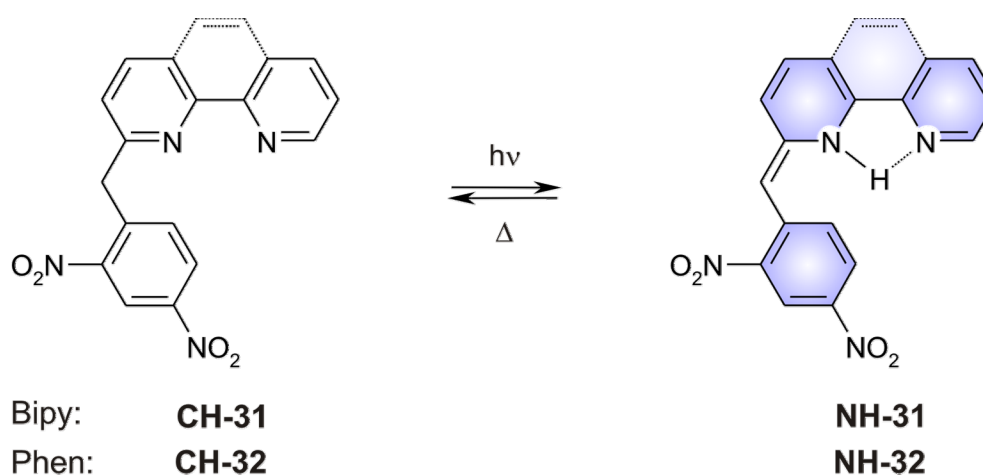


Abb. 3.12: Von LEHN *et al.* designtes Bipyridin- bzw. Phenanthrolinderivat des α -DNBP **11**.

Die erhöhte Stabilität resultiert wahrscheinlich aus einer Wasserstoffbrückenbindung des transferierten Protons zum Stickstoffatom des zugefügten Ringes. In apolaren Lösungsmitteln kommt es so zu einer um bis zu 5×10^3 erhöhten Beständigkeit des Phototautomers. In Toluol bei einer Temperatur von 295 K wurde die Lebensdauer der blauen Farbform des α -DNBP **11** von 0.02 s auf 0.44 s im Falle des Bipyridinderivates **31** und auf 125 s im Falle des Phenanthrolinderivates **32** erhöht.^[43] In der Phenanthrolinverbindung **32** ist durch den zusätzlichen Ring keine Rotation um die Einfachbindung zwischen den beiden Pyridinringen mehr möglich. Die erzwungene Vororientierung der Stickstoffatome ist der Grund für die gesteigerte Lebensdauer dieser Verbindung im Vergleich zum Bipyridinabkömmling **31**.

Eine weitere Überlegung ist die Verwendung von Phenanthridin anstelle des Pyridins im System der photoschaltbaren Säure. Dadurch wäre der Verlust der Aromatizität im Vergleich zum α -DNBP **11** nach dem Protonentransfer geringer. Wie in Abbildung 3.13 gezeigt bleiben zwei aromatische Ringe des Phenanthridins intakt.

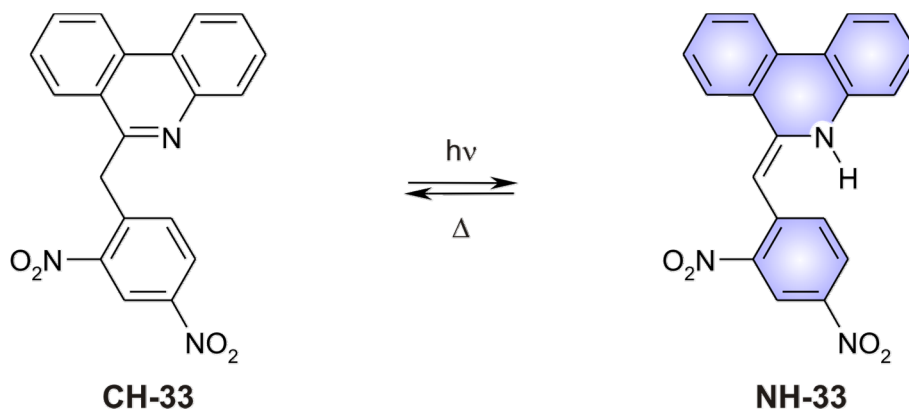


Abb. 3.13: Phenanthridinderivat **33** des α -DNBP **11**.

Das Phototautomer des Phenanthridins **33** sollte wie die Verbindungen **31** und **32** eine erhöhte Stabilität im Vergleich zum α -DNBP **11** zeigen. In Analogie zum Bipyridin- **31** und Phenanthrolinderivat **32** wird erwartet, dass die erhöhte Stabilität zu einer verlängerten Lebensdauer und zu einer verbesserten Reversibilität des Schaltvorgangs führt.

3.4.1 Synthese der dinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate

In diesem Abschnitt werden die zur Darstellung der photoschaltbaren Säuren, mit erhöhter Lebensdauer der jeweiligen Phototautomere, durchgeführten Synthesen beschrieben. Der Literatur lassen sich zwei verschiedene Wege zur Benzylierung der Pyridinderivate entnehmen:

Die Darstellung des Bipyridinderivates **31** gelang LEHN *et al.*^[53] durch eine Friedel-Crafts-Alkylierung an 6-Chlormethyl-2,2'-bipyridin (**34**). Die Nitrogruppen in 2- und 4-Position des Benzylrestes wurden standardmäßig durch elektrophile Aromatensubstitution unter Einsatz von Nitriersäure eingebracht.

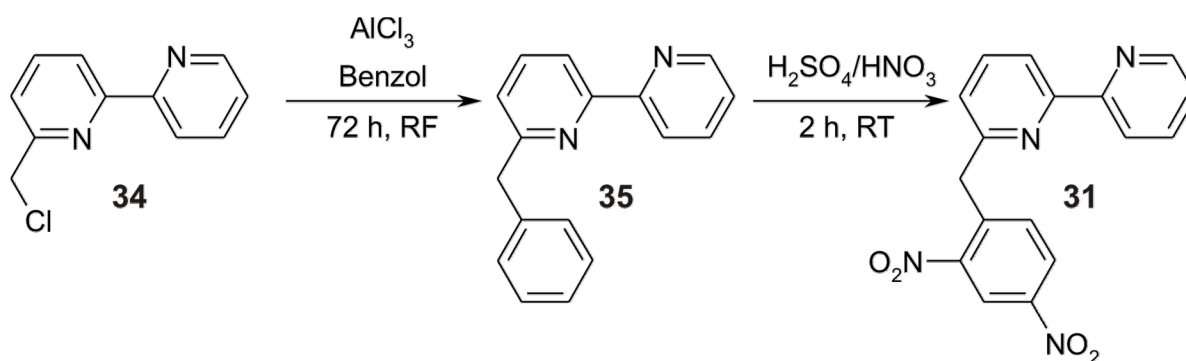


Abb. 3.14: Darstellung des Bipyridinderivates **31** des α -DNBP **11** nach LEHN *et al.*^[53]

Im Fall des Phenanthrolinderivates **32** wurde von 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**36**) ausgegangen. Durch Zusatz von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid, welches durch Aktivierung mit *n*-Butyllithium als Ylid nukleophil in 2-Position des Phenanthrolins Chlor substituieren kann, wurde wiederum die benzylierte Verbindung synthetisiert. Auch hier führte anschließende Nitrierung zum Zielprodukt (vgl. Abb. 3.1.5).

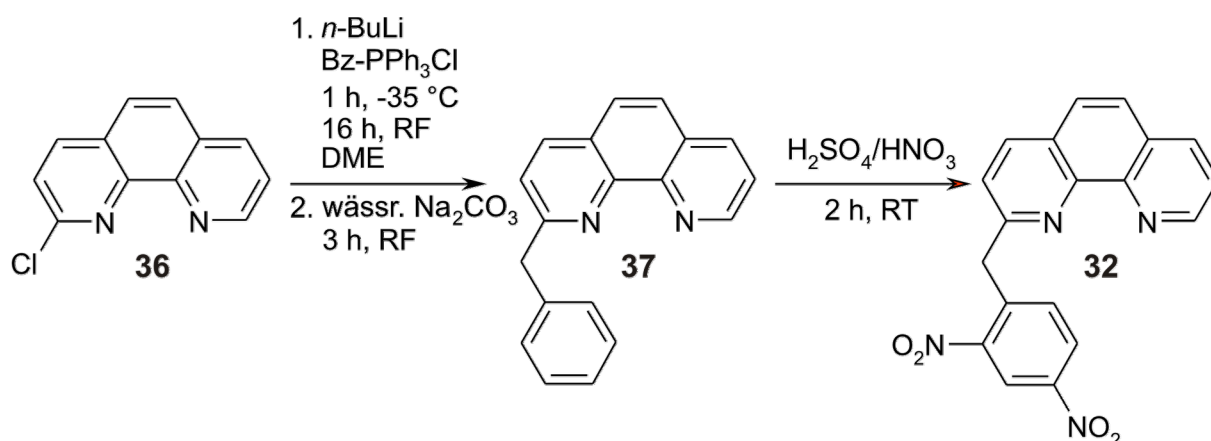


Abb. 3.15: Darstellung des Phenanthrolinderivates **32** des α -DNBP **11** nach LEHN *et al.*^[53]

Unter der Annahme der Reproduzierbarkeit der literaturbekannten Synthesen wurden diese an verschiedenen Phenanthrolinbausteinen getestet.

Für die Darstellung des 2-(2,4-Dinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolins (**32**) wurde zuerst einmal das Ausgangsprodukt 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**36**) dargestellt.

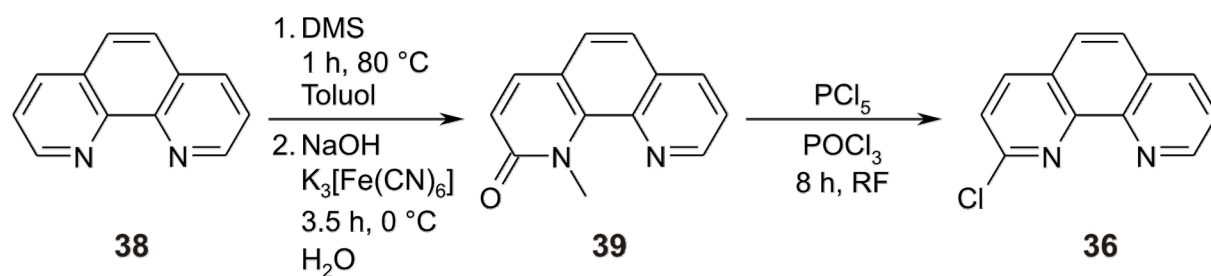


Abb. 3.16: Darstellung von 2-(2,4-Dinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (**36**) ausgehend von 1,10-Phenanthrolin (**38**) über 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**39**).^[63,64]

Hierfür wurde wie in Abb. 3.15 gezeigt nach einer Vorschrift von O'DONOGHUE^[63] ausgehend von 1,10-Phenanthrolin (**38**) mit Dimethylsulfat (DMS) eine Methylierung des Phenanthrolinstickstoffes durchgeführt. Das entstandene Phenanthroliniumsalz wurde anschließend durch Kaliumhexacyanoferrat(III) zum 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**39**) oxidiert. Die Synthese konnte mit 59 % Ausbeute durchgeführt werden.

Die nachfolgende Chlorierung in 2-Position mit Phosphorpentachlorid und Phosphorylchlorid führte zum 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**36**) in 39 % Ausbeute. Die von LEHN *et al.* beschriebene Umsetzung des Chloradduktes **36** zur benzylierten Verbindung **37** konnte jedoch nicht reproduziert werden.

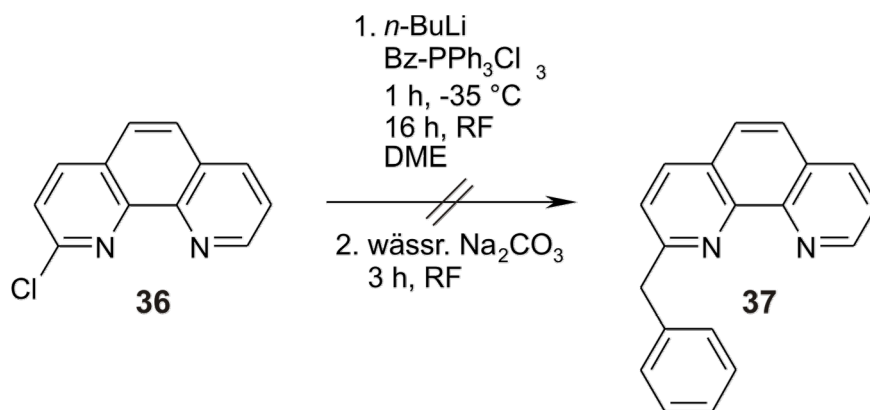


Abb. 3.17: Versuch der Darstellung des in 2-Position benzylierten 1,10-Phenanthrolins **37**.

Die in dieser Synthese verwendeten Phosphoniumylide oder Alkylidenphosphorane erlangten vor allem im Rahmen der Olefin-Synthese nach WITTIG ihren Bekanntheitsgrad.^[65] In einem ausführlichen Bericht von TRIPPETT^[66] werden die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten der WITTIG-Reagenzien mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen beschrieben, von einer nukleophilen, aromatischen Substitution wird jedoch weder hier noch an anderer Stelle berichtet.

Da der Syntheseweg von LEHN *et al.* nicht reproduzierbar war, wurde nach einem alternativen Zugang zu den Benzylphenanthrolinen gesucht.

Die von LEHN *et al.* am Bipyridin durchgeführte Derivatisierung wurde in dieser Arbeit unter Verwendung eines Phenanthrolinbausteines durchgeführt (vgl. Abb. 3.1.3).

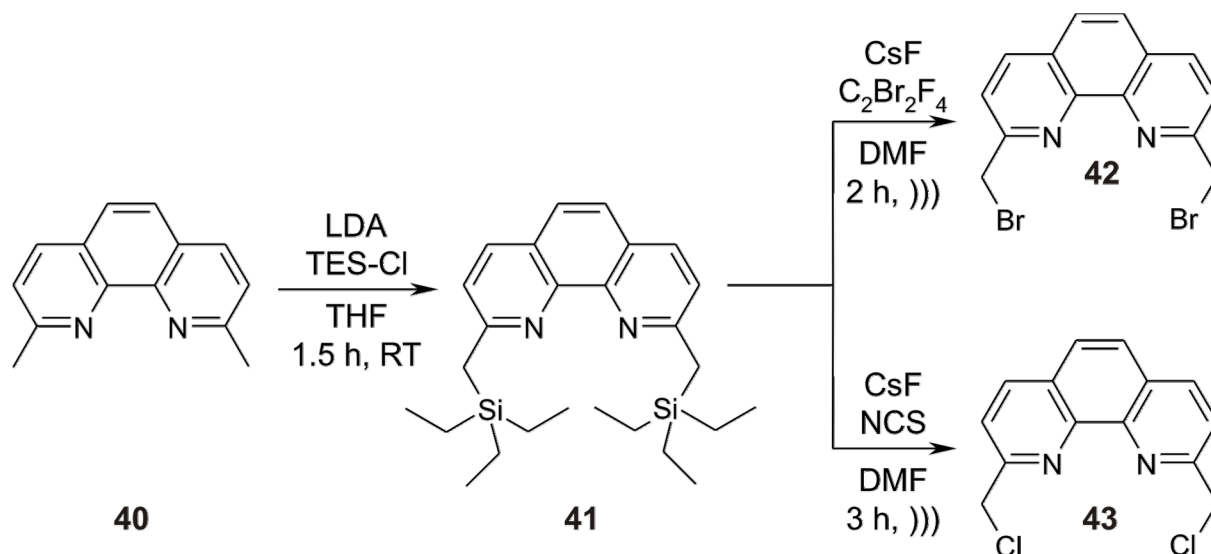


Abb. 3.18: Synthese von 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (**42**) und 2,9-Bis(chlormethyl)-1,10-phenanthrolin (**43**).

Hierfür wurde vorerst Neocuproin **40** nach einer Vorschrift von EGGERT *et al.* in das zweifach triethylsilylfunktionalisierte Produkt **41** überführt.^[67] Dies geschah unter Einsatz von Lithiumdiisopropylamid zur Deprotonierung der beiden Methylgruppen und anschließendem Abfangen des Dianions mit Triethylsilylchlorid.

2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**41**) wurde, um zu den Dihalogenadenkten zu gelangen, vorerst wie von EGGERT *et al.* beschrieben umgesetzt. Mit Caesiumfluorid zum Abspalten der Triethylsilylgruppe, sowie Dibromtetrafluorethan als Bromoniumdonor, konnte unter Einwirkung von Ultraschall die Dibromverbindung **42** in 21 % Ausbeute erhalten werden. Die Literatursausbeute von 71 % konnte nicht erreicht werden.

Da am 01. Dezember 2006 die FCKW-Halon-Verbots-Verordnung durch die Chemikalien-Ozonschicht-Verordnung abgelöst wurde, in welcher der Einsatz von

Dibromtetrafluorethan (Halon 2402), genau wie der anderer FCKW, verboten wurde, war der kommerzielle Erwerb dieser Substanz nicht mehr möglich.^[68]

Um weitere und größere Mengen des Dihalogenadduktes zum weiteren Umsatz zu erhalten, wurde alternativ *N*-Chlorsuccinimid als Chloroniumquelle verwendet. 2,9-Bis(chlormethyl)-1,10-phenanthrolin (**43**) konnte unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit 62 % Ausbeute dargestellt werden.

Die nachfolgend durchgeführte zweifache Friedel-Crafts-Alkylierung an Benzol führte mit einer sehr guten Ausbeute von 96 % zum dibenzylierten Produkt **44**.

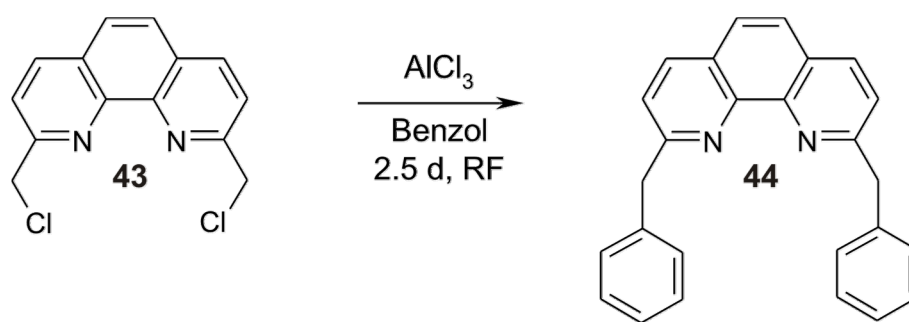


Abb. 3.19: Synthese von 2,9-Dibenzyl-1,10-phenanthrolin (**44**).

Die versuchte Vierfachnitrierung am erhaltenen 2,9-Dibenzyl-1,10-phenanthrolin (**44**) führte hingegen zu keinem eindeutig charakterisierbaren Produkt. Vielmehr konnte nur ein Gemisch aus verschieden oft substituiertem **44** mittels ESI-MS beobachtet werden. Eine Trennung der Substanzen gelang jedoch nicht.

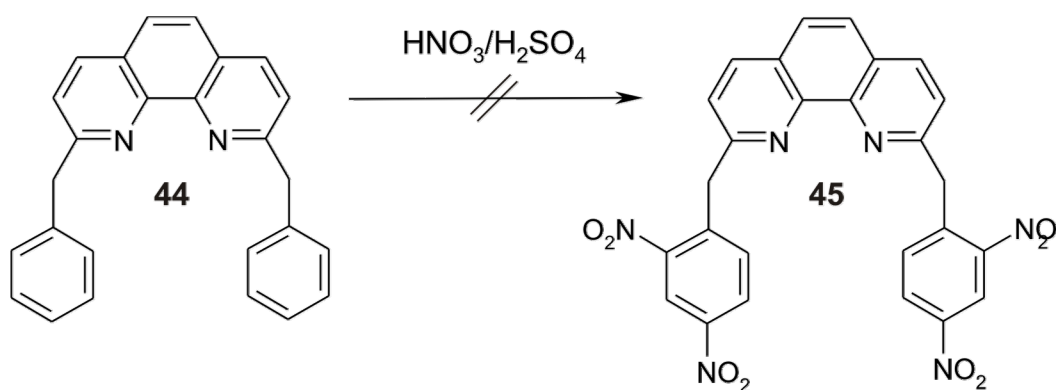


Abb. 3.20: Versuch der Synthese von 2,9-Bis(2,4-dinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (**45**).

Zur Darstellung des Phenanthridinderivates **33** wurde eine Synthese angelehnt an eine Vorschrift von CALDWELLS und WALLS^[69] aus dem Jahre 1948 durchgeführt. Diesen gelang es [4-Carbethoxyamino-2'-(4-nitrophenylacetamido)]-diphenyl mit Phosphorylchlorid zum [6-(4-Nitrobenzyl)-8-carbethoxyamino]-phenanthridin umzusetzen. Hierfür wurde vorerst 2,4-Dinitrophenylessigsäurechlorid (**46**) aus 2,4-Dinitrophenylessigsäure (**47**) unter Zuhilfenahme von Oxalylchlorid hergestellt und ohne weitere Reinigung mit 2-Aminobiphenyl (**48**) zu *N*-(2-Biphenyl)-2,4-dinitrophenylessigsäureamid (**49**) umgesetzt. Der zweite Reaktionsschritt konnte mit einer guten Ausbeute von 80 % durchgeführt werden.

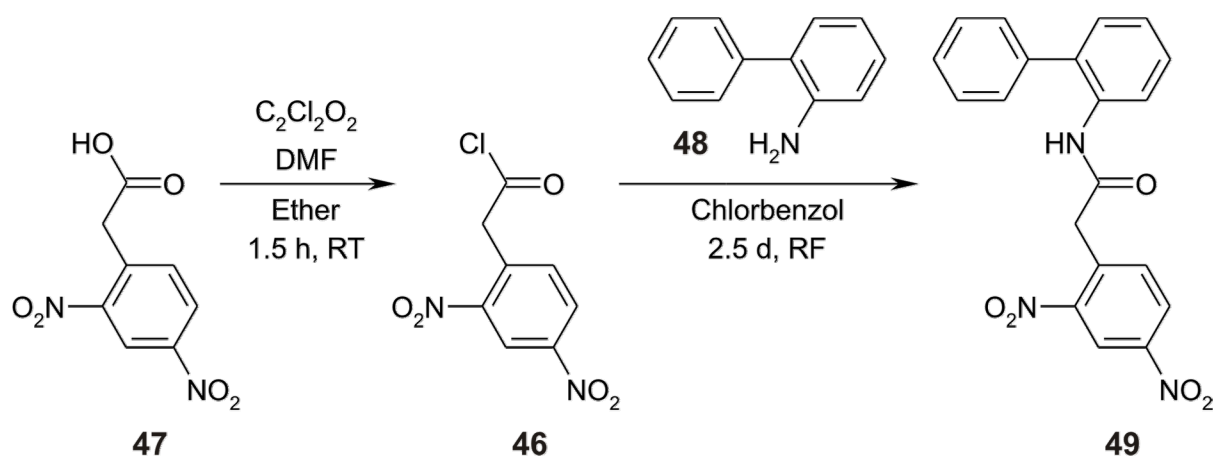


Abb. 3.21: Darstellung von *N*-(2-Biphenyl)-2,4-dinitrophenylessigsäureamid (**49**) als Vorläufer des Phenanthridinderivates **33**.

Um die Zielverbindung 6-(2,4-Dinitrobenzyl)phenanthrolin (**33**) darzustellen, sollte in einer VILSMEIER-artigen Reaktion, also durch eine Aktivierung der Carbonylfunktion mit Phosphorylchlorid, der Ring zum Phenanthrolin geschlossen werden.

Die Reaktion beginnt mit einem Angriff des Amid-Sauerstoffes am Phosphorylchlorid, was zu der Ausbildung einer positiven Ladung am Carbonyl-Kohlenstoffatom führt. In einer elektrophilen Aromatensubstitution kann sich anschließend der 6-Ring zum Phenanthridin bilden. Nach Rearomatisierung und

wässriger Aufarbeitung im alkalischen Milieu sollte man zum gewünschten Produkt gelangen.

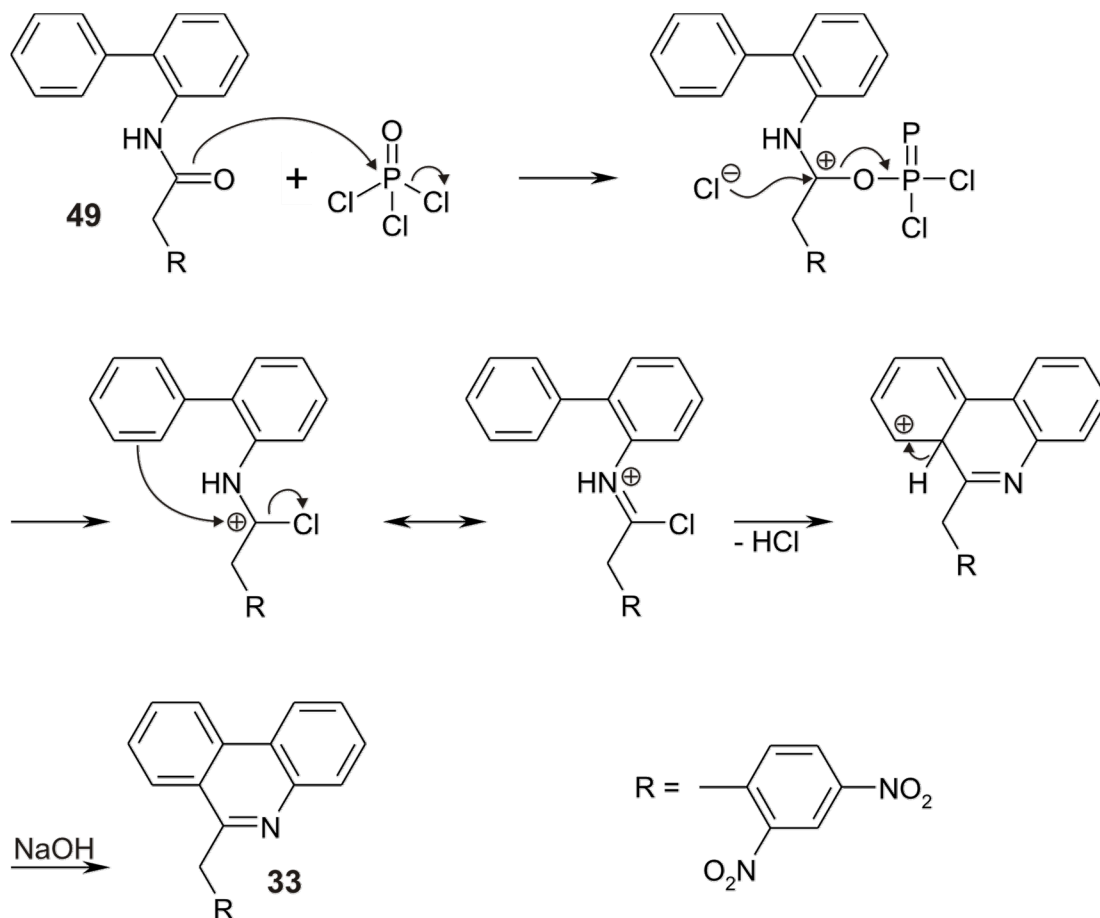


Abb. 3.22: Hypothetischer Mechanismus der gescheiterten VILSMEIER-artigen Reaktion zur Synthese von **33**.

Anstelle des Phenanthridins **33** konnte allerdings nur *N*-(2-Biphenyl)-6-nitrobenzo[*c*]isoxazol-3-carbonsäureamid (**50**) mit einem Anteil von 10 % aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

Normalerweise werden Benzisoxazole unter reduktiven Bedingungen (z. B. Zinkstaub) oder unter drastisch erhöhtem Druck hergestellt. In diesem Fall führten die gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu dem erwünschten Ringschluss zum Phenanthridin **33**, sondern wahrscheinlich zu einem Angriff des Nitro-Sauerstoffes in Benzylstellung. Die Aktivierung des Phosphorylchlorids wird auch hier eine Rolle spielen, genaue Aussagen über den Mechanismus können jedoch an dieser Stelle nicht getroffen werden.

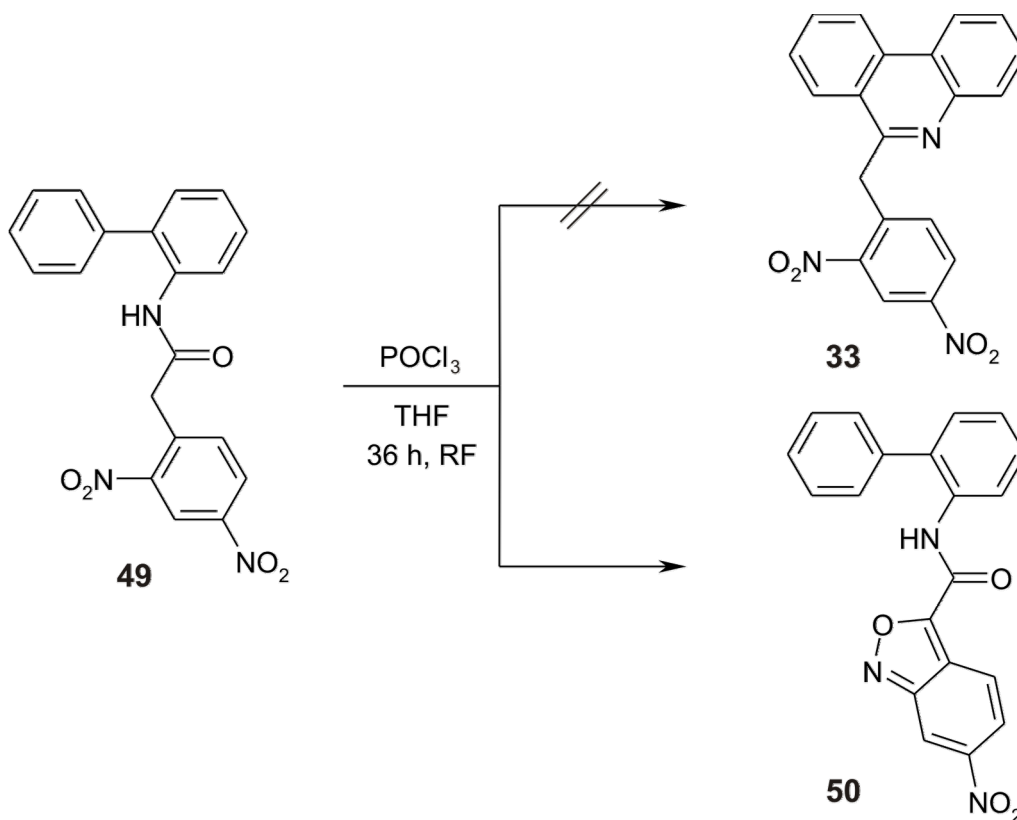


Abb. 3.23: Der Versuch der Synthese von 6-(2,4-Dinitrobenzyl)phenanthrolin (**33**) führte zu *N*-(2-Biphenyl)-6-nitrobenzo[*c*]isoxazol-3-carbonsäureamid (**50**).

Die Charakterisierung von **50** mittels gängiger Analytikmethoden, wie der NMR-Spektroskopie oder der Massenspektrometrie, gestaltete sich aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten der beiden Substanzen schwierig. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur von **50** jedoch eindeutig aufgeklärt werden.

50 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, das Kristallsystem ist orthorhombisch.

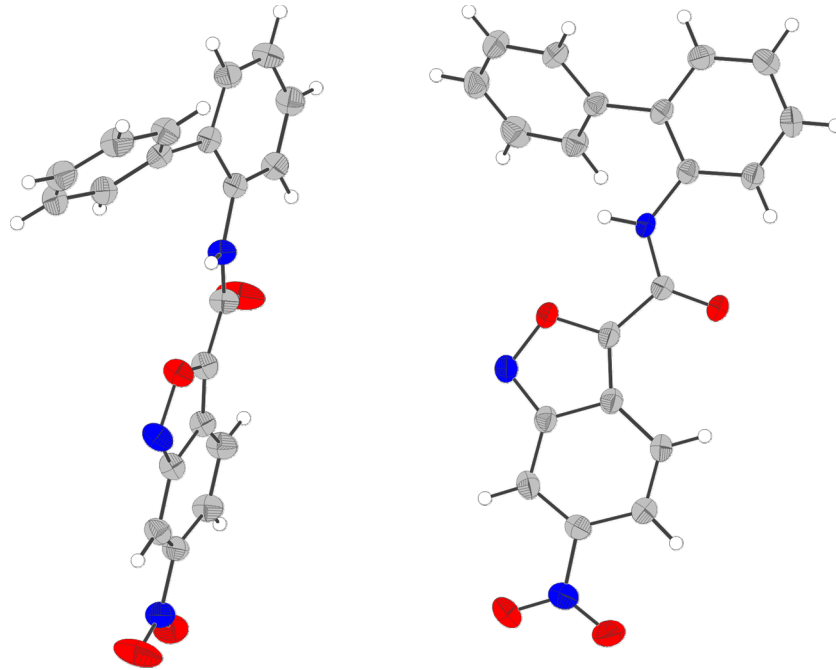


Abb. 3.24: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **50**. Die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

Nachdem die vorangegangenen Versuche zur Darstellung der dinitrobenzylsubstituierten Methylpyridinderivate nicht zum Erfolg führten, wurde nach einer neuen Darstellungsmethode gesucht. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Nitrogruppen der Zielverbindungen sich nicht immer im letzten Reaktionsschritt durch die klassische Nitrierung einführen lassen. Spätestens am, im Vergleich elektronenreicheren Phenanthridinsystem kommt es auch an diesem zur Nitrierung.

Desweiteren ist bekannt, dass Nitrogruppen durch unedle Metalle oder Metallhydride reduziert werden.^[70] Grignard-Verbindungen und Organolithiumverbindungen reagieren mit Nitroarenen in einer konjugierten Addition^[71,72] zum *ortho*- oder *para*-substituierten Produkt.

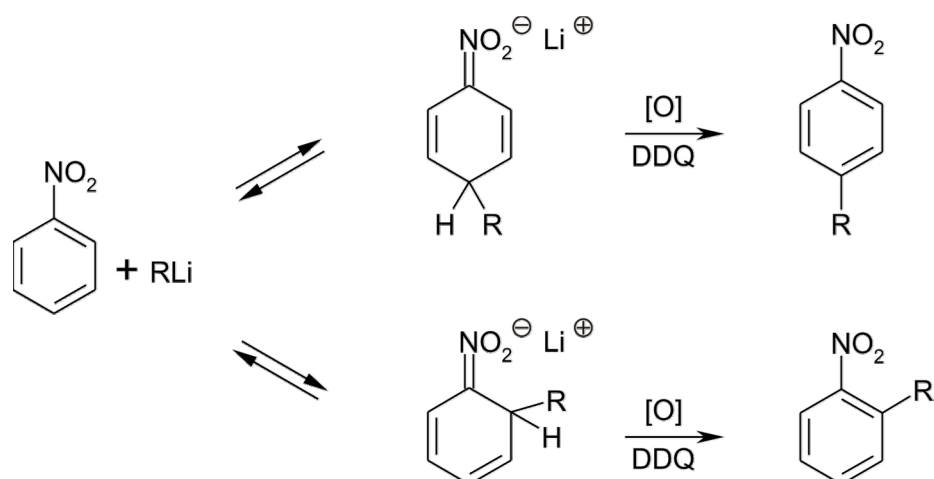


Abb. 3.25: Nukleophile Alkylierung aromatischer Nitroverbindungen.^[72]

Je nach Reaktionsführung können aber auch die entsprechenden *N*-substituierten Hydroxylamine oder Amine dargestellt werden.^[73] Der Einsatz der genannten Reagenzien würde also möglicherweise zu einer Vielzahl ungewollter Nebenreaktionen führen.

Eine palladium-katalysierte SUZUKI-Kupplung an 2,4-Dinitrofluorbenzol (Sangers Reagenz) (**51**) wurde von WIDDOWSON beschrieben.^[74]

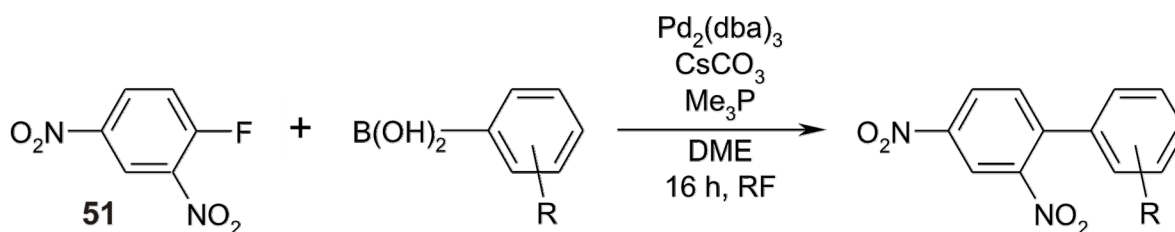


Abb. 3.26: Palladiumkatalysierte SUZUKI-Reaktion an Sangers Reagenz (je nach Substituent wurden Ausbeuten von bis zu 85 % erhalten).

Die in der Suzuki-Reaktion als Kupplungspartner verwendeten Organoboranverbindungen enthalten eine weitgehend homöopolare C-B-Bindung, diese ist weniger nucleophil als die polareren Metallorganyle, welche in anderen Kupplungsreaktionen oft zum Einsatz kommen. Die Organoboranverbindungen verhalten sich gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen, so auch der Nitrogruppe, inert.

Die Reaktion ist gut geeignet für die Darstellung von Biarylen, die in dieser Arbeit erwünschten Zielverbindungen sind jedoch über eine Methylengruppe verbunden. Die Kupplung von Alkylbororganyle ist zwar bekannt findet jedoch nur im seltensten Fall Verwendung.^[75]

Der Versuch, die Synthese auf das Picolinsystem zu übertragen scheiterten, schon an der Darstellung der entsprechenden Boronsäuren.

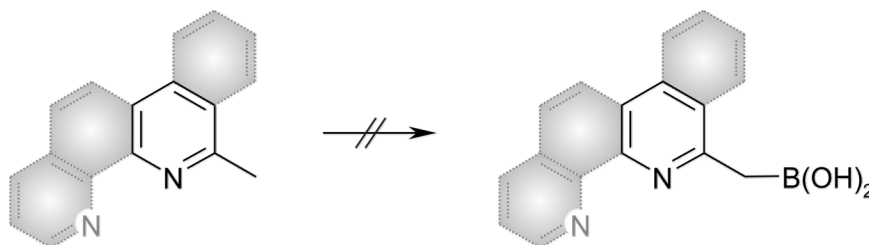


Abb. 3.27: Versuchte Darstellung der Boronsäuren aus den Picolinderivaten.

Eines der wenigen Literaturbeispiele beschreibt die Synthese eines zweifach cyclohexylsubstituierten Borans.^[76] Die in dieser Arbeit durchgeführten Variation unter Verwendung von Tribromborat sowie Pinakol zum Abfangen der Boronsäure als Boronsäureester führten jedoch nicht zum Erfolg.

Um zu den gewünschten photoschaltbaren Säuren zu gelangen, musste also nach Reaktionsbedingungen gesucht werden, die keine reduzierenden Metalle, Metallhydride oder metallorganische Reagenzien beinhalten.

Da von der Synthese des 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolins (**41**) und des 2,9-Bis(chlormethyl)-1,10-phenanthrolins (**43**) schon bekannt war, dass nach Einführung einer Triethylsilylgruppe und anschließender Abspaltung durch Caesiumfluorid ein nukleophiler Angriff der Methylengruppe möglich ist (vgl. Abschnitt 3.4.1), wurde folgendes Synthesekonzept entwickelt:

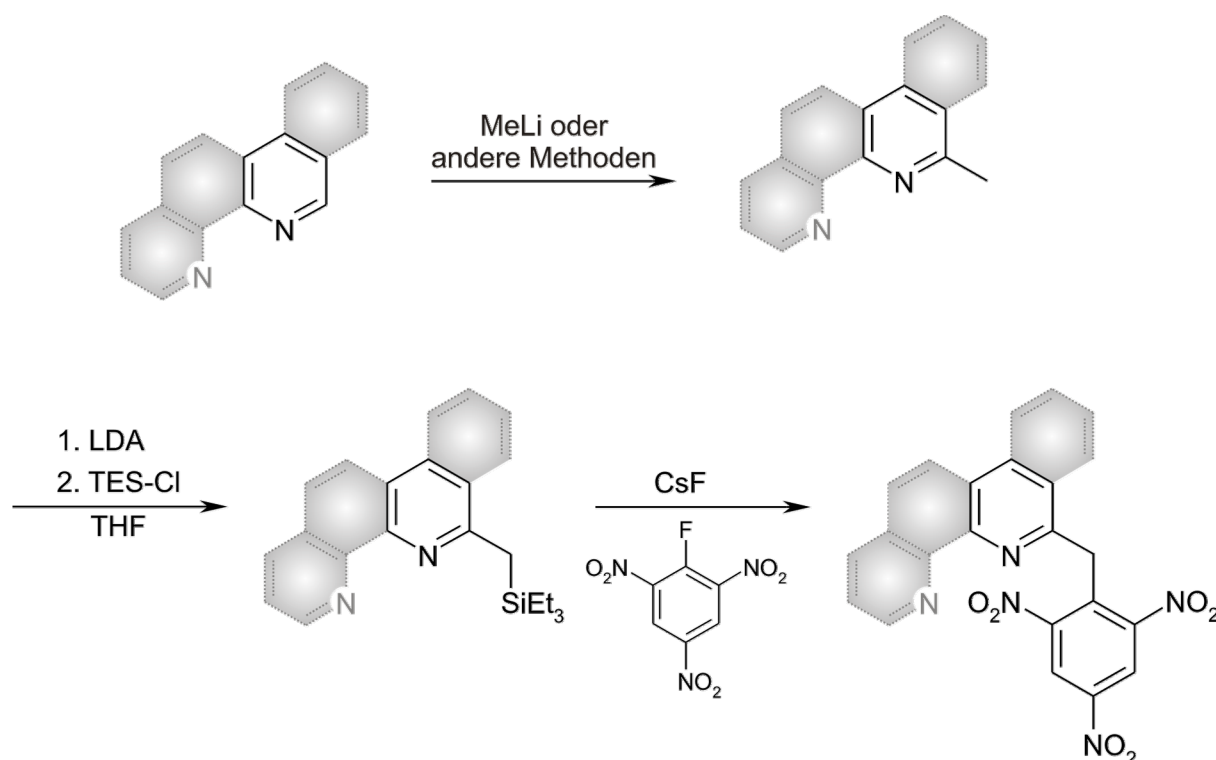


Abb. 3.28: Synthesekonzept zur Darstellung dinitrobenzylsubstituierter Methylpyridinderivate (Bipyridin, Phenanthridin, Phenanthrolin).

Abb. 3.28 zeigt im ersten Reaktionsschritt die Einführung einer Methylgruppe in 2-Position zum Pyridinstickstoff des jeweiligen Pyridinderivates, falls dieses nicht käuflich zu erwerben war. Die gezeigten Bausteine sind neben dem Pyridin-Stammsystem Bipyridin, Phenanthridin und Phenanthrolin. Nach der schon bekannten Funktionalisierung durch eine Triethylsilylgruppe soll diese mit Caesiumfluorid abgespalten werden, um eine nukleophile Substitution an 2,4-Dinitrofluorbenzol (**51**) zu ermöglichen. Im folgenden werden die drei Reaktionsschritte einzeln vorgestellt.

Die methylsubstituierten Verbindungen 2-Methylpyridin **52** und Neocuproin **40** waren kommerziell erhältlich. 6-Methyl-2,2'-bipyridin (**53**), 2-Methyl-1,10-phenanthrolin (**54**) und 6-Methyl-phenanthridin (**55**) wurden synthetisiert.

Im Falle der Bipyridin- und der Phenanthrolinverbindung geschah dies durch direkte Methylierung mit Methyllithium und anschließende Zerstörung der Lithiumkomplexe durch Mangan(IV)oxid.

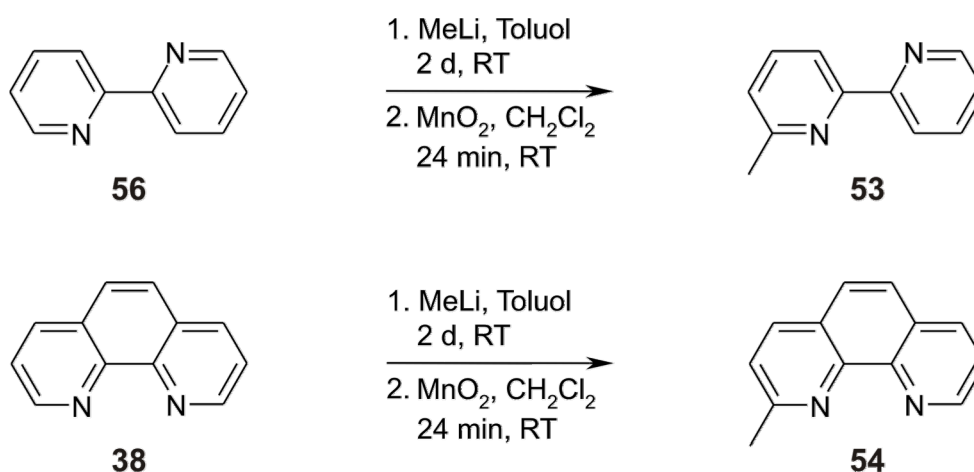


Abb. 3.29: Darstellung von 6-Methyl-[2,2']-bipyridin (**53**) und 2-Methyl-[1,10]-phenanthrolin (**54**).

Die Reaktion wurde nach einer Vorschrift von METALLINOS *et al.* durchgeführt.^[77] Die Reaktionen konnten mit 54 % Ausbeute im Falle des Bipyridinadduktes **53** durchgeführt werden, die Methylierung zum Phenanthrolinderivat **54** gelang mit

56 % Ausbeute. Würde man die zugestzte Menge des Methyllithiums auf zwei Äquivalente erhöhen könnte man auf diesem Wege auch das zweifach methylierte Addukt **40** erhalten.^[78]

Zur Darstellung des 6-Methyl-phenanthridins (**55**) war eine zweistufige Synthese notwendig. Angelehnt an Vorschriften von WALLS *et al.* wurde ausgehend von 2-Aminobiphenyl (**48**), durch Umsetzung mit Acetylchlorid *N*-(2-Biphenyl)acetamid (**57**) synthetisiert. Dieses vollzog anschließend den in Abbildung 3.22 gezeigten VILSMEIER-artigen Ringschluss zum 6-Methyl-phenanthridin (**55**) unter Einfluss von Phosphorylchlorid.^[79] Der Literatur ist für die zweite Stufe eine Ausbeute von 70 % zu entnehmen, hier gelang die Umsetzung mit einer Ausbeute von 71 % über beide Stufen.

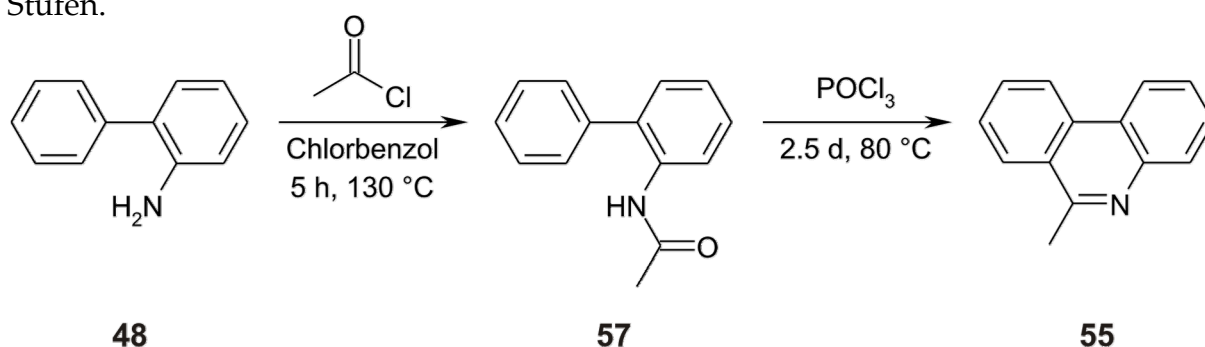


Abb. 3.30: Synthese des 6-Methyl-phenanthridins (**55**).

Im weiteren Verlauf wurden die Substrate analog der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Synthese des 2,9-Bis(triethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolins (**41**) mit Lithiumdiisopropylamid und Triethylsilylchlorid zu den Methyltriethylsilanen umgesetzt.

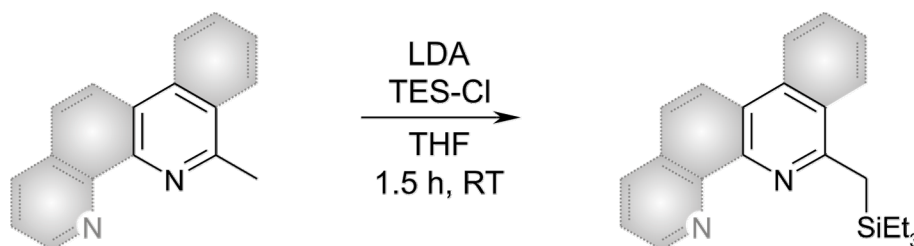
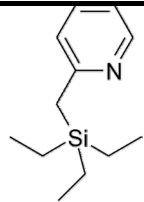
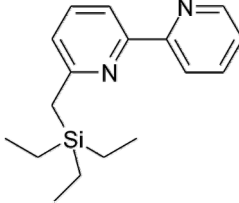
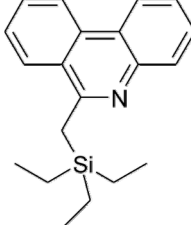
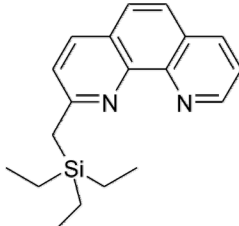
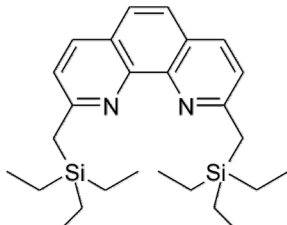


Abb. 3.31: Darstellung der Methyltriethylsilane.

Die Silylierungen gelangen in guten Ausbeuten. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Umsetzungen zusammengefasst:

Tab. 3.5: Ausbeuten der durchgeführten Silylierungen.

Substanz	Ausbeute [%]
58 	72
59 	43
60 	64
61 	83
41 	71

Als letzter Syntheseschritt auf dem Weg zu den dinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivaten und somit zu den photoschaltbaren Säuren, bleibt die nukleophile Substitution an 2,4-Dinitrofluorbenzol (**51**) (Sangers Reagenz).

Man kann jedem Lehrbuch^[80,81] entnehmen, dass Sangers Reagenz **51** zur Sequenzanalyse von Proteinen genutzt wurde, also zur Arylierung des Stickstoffatoms der *N*-terminalen Aminosäure von Oligopeptiden. Weit verbreitet ist zudem die nukleophile aromatische Substitution durch Alkoholate und Phenolate zur Synthese natürlicher^[82a-f] und synthetischer^[83a-c] Produkte.^[84]

Die Ausbildung einer C-C-Bindung wird beschrieben, wenn man Enamine^[85] oder β -Diketone^[86] mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (**51**) umsetzt, auch die Reaktion mit Cyanotrimethylsilan unter Ausbildung eines Nitrils führt zu einer C-C-Verknüpfung.^[87]

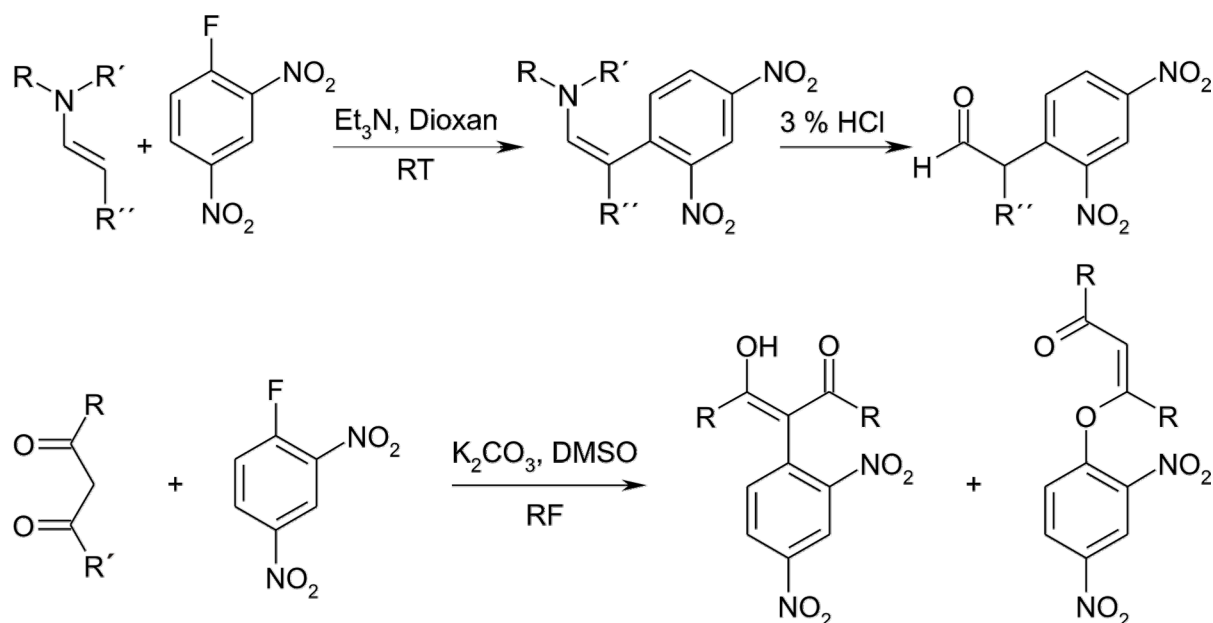
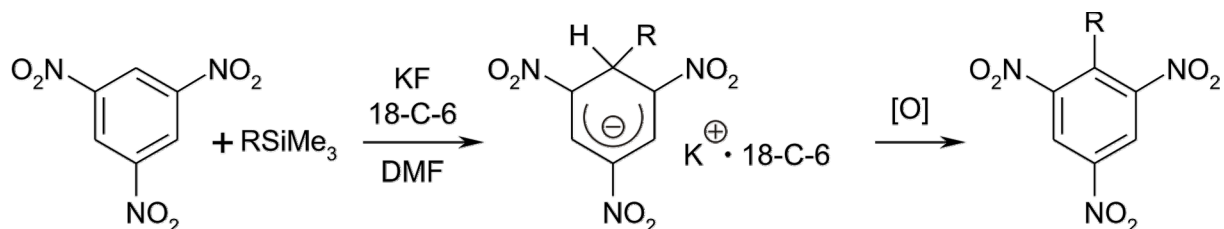


Abb. 3.32: Reaktion von Sangers Reagenz **51** mit Enaminen (oben) und β -Diketonen (unten).

Die Umsetzung der Enamine und β -Diketone erfordert, wie in Abbildung 3.32 gezeigt, den Zusatz von Base. Im Falle des β -Diketons ist sowohl das O- als auch das C-arylierte Produkt beobachtet. Die Verwendung von Kaliumcarbonat in DMSO fördert die Ausbildung des C-C-verknüpften Produktes. Bei Temperaturen von 60 - 70°C kann die O-Arylierung vollständig unterdrückt werden und das C-arylierte Produkt in Ausbeuten von 56 – 86 % erhalten werden.

Ein weiteres Beispiel der C-C-Verknüpfung am Nitroaromaten ist die von ARTAMKINA *et al.* beschriebene Methode zur Alkylierung und Acylierung von

Trinitrobenzol.^[88] Die Synthese beinhaltet die Oxidation der anionischen σ -Komplexe, welche sich nach Zugabe von Organosiliciumverbindungen in Gegenwart von Kaliumfluorid und Kronenethern ausbilden.



($\text{R} = \text{CH}_2\text{COOMe}, \text{CH}_2\text{COOEt}, \text{CH}_2\text{COEt}, \text{COMe}, \text{COPh}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{All}, \text{C}\equiv\text{CPh}$)

Abb. 3.33: Alkylierung oder Acylierung von Trinitrobenzol. (Die Ausbeuten der σ -Komplexe betragen je nach Rest 41-96 %, die nachfolgende Oxidation liefert die Produkte in 45-82 % Ausbeute.)

Ähnlich dieser Reaktion wird in dieser Arbeit die Generierung eines C-Nukleophils durch das Abspalten einer Trialkylsilylfunktion durchgeführt, um anschließend durch direkte nukleophile Substitution eine C-C-Bindung zu knüpfen. Zum Mechanismus existieren noch keine Untersuchungen, er kann aber vorerst wie in Abb. 3.34 gezeigt, verstanden werden.

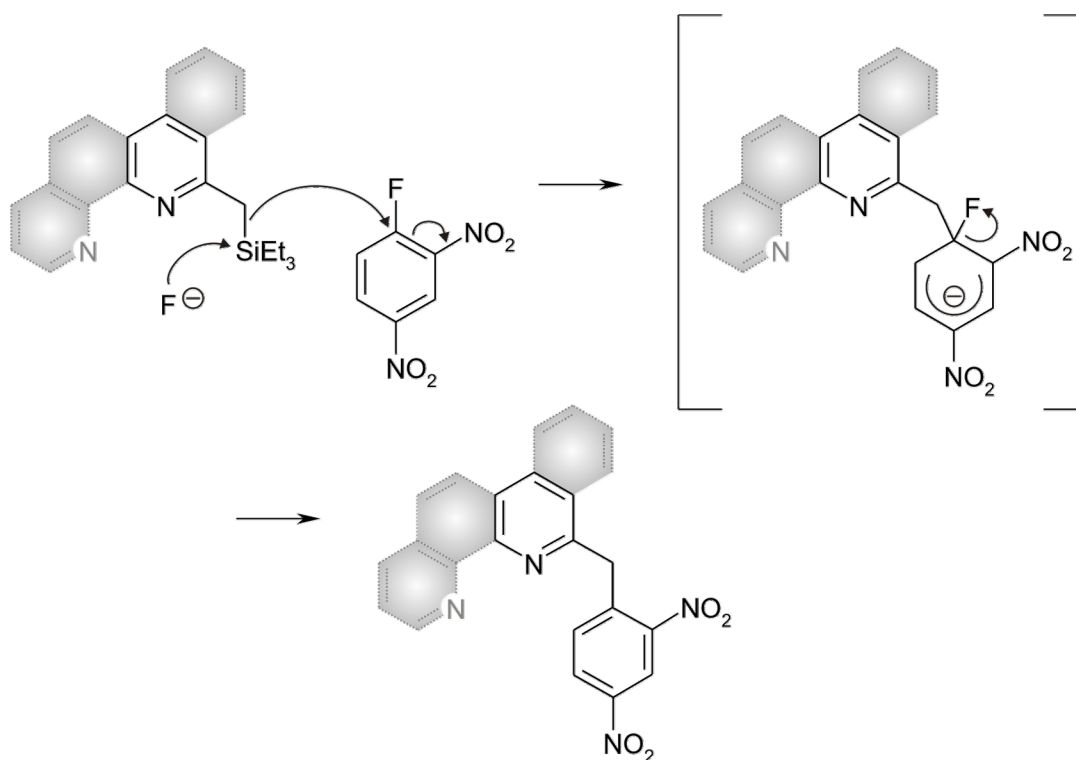


Abb. 3.34: Mechanismus der C-C-Verknüpfung durch nukleophile aromatische Substitution an Sangers Reagenz 51.

Die mit den Triethylsilanen durchgeführten Synthesen führten im Fall des Pyridin- **58**, Bipyridin- **59** und des Phenanthridinderivates **60** zu keinem isolierbaren Produkt. Die beiden Phenanthrolinbausteine hingegen lieferten photoschaltbare Säuren, jedoch nicht die erwarteten Produkte. Wie aus Abbildung 3.35 ersichtlich wird, konnten in beiden Fällen jeweils die zweifach substituierten Produkt **62** und **63** erhalten werden. In einem weiteren Ansatz konnte das einfach substituierte Produkt **64** aus **41** erhalten werden, die zweite Methylengruppe wurde jedoch während der Reaktion desilyliert ohne mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (**51**) zu reagieren.

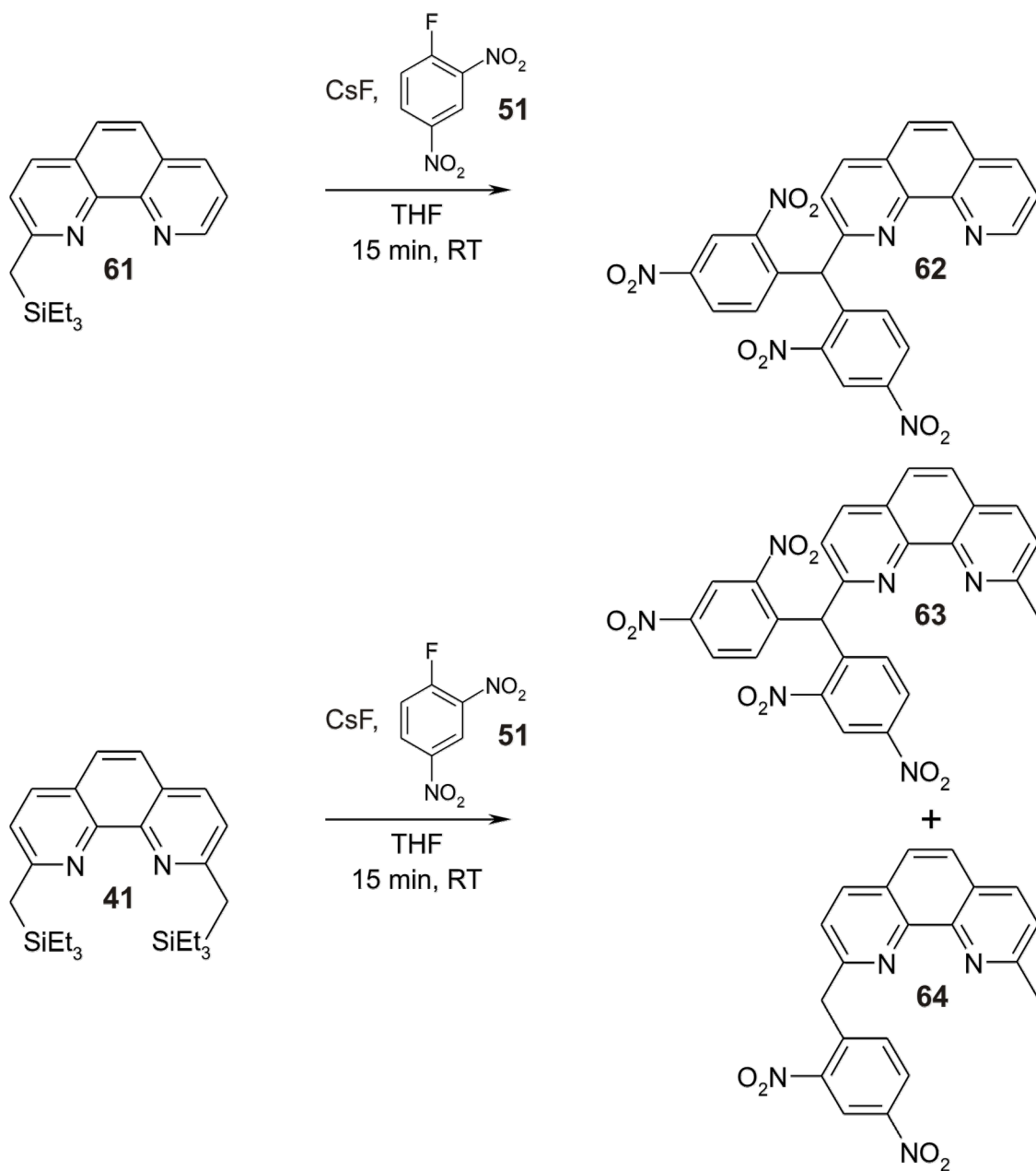


Abb. 3.35: C-C-Verknüpfung durch nukleophile aromatische Substitution an Sangers Reagenz **51**.

Die 2,4-dinitrobenzylsubstituierten Verbindungen konnten mit 3-11 % Ausbeute dargestellt werden. Zusätzlich konnte nicht umgesetztes 2,4-Dinitrofluorbenzol (**51**), nach der Hydrolyse als 2,4-Dinitrophenol vorliegend, identifiziert werden, sowie das Methylphenanthrolin **54** bzw. Neocuproin **40** nachgewiesen werden konnten. Die Umsetzung führte also zu keinen weiteren Produkten, sondern unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur zu einem nicht vollständigen Umsatz bzw. zur Desilylierung der Heterocyclen.

Alle isolierten Produkte zeigen phototropes Verhalten in Lösung.

Die Struktur des zweifach funktionalisierten Phenanthrolins **62** konnte röntgenkristallographisch bestätigt werden. **62** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, das Kristallsystem ist monoklin.

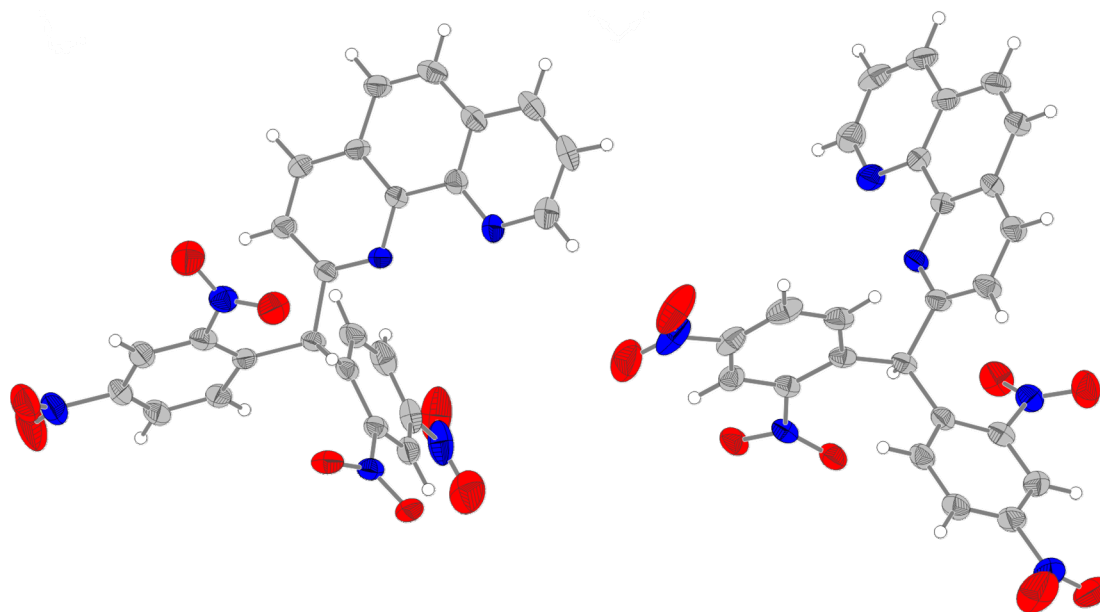


Abb. 3.36: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **62**. Die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

3.4.2 Synthese der trinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate

Da die Umsetzung der Methyltriethylsilane mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (**51**) bevorzugt die zweifach substituierten Produkte lieferte, wurde alternativ 2,4,6-Trinitrofluorbenzol (**65**) (Pikrylfluorid) in der Reaktion getestet.

Oft erweisen sich jedoch die vermeintlich einfachen Syntheseschritte, wie die Darstellung des 2,4,6-Trinitrofluorbenzols (**65**) (Pikrylfluorid) schwieriger als gedacht. Aus der Literaturrecherche resultieren hauptsächlich Vorschriften, die vom 2,4-Dinitrotoluol (**51**) (Sangers Reagenz) ausgehen.

Dieses wird dann unter drastischen Bedingungen, also der Verwendung von 100 % Schwefelsäure und 100 % Salpetersäure bei 130 °C^[89] oder unter Einsatz von Nitrylhydrogenpyrosulfat^[90] in 100 % Schwefelsäure bei 100-120 °C nitriert.

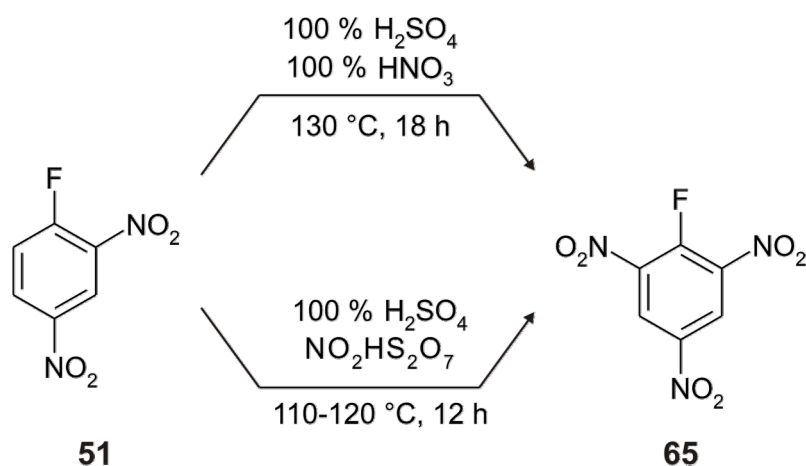


Abb. 3.37: Darstellung des Pikrylfluorids **65** nach PARKER^[89] (oben) und KUHN^[90] (unten).

Wie auch von SINNOTT^[91] 1971 geschildert wurde, erhält man unter diesen Reaktionsbedingungen schwankende Ausbeuten. Sie berichteten von einer verlässlicheren Methode, die den Einsatz von 98 % Schwefelsäure, 95 % Salpetersäure und 35 % Oleum beinhaltet. Die Temperaturkontrolle wird hierbei als kritisch beschrieben, da die Reaktion unterhalb von 140 °C nur langsam

abläuft, überhalb von 150 °C kann es jedoch zu einer heftigen Entwicklung von nitrosen Gasen und Fluorwasserstoff kommen.

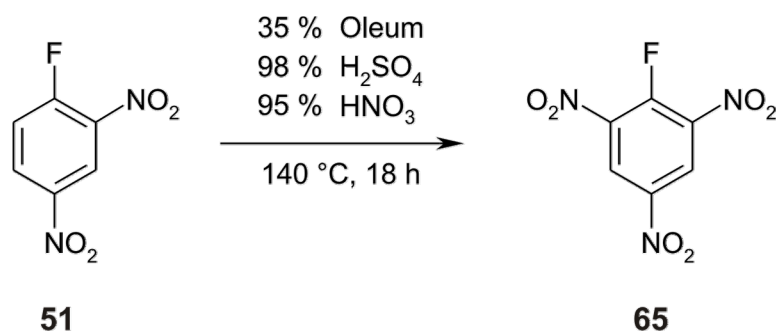


Abb. 3.38: Darstellung des Pikrylfluorids **65** nach SINNOTT.^[91]

DUST berichtete 1992 von einer alternativen Synthese, in der als Fluorierungsreagenz Diethylaminschwefeltrifluorid (DAST) eingesetzt wird.^[92] Ausgehend von Pyridin-pikrat^[93] **66** verläuft die Reaktion ähnlich der Umsetzung mit Phosphorylchlorid,^[94,95,96] welches das Standardreagenz für die Darstellung von Pikrylchlorid **65**^[97,98] ist.

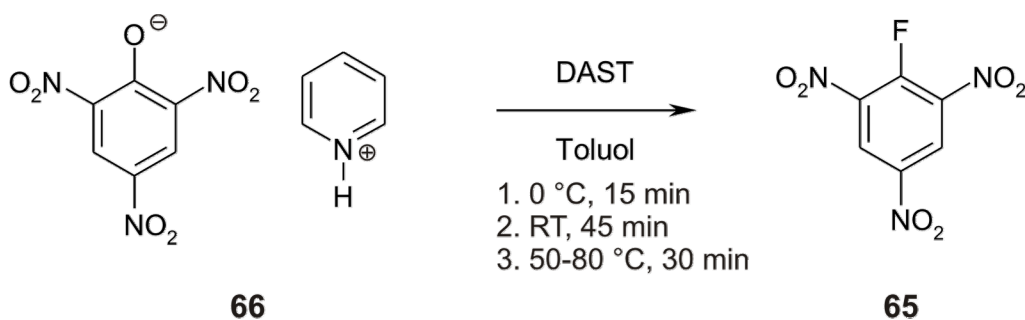


Abb. 3.39: Darstellung des Pikrylfluorids **65** nach DUST.^[92]

Die Vorschriften nach SINNOTT, PARKER und DUST beinhalten alle eine wässrige Aufarbeitung. Pikrylfluorid **65** zeigt allerdings eine sehr hohe Tendenz mit Nucleophilen zu reagieren, der Kontakt mit Wasser führt also zu einem immensen Ausbeuteverlust, da der Großteil des Produktes in Pikrinsäure **67** überführt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle beschriebenen Methoden getestet. Das Pikrylfluorid **65** konnte auf diesen Wegen aber nur mit sehr geringen Ausbeuten dargestellt werden.

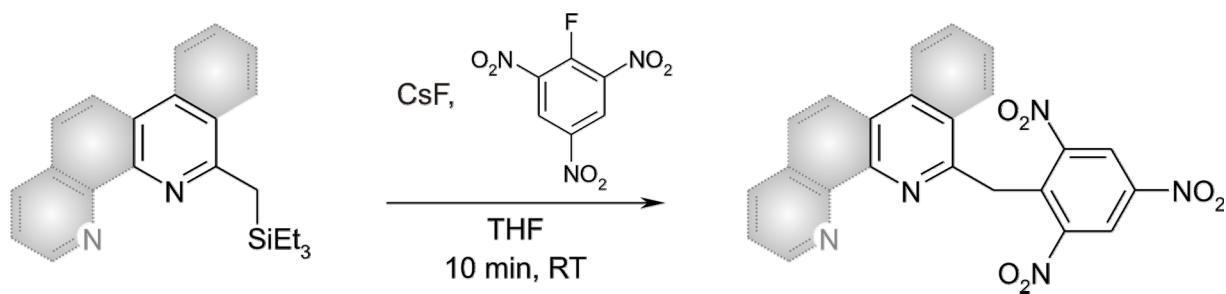
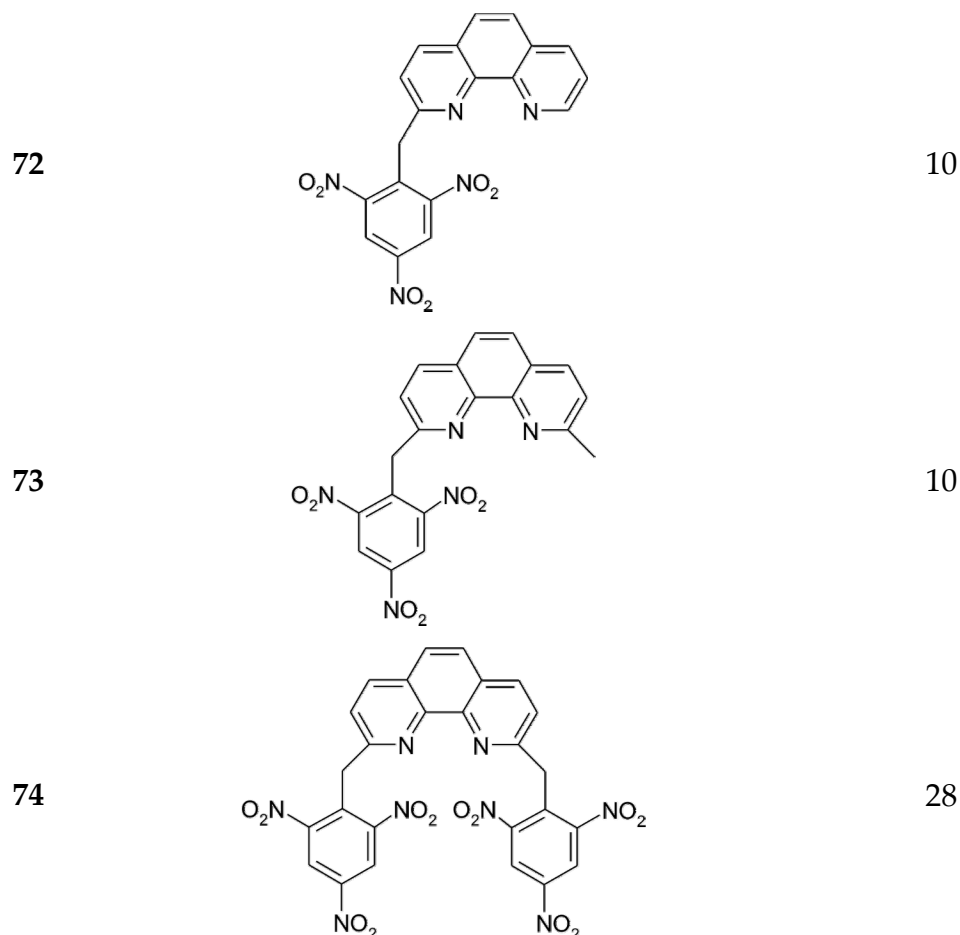


Abb. 3.41: C-C-Verknüpfung durch nukleophile aromatische Substitution an Pikrylfluorid 65.

Die Methyltriethylsilane des Pyridins 58, Bipyridins 59, Phenanthridins 60, und Phenanthrolins 41 und 61 wurden wie in Abbildung 3.41 gezeigt mit Caesiumfluorid und Pikrylfluorid 65 in THF umgesetzt.

Tab. 3.6: Ausbeuten der C-C-Verknüpfung durch nukleophile aromatische Substitution an Pikrylfluorid 65.

Substanz	Ausbeute [%]
69	3
70	8
71	9



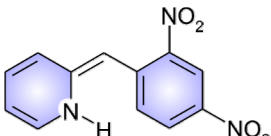
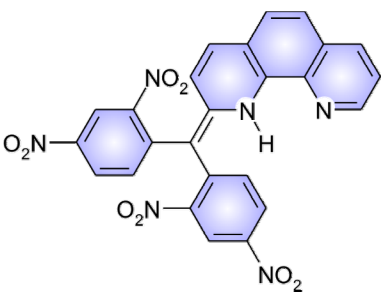
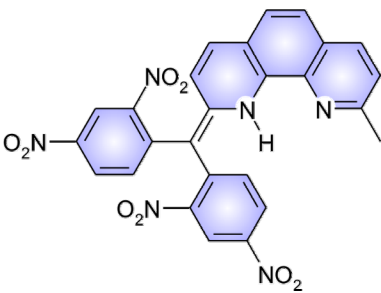
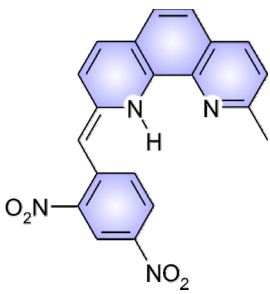
Wie aus der Tabelle ersichtlich, ließen sich alle photoschaltbaren Systeme aus den Triethylsilanen darstellen. Zweifachsubstitution ist bei der Verwendung von Pikrylfluorid **65** nicht zu beobachten. Die Ausbeuten sind unter den gegebenen Bedingungen noch sehr gering, eine Syntheseoptimierung lässt aber auf Erhöhung hoffen. Im Falle des Neocuproinderivates konnten zwei Produkte isoliert werden: Das zweifach umgesetzte 2,9-Bis(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin **74** als Hauptprodukt sowie das einfach substituierte 2-Methyl-9-(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin **73** als Nebenprodukt. Die Desilylierung an den Methylengruppen zur Methylgruppe konnte auch schon bei der Umsetzung mit Sangers Reagenz **51** beobachtet werden.

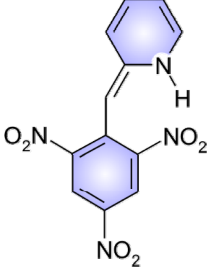
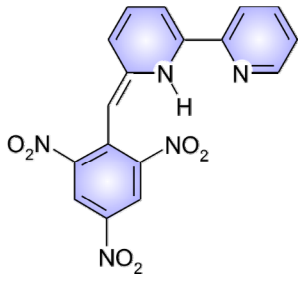
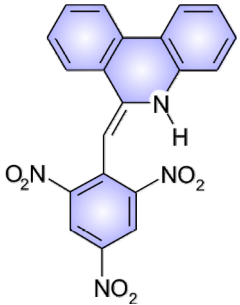
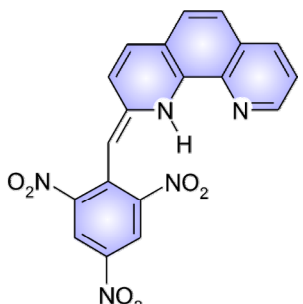
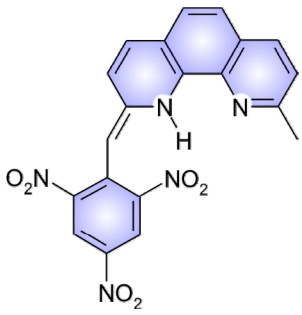
Alle Systeme zeigen Phototropieerscheinungen, d. h. eine Blaufärbung unter Lichteinwirkung.

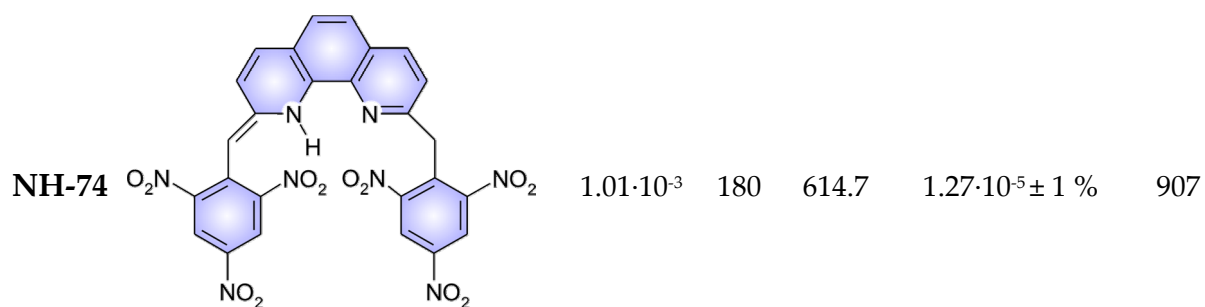
3.4.3 Bestimmung der thermischen Lebenszeiten der di- und trinitrobenzyl-substituierten Methylpyridine

Die thermischen Halbwertszeiten der NH-Photoisomere der Verbindungen wurden, wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben bei -78 °C in alkoholischer Lösung bestimmt.

Tab. 3.7: Thermische Halbwertszeiten der NH-Formen in Ethanol.

Substanz	c [mol·L ⁻¹]	hν [s]	λ _{max} [nm]	k [s ⁻¹]	τ _{1/2} [min]
NH-11 	1.03·10 ⁻³	60	563.4	1.06·10 ⁻⁴ ± 1 %	109
NH-62 	6.46·10 ⁻⁵	60	577.3	nicht bestimmbar	
NH-63 	9.92·10 ⁻⁴	60	586.1	nicht bestimmbar	
NH-64 	9.94·10 ⁻⁴	180	597.6	nicht bestimmbar	

NH-69		$1.05 \cdot 10^{-3}$	180	530.8	$9.49 \cdot 10^{-3} \pm 3 \%$	1217
NH-70		$1.00 \cdot 10^{-3}$	180	552.0	$2.05 \cdot 10^{-4} \pm 0.4 \%$	110
NH-71		$1.06 \cdot 10^{-3}$	180	616.4	nicht bestimmbar	
NH-72		$2.42 \cdot 10^{-4}$	180	613.0	$3.44 \cdot 10^{-5} \pm 3 \%$	336
NH-73		$1.02 \cdot 10^{-3}$	180	611.5	$1.29 \cdot 10^{-5} \pm 2 \%$	896



In Tabelle 3.7 sind die Details der Halbwertszeitbestimmung der blauen Farbformen der di- und trinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate zusammengefasst. Die nicht zu bestimmenden Werte resultieren oftmals wieder aus der geringen Löslichkeit der Verbindungen in Ethanol, welche bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ noch verstärkt wird. Auch der eventuell nur geringe prozentuale Anteil, welcher bei Belichtung in die NH-Form übergeht, erschwert die Bestimmungen. Im Falle der Verbindungen **NH-62** und **NH-63** war die beobachtete Abnahme der Konzentration zu gering, um die Lebensdauer zu bestimmen, vermutlich sind diesen Systemen sehr große thermische Halbwertszeiten zuzuordnen.

Konzentriert man sich jedoch auf die Trinitroverbindungen, wird deutlich, dass alle neu dargestellten Derivate eine längere Lebensdauer im Vergleich zum α -DNBP **11** zeigen. Den größten Wert von 1217 min erreicht das 2-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-pyridin (**69**), obwohl zu erwarten wäre, dass zumindest die Phenanthridinderivate in ihrer NH-Form mehr Stabilität aufweisen. Dass die Bipyridinverbindung kürzerlebig als die Phenanthridinderivate ist, entspricht den Erwartungen. Das Stickstoffatom des zweiten Pyridinringes, welches das transferierte Proton stabilisieren sollte, ist vor dem Protonentransfer räumlich entgegengesetzt orientiert, zur Ausbildung der Wasserstoffbrücke ist eine Rotation um die Bipyridineinfachbindung notwendig. Im Phenanthridinsystem ist die räumliche Nähe zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke strukturell schon gegeben. Woraus die unterschiedlichen Halbwertszeiten der Verbindungen **72** und **73**, welche sich nur durch eine Methylgruppe unterscheiden, resultieren, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Die thermische Lebenszeit der

blauen Farbform des 2,9-Bis(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolins (**74**) ist um das 9-fache größer als die des α -DNBP **11**.

3.5 Optimierung der Synthese

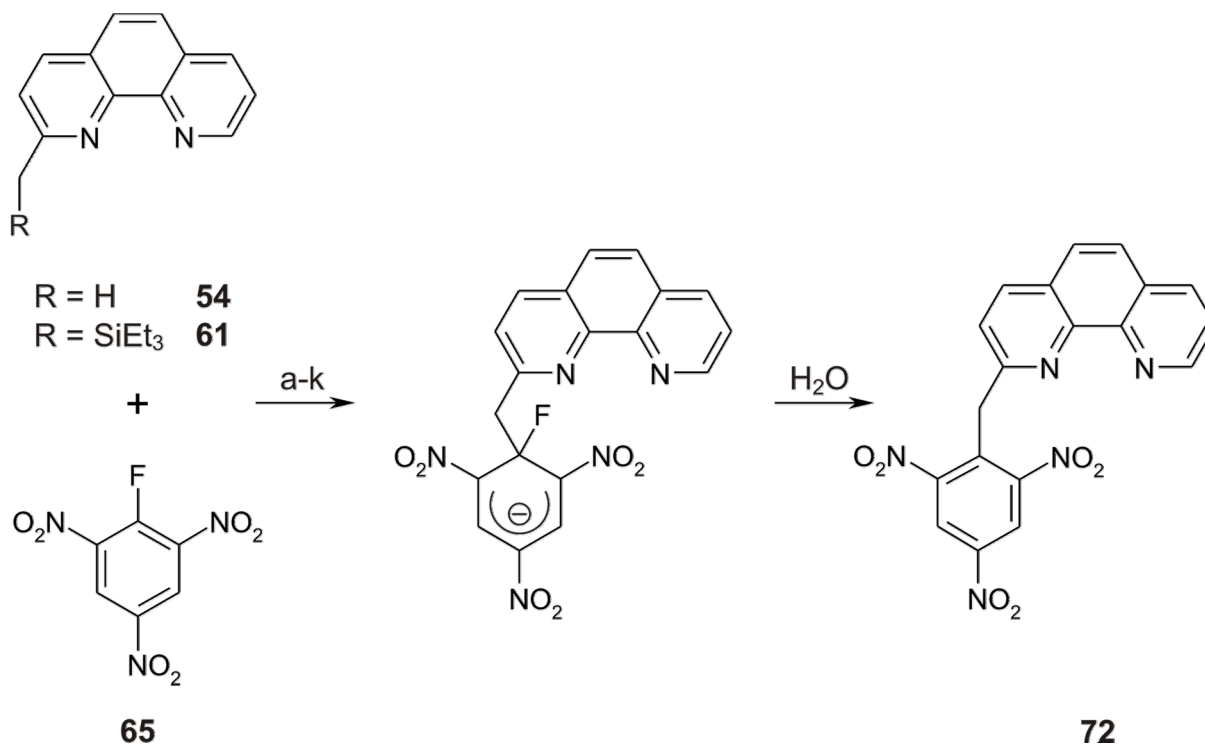


Abb. 3.42: Zur Syntheseoptimierung ausgewählte Reaktion.

Um die Ausbeuten der Reaktion zur Darstellung der photoschaltbaren Säuren zu erhöhen, wurde an der oben gezeigten Reaktion eine Syntheseoptimierung durchgeführt. Hierfür wurden systematisch die Reaktionsbedingungen variiert. Bei den Parametern der Reaktion, die verändert wurden, handelte es sich um die Reaktionszeit, die Temperatur, das Lösungsmittel und die zugesetzte Base. Die Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt. In jedem Fall war nach 60 min kein Edukt mehr zu beobachten, so dass dieser Zeitpunkt zum Abbruch der Reaktion durch Hydrolyse gewählt wurde.

In der nachfolgend gezeigten Tabelle sind die gewählten Reaktionsbedingungen zusammengefasst.

Tab. 3.8: Parameter der Syntheseoptimierung.

	Edukt	Reaktionsbedingungen	Ausb. 72
a	61	1.5 Äq 65 , 1.5 Äq. CsF, THF, RT, 10 min	10 %
b	61*	1.5 Äq 65 , 1.5 Äq. CsF, THF, RF, 1 h	66 %
c	61	1.5 Äq 65 , 1.5 Äq. CsF, THF, RT, 1 h	58 %
d	61	1.5 Äq 65 , 1.5 Äq. CsF, THF, 0 °C, 1 h	17 %
e	61*	1.5 Äq 65 , 10 mol% CsF, THF, RT, 1 h	7 %
f	61	1.5 Äq 65 , 1.5 Äq. CsF, 1.5 Äq. 18-C-6, THF, RT, 1 h	6 %
g	61	1.5 Äq 65 , 1.5 Äq. TBAF, THF, RT, 1 h	3 %
h	61	0.5 Äq 65 , 0.5 Äq. CsF, THF, RT, 1 h	10 %
i	61	1.5 Äq 65 , 1.5 Äq. CsF, EtOH, RF, 1 h	-
j	61*	1.5 Äq 65 , 1.5 Äq. CsF, DMF, RF, 1 h	-
k	54	1.5 Äq 65 , 1.5 Äq. CsF, THF, RT, 1 h	-

* wurde erst nach Erreichen der Siedetemperatur zugefügt

Bei der Variation der Temperatur konnte das beste Ergebnis durch eine Temperaturerhöhung erzielt werden (b), entsprechend führte eine Temperaturerniedrigung zu einer Ausbeuteverringerung (d).

Durch Modifikation des Lösungsmittels konnte keine Ausbeutesteigerung erreicht werden. Weder im protischen Lösungsmittel Ethanol (i) noch im polar aprotischen Lösungsmittel DMF (j) konnte Produktbildung beobachtet werden. Naheliegend ist eine Lösungsmittelbeteiligung am intermediär gebildeten Meisenheimer-Komplex. Sowohl Ethanol als auch DMF können als Nukleophil in die Reaktion eingreifen. Zusätzlich ist die Siedetemperatur dieser Solventien höher als die des zuvor gewählten THF, so dass eine Zersetzung der wärmeempfindlichen Silylverbindung ebenfalls die Produktbildung verhindert haben könnte.

Erhöht man die Löslichkeit des Fluorid-Ions durch Komplexierung des Gegenions mit Hilfe von [18]Krone-6 (f), welches mit Cäsium(I)-Ionen einen Sandwich-Komplex eingeht oder durch Verwendung von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (g),

kommt es wiederum zu einer Ausbeuteverringering. Es liegt also die Vermutung nahe, dass das Cäsium(I)-Ion in komplexierter Form am Reaktionsmechanismus beteiligt ist. Setzt man die Base nicht im Überschuss, sondern in katalytischer Menge von 10 mol% ein (e), resultiert wiederum eine niedrigere Ausbeute. Dieser Umstand lässt sich durch die hohe Stabilität der Meisenheimer-Komplexe erklären (vgl. Abb. 3.4.2). Die Abspaltung des Fluorids, bzw. die Rearomatisierung findet erst bei der Hydrolyse statt. Durch den Einsatz eines Überschusses der Silylverbindung **61** im Verhältnis zum Trinitrofluorbenzol **65** konnte ebenfalls keine Ausbeutesteigerung erreicht werden (h).

Das beste Ergebnis konnte in THF bei Zusatz von 1.5 Äquivalenten Cäsiumfluorid und 1.5 Äquivalenten 2,4,6-Trinitrofluorbenzol **65** bei 64 °C erreicht werden (b), in diesem Fall konnte die Ausbeute auf 66 % gesteigert werden.

3.6 Effizienz des photoinduzierten Protonentransfers

Da das blaue Phototautomer des α -DNBP **11** nicht in reiner Form erhalten werden konnte, ist es UV-spektroskopisch nicht möglich, die Menge an gebildetem Phototautomer (NH-Form) im photostationären Gleichgewicht zu quantifizieren. Um dieses zu ermöglichen, wurde das *N*-Methylanalogon **64** des α -DNBPs **11** synthetisiert. Wie in Abb. 3.43 gezeigt gelang die Darstellung durch Methylierung mit Methyljodid und anschließende Deprotonierung mittels Kaliumhydroxid. Die Reaktion verlief mit 37 % Ausbeute.

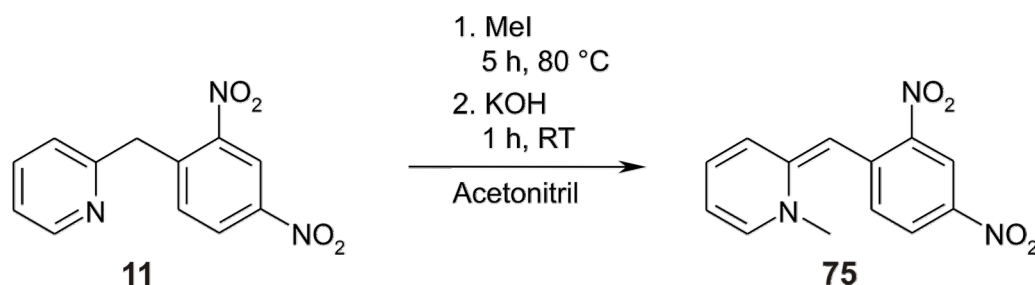


Abb. 3.43: Darstellung von 2-(2,4-Dinitrobenzyliden)-1-methyl-1,2-dihydropyridin (**75**).

Die NH-Tautomere des α -DNBP **11** und des 2-(2,4-Dinitrobenzyliden)-1-methyl-1,2-dihydropyridins (**75**) sind sich in ihrer Struktur so ähnlich, dass sie qualitativ die gleiche UV-Absorption zeigen und auch einen ähnlichen Extinktionskoeffizienten aufweisen sollten.

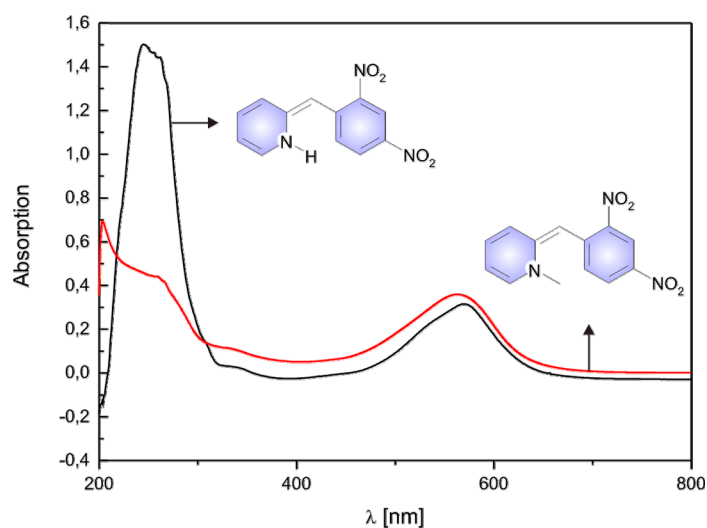


Abb. 3.44: Absorptionsspektren des α -DNBP **11** nach der Belichtung und des *N*-Methylanalogons **75**.

Nach Bestimmung des Extinktionskoeffizienten des *N*-Methylanalogons **75** beim Absorptionsmaximum von 560 nm kann dieser genutzt werden, um den in das NH-Isomer umgewandelten Anteil nach der Belichtung zu berechnen.

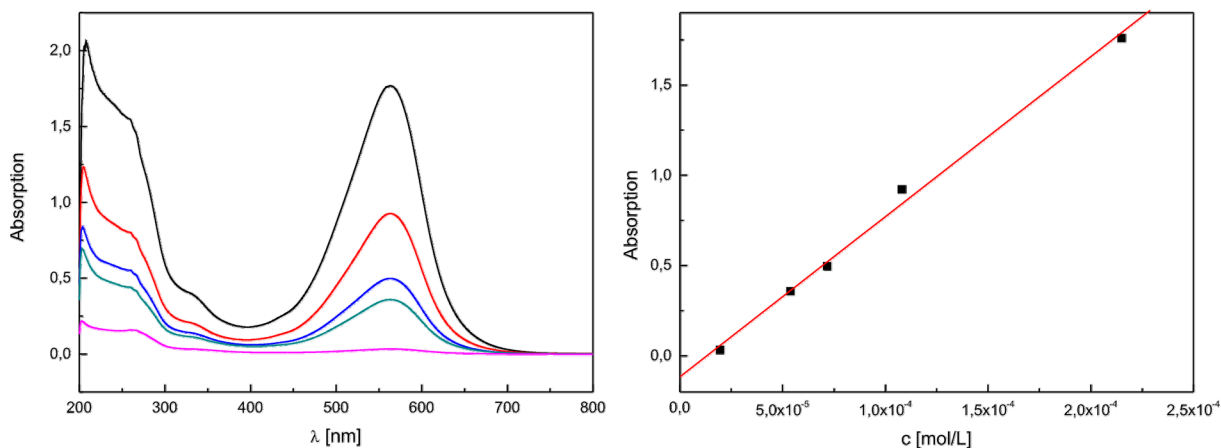


Abb. 3.45: Absorptionsspektren von **75** bei verschiedenen Konzentrationen in Ethanol und lineare Regression zur Ermittlung des Extinktionskoeffizienten des *N*-Methylanalogons **75**.

Mit dem ermittelten Extinktionskoeffizienten von $\epsilon(560 \text{ nm}) = 8862 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ konnte ein geschalteter Anteil von 35 % ermittelt werden.

Dieser Wert ist höher als der schon zuvor von LEHN *et al.*^[43] beschriebene Umwandlungsgrad von 21 %. Dieses resultiert aus der großen Abweichung der Extinktionskoeffizienten, welcher von LEHN mit $28700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ etwa drei Mal so groß ist. HARDWICK veröffentlichte 1960 einen Wert von $12000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.^[54] Da die Substanz jedoch in guter Reinheit synthetisiert werden konnte und der Fehler des Extinktionskoeffizienten mit $\pm 4 \%$ gering ist, wird der Wert an dieser Stelle nicht angezweifelt.

Die Modellverbindung **64** wurde auch hinsichtlich ihrer Konfiguration untersucht.

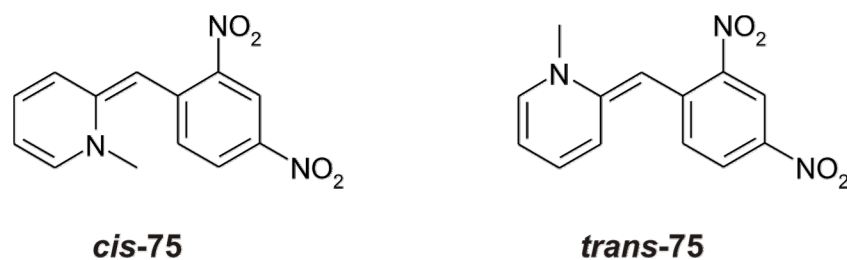


Abb. 3.46: *cis-trans*-Isomere der Modellverbindung.

Das 2D NOESY ^1H -NMR-Spektrum zeigt einen NOE (engl. Nuclear Overhauser Effect) zwischen der Methylgruppe und der Methinbrücke (d-c). Diese Wechselwirkung zusammen mit dem NOE zwischen den in Abbildung 3.47 markierten Wasserstoffatomen a und b lässt darauf schließen, dass die *trans*-Konfiguration überwiegt.

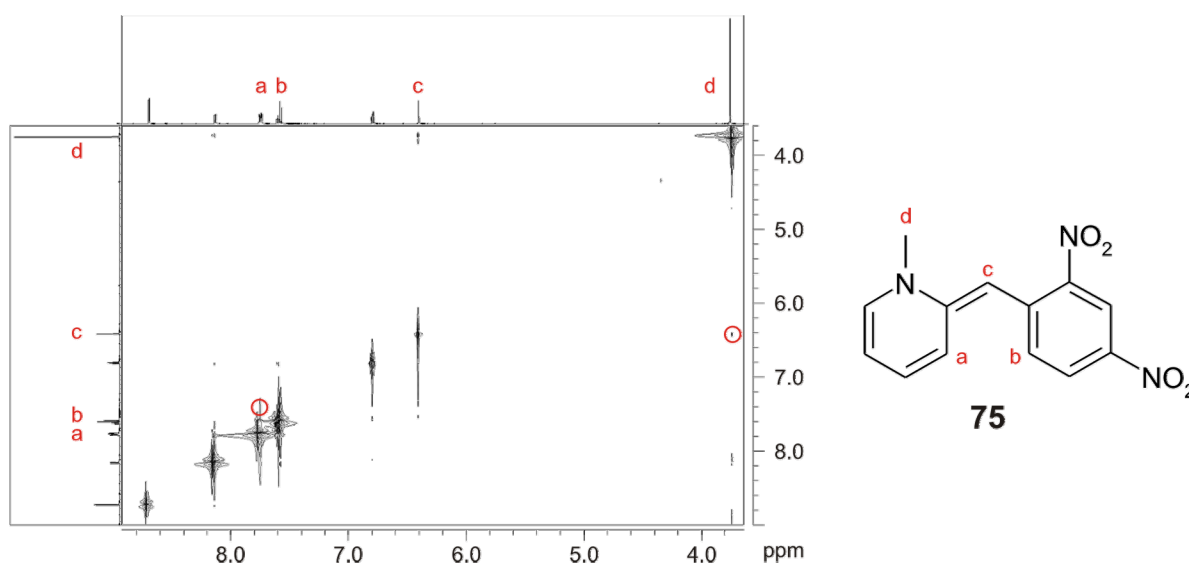


Abb. 3.47: 2D NOESY ^1H -NMR-Spektrum von **75**.

Überträgt man diesen Sachverhalt auf die NH-Formen der photoschaltbaren Säuren (vgl. Abschnitt 3.4.3), müsste auch hier die *trans*-Konfiguration dominieren.

Der assistierte Protonentransfer von der *aci*-Nitrogruppe der OH-Form auf den Pyridinstickstoff würde allerdings die *cis*-Konfiguration voraussetzen und eventuell

würde diese durch eine Wasserstoffbrücke zwischen der Nitrogruppe und dem Enamin-Wasserstoff stabilisiert werden. Zusätzlich wäre die *cis*-Konfiguration im α -DNBP **11** mit dem kleineren H-Atom weniger gehindert, so dass diese im photostationären Gleichgewicht möglicherweise zumindest in kleinen Konzentrationen vorliegt.

3.7 Quantenchemische Berechnungen

Zur Unterstützung der Ergebnisse aus Kapitel 3.4.3, d. h. der Bestimmung der thermischen Lebenszeiten der blauen Farbformen der di- oder trinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate wurden die Geometrien der Photoisomere auf Dichtefunktionalniveau unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP und des Basissatzes 6-31G* durchgeführt.^[101,102]

Dabei wurden jeweils die Nullpunktenergien der Phototautomere der CH- und NH-Formen zum Vergleich herangezogen.

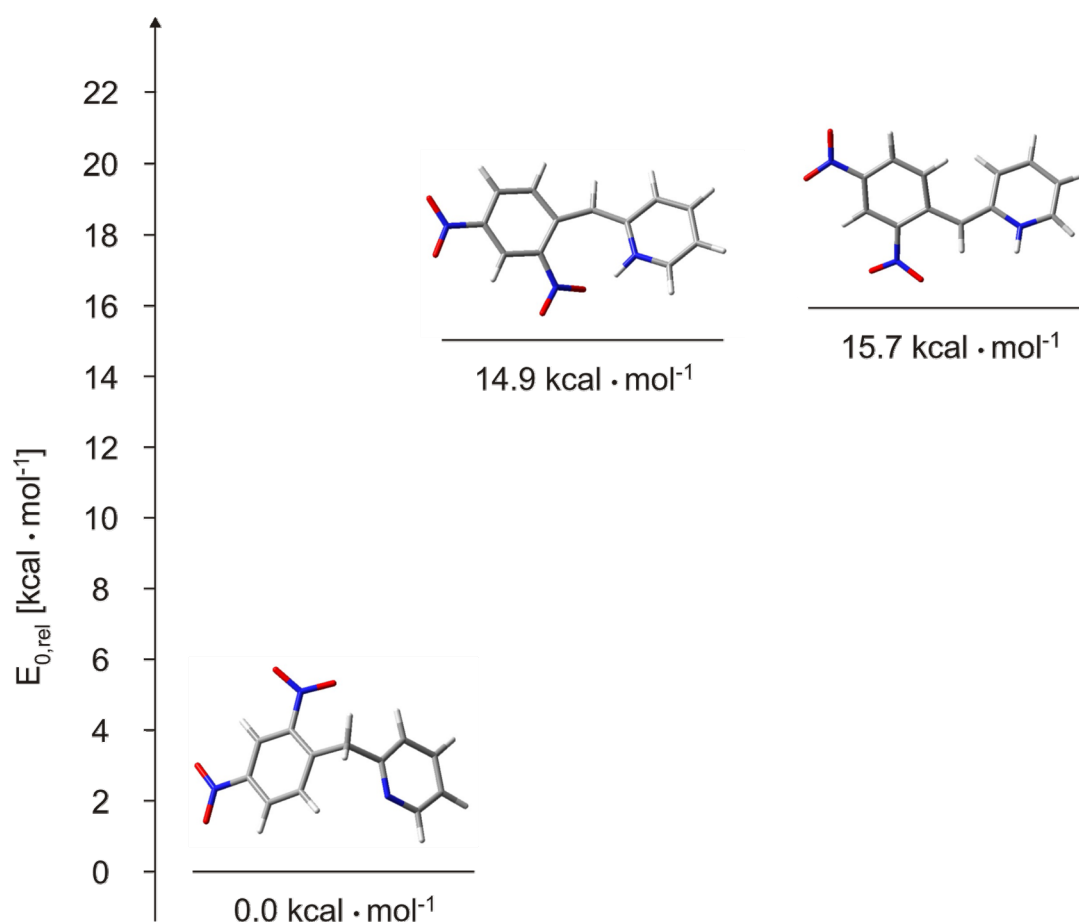


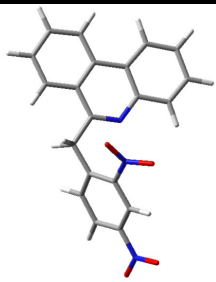
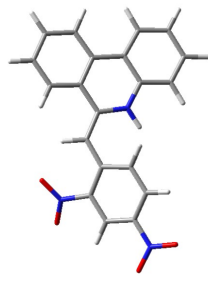
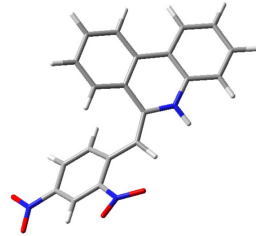
Abb. 3.48: Berechnete CH- und NH-Phototautomere des α -DNBP 11.

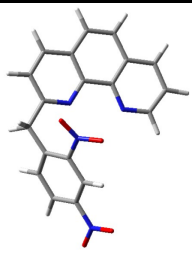
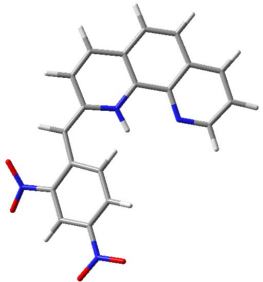
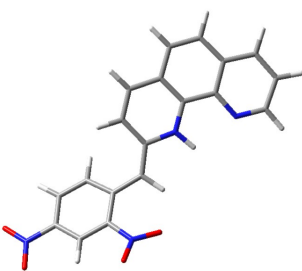
In Abb. 3.48 sind am Beispiel des α -DNBP 11 die Strukturen und die zugehörigen Energien der stabilsten berechneten Isomere gezeigt. Die NH-Form kann *cis*- oder *trans*-konfiguriert vorliegen, in diesem Fall ist die *cis*-Konfiguration mit $0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ leicht bevorzugt.

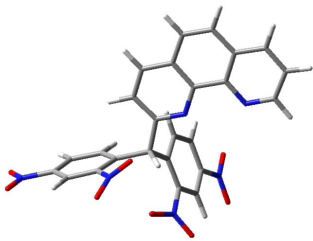
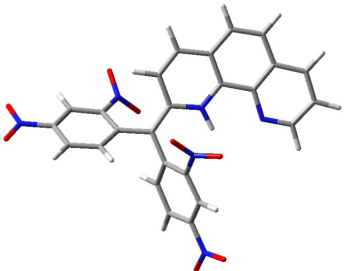
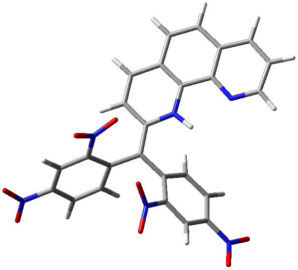
In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Berechnungen der dinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate aus Abschnitt 3.4.1 dargestellt.

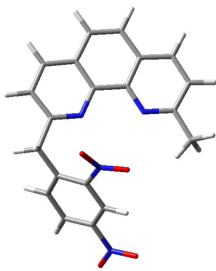
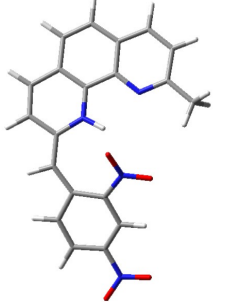
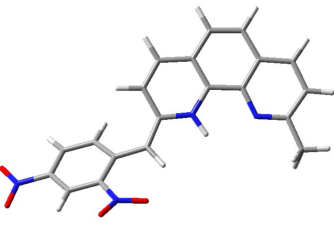
Tab. 3.9: Berechnete Strukturen und Energien der dinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate.

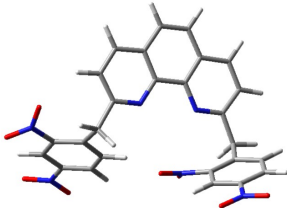
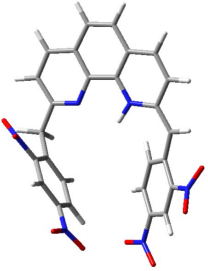
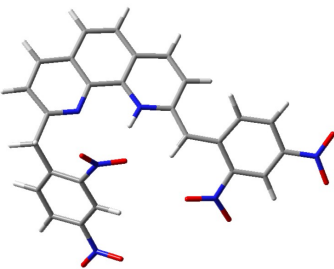
Substanz	E_0 / Hartree	$E_{0,rel.}$ / kcal · mol ⁻¹
		1
CH-11	-927.446300	0
<i>cis</i> -NH-11	-927.422594	14.9
<i>trans</i> -NH-11	-927.421293	15.7
CH-31	-1174.478739	0
<i>cis</i> -NH-31	-1174.459127	12.3
<i>trans</i> -NH-31	-1174.457795	13.1

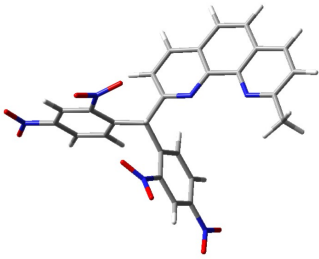
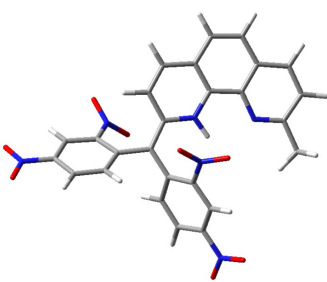
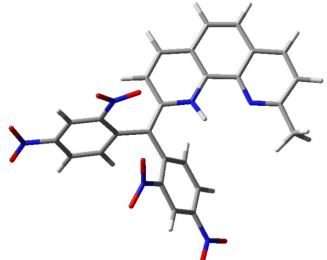
CH-33		-1234.642121	0
<i>cis</i> -NH-33		-1234.630340	7.4
<i>trans</i> -NH-33		-1234.623653	11.6

CH-32		-1250.689826	0
<i>cis</i> -NH-32		-1250.685451	2.7
<i>trans</i> -NH-32		-1250.683842	3.8

CH-62		-1890.635228	0
NH-62		-1890.637023	-3.4
NH-62		-1890.633175	1.3

CH-64		-1289.984494	0
<i>cis</i> -NH-64		-1289.977136	4.6
<i>trans</i> -NH-64		-1289.978387	7.9

CH-45		-1929.944548	0
<i>cis-cis</i> -NH-45		-1929.934302	6.4
<i>cis-trans</i> -NH-45		-1929.933182	7.2

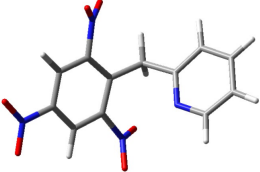
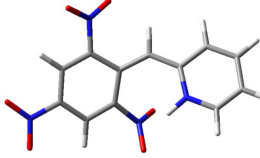
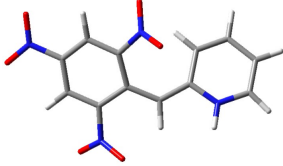
CH-63		-1929.929335	0
<i>cis</i> -NH-63		-1929.931799	-4.8
<i>trans</i> -NH-63		-1929.927885	2.8

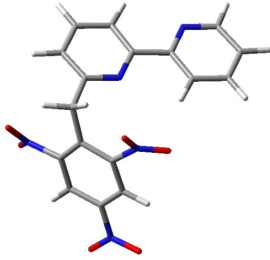
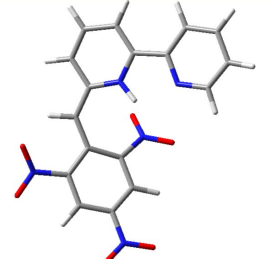
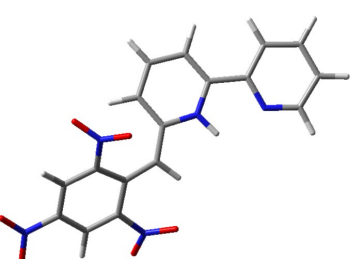
Die relativen Energien der NH-Formen sind für alle Derivate des α -DNBP **11** geringer als im Stammsystem. Unter der Hypothese, dass eine niedrigere Energie der NH-Form mit verlängerter thermischer Halbwertszeit korreliert, sollten alle Abkömmlinge eine verlängerte Lebenszeit in der NH-Form zeigen.

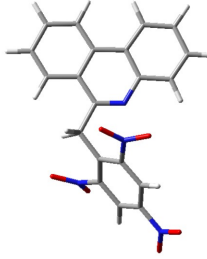
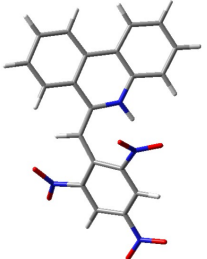
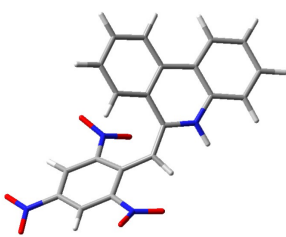
Im Vergleich zum Bipyridin- und Phenanthridinsystem sind die Energiedifferenzen der Phenanthrolinderivate am geringsten.

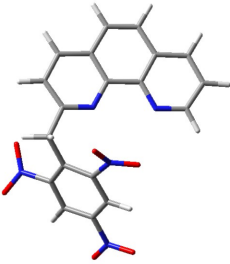
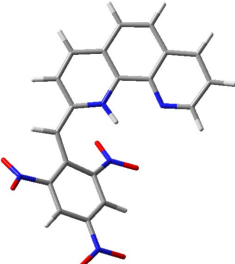
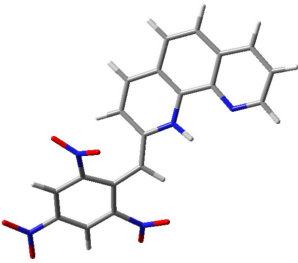
In allen Fällen ist die *cis*-Konfiguration leicht gegenüber dem *trans*-Isomer begünstigt. Bei den beiden zweifachsubstituierten photoschaltbaren Säuren **62** und **63** liefern die Berechnungen sogar stabilere NH-Photoisomere als die CH-Isomere.

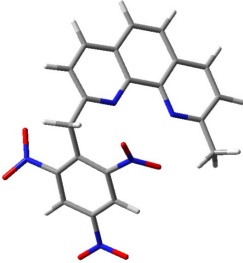
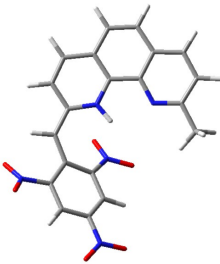
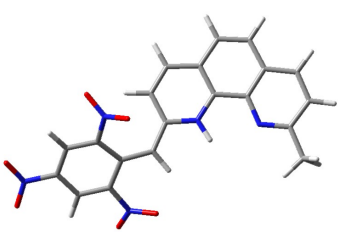
Tab. 3.10: Berechnete Strukturen und Energien der trinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate.

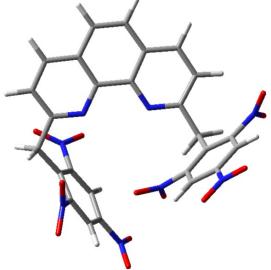
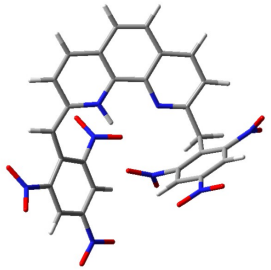
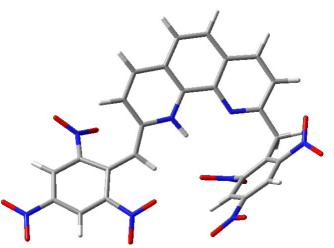
Substanz	E_0 / Hartree	$E_{0,rel.}$ / kcal · mol ⁻¹	
CH-69		-1131.926731	0
<i>cis</i> -NH-69		-1131.905965	13.0
<i>trans</i> -NH-69		-1131.904952	13.7

CH-70		-1378.960853	0
<i>cis</i> -NH-70		-1378.940812	12.6
<i>trans</i> -NH-70		-1378.942202	11.7

CH-71		-1439.124036	0
<i>cis</i> -NH-71		-1439.112412	7.3
<i>trans</i> -NH-71		-1439.105937	11.4

CH-72		-1455.173265	0
<i>cis</i> -NH-72		-1455.166759	4.1
<i>trans</i> -NH-72		-1455.166880	4.0

CH-73		-1494.467749	0
<i>cis</i> -NH-73		-1494.462211	8.3
<i>trans</i> -NH-73		-1494.461518	3.9

CH-74		-2338.903378	0
<i>cis-cis</i> -NH-74		-2338.896942	4.0
<i>cis-trans</i> -NH-74		-2338.898502	3.1

Die in Tabelle 3.10 zusammengefassten Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen zu den trinitrobenzylsubstituierten Derivaten zeigen auf den ersten Blick die gleichen Tendenzen wie die dinitrobenzylsubstituierten Analoga bezogen auf die Stabilisierung der NH-Form.

Die Reihenfolge Pyridin > Bipyridin > Phenanthridin > Phenanthrolin für die Differenzen der Nullpunktenergien zwischen CH- und NH-Form ist auch hier gegeben.

Die dritte Nitrogruppe erhöht den sterischen Anspruch, so dass nicht immer die *cis*-Konfiguration als stabilstes Isomer auftritt.

Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, sind die relativen Energien der NH-Formen der di- und trinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate in den nachfolgenden Diagrammen noch einmal zusammengefasst.

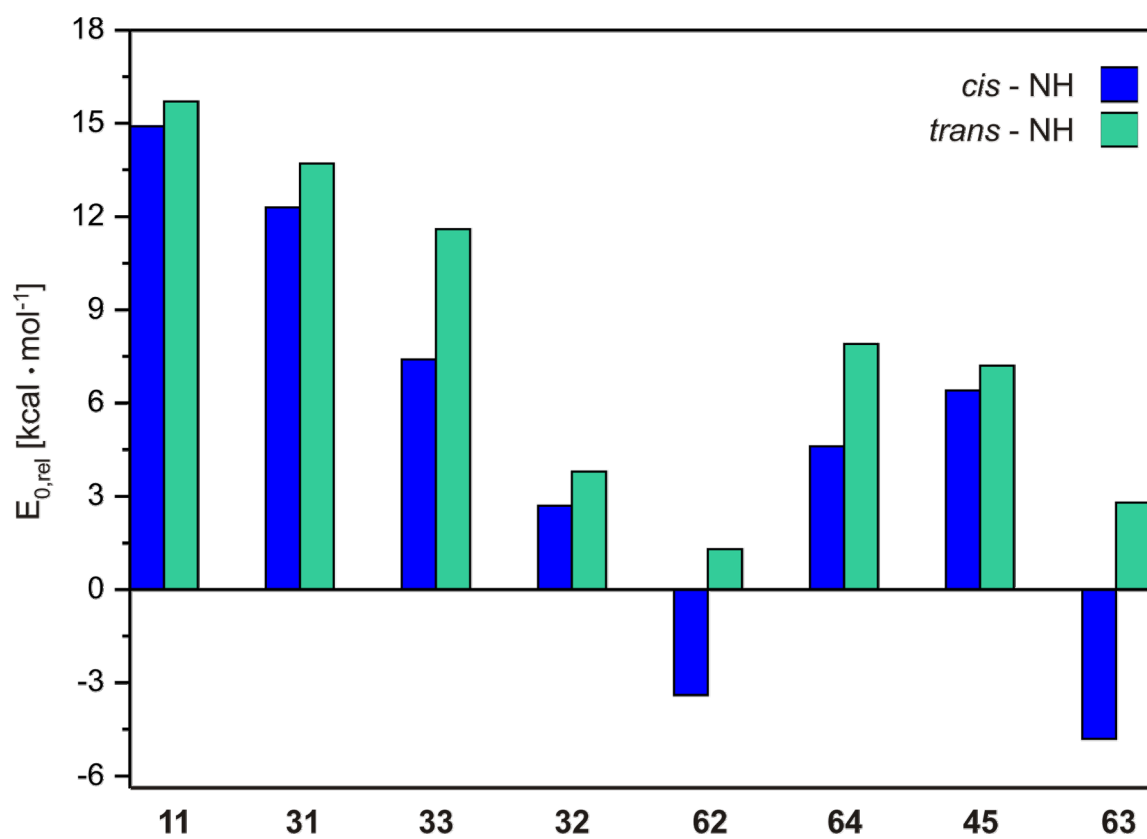


Abb. 3.49: Relative Energien der dinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate.

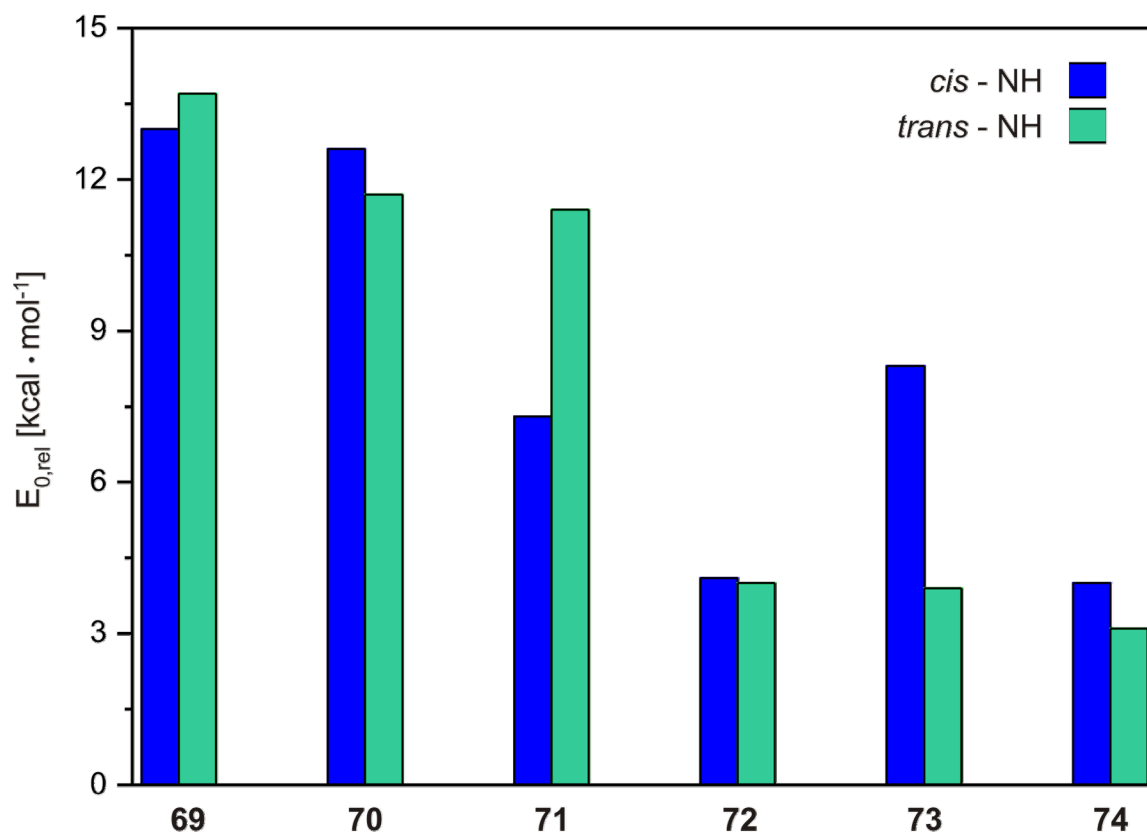


Abb. 3.50: Relative Energien der trinitrobenzylsubstituierten Pyridinderivate.

Die durchgeführten Rechnungen sollen zukünftig dazu dienen, vor der Synthese einer photoschaltbaren Säure Aussagen über die thermische Halbwertszeit treffen zu können.

Die übliche Herangehensweise wäre die Berechnung der Aktivierungsbarriere der thermischen Rückisomerisierung.

Die Halbwertszeit errechnet sich wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (5)$$

Die Ratenkonstante k ist nach ARRHENIUS bei konstanter Temperatur umgekehrt proportional zur Aktivierungsenergie:

$$k \propto e^{-E_A} \quad (6)$$

mit k : Ratenkonstante

E_A : Aktivierungsenergie

Die Berechnung der Aktivierungsenergie würde jedoch einen bekannten Mechanismus und Übergangszustand voraussetzen. In einer Veröffentlichung von FRANK *et al.* [103], in der ein Mechanismus auf semiempirischen Niveau mit der PM3-Methode für die thermische Rückreaktion $\text{NH} \rightarrow \text{CH}$ vorgeschlagen wurde, wurde eine Aktivierungsbarriere von etwa $51.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet. Diese Berechnungen wurden auf höherem Niveau, mit der B3LYP-Methode unter Verwendung des 6-31G*-Basissatzes, wiederholt, wobei die von FRANK *et al.* publizierten Strukturen als Startstruktur verwendet wurden. Es wurde eine relative Energie des Übergangszustandes ($\text{NH} \rightarrow \text{CH}$) von $42.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten. Dieser Wert erscheint für eine rein thermische Rückisomerisierung zu hoch.

Unbeachtet bleiben zudem der Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen oder eine eventuelle Lösungsmittelbeteiligung. Im Rahmen dieser praktisch orientierten Arbeit wurde jedoch auf weitere Berechnungen verzichtet.

Die Hypothese, dass die relativen Nullpunktenergien der NH-Formen mit den thermischen Halbwertszeiten korrelieren kann jedoch empirisch bestätigt werden. Geringe $E_{0, \text{rel.}}$ -Werte entsprechen langen thermischen Halbwertszeiten.

Die Streuung der Werte ist relativ groß, der Trend ist jedoch deutlich zu erkennen. Als quantitatives Maß ist das Vorgehen ungeeignet. Um jedoch im Vorfeld einer aufwendigen Synthese abschätzen zu können, ob eine photoschaltbare Säure mit stabilisierter blauer Farbform erhalten werden kann, ist die Methode durchaus zweckmäßig.

3.8 Nachweis des Protonentransfers

Das Auslöchen der Fluoreszenz von Anthracensystemen durch inter- und intramolekulare Wechselwirkung mit Aminen ist ein bekanntes und gut untersuchtes Phänomen.^[104,105] Durch Komplexierung des freien Elektronenpaares des Amins oder durch Ausbilden einer Bindung wird der Elektronentransfer (ET) zum angeregten Zustand des Anthracens jedoch unterbunden.

ZHOU *et al.* designten ein molekulares Shuttle auf Rotaxanbasis (s. Abschnitt 1.2.1) welches als Stopper eine Anthraceneinheit beinhaltet, die in verschiedene Wechselwirkungen mit Achse und Ring tritt.^[20] Durch Komplexierung des Ringes an der dem Chromophor benachbarten Station konnte erreicht werden, dass die Fluoreszenz der Anthraceneinheit nicht mehr gelöscht wird.

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 677 „Funktion durch Schalten“ wird eine lichtgetriebene Protonenpumpe entwickelt (vgl. Abschnitt 1.2.2). Zur Verifizierung des Protonentransportes entlang der Achse des Makromoleküls soll sich auch hier dem oben beschriebenen Prinzip bedient werden.

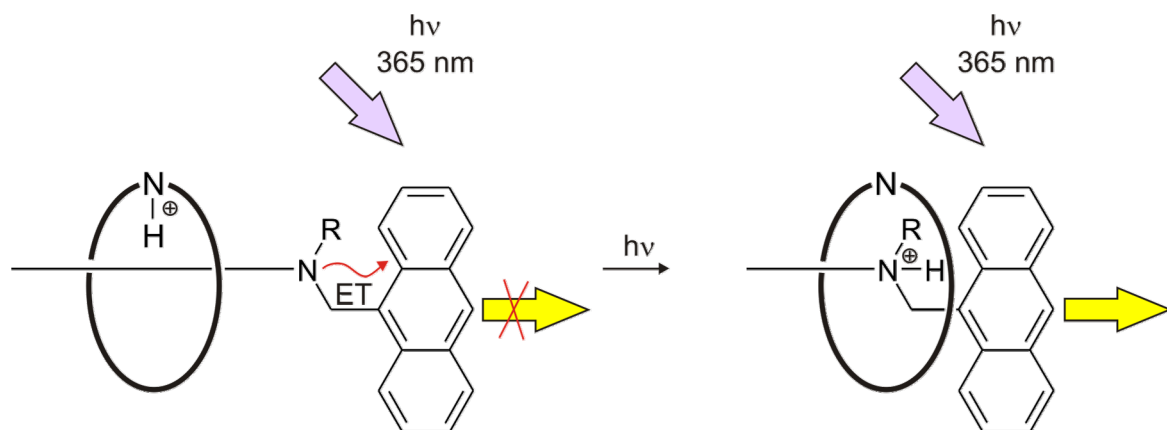


Abb. 3.52: Nachweis des Protonentransfers: Quenchen der Fluoreszenz durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs (links); Fluoreszenz nach der Protonierung des Amins durch den Rotaxanring (rechts).

Inspiziert von der direkten Verknüpfung des Sensors zum Nachweis der Ringbewegung mit dem Rotaxan, wurde ein Modellsystem entwickelt, um den Protonentransfer der photoschaltbaren Säuren sichtbar zu machen.

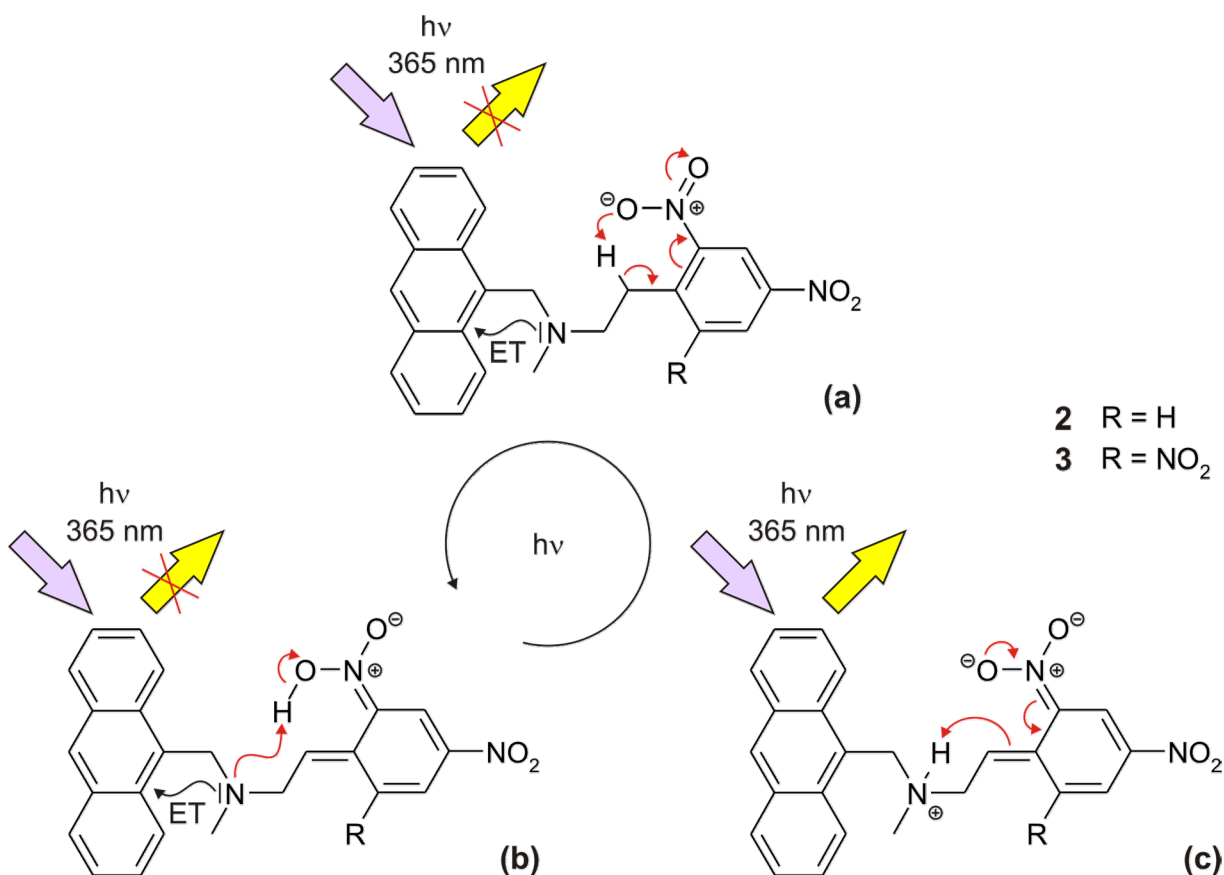


Abb. 3.53: Protonentransfervorgänge und Fluoreszenzverhalten des Modellsystems.

Durch Anbringen der Di- oder Trinitrobenzyleinheit im selben Abstand zum Stickstoffatom, wie er im α -DNBP **1** vorliegt, und Verknüpfung dieser Einheit mit dem Fluoreszenzsensor Anthrylamin ergibt sich das in Abbildung 3.53 gezeigte System. Im unbelichteten Zustand **(a)** ist durch den Elektronentransfer des Stickstoffatoms die Fluoreszenz des Anthracens gequencht. Nach Bestrahlung kommt es zur Protonenübertragung von der Methylengruppe zur benachbarten Nitrogruppe. Die entstandene stark saure *aci*-Nitroform **(b)** protoniert das Amin. Es wird also eine Bindung zwischen dem für das Quenchen verantwortlichen Elektronenpaar und dem transferierten Proton ausgebildet. Es entsteht ein Zwitterion **(c)**, dessen Fluoreszenz deutlich zu beobachten sein sollte.

3.8.1 Synthese des Modellsystems

Zur Synthese des Modellsystems wurde *N*-9-Anthracenylmethyl-*N*-methyl-amin (**76**) ausgehend von Anthracen (**77**) dargestellt. Im Zuge einer VILSMEIER-Synthese, wurde im ersten Reaktionsschritt Anthracen-9-carbaldehyd (**78**) nach einer Vorschrift von CAMPAIGNE *et al.*^[106] in 28 % Ausbeute erhalten.

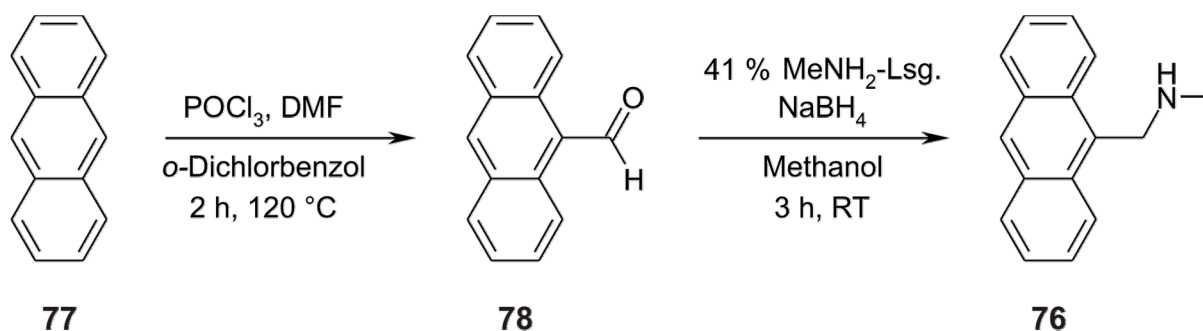


Abb. 3.54: Darstellung von *N*-Methyl-*N*-9-methylanthracenyl-amin (**76**) ausgehend von Anthracen (**77**) über Anthracen-9-carbaldehyd (**78**).

Anschließend führte eine reduktive Aminierung der Carbonylkomponente **78** mit Methylamin und Natriumborhydrid in Anlehnung an durchgeführte Synthesen von PANFILOV *et al.*^[107] und VENKOV *et al.*^[108] in 96 % Ausbeute zum aminfunktionalisierten Anthracen **76**. Dieses sollte in einer MANNICH-artigen Reaktion mit 2,4-Dinitrotoluol (**79**) oder 2,4,6-Trinitrotoluol (**80**) (TNT) verknüpft werden.

Die TNT-Synthese, die trotz ihrer Einfachheit wohl jeden Chemiker reizt, wurde aus einer Kombination von Vorschriften der U. S. Army und der United States Air Force Academy zusammengestellt.^[109,110] Durch Nitrierung von 2,4-Dinitrotoluol (**79**) erhält man TNT **80** in 94 % Ausbeute.

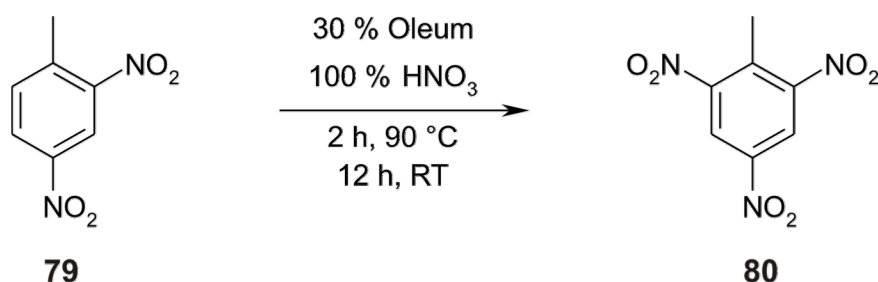


Abb. 3.55: Darstellung von TNT **80**.

2,4-Dinitrotoluol (**79**) und 2,4,6-Trinitrotoluol (**80**) wurden anschließend in einer MANNICH-artigen Reaktion verknüpft. Durch Zusatz von Formaldehyd bildet das Amin **76** ein Imminium-Ion, welches durch die CH-aciden Nitroaromaten **79** und **80** angegriffen wird.

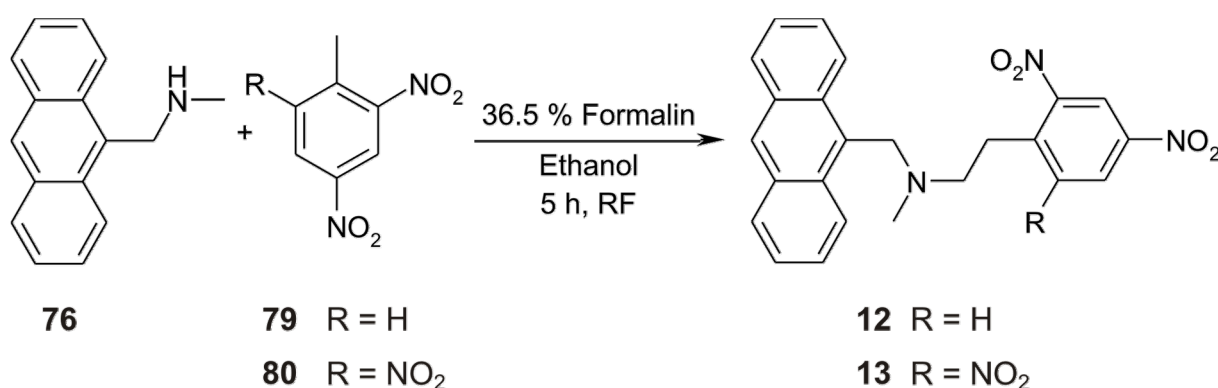


Abb. 3.56: Darstellung der Modellsysteme *N*-9-Anthracenylmethyl-*N*-[2-(2,4-dinitrophenyl)ethyl]-*N*-methyl-amin (**12**) und *N*-9-Anthracenylmethyl-*N*-methyl-*N*-[2-(2,4,6-trinitrophenyl)ethyl]-amin (**13**).

Ähnliche Reaktionen wurden bereits von KERMACK *et al.* 1933 und BRUSON *et al.* 1946 beschrieben.^[111,112]

Die mit Di- und Trinitrotoluol funktionalisierten Anthrylamine **12** und **13** konnten mit 11 bzw. 74 % Ausbeute dargestellt werden. Die wesentlich bessere Ausbeute im Falle des eingesetzten TNT **80** resultiert aus der Aktivierung der Methylgruppe durch die zusätzliche Nitrogruppe.

Die Struktur von **12** konnte röntgenkristallographisch belegt werden. **12** kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/c, das Kristallsystem ist monoklin.

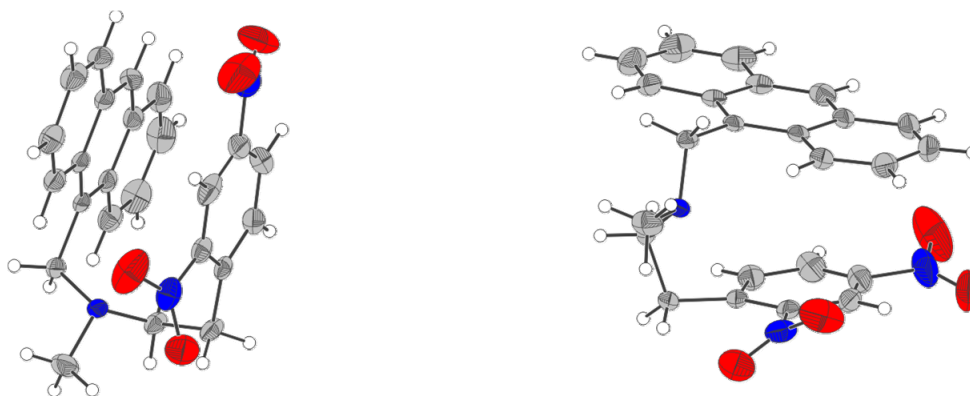


Abb. 3.57: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **12**. Die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

3.8.2 Fluoreszenzmessungen

Der Protonentransfer nach der Belichtung ist vermutlich ein Phänomen auf der Piko-sekundenskala. Um ohne den Einsatz von Kurzzeitspektroskopie in einem ersten Versuch das Prinzip des Modellsystems zu testen, wurde die Veränderung der Fluoreszenzintensität bei definierter Zugabe von Säure verfolgt. Bei der Protonierung des Amins wird eine Bindung zum freien Elektronenpaar des Aminstickstoffs ausgebildet. Ein Elektronentransfer zum Anthracen ist somit nicht mehr möglich, die Folge ist ein Anstieg der Fluoreszenzintensität.

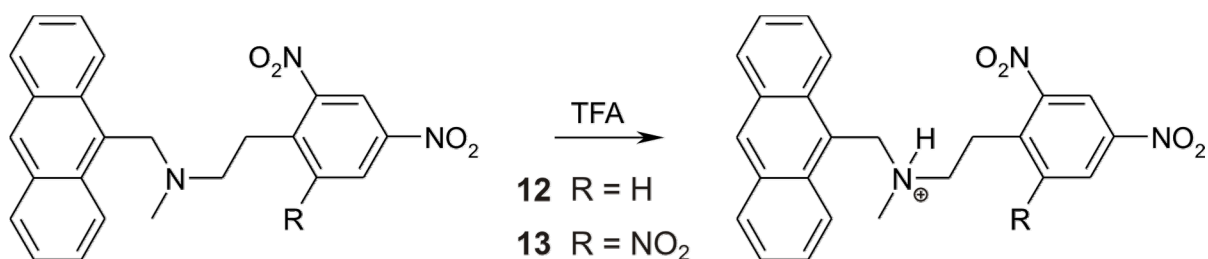


Abb. 3.58: Protonierung der Modellsysteme **12** und **13** mit Trifluoressigsäure, die nicht protonierte Spezies (links) fluoresziert kaum, das Ammoniumion (rechts) zeigt Fluoreszenz.

Die Experimente wurden in Dichlormethan durchgeführt. Als Protonendonator wurde Trifluoressigsäure verwendet.

Bei der Titration ist deutlich zu erkennen, dass bei steigendem Protonierungsgrad die Fluoreszenz ansteigt, beide Systeme erreichen einen Maximalwert.

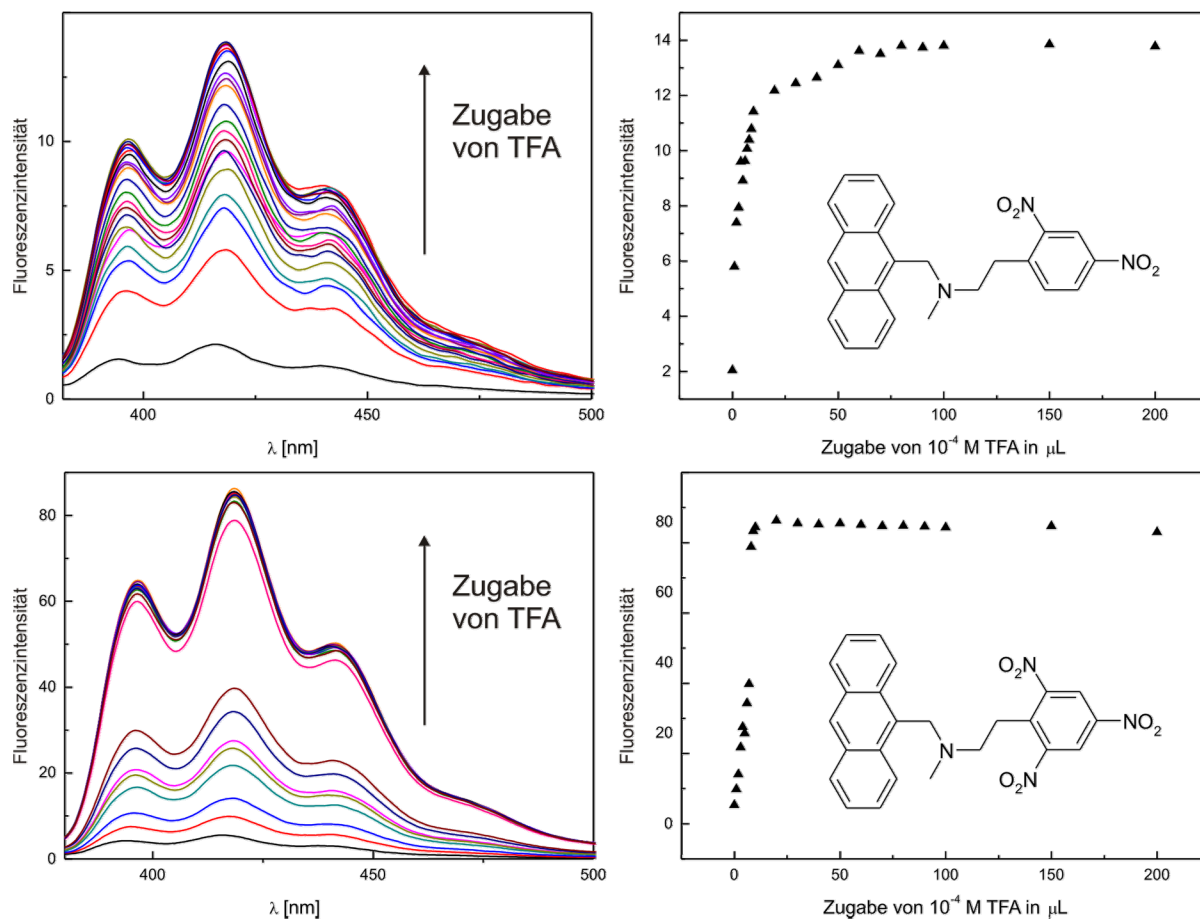


Abb. 3.59: Zunahme der Fluoreszenz bei Protonierung der Modellsysteme **12** und **13** mit Trifluoressigsäure.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Photoschaltbare Säuren

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag im Design und der Synthese neuer photoschaltbarer Säuren. Als Vorbild diente das α -DNBP **11**. Dieses vollzieht unter Lichteinfluss einen intramolekularen Protonentransfer. Neben der Änderung anderer physikalischer Eigenschaften resultiert eine Aciditätssteigerung. Ein Nachteil des Stammsystems α -DNBP **11** ist neben der geringen Reversibilität des Schaltprozesses die relativ geringe Lebenszeit der blauen Farbform. Diese beträgt bei 298 K in Ethanol nur 4.8 s. Um die Charakterisierung zu erleichtern und zu vervollständigen wurde beim Design der neuen photoschaltbaren Säuren Wert auf eine Stabilisierung der Enamin-Form gelegt. Die Synthesen wurden von quantenmechanischen Rechnungen begleitet. Bei der Derivatisierung zur Erhöhung der thermischen Halbwertszeit und der chemischen Stabilität der NH-Formen wurden verschiedene Konzepte verfolgt.

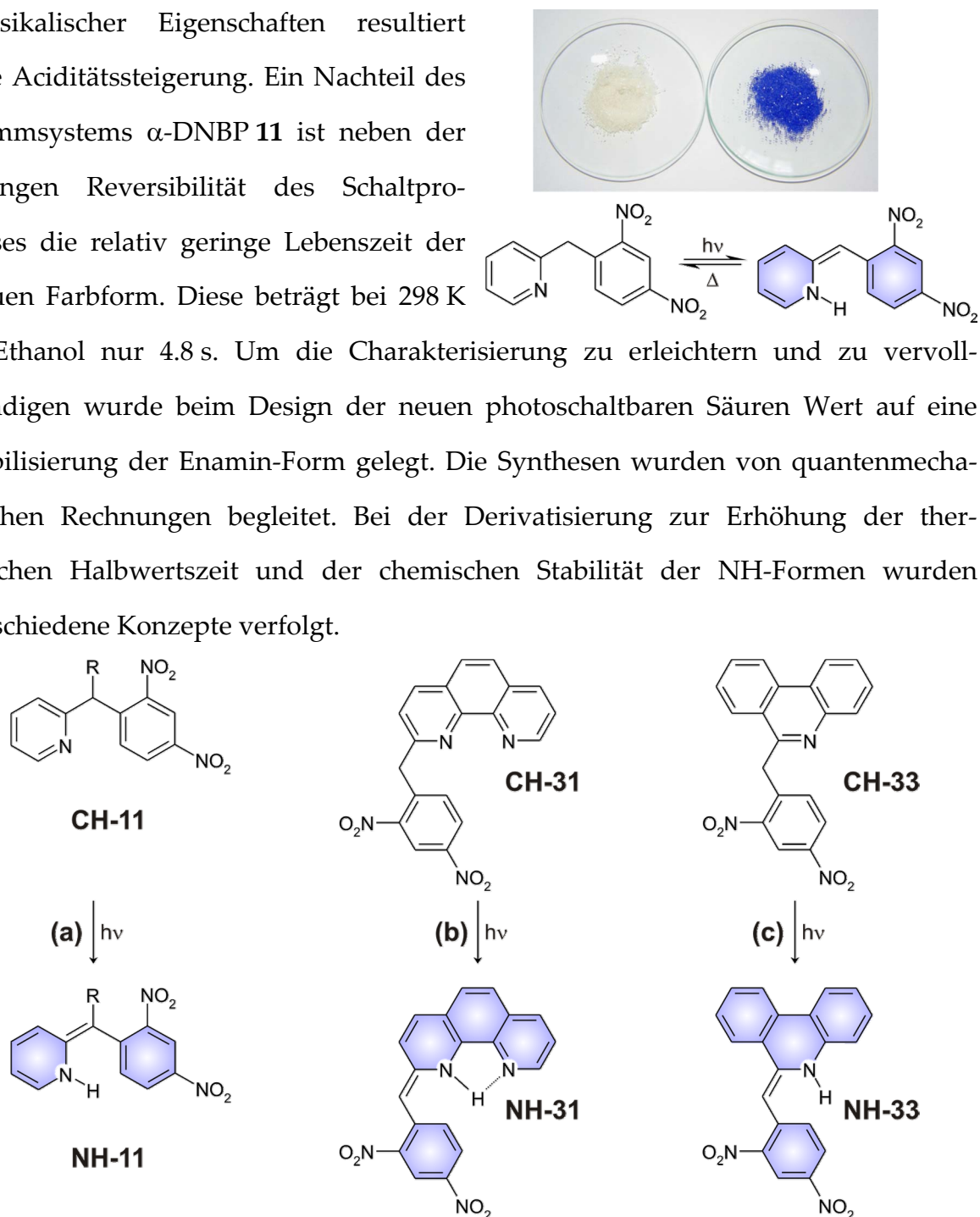
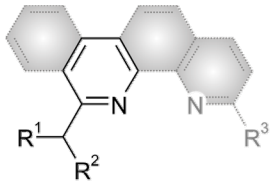
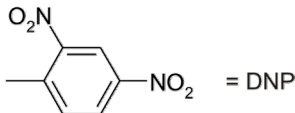
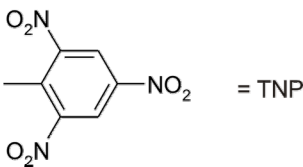



Abb. 4.1: Derivate des α -DNBP **1** zur Erhöhung der thermischen Halbwertszeiten.

Wie in Abbildung 4.1 gezeigt wurden unterschiedlich große Alkylsubstituenten in α -Position eingeführt (**a**), in der Hoffnung die Rückisomerisierung sterisch zu hindern. Weiterhin wurden Phenanthrolin- oder Bipyridinbausteine eingesetzt (**b**), welche durch Ausbilden einer Wasserstoffbrücke des zusätzlichen Pyridinstickstoffs das transferierte Proton stabilisieren können. Im Fall des Phenanthridins (**c**) sollte im Vergleich zum α -DNBP **1** nach dem Protonentransfer der Verlust der Aromatizität geringer sein.

Tab. 4.1: Neue photoschaltbare Säuren

(+/- erhöhte/verringerte thermische Halbwertszeiten verglichen mit α -DNBP **11**)

Heterocyclus	R ¹	R ²	R ³	$\tau_{1/2}$	
	11 DNP	H	-		
	69 TNP	H	-	+	
	19 DNP	DNP	-	-	
	21 DNP	Me	-	-	
	23 DNP	Et	-	-	
	29 DNP	<i>i</i> -Propyl	-	-	
 = DNP	30 DNP	<i>i</i> -Butyl	-	-	
	 = TNP	Bipyridin	70 TNP	H	H
Phenanthridin		71 TNP	H	-	
	Phenanthrolin	62 DNP	DNP	H	+
		64 DNP	H	Me	+
		63 DNP	DNP	Me	+
		72 TNP	H	H	+
		73 TNP	H	Me	+
	74 TNP	H	CH ₂ -TNP	+	

Es konnte eine Vielzahl von neuen photoschaltbaren Säuren erfolgreich dargestellt werden. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, eignet sich Konzept (**b**) zur Stabilisierung

der blauen Farbformen am besten. Die Bipyridin- und Phenanthrolinabkömmlinge zeigen alle eine erhöhte thermische Halbwertszeit.

Auf dem Weg zu den neuen Systemen wurde aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der literaturbekannten Synthesen eine neue Reaktion entwickelt.

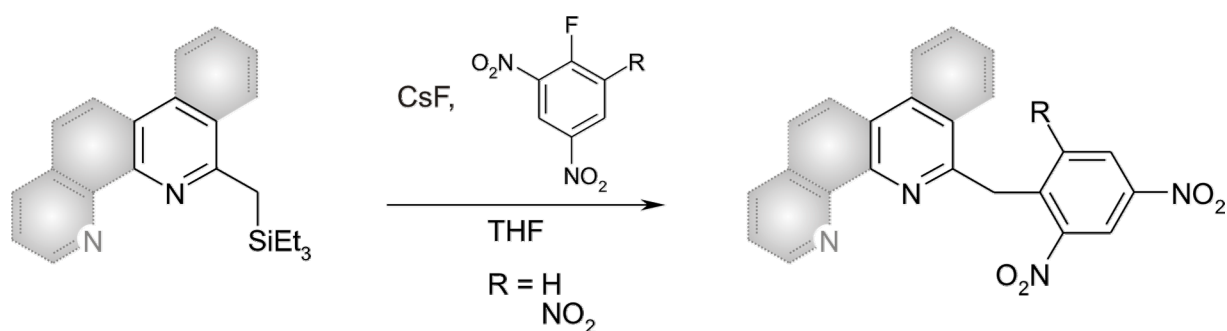


Abb. 4.1: Derivate des α -DNBP **11** zur Erhöhung der thermischen Halbwertszeiten.

Die Umsetzung der triethylsilylfunktionalisierten Methylpyridinderivate mit Cäsiumfluorid zur Abspaltung der Silylgruppe und anschließende Substitution an Di- **51** oder Trinitrofluorbenzol **65** führt direkt zu den neuen photochromen Systemen. Die Ausbeuten erreichten 3 - 28 %, an dieser Stelle war eine Optimierung der Synthese notwendig. Eine ausgewählte Reaktion wurde hinsichtlich der Variation von Reaktionszeit und -temperatur, sowie der Verwendung von anderen Solventien und Basen untersucht. Die Ausbeute konnte auf 66 % erhöht werden.

Bei Verwendung des 2,4-Dinitrofluorbenzols (**51**) konnte eine Zweifachsubstitution oft nicht verhindert werden. Das Einbringen der dritten Nitrogruppe führte jedoch ausschließlich zu den gewünschten Einfachsubstitutionsprodukten.

Das dargestellte *N*-methylierte Analogon **75** der Enaminform des α -DNBP **11** zeigt qualitativ das gleiche UV-Spektrum wie die NH-Form des Stammsystems **11**. Charakteristisch ist vor allem das Absorptionsmaximum bei 560 nm. Die *N*-Methylierung führt zu einer Fixierung des Moleküls in der Enaminform. Die

Extinktionskoeffizienten von **NH-11** und **75** am zweiten Maximum können als näherungsweise gleich angenommen werden.

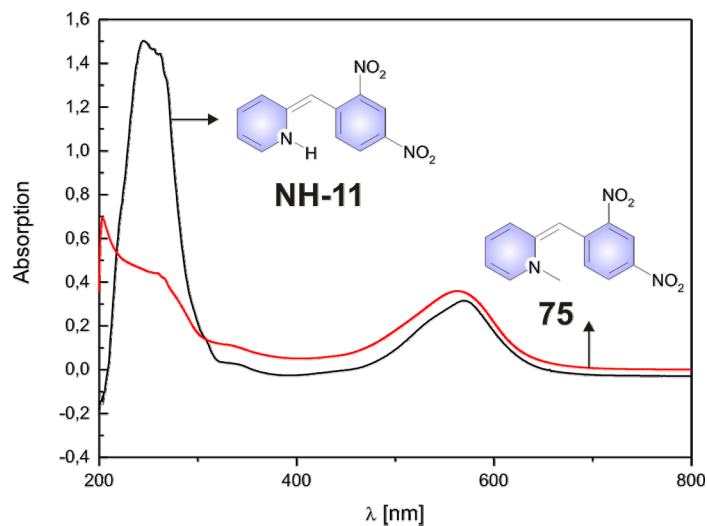


Abb. 4.1:

Absorptionsspektren des α -DNBP **1** nach der Belichtung und seines *N*-Methylanalogons **75**.

Mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten von **75** konnte der Umwandlungsgrad des α -DNBP **11** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Ethanol zu 35 % bestimmt werden.

Zusätzlich konnte anhand des 2D NOESY ^1H -NMR-Spektrums des Modellsystems die *trans*-Konfiguration als bevorzugt identifiziert werden.

Von zukünftigem Interesse ist es natürlich ebenso, die Effizienz des Protonentransfers der anderen photoschaltbaren Säuren zu bewerten. Die *N*-Methylierung und Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Analoga sollte auch hier eine geeignete Methode darstellen.

4.2 Modellsystem zum Nachweis des Protonentransfers

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 677 „Funktion durch Schalten“ soll eine lichtgetriebene Protonenpumpe auf Rotaxanbasis (vgl. Abschnitt 1.2.2) entwickelt werden.

Die Synthese des Rotaxansystems wird in einem Kooperationsprojekt mit der Arbeitsgruppe von PROF. DR. LÜNING durchgeführt.

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen photoschaltbaren Säuren sollen später den Protonentransfer initiieren.

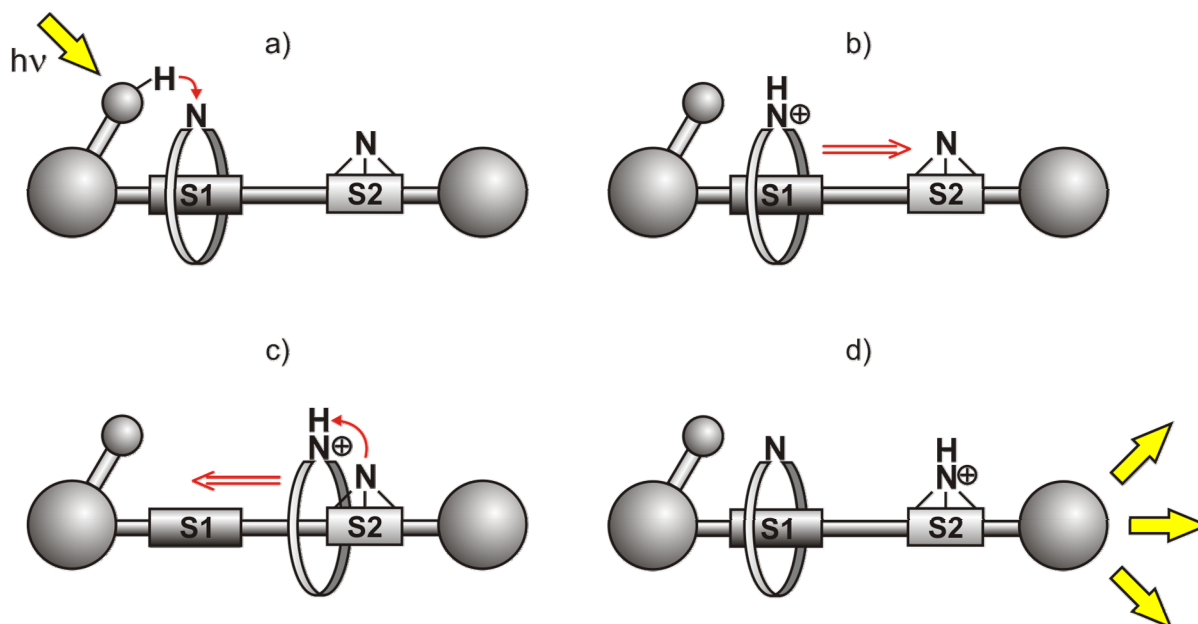


Abb. 1.4: Protonenpumpe auf Rotaxanbasis. a) Protonentransfer der photoschaltbaren Säure unter Lichteinfluss; b) Shuttle-Bewegung des Ringes; c) Protonierung der zweiten Station und Shuttle-Bewegung des Ringes in die entgegengesetzte Richtung; d) Signalabgabe des Sensors.

Eine geeignete Methode zum Nachweis des gerichteten Protonentransportes entlang des Rotaxans wäre die Verwendung eines Anthrylamins als Akzeptorstation und Stopper. Der Elektronentransfer vom freien Elektronenpaar des Amins zum Anthracen quencht die Fluoreszenz. Durch Protonierung oder Komplexbildung des freien Elektronenpaares wird der Elektronentransfer unterbunden und das Fluoreszenzsignal sichtbar.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Modellsystem synthetisiert, um dieses Phänomen zu untersuchen. Aus der direkten Verknüpfung der Anthrylamineinheit mit der photoschaltbaren Säure resultiert ein nicht fluoreszierendes Molekül. Dieses sollte bei Belichtung in einem intramolekularen Protonentransfer ein Ammoniumion ausbilden, welches nach dem eben beschriebenen Prinzip ein starkes Fluoreszenzsignal zeigen sollte. Da die Protonentransferreaktion jedoch ein Phänomen auf der Pikosekundenskala ist, wurde vorerst die direkte Protonierung durch Zugabe einer Brønstedsäure durchgeführt, um das Prinzip der Fluoreszenzquenchung zu überprüfen.

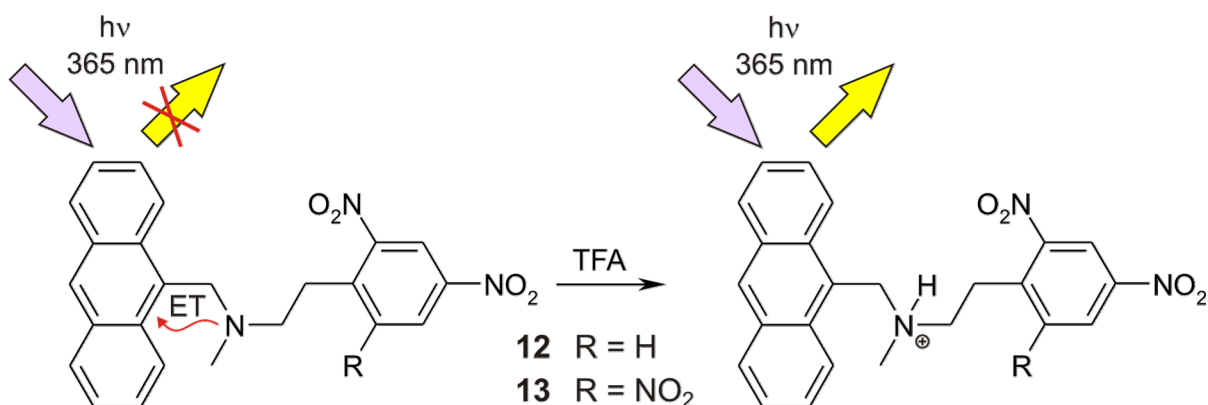


Abb. 3.48: Protonierung der Modellsysteme **12** und **13** mit Trifluoressigsäure. Die nicht protonierte Spezies (links) fluoresziert nicht, das Ammoniumion (rechts) zeigt Fluoreszenz.

Der gewünschte Effekt ist deutlich zu beobachten, durch Blockieren des Elektronentransfers bei Protonierung des Amins ist ein Anstieg der Fluoreszenz zu detektieren.

Um den intramolekularen Protonentransfer als Folge der Belichtung zu studieren sind kurzzeitspektroskopische Methoden notwendig. Diese Untersuchungen werden in einem weiteren Kooperationsprojekt mit der Arbeitsgruppe von PROF. DR. TEMPS durchgeführt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Hinweise zum experimentellen Teil

5.1.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben und wenn nicht anders angegeben ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Chemikalie	Firma	Reinheit
Acetylchlorid	Acros	98 %
Aktivkohle	Laborbestand	
Aluminium(III)chlorid	Merck	> 98 %
2-Aminobiphenyl	Fluka	≥ 98 %
Ammoniak konz.	Biesterfeld	techn.
Anthracen	Merck	96 %
2-Benzylpyridin	Aldrich	98 %
2,2'-Bipyridin	Fluka	98 %
N-Bromsuccinimid	Merck	99 %
n-Butyllithium	Acros	1.6 M in Hexan
Caesiumfluorid	Aldrich	99 %
N-Chlorsuccinimid	Aldrich	98 %
Dibenzoylperoxid	ABCR	75 % (Wasser)
Dibromtetrafluorethan	ABCR	98 %
2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin	ChemPur	99 %
Dimethylsulfat	Merck	99 %
2,4-Dinitrofluorbenzol	Fluka	98 %
2,4-Dinitrophenyllessigsäure	Fluka	97 %

2,4-Dinitrotoluol	Aldrich	97 %
2-(Diphenylmethyl)pyridin	Acros	98 %
Essigsäure konz.	Merck	100 %
Ethyljodid	Acros	99.5 %
Formaldehyd Lsg.	Fluka	36.5 % in Wasser
1-Iod-2-methylpropan	Aldrich	97 %
2-Iodpropan	Fluka	99 %
Kalium- <i>t</i> -butanolat	Acros	97 %
Kaliumfluorid	Merck	99 %
Kaliumhexacyanoferrat(III)	Fluka	99 %
Kaliumhydroxid	Laborbestand	
Lithiumdiisopropylamid	Acros	2 M THF/Heptan/Ethylbenzol
Magnesiumsulfat	Laborbestand	
Mangan(IV)oxid (aktiv)	Fluka	≥ 90 %
Methylaminlösung	Fluka	41 % in Wasser
Methyljodid	Merck	> 99 %
Methylithiumlösung	Acros	1.6 M in Ether
Natriumborhydrid	Aldrich	99 %
Natriumchlorid	Laborbestand	
Natriumhydrogencarbonat	Laborbestand	
Natriumhydroxid	Merck	techn.
Natriumsulfat	Grüssing	99 %
Oxalylchlorid	Acros	98 %
1,10-Phenanthrolin	Chempur	99 %
Phosphorpentachlorid	Merck	> 99 %
Phosphorylchlorid	Merck	> 99 %
2-Picolin	Merck	98 %
Pikrinsäure	Merck	50 % (Wasser)
Pyridin	Acros	99 %

Salpetersäure	Acros	99.5 %
Salzsäure	Merck	32 %
Schwefelsäure	Merck	95-97 %
Triethylamin	Grüssing	99 %
Triethylsilylchlorid	TCI	97 %

5.1.2 Verwendete Lösungsmittel

Das verwendete Wasser wurde durch eine Ionenaustauscher-Anlage deionisiert und kann somit je nach aktueller Güte des Ionenaustauschers noch Ionen enthalten.

Die Lösungsmittel wurden mit Ausnahme der deuterierten Lösungsmittel vor der Verwendung destillativ bei vermindertem Druck gereinigt.

Bei angegebenem Trocknungsmittel wurde durch mehrstündiges Erhitzen über diesem sowie anschließende Destillation gereinigt.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel	Firma	Reinheit
Aceton		Biesterfeld	techn.
Acetonitril	Phosphorpentoxid	Merck	99 %
Benzol		Merck	99.5 %
Chlorbenzol		Acros	99+ %
Chloroform		Biesterfeld	reinst.
Cyclohexan		Biesterfeld	reinst.
<i>o</i> -Dichlorbenzol		Fluka	≥ 99 %
Dichlormethan		Biesterfeld	reinst.
Diethylether	Kaliumhydroxid	Biesterfeld	≥ 90 %
Diethylether	Natrium	Biesterfeld	≥ 90 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid		Fluka	99.8 %
1,4-Dioxan		Acros	99 %

Ethanol		Fa. Walther	reinst.
Etylacetat		Biesterfeld	techn.
Methanol		Fa. Walther	reinst.
Petrolether (60-90 °C)		Biesterfeld	techn.
Tetrachlorkohlenstoff		Normapur	99 %
Tetrahydrofuran	Kaliumhydroxid	Acros	99 %
Tetrahydrofuran	Natrium	Acros	99 %
Toluol	Natrium	Biesterfeld	techn.

5.1.3 Chromatographieadsorbentien

Aluminiumoxid für Säulenchromatographie (basisch)	Fa. Machery-Nagel
Aluminiumoxid für Säulenchromatographie (neutral)	Fa. Merck
DC-Plastikfolien, Aluminiumoxid(neutral)	Fa. Machery-Nagel
POLYGRAM® ALOX N/UV ₂₅₄	
Kieselgel für Säulenchromatographie 0.04-0.063 mm	Fa. Merck
DC-Aluminiumfolien, Kieselgel	Fa. Machery-Nagel
ALUGRAM® SIL G/UV ₂₅₄	
Celite® Filter Cel	Fa. Acros

5.2 Verwendete Geräte

5.2.1 Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Melting Point der Fa. Büchi bestimmt und sind unkorrigiert.

5.2.3 IR-Spektrometer

Die IR-Spektren wurden mit dem 1600 Series FT-IR-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer unter Verwendung einer Golden-Gate-Diamond ATR-Einheit A531-G aufgenommen. Die Abkürzungen w, m, s und ss stehen für die Signalintensitäten schwach, medium, stark und sehr stark.

5.2.6 Elementaranalysen

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden quantitativ mit einem Euro EA 3000 der Firma Euro Vector bestimmt.

5.2.4 NMR-Spektren

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte, wenn nicht anders angegeben, bei 300 K. Tetramethylsilan (TMS) wurde als Standard in Chloroform verwendet. Bei Bestimmungen in DMSO wurde DMSO als interner Standard verwendet.

Die Abkürzungen s, d, t, und q beschreiben die Signalformen Singulett, Dublett, Triplett und Quartett im ^1H -NMR-Spektrum.

Die Bezeichnungen C_p , C_s , C_t , und C_q geben den Substitutionsgrad des Kohlenstoffatoms, primär, sekundär, tertiär oder quartär im ^{13}C -NMR-Spektrum an.

Zur Zuordnung der Signale wurden mehrdimensionale NMR-Techniken verwendet (COSY, HSQC, HMBC).

Folgende Spektrometer wurden verwendet:

Bruker AC 200	$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz)
Bruker ARX 300	$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz)
Bruker DRX 500	$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz)
Bruker AV 600	$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz)

5.2.5 Massenspektren

Die EI- und CI-Massenspektren wurden am Massenspektrometer MAT 8230 (EI, 70 eV) bzw. MAT 8200 (CI, Isobutan) der Fa. Finnigan aufgenommen.

Die ESI-Massenspektren wurden am Elektrospray-Massenspektrometer Mariner™ der Fa. Applied Biosystems gemessen.

5.2.7 UV/Vis

Die UV/Vis-Spektren bei Raumtemperatur wurden mit dem Spektrometer Lambda 14 der Firma Perkin Elmer in Quarzküvetten mit einer Dicke von 10 mm aufgenommen. Es wurden 10^{-4} M Lösungen vermessen.

Die Tieftemperaturmessungen wurden mit einer Tauchsonde der Firma Hellma (1 mm) über einen Lichtwellenleiter mit dem Gerät Jena Specord S100 bei -78 °C (Aceton/Trockeneis) aufgenommen. Die Belichtung erfolgte mit der in Abschnitt 5.2.9 beschriebenen Lampe. Es wurden 10^{-3} M Lösungen vermessen.

Soweit nicht anders angegeben wurden alle Spektren in Ethanol aufgenommen.

5.2.8 X-Ray

Die Röntgenstrukturen wurden auf einem Image Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE mit Molybdän-K α -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm SHELXS-97.^[113,114]

5.2.9 Lampen

Die Belichtungen wurden mit dem Modell UV-P 2800 der Firma Panacol-Elosol durchgeführt. Das Licht wurde durch einen Lichtwellenleiter ausgekoppelt.

5.2.10 Software

Quantenmechanische Berechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 03 durchgeführt.^[115] Semiempirische Berechnungen und Vorooptimierungen wurden mit dem Programm HYPERCHEM Professional 7.5^[116] durchgeführt.

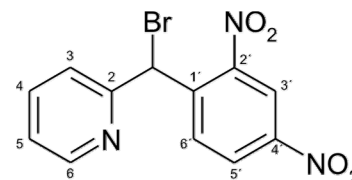
5.2.11 Benennung

Der IUPAC-Nomenklatur entsprechend sollten die nachfolgenden Moleküle mit Phenylmethyl- an Stelle von Benzyl- benannt werden, der Literatur entsprechend und zur Vereinfachung wurde jedoch meist letzteres gewählt.

5.3 Darstellung der literaturbekannten photoschaltbaren Säuren

5.3.1 2-[Brom-(2,4-dinitrobenzyl)]pyridin (**14**) ^[59]

Zu 1.00 g (3.86 mmol) 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin (**11**) in 5 mL Tetrachlorkohlenstoff wurden 687 mg (3.86 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10.0 mg (0.0413 mmol) Dibenzoyl-



peroxid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h unter Rückfluss erhitzt und erneut mit 98.1 mg (0.551 mmol) *N*-Bromsuccinimid sowie 5.38 mg (0.0222 mmol) Dibenzoylperoxid versetzt. Nach weiteren 2 h Erwärmen und Abkühlen auf Raumtemp. wurde vom Succinimid abfiltriert, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Eluent Chloroform, $R_f = 0.31$) gereinigt. Es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten.

Ausb.: 678 mg (2.01 mmol, 52 %).

Schmp.: 85 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.77 (dd, $J = 1.7, 1.1$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.53 (ddd, $J = 7.8, 1.8, 0.9$ Hz, 1 H, 6-H), 8.48 (m, 1 H, 5',6'-H), 7.76 (ddd, $J = 7.7, 7.7, 1.8$ Hz, 1 H, 4-H), 7.63 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.27 (ddd, $J = 7.6, 4.8, 1.1$ Hz, 1 H, 5-H), 6.95 (s, 1 H, CH).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 156.8 (C_q, C-2), 149.8 (C_t, C-6), 147.6 (C_q, C-2'), 147.3 (C_q, C-4'), 140.7 (C_q, C-1'), 137.0 (C_t, C-4), 136.0 (C_t, C-6'), 127.0 (C_t, C-5'), 123.6 (C_t, C-3*), 123.5 (C_t, C-5*), 119.8 (C_t, C-3'), 56.6 (C_t, CH).

*Zuordnung kann vertauscht sein.

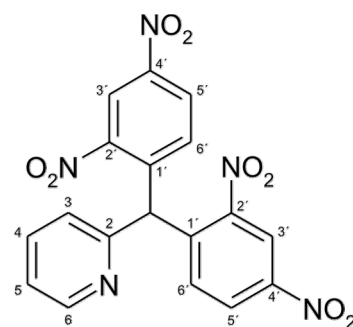
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3108 (w), 3050 (w), 2337 (w), 1600 (m), 1583 (m), 1523 (ss), 1467 (m), 1433 (m), 1340 (ss), 1261 (w), 1209 (w), 1187 (w), 1165 (w), 1145 (w), 1116 (w), 1094 (w), 1055 (w), 994 (w), 918 (w), 892 (m), 832 (m), 778 (s), 746 (m), 726 (s), 712 (s), 679 (m), 633 (m), 606 (s), 508 (w), 479 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 240.1(100) [M+H⁺].

Elementaranalyse: C₁₂H₈BrN₃O₄: ber. C 42.63 %, H 2.38 %, N 12.43 %.
gef. C 42.99 %, H 2.44 %, N 12.39 %.

5.3.2 2-[Bis(2,4-dinitrophenyl)methyl]pyridin (15)

1.00 g (4.08 mmol) 2-(Diphenylmethyl)pyridin (**16**) wurden in 2.00 mL konz. Schwefelsäure vorgelegt und unter Eiskühlung vorsichtig mit einem Gemisch aus 3.6 mL 100 proz. Salpetersäure und 5.10 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Der Ansatz wurde für 5 ½ d auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde auf Eis



gegeben. Der Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit 2 M Natronlauge basifiziert und zwei Mal mit Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Rückstände wurden vereinigt und durch Flashchromatographie an Kieselgel (Eluent Dichlormethan, R_f = 0.27) gereinigt. Man erhielt einen gelblichen Feststoff.

Ausb.: 230 mg (0.541 mmol, 13 %).

Schmp.: 95 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.88 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, 3'-H), 8.57 (ddd, J = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 1 H, 6-H), 8.38 (dd, J = 8.6, 2.3 Hz, 2 H, 5'-H), 7.78 (m, 1 H, 4-H), 7.50 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, 6'-H), 7.38 (d, J = 7.9 Hz, 1 H, 3-H), 7.30 (ddd, J = 7.6, 4.8, 1.1 Hz, 1 H, 5-H), 7.04 (s, 1 H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 156.9 (C_q, C-2), 149.8 (C_t, C-6), 148.8 (C_q, C-2'), 147.1 (C_q, C-4'), 141.6 (C_q, C-1'), 137.9 (C_t, C-4), 133.3 (C_t, C-6'), 127.0 (C_t, C-5'), 125.5 (C_t, C-5), 123.3 (C_t, C-3), 120.9 (C_t, C-3'), 49.5 (C_t, CH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3094 (w), 1602 (w), 1520 (ss), 1432 (w), 1338 (ss), 1149 (w), 1121 (w), 1062 (w), 994 (w), 905 (w), 832 (m), 740 (s), 614 (w), 499 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 426.1 (100) [M+H⁺].

Elementaranalyse: C₁₆H₁₇N₃O₄: ber. C 50.83 %, H 2.61 %, N 16.47 %.
gef. C 50.95 %, H 2.73 %, N 16.41 %.

5.3.3 1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan (20)^[61]

Eine Lösung aus 1.00 g (3.86 mmol) 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin (**11**) in 20 mL Methanol wurde mit einer Lösung aus 769 mg (6.85 mmol) Kalium-*t*-butanolat in 20 mL Methanol versetzt. Es wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt und 12 h bei Raumtemp gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und mit Methanol gewaschen. Die DL-Verbindung wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel von der *meso*-Verbindung getrennt. (Erst Toluol, R_f = 0.11 zum Eluieren der DL-Verbindung, dann Toluol/Ethanol 30:1, R_f = 0.04 um die *meso*-Verbindung zu erhalten)

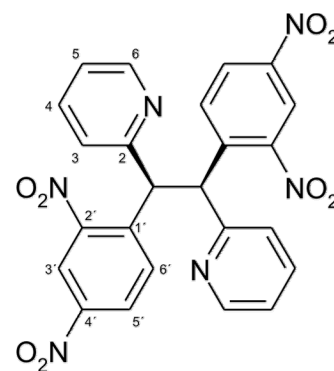
5.3.4 DL-1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan (DL-20)

Ausb.: 238 mg (0.461 mmol, 12 %).

Lit.^[61]: 29 %.

Schmp.: ab 258 Zers.

Lit.^[61]: 270-273 °C.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.47 (ddd, J = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 2 H, 6-*H*), 8.42 (d, J = 2.3 Hz, 2 H, 3'-*H*), 8.18 (dd, J = 8.7, 2.4 Hz, 2 H, 5'-*H*), 8.10 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, 6'-*H*), 7.47 (ddd, J = 7.5, 7.6, 1.8 Hz, 2 H, 4-*H*), 7.40 (ddd, J = 7.8, 1.0, 1.0 Hz, 2 H, 3-*H*), 7.08 (ddd, J = 7.4, 4.9, 1.2 Hz, 2 H, 5-*H*), 6.2 (s, 2 H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.1 (C_q, C-2), 150.9 (C_q, C-4'), 149.8 (C_t, C-6), 146.0 (C_q, C-2'), 142.8 (C_q, C-1'), 137.2 (C_t, C-4), 131.4 (C_t, C-6'), 126.5 (C_t, C-5'), 124.6 (C_t, C-3), 122.8 (C_t, C-5), 119.2 (C_t, C-3'), 49.9 (C_t, CH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3076 (w), 1588 (m), 1522 (ss), 1466 (m), 1430 (m), 1343 (ss), 1582 (m), 1147 (w), 1064 (m), 905 (m), 869 (w), 831 (m), 762 (s), 739 (m), 671 (m), 627 (w), 570 (w), 486 (w), 462 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 517.2 (100) [M+H⁺], 260.0 [Monomer].

Elementaranalyse: C₂₄H₁₆N₆O₈:

ber. C 55.82 %, H 3.12 %, N 16.27 %.

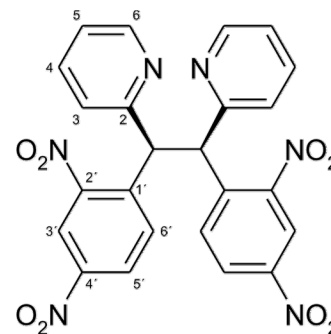
gef. C 55.90 %, H 3.37 %, N 15.32 %.

5.3.5 meso-1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan (meso-20)

Ausb.: 169 mg (0.327 mmol, 8 %).

Lit.^[61]: 29 %.

Schmp.: ab 203 Zers.

Lit.^[61]: 254-255 °C.¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.49 (ddd, *J* = 4.8, 1.7, 0.8 Hz,

2 H, 6-*H*), 8.38 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, 6'-*H*), 8.35 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H, 3'-*H*), 8.28 (dd, *J* = 8.8, 2.4 Hz, 2 H, 5'-*H*), 7.42 (ddd, *J* = 7.7, 7.6, 1.8 Hz, 2 H, 4-*H*), 7.22 (ddd, *J* = 7.8, 0.9, 0.9 Hz, 2 H, 3-*H*), 7.02 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 2 H, 5-*H*), 6.05 (s, 2 H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.1 (C_q, C-2), 150.0 (C_q, C-4'), 149.7 (C_t, C-6), 146.5 (C_q, C-2'), 140.8 (C_q, C-1'), 136.7 (C_t, C-4), 132.4 (C_t, C-6'), 126.6 (C_t, C-5'), 125.1 (C_t, C-3), 122.5 (C_t, C-5), 119.1 (C_t, C-3'), 50.6 (C_t, CH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3077 (w), 1604 (w), 1522 (ss), 1470 (m), 1432 (m), 1340 (ss), 1216 (m), 1149 (w), 994 (w), 964 (w), 906 (w), 833 (w), 763 (w), 739 (m), 718 (m), 570 (w), 462 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): *m/z* (%) = 517.2 (100) [M+H⁺], 260.0 [Monomer].

Elementaranalyse: C₂₄H₁₆N₆O₈:

ber. C 58.41 %, H 3.26 %, N 16.43 %.

gef. C 59.14 %, H 3.24 %, N 16.64 %.

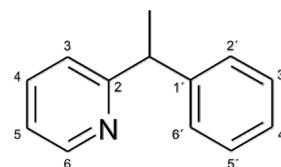
5.4 Darstellung der in α -Position alkylierten 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridine

5.4.1 Allgemeine Vorschrift zur α -Alkylierung von 2-Benzylpyridin (**22**) ^[62]

Das 2-Benzylpyridin (**22**) wurde unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und tropfenweise mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 20 min wurde mit dem jeweiligen Alkyliodid versetzt und für 3 h bei der gleichen Temperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe des gleichen Volumens Wasser abgebrochen. Nach dem Trennen der Phasen, wurde die wässr. Phase zwei Mal mit Diethylether extrahiert und je ein Mal mit 1 M Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt. Welche Eluenten für die Chromatographie verwendet wurden ist in den entsprechenden Vorschriften angegeben.

5.4.2 2-(1-Phenylethyl)pyridin (**21**)

1.80 mL (11.2 mmol) 2-Benzylpyridin (**22**) wurden mit 8.63 mL (13.8 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) und 1.00 mL (16.0 mmol) Methyljodid in 20 mL trockenem THF umgesetzt.



Die Chromatographie erfolgte an Kieselgel (Eluent Chloroform/Diethylether 10:1, $R_f = 0.53$). Man erhielt eine farblose Flüssigkeit.

Ausb.: 1.81 g (9.88 mmol, 88 %) **Lit.**^[62]: 80 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.55$ (ddd, $J = 4.8, 1.7, 0.9$ Hz, 1 H, 6-*H*), 7.54 (ddd, $J = 7.7, 7.7, 1.9$ Hz, 1 H, 4-*H*), 7.29 (s, 2 H, 3',5'-*H*), 7.28 (d, $J = 2.0$ Hz, 2 H, 2',6'-*H*), 7.18 (m, 1 H, 4'-*H*), 7.10 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, 3-*H*), 7.07 (ddd, $J = 7.4, 4.9, 1.0$ Hz, 1 H, 5-*H*), 4.29 (q, $J = 7.2$ Hz, 1 H, CH), 1.70 (d, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 156.1 (C_q , C-2), 149.2 (C_t C-6), 145.1 (C_q , C-1'), 136.4 (C_t , C-4), 128.5 (C_t , C-3',5'*), 127.7 (C_t , C-2',6'*), 126.3 (C_q , C-4'), 122.1 (C_q , C-3), 121.2 (C_q , C-5), 47.4 (C_t , CH), 20.8 (C_p , CH_3).

*Zuordnung kann vertauscht sein.

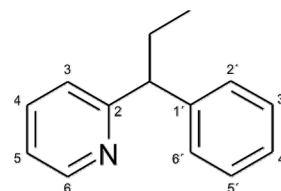
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2966 (w), 2359 (w), 1587 (m), 1566 (m), 1491 (m), 470 (m), 1449 (m), 1429 (m), 1369 (w), 1280 (w), 1198 (w), 1147 (w), 1044 (w), 1026 (w), 1922 (w), 908 (w), 746 (ss), 696 (ss), 638 (w), 608 (w), 583 (w), 543 (m), 473 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 182.2 (100) [M^+].

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$: ber. C 85.21 %, H 7.15 %, N 7.64 %.
gef. C 85.66 %, H 7.25 %, N 7.74 %.

5.4.3 2-(1-Phenylpropyl)pyridin (23)

4.20 mL (26.1 mmol) 2-Benzylpyridin (**22**) wurden mit 20.0 mL (32.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) und 3.10 mL (37.1 mmol) Ethyliodid in 50 mL trockenem THF umgesetzt.



Die Chromatographie erfolgte an Kieselgel (Eluent Chloroform/Diethylether 10:1, R_f = 0.58). Man erhielt ein gelbes Öl.

Ausb.: 4.78 g (24.3 mmol, 93 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.56 (ddd, J = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 1 H, 6-*H*), 7.54 (ddd, J = 7.7, 7.7, 1.9 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.33 (m, 1 H, 2',6'-*H*), 7.27 (m, 2 H, 3',5'-*H*), 7.17 (tt, J = 7.3, 1.4 Hz, 1 H, 4'-*H*), 7.14 (ddd, J = 7.9, 0.9, 0.9 Hz, 1 H, 3-*H*), 7.06 (ddd, J = 7.5,

4.9, 1.2 Hz, 1 H, 5-*H*), 3.95 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H, CH), 2.27, 2.09 (m, m, 1 H, 1 H, CH₂), 0.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H, CH₃).

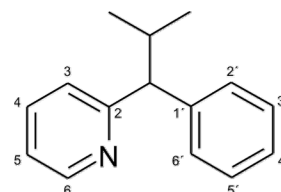
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 164.1$ (C_q, C-2), 149.2 (C_t, C-6), 143.9 (C_q, C-1'), 136.3 (C_t, C-4), 128.4 (C_t, C-3',5'), 128.1 (C_q, C-2',6'), 126.3 (C_t, C-4'), 122.7 (C_t, C-3), 121.2 (C_t, C-5), 55.7 (C_t, CH), 28.1 (C_s, CH₂), 12.7 (C_p, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2966 (w), 2359 (w), 1587 (m), 1566 (m), 1491 (m), 470 (m), 1449 (m), 1429 (m), 1369 (w), 1280 (w), 1198 (w), 1147 (w), 1044 (w), 1026 (w), 1922 (w), 908 (w), 746 (ss), 696 (ss), 638 (w), 608 (w), 583 (w), 543 (m), 473 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 198.1 (100) [M+H⁺].

5.4.4 2-(2-Methyl-1-phenylpropyl)pyridin (24)

5.40 mL (33.5 mmol) 2-Benzylpyridin (**22**) wurden mit 25.9 mL (41.4 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) und 4.66 mL (48.0 mmol) 2-Iodpropan in 60 mL trockenem THF umgesetzt.



Die Chromatographie erfolgte an Kieselgel (Eluent Chloroform/Diethylether 10:1, $R_f = 0.72$). Man erhielt ein gelbes Öl.

Ausb.: 6.06 g (28.9 mmol, 86 %).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.55$ (ddd, $J = 4.9, 1.8, 0.9$ Hz, 1 H, 6-*H*), 7.52 (ddd, $J = 7.7, 7.7, 1.9$ Hz, 1 H, 4-*H*), 7.41 (m, 2 H, 2',6'-*H*), 7.25 (m, 2 H, 3',5'-*H*), 7.19 (ddd, $J = 7.9, 1.0, 1.0$ Hz, 1 H, 3-*H*), 7.15 (tt, $J = 7.4, 1.3$ Hz, 1 H, 4'-*H*), 7.03 (ddd, $J = 7.5, 4.9, 1.2$ Hz, 1 H, 5-*H*), 3.56 (d, $J = 10.8$ Hz, 1 H, CH), 2.69 (sept.d, $J = 10.8, 6.6$ Hz, 1 H, CH-Isopropyl), 0.85 (dd, $J = 6.6, 2.1$ Hz, 6 H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 163.8 (C_q , C-2), 149.3 (C_t , C-6), 143.5 (C_q , C-1'), 136.2 (C_t , C-4), 128.4 (C_t , C-2',6'), 128.3 (C_t , C-3',5'), 126.3 (C_t , C-4'), 123.2 (C_t , C-3), 121.1 (C_t , C-5), 62.8 (C_t , CH), 32.2 (C_t , CH-Isopropyl), 21.7, 21.5 (C_p , C_p , CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3059 (w), 3022 (w), 2953 (m), 2866 (w), 2357 (w), 1585 (m), 1567 (w), 1491 (w), 1467 (m), 1430 (m), 1382 (w), 1364 (w), 1147 (w), 1118 (w), 1068 (w), 1049 (w), 1030 (w), 933 (w), 744 (ss), 697 (ss), 611 (m), 606 (m), 536 (s), 481 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 212.1 (100) $[\text{M}+\text{H}^+]$.

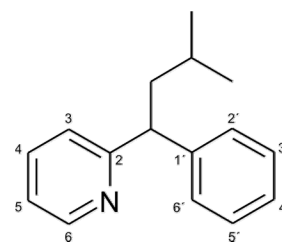
Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$: ber. C 85.26 %, H 8.11 %, N 6.63 %.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}\times 0.5\text{H}_2\text{O}$: ber. C 81.77 %, H 8.24 %, N 6.36 %.

gef. C 81.86 %, H 8.18 %, N 6.61 %.

5.4.5 2-(3-Methyl-1-phenylbutyl)pyridin (25)

5.40 mL (33.5 mmol) 2-Benzylpyridin (**22**) wurden mit 25.9 mL (41.4 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) und 5.52 mL (48.0 mmol) 1-Iod-2-methylpropan in 60 mL trockenem THF umgesetzt.



Die Chromatographie erfolgte an Kieselgel (Eluent Chloroform/Diethylether 1:1, R_f = 0.53). Man erhielt ein gelbes Öl.

Ausb.: 6.98 g (31.3 mmol, 93 %).

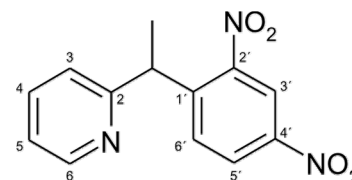
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.56 (ddd, J = 4.9, 1.9, 0.9 Hz, 1 H, 6-*H*), 7.54 (ddd, J = 7.7, 7.7, 1.8, Hz, 1 H, 4-*H*), 7.35 (m, 2 H, 2',6'-*H*), 7.28 (t, J = 7.7 Hz, 2 H, 3',5'-*H*),

vorsichtig auf Eis gegeben und mit 2 M Natronlauge basifiziert. Es wurde drei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt. Welche Eluenten für die Chromatographie verwendet wurden ist in den entsprechenden Vorschriften angegeben.

5.4.7 2-[1-(2,4-Dinitrophenyl)ethyl]pyridin (26)

1.00 g (5.46 mmol) 2-(1-Phenylethyl)pyridin (**21**) in 1.00 mL konz. Schwefelsäure wurden mit 1.09 mL 100 proz. Salpetersäure und 1.52 mL konz. Schwefelsäure umgesetzt.



Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt (Eluent Diethylether/Cyclohexan 1:2, $R_f = 0.29$). Man erhielt einen farblosen Feststoff, der sich bei Lichtkontakt blau verfärbte.

Ausb.: 1.43 g (5.23 mmol, 95 %). **Lit.**^[62]: 75 %.

Schmp.: 95 °C **Lit.**^[62]: 63 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.63$ (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.54 (dd, $J = 4.8, 1.8, 0.8$ Hz, 1 H, 6-H), 8.36 (dd, $J = 8.7, 2.4$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.91 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.64 (dd, $J = 7.7, 7.7, 1.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.27 (dd, $J = 7.8, 2.3, 1.1$ Hz, 1 H, 3-H), 7.17 (dd, $J = 7.5, 4.8, 1.1$ Hz, 1 H, 5-H), 4.91 (q, $J = 7.1$ Hz, 1 H, CH), 1.78 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃).

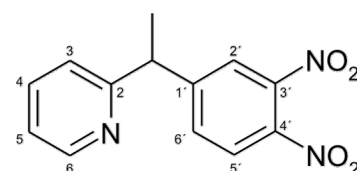
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 161.2$ (C_q, C-2), 149.6 (C_t, C-6), 149.3 (C_q, C-2'), 146.2 (C_q, C-4'), 146.1 (C_q, C-1'), 136.9 (C_t, C-4), 131.8 (C_t, C-6'), 126.6 (C_t, C-5'), 123.0 (C_t, C-3), 122.2 (C_t, C-5), 119.6 (C_t, C-3'), 41.6 (C_t, CH), 21.1 (C_p, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3101 (w), 3009 (w), 1602 (m), 1587 (m), 1520 (ss), 1473 (m), 1423 (m), 1406 (m), 1340 (ss), 1189 (m), 1146 (m), 1095 (m), 1062 (m), 993 (m), 918 (m), 897 (m), 855 (m), 833 (m), 808 (m), 755 (s), 732 (s), 694 (s), 649 (m), 628 (w), 602 (m), 510 (w), 476 (w), 460 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 274.2 (100) [M+H⁺].

5.4.8 2-[1-(3,4-Dinitrophenylethyl)]pyridin (27)

Neben dem erwarteten Hauptprodukt konnte noch 2-[1-(3,4-Dinitrophenylethyl)]pyridin (27) isoliert werden ($R_f = 0.09$).



Ausb.: 21.0 mg (0.110 mmol, 2 %).

Schmp.: 33 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.58 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1 H, 6-*H*), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, 5'-*H*), 7.86 (dd, J = 1.9, 0.7 Hz, 1 H, 2'-*H*), 7.71 (ddd, J = 8.4, 1.9, 0.5 Hz, 1 H, 6'-*H*), 7.67 (ddd, J = 7.7, 7.7, 1.9 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.21 (ddd, J = 7.8, 1.8, 0.9 Hz, 1 H, 3-*H*), 7.19 (ddd, J = 7.7, 4.8, 1.0 Hz, 1 H, 5-*H*), 4.40 (q, J = 7.2 Hz, 1 H, CH), 1.76 (d, J = 7.2 Hz, 3 H, CH₃).

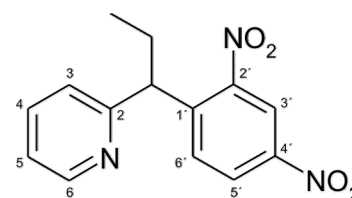
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 161.6 (C_q, C-2), 152.5 (C_q, C-1'), 149.9 (C_t, C-6), 143.3 (C_q, C-3'), 140.9 (C_q, C-4'), 137.1 (C_t, C-4), 132.4 (C_t, C-6'), 125.3 (C_t, C-5'), 124.3 (C_t, C-2'), 122.3 (C_t, C-5), 122.2 (C_t, C-3), 47.0 (C_t, CH), 20.8 (C_p, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3043 (w), 1983 (w), 2932 (w), 2870 (w), 1584 (m), 1519 (ss), 1470 (m), 1433 (m), 1347 (ss), 1286 (w), 1198 (w), 1148 (w), 1072 (w), 1040 (w), 985 (w), 908 (w), 844 (m), 806 (m), 774 (m), 753 (s), 694 (m), 668 (w), 601 (w), 582 (w), 530 (m).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 274.2 (100) [M+H⁺].

5.4.9 2-[1-[2,4-Dinitrophenyl]propyl]pyridin (**28**)

3.70 g (13.6 mmol) 2-(1-Phenylpropyl)pyridin (**23**) in 2.5 mL konz. Schwefelsäure wurden mit 3.8 mL 100 proz. Salpetersäure und 5.20 mL konz. Schwefelsäure umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an



Kieselgel gereinigt (Eluent Diethylether/Cyclohexan 1:2, $R_f = 0.42$). Man erhielt ein gelbes Öl.

Ausb.: 2.38 g (8.29 mmol, 34 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.58 (ddd, $J = 4.8, 1.9, 0.9$ Hz, 1 H, 6-*H*), 8.57 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, 3'-*H*), 8.35 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 1 H, 5'-*H*), 8.13 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 6'-*H*), 7.62 (ddd, $J = 7.7, 7.7, 1.9$ Hz, 1 H, 4-*H*), 7.28 (ddd, $J = 7.8, 1.1, 1.1$ Hz, 1 H, 3-*H*), 7.16 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 1 H, 5-*H*), 4.54 (dd, $J = 8.2, 6.9$ Hz, 1 H, CH), 2.36, 2.11 (m, m, 1 H, 1 H, CH₂), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 159.8 (C_q, C-2), 149.9 (C_q, C-2'), 149.8 (C_t, C-6), 146.1 (C_q, C-4'), 144.7 (C_q, C-1'), 136.7 (C_t, C-4), 132.0 (C_t, C-6'), 126.3 (C_t, C-5'), 124.3 (C_t, C-3), 122.2 (C_t, C-5), 119.2 (C_t, C-3'), 48.6 (C_t, CH), 29.1 (C_s, CH₂), 12.3 (C_p, CH₃).

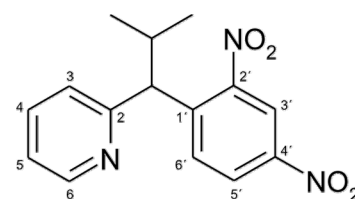
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3092 (w), 2964 (w), 2872 (w), 1601 (m), 1586 (m), 1524 (ss), 1468 (m), 1431 (m), 1341 (ss), 1148 (w), 1126 (w), 1059 (w), 992 (w), 901 (m), 832 (m), 781 (m), 740 (s), 612 (w), 540 (w), 499 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 288.0 (100) [M+H⁺].

Elementaranalyse: C₁₄H₁₃N₃O₄: ber. C 58.53 %, H 4.56 %, N 14.63 %.
gef. C 58.78 %, H 4.57 %, N 14.24 %.

5.4.10 2-[1-(2,4-Dinitrophenyl)-2-methyl-propyl]pyridin (29)

5.02 g (23.8 mmol) 2-(2-Methyl-1-phenylpropyl)pyridin (**24**)
in 4.30 mL konz. Schwefelsäure wurden mit 4.60 mL
100 proz. Salpetersäure und 6.50 mL konz. Schwefelsäure
umgesetzt.



Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt (Eluent Diethylether/Cyclohexan 1:2, R_f = 0.58). Man erhielt ein gelbliches Öl.

Ausb.: 3.43 g (11.4 mmol, 47 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.59 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1 H, 6-*H*), 8.49 (d, J = 2.4 Hz, 1 H, 3'-*H*), 8.40 (d, J = 8.8 Hz, 1 H, 6'-*H*), 8.35 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1 H, 5'-*H*), 7.60 (ddd, J = 7.7, 7.7, 1.9 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.31 (ddd, J = 7.8, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, 3-*H*), 7.14 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1 H, 5-*H*), 4.12 (d, J = 10.8 Hz, 1 H, *CH*), 2.77 (sept.d, J = 10.8, 6.6 Hz, 1 H, *CH*-Isopropyl), 0.89, 0.80 (d, d, J = 6.4 Hz, J = 6.7 Hz, 3 H, 3 H, *CH*₃).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.7$ (C_q , C-2), 150.4 (C_q , C-6), 149.9 (C_t , C-2'), 146.0 (C_q , C-4'), 143.9 (C_q , C-1'), 136.7 (C_t , C-4), 132.3 (C_t , C-6'), 126.1 (C_t , C-5'), 124.9 (C_t , C-3), 122.2 (C_t , C-5), 118.7 (C_t , C-3'), 54.6 (C_t , CH), 33.8 (C_t , CH-Isopropyl), 21.3, 20.8 (C_p , CH_3).

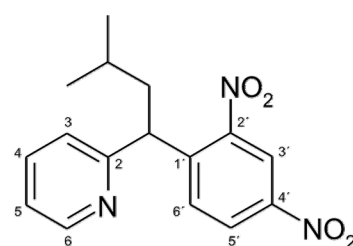
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3094 (w), 2960 (w), 2869 (w), 1601 (m), 1586 (m), 1570 (w), 1524 (ss), 1467 (m), 1432 (m), 1343 (ss), 1262 (w), 1164 (w), 1148 (w), 1128 (w), 1103 (w), 1083 (w), 1061 (w), 995 (w), 900 (m), 875 (w), 833 (m), 771 (m), 741 (m), 721 (w), 702 (w), 665 (w), 632 (w), 617 (w), 537 (m), 490 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 302.0 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$].

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$: ber. C 59.80 %, H 5.02 %, N 13.95 %.
gef. C 59.97 %, H 4.99 %, N 13.71 %.

5.4.11 2-[1-(2,4-Dinitrophenyl)-3-methyl-butyl]pyridin (30)

5.80 g (23.8 mmol) 2-(2-Methyl-1-phenylpropyl)pyridin (25) in 5.80 mL konz. Schwefelsäure wurden mit 5.20 mL 100 proz. Salpetersäure und 7.20 mL konz. Schwefelsäure umgesetzt.



Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt (Eluent Diethylether/Cyclohexan 1:2, $R_f = 0.62$). Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 2.92 g (9.26 mmol, 36 %).

Schmp.: 66 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.58 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.8 Hz, 1 H, 6-*H*), 8.56 (d, J = 2.4 Hz, 1 H, 3'-*H*), 8.34 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1 H, 5'-*H*), 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 1 H, 6'-*H*), 7.61 (ddd, J = 7.7, 7.7, 1.9 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.29 (ddd, J = 7.8, 0.9, 0.9 Hz, 1 H, 3-*H*), 7.15 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 1 H, 5-*H*), 4.77 (dd, J = 8.3, 6.9 Hz, 1 H, CH), 2.26, 1.93 (ddd, ddd, J = 13.6, 18.4, 6.6 Hz, J = 13.8, 7.1, 7.1 Hz, 1 H, 1 H, CH₂-Isobutyl), 1.37 (m, 1 H, CH-Isobutyl), 0.92, 0.88 (d, d, J = 6.6 Hz, J = 6.6 Hz, 3 H, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 160.0 (C_q, C-2), 149.8 (C_t, C-6), 149.7 (C_q, C-2'), 146.1 (C_q, C-4'), 144.8 (C_q, C-1'), 136.8 (C_t, C-4), 132.2 (C_t, C-6'), 126.3 (C_t, C-5'), 124.1 (C_t, C-3), 122.2 (C_t, C-5), 119.2 (C_t, C-3'), 44.9 (C_s, CH₂), 44.6 (C_t, CH), 26.0 (C_t, CH-Isobutyl), 22.7, 22.3 (C_p, C_p, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3109 (w), 3051 (w), 2952 (w), 2357 (w), 1586 (m), 1522 (ss), 1466 (m), 1431 (m), 1383 (w), 1345 (ss), 1282 (w), 1252 (w), 1150 (w), 1119 (w), 1086 (w), 1061 (w), 994 (w), 900 (m), 847 (w), 831 (w), 794 (w), 761 (m), 741 (s), 719 (m), 689 (w), 658 (w), 620 (w), 559 (m), 473 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 316.0 (100) [M+H⁺].

Elementaranalyse: C₁₆H₁₇N₃O₄: ber. C 60.94 %, H 5.43 %, N 13.33 %.
gef. C 60.97 %, H 5.55 %, N 13.29 %.

5.5 Di- und Trinitrobenzyl-substituierte Pyridinderivate

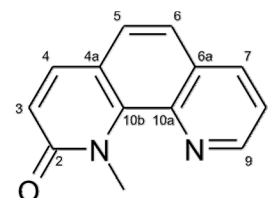
5.5.1 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (39) ^[117]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden nach dem Lösen von 15.2 g (84.1 mmol) 1,10-Phenanthrolin (38) in 150 mL trockenem Toluol innerhalb von 45 min 10.4 mL (110 mmol) Dimethylsulfat zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h auf 80 °C erwärmt und nach dem Abkühlen auf Raumtemp. vom farblosen Niederschlag dekantiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 200 mL Wasser gelöst. Diese und eine Lösung aus 70.4 g (1.76 mol) Natriumhydroxid in 200 mL Wasser wurden simultan bei 0 °C unter mechanischem Rühren zu 65.8 g (200 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III) in 500 mL Wasser über einen Zeitraum von 1.5 h zugetropft. Nach 2 h Rühren bei 0 °C wurde der Niederschlag isoliert, mit Wasser gewaschen und die noch feuchte Substanz mit Chloroform aufgenommen. Nach der Phasentrennung wurde die org. Phase zwei Mal mit Wasser gewaschen und mit 5.00 g Magnesiumsulfat sowie 2 g Aktivkohle 30 min unter Rückfluss erhitzt. Es wurde über ein Kieselgur G Polster filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Umkristallisieren aus Toluol erhielt man einen gelblichen Feststoff.

Ausb.: 10.5 g (49.9 mmol, 59 %).

Schmp.: 188 °C Lit.^[117]: 123–124 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.94 (s, 1 H, 9-H), 8.17 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 7-H), 7.77 (d, J = 9.0 Hz, 1 H, 4-H), 7.55 (m, 2 H, 5,6-H), 7.49 (dd, J = 8.3, 4.1 Hz, 1 H, 8-H), 6.90 (d, J = 9.3 Hz, 1 H, 3-H), 4.48 (s, 3 H, CH₃),



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 164.2 (C_q , C-2), 147.1 (C_t , C-9), 140.2 (C_q , C-10a), 139.1 (C_t , C-4), 138.0 (C_q , C-10b), 136.1 (C_t , C-7), 130.1 (C_q , C-4a*), 126.7 (C_t , C-5*), 122.4 (C_t , C-6*), 122.2 (C_t , C-3), 121.6 (C_t , C-8), 120.5 (C_q , C-6a*), 37.9 (C_s , CH_3).

* Die Signalzuordnungen von 5,6-*H* und 4a,6a-*H* könne jeweils vertauscht sein.

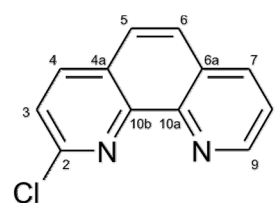
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2954 (w), 2357 (w), 2184 (w), 1936 (w), 1649 (ss), 1598 (s), 1540 (m), 1499 (m), 1463 (s), 1407 (m), 1366 (m), 1314 (w), 1268 (w), 1193 (w), 1165 (w), 1127 (m), 1056 (w), 1035 (w), 988 (w), 909 (w), 840 (ss), 779 (m), 729 (m), 702 (m), 654 (m), 602 (m), 544 (w), 520 (w), 459 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 211.0 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$].

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$: ber. C 74.27 %, H 4.79 %, N 13.32 %.
gef. C 73.94 %, H 4.86 %, N 13.26 %.

5.5.2 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (36)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 10.5 g (49.9 mmol) 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**39**) in der Wärme (50 °C) in 110 mL Phosphorylchlorid gelöst. Nach Zugabe von 20.0 g (96.0 mmol) Phosphorpentachlorid wurde die Reaktionslösung 8 h unter Rückfluss erhitzt. Das Phosphorylchlorid wurde weitestgehend im Wasserstrahlvakuum entfernt. Nach der Hydrolyse wurde mit konz. Ammoniaklösung pH 11 eingestellt. Der Niederschlag wurde isoliert, in 100 mL heißem Chloroform gelöst und mit 25.0 g Magnesiumsulfat und 5.00 g Aktivkohle 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration über ein Kieselgur G Polster und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt aus Dichlormethan/Chloroform 1:1 umkristallisiert. Die weitere Reinigung erfolgte



flashchromatographisch (Kieselgel, deaktiviert mit Cyclohexan/Triethylamin, 5 : 1, Eluent Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin 20:10:1, $R_f = 0.38$). Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 3.93 g (18.2 mmol, 39 %).

Schmp.: 127 °C Lit.^[118]: 129–130 °C.

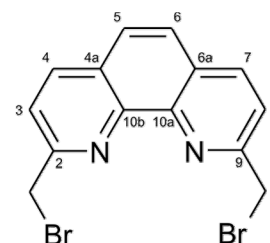
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.22$ (dd, $J = 4.3, 1.7$ Hz, 1 H, 9-*H*), 8.25 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 1 H, 7-*H*), 8.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 4-*H*), 7.81 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 5-*H*), 7.78 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 6-*H*), 7.65 (dd, $J = 8.1, 4.3$ Hz, 1 H, 8-*H*), 7.62 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 3-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.6$ (C_q , C-2), 150.8 (C_t , C-9), 146.2 (C_q , C-10a), 145.2 (C_q , C-10b), 138.7 (C_t , C-4), 136.0 (C_t , C-7), 129.1 (C_q , C-6a), 127.3 (C_q , C-4a), 127.0 (C_t , C-5), 125.7 (C_t , C-6), 124.3 (C_t , C-3), 123.4 (C_t , C-8).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 214.1 (100) $[\text{M}+\text{H}^+]$, 179.1 (83) $[\text{M}^+-\text{Cl}]$.

5.5.3 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (42)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von 2.57 g (5.93 mmol) 2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**41**) in 30 mL trockenem DMF mit 15.4 g (59.3 mmol) Dibromtetrafluorethan und 3.60 g (23.8 mmol) Caesiumfluorid versetzt



und für 2 h im Ultraschallbad behandelt. Nach dem Entfernen von überschüssigem Dibromtetrafluorethan i. Vak. wurde der Rückstand unter Rühren und Eiskühlung mit 120 mL Wasser versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde isoliert und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch an Kieselgel

gereinigt (Eluent Dichlormethan/Ethylacetat/Ethanol, 20:4:1, $R_f = 0.40$). Man erhielt einen gelblichen Feststoff.

Ausb.: 457 mg (1.26 mmol, 21 %). **Lit.**^[67]: 71 %

Schmp.: 171 °C (Zers.) **Lit.**^[67]: 171 °C (Zers.)

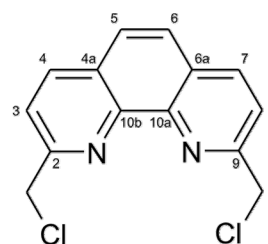
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.28$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4,7-*H*), 7.92 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 3,8-*H*), 7.81 (s, 2 H, 5,6-*H*), 4.98 (s, 4 H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 157.5$ (C_q, C-2,9), 144.8 (C_q, C-10a,10b), 137.4 (C_t, C-4,7), 128.2 (C_q, C-4a,6a), 126.7 (C_t, C-5,6), 123.6 (C_t, C-3,8), 34.7 (C_s, CH₂).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 367.0 (100) [M+H⁺], 287.1(83) [M⁺-Br].

5.5.4 2,9-Bis(chlormethyl)-1,10-phenanthrolin (43)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von 2.86 g (6.58 mmol) 2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**41**) in 20 mL DMF vorgelegt und mit 3.97 g (26.4 mmol) Caesiumfluorid sowie 8.78 g (65.8 mmol) *N*-Chlorsuccinimid



versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 3 h im Ultraschallbad behandelt. Unter Rühren und Eiskühlung wurde mit 30 mL Wasser versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde isoliert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent Dichlormethan/Aceton 30:1, $R_f = 0.54$). Man erhielt einen gelblichen Feststoff.

Ausb.: 1.13 g (4.08 mmol, 62 %).

Schmp.: ab 176 °C Zers.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ = 8.33 (dd, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 4,7-*H*), 7.95 (dd, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3,8-*H*), 7.84 (s, 2 H, 5,6-*H*), 5.11 (s, 1 H, CH₂).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 157.5 (C_q, C-2,9), 144.6 (C_q, C-10a,10b), 137.5 (C_t, C-4,7), 128.3 (C_q, C-4a,6a), 126.7 (C_t, C-5,6), 122.6 (C_t, C-3,8), 47.5 (C_s, CH₂).

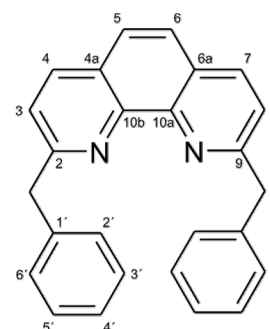
IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3416 (w), 1617 (w), 1584 (w), 1553 (w), 1496 (m), 1431 (w), 1361 (m), 1271 (w), 1221 (w), 1135 (m), 1089 (w), 851 (ss), 823 (m), 762 (m, 700 (s), 684 (ss), 630 (ss), 492 (ss).

MS (CI, pos. Isobutan): *m/z* (%) = 277.1 (100) [M+H⁺], 243.0 (12) [M⁺-Cl].

Elementaranalyse: C₁₄H₁₀Cl₂N₂: ber. C 60.67 %, H 3.64 %, N 10.11 %.
 C₁₄H₁₀Cl₂N₂ · H₂O: ber. C 56.97 %, H 4.10 %, N 9.49 %.
 gef. C 56.74 %, H 3.91 %, N 9.28 %.

5.5.6 2,9-Dibenzyl-1,10-phenanthrolin (44)

Eine Lösung aus 117 mg (0.422 mmol) 2,9-Bis(chlormethyl)-1,10-phenanthrolin (43) in 10 mL Benzol wurde mit einer Spatelspitze Aluminium(III)chlorid versetzt und für 2.5 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionslösung auf Eis gegeben. Die Phasen wurden getrennt



und die org. Phase mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten

org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 146 mg (0.405 mmol, 96 %).

Schmp.: 191 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.09 (dd, J = 8.3 Hz, 2 H, 4,7-*H*), 7.70 (s, 2 H, 5,6-*H*), 7.39 (dd, J = 7.9, 0.9 Hz, 4 H, 2',6'-*H*), 7.36 (d, J = 0.7 Hz, 2 H, 3,8-*H*), 7.34 (ddd, J = 8.0, 7.7, 1.9 Hz, 4 H, 3',5'-*H*), 7.26 (tt, J = 7.3, 1.4 Hz, 2 H, 4'-*H*), 4.66 (s, 4 H, CH₂).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 161.9 (C_q, C-2,9), 145.3 (C_q, C-10a,10b), 139.5 (C_q, C-1'), 136.6 (C_t, C-4,7), 129.7 (C_t, C-2',6'), 128.7 (C_t, C-3',5'), 127.3 (C_q, C-4a,6a), 126.5 (C_t, C-4), 125.8 (C_t, C-5,6), 122.9 (C_t, C-3,8), 45.6 (C_s, CH₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3026 (w), 1582 (m), 1544 (w), 1490 (s), 1450 (m), 1421 (m), 1363 (m), 1260 (w), 1146 (w), 1194 (w), 1071 (m), 1025 (m), 860 (s), 730 (ss), 711 (s), 693 (ss), 621 (m), 555 (w), 528 (w), 492 (w), 422 (m).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 361.1 (100) [M+H⁺].

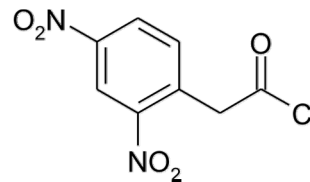
Elementaranalyse: C₂₆H₂₀N₂: ber. C 86.64 %, H 5.59 %, N 7.77 %.

C₂₆H₂₀N₂ · 1½ H₂O: ber. C 83.5 %, H 5.80 %, N 7.49 %.

gef. C 83.55 %, H 5.41 %, N 7.05 %.

5.5.7 2,4-Dinitrophenylessigsäurechlorid (46)

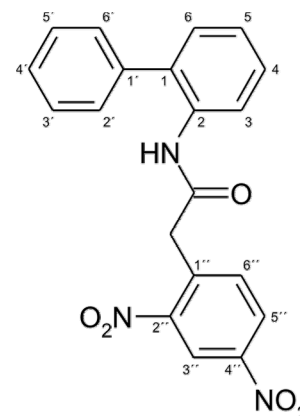
1.00 g (4.42 mmol) 2,4-Dinitrophenylessigsäure (47) wurden in trockenem Diethylether suspendiert und mit 1.00 mL (11.7 mmol) Oxalylchlorid, sowie 3 Tropfen DMF versetzt.



Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Säurechlorid wurde ohne weitere Charakterisierung eingesetzt.

5.5.8 N-(2-Biphenyl)-2,4-dinitrophenylessigsäureamid (49)

Vor der Verwendung wurde das 2-Aminobiphenyl (48) durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan ($R_f = 0.72$) gereinigt.



5.86 g (34.6 mmol) 2-Aminobiphenyl (38) wurden in 50 mL Chlorbenzol vorgelegt und mit 4.23 g (17.3 mmol) 2,4-Dinitrophenylessigsäurechlorid (36) 2 ½ d unter Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegeben, mit Dichlormethan extrahiert und mit 1 M Salzsäure und Wasser gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flashchromatographisch an Kieselgel (Eluent Dichlormethan, $R_f = 0.16$) gereinigt.

Ausb.: 5.23 g (13.9 mmol, 80 %).

Schmp.: 187 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.86 (d, J = 2.4 Hz, 1 H, 3''-H), 8.40 (dd, J = 8.3, 2.4 Hz, 1 H, 5''-H), 8.20 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, 6-H), 7.65 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, 6'-H), 7.44 -7.37 (m, 4 H, 3',4',5'-H, N-H), 7.35 (ddd, J = 7.9, 7.7, 1.5 Hz, 1 H, 5-H), 7.30 (d, J = 7.9 Hz, , 2 H, 2',6'-H), 7.23 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 1 H, 6-H), 7.20 (ddd, J = 7.5, 7.5, 0.8 Hz, 1 H, 5-H), 3.99 (s, 2 H, CH₂).

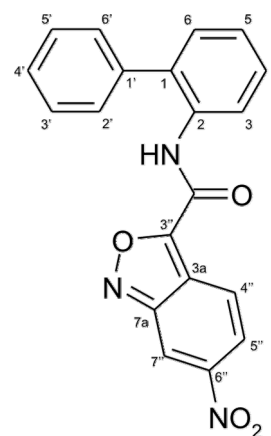
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 165.3 (C_q, CO), 148.6 (C_q, C-4''), 147.3 (C_q, C-2), 136.4 (C_q, C-1'), 134.8 (C_t, C-2'), 134.1 (C_q, C-1), 132.5 (C_q, C-1''), 130.1 (C_t, C-6), 129.2 (C_t, C-2',6'), 129.1 (C_t, C-3',5'), 128.5 (C_t, C-4), 128.1 (C_t, C-4'), 127.5 (C_t, C-3''), 124.8 (C_t, C-5), 121.4 (C_t, C-3), 120.8 (C_t, C-5''), 42.0 (C_s, CH₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3223 (w), 3113 (w), 3032 (w), 1679 (w), 1647 (s), 1601 (m), 1522 (ss), 1476 (m), 1425 (w), 1345 (ss), 1264 (m), 1242 (m), 1178 (w), 1150 (w), 1121 (w), 1067 (w), 1008 (w), 975 (m), 946 (w), 901 (m), 868 (w), 852 (m), 831 (w), 815 (m), 753 (ss), 736 (s), 690 (s), 595 (m), 549 (m), 477 (m).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 378.1 (100) [M+H⁺].

5.5.9 *N*-(2-Biphenyl)-6-nitrobenzo[*c*]isoxazol-3-carbonsäureamid (50)^[69]

Zu 1.00 g (2.65 mmol) *N*-(2-Biphenyl)-2,4-dinitrophenylessigsäureamid (**49**) in 15 mL trockenem THF wurden 0.500 mL (5.30 mmol) Phosphorylchlorid gegeben und der Ansatz 36 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben und mit 2 M Natronlauge auf pH 6 eingestellt. Es wurde mit Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Eluent



Dichlormethan/Cyclohexan 2:1, $R_f = 0.24$) gereinigt. Man erhielt einen gelben Feststoff.

Ausb.: 100 mg (0.278 mmol, 10 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.63$ (dd, $J = 1.8, 0.9$ Hz, 2 H, 7''-H, NH), 8.51 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz, 3-H), 8.30 (dd, 1 H, $J = 9.5, 0.9$ Hz, 4''-H), 7.96 (dd, 1 H, $J = 9.5, 1.8$ Hz, 5''-H), 7.56 (m, 2 H, 3',5'-H), 7.49 (m, 4 H, 2',4,4',6'-H), 7.38 (dd, 1 H, $J = 7.3, 1.6$ Hz, 6-H), 7.32 (dt, 1H, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.2$ (C_q , CO), 156.6 (C_q , C-7a), 153.2 (C_q , C-3''), 150.4 (C_q , C-6''), 137.1 (C_q , C-1'), 133.3 (C_t , C-2), 133.0 (C_q , C-1), 130.5 (C_t , C-6), 129.2 (C_t , C-3',5'), 129.5 (C_t , C-2',6'), 128.7 (C_t , C-4), 128.6 (C_t , C-4'), 125.7 (C_t , C-5), 124.0 (C_t , C-4''), 121.2 (C_t , C-3), 120.8 (C_t , C-5''), 120.1 (C_q , C-3a), 113.7 (C_t , C-7'').

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3308 (w), 1673 (s), 1605 (w), 1585 (w), 1560 (m), 1528 (ss), 1505 (s), 1450 (m), 1433 (m), 1348 (s), 1306 (s), 1283 (m), 1223 (m), 1137 (m), 1054 (w), 1008 (w), 956 (w), 918 (w), 882 (w), 872 (w), 817 (s), 776 (s), 761 (s), 733 (s), 702 (s), 612 (w), 593 (w), 552 (w), 536 (w), 491 (w), 432 (w), 419 (w).

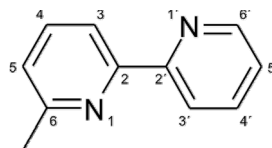
MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 360.1 (100) $[\text{M}+\text{H}^+]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$: ber. C 66.85 %, H 3.65 %, N 11.69 %.

gef. C 66.57 %, H 3.63 %, N 11.77 %.

5.5.10 6-Methyl-2,2'-bipyridin (53)^[77]

12.5 g (80.0 mmol) 2,2'-Bipyridin (56) wurden unter N₂-Atmosphäre in 600 mL trockenem Toluol vorgelegt und unter Eiskühlung zügig mit 54.9 mL (87.9 mmol, 1.6 M in



Diethylether) Methyllithiumlösung versetzt. Die tiefrote Lösung wurde für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 300 mL Wasser wurden die Phasen getrennt und zwei Mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Es wurde mit 57.6 g (663 mmol) Mangan(II)oxid versetzt und für 45 min gerührt. Nach Zusatz von Magnesiumsulfat wurde eine weitere Stunde gerührt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Eluent Cyclohexan / Ether 4 : 1, R_f = 0.18) gereinigt.

Ausb.: 7.37 g (43.3 mmol, 54 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.67 (ddd, J = 4.8, 1.8, 1.0 Hz, 1 H, 6'-H), 8.41 (ddd, J = 8.0, 1.1, 1.1 Hz, 1 H, 3'-H), 8.17 (d, J = 7.8 Hz, 1 H, 3-H), 7.79 (ddd, J = 7.7, 7.7, 1.8 Hz, 1 H, 4'-H), 7.69 (dd, J = 7.7, 7.7 Hz, 1 H, 4-H), 7.28 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.3 Hz, 1 H, 5'-H), 7.16 (d, J = 7.6 Hz, 1 H, 5-H), 2.63 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 158.0 (C_q, C-6), 156.6 (C_q, C-2), 155.6 (C_q, C-2'), 149.2 (C_t, C-6'), 137.1 (C_t, C-4*), 136.8 (C_t, C-4'*), 135.5 (C_t, C-5), 123.3 (C_t, C-5'), 121.2 (C_t, C-3), 118.1 (C_t, C-3'), 24.7 (C_p, CH₃).

*Zuordnung kann vertauscht sein.

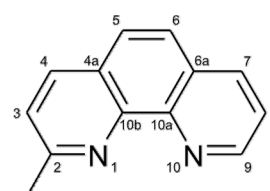
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056 (w), 2337 (w), 1574 (s), 1457 (m), 1424 (s), 1372 (w), 1254 (w), 1148 (w), 1081 (w), 1042 (w), 992 (w), 895 (w), 816 (w), 766 (ss), 742 (s), 638 (m), 619 (m), 601 (m), 550 (w), 484 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 171.0 (100) $[M+H^+]$.

Elementaranalyse: $C_{11}H_{10}N_2$: ber. C 77.62 %, H 5.92 %, N 16.46 %.
gef. C 77.361 %, H 5.96 %, N 16.56 %.

5.5.11 2-Methyl-1,10-phenanthrolin (54)

14.4 g (80.0 mmol) 1,10-Phenanthrolin (**38**) wurden unter N_2 -Atmosphäre in 600 mL trockenem Toluol vorgelegt und unter Eiskühlung zügig mit 54.9 mL (87.9 mmol, 1.6 M in Ether) Methyllithiumlösung versetzt. Die tiefrote Lösung wurde für 2 d



bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 300 mL Wasser wurden die Phasen getrennt und zwei Mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Es wurde mit 57.6 g (663 mmol) Mangan(II)oxid versetzt und für 45 min gerührt. Nach Zusatz von Magnesiumsulfat wurde eine weitere Stunde gerührt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an Al_2O_3 (neutral) mit einem Laufmittelgemisch aus Ethylacetat / Cyclohexan 4 : 1 gereinigt.

Ausb.: 8.73 g (44.9 mmol, 56 %) **Lit.**^[77]: 57 %

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.21 (dd, J = 4.3, 1.8 Hz, 1 H, 9-*H*), 8.22 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 1 H, 7-*H*), 8.12 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 1 H, 6-*H*), 7.72 (d, J = 8.7 Hz, 1 H, 5-*H*), 7.60 (dd, J = 8.0, 4.3 Hz, 1 H, 8-*H*), 7.51 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 3-*H*), 2.96 (s, 3H, CH_3).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.6 (C_q , C-2), 150.2 (C_t , C-9), 146.0 (C_q , C-10a), 145.7 (C_q , C-10b), 136.1 (C_t , C-4), 136.0 (C_t , C-7), 128.8 (C_q , C-4a*), 126.7 (C_q , C-6a*), 126.4 (C_t , C-6), 125.5 (C_t , C-5), 123.7 (C_t , C-3), 122.7 (C_t , C-8), 25.8 (C_p , CH_3).

*Zuordnung kann vertauscht sein.

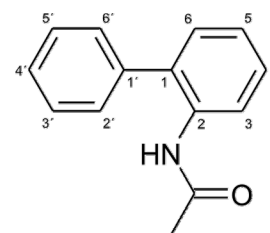
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3446 (w), 1658 (w), 1487 (w), 1425 (w), 1379 (w), 1216 (w), 1138 (w), 842 (s), 774 (m), 731 (s), 615 (m), 508 (m), 453 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 194.0 (100) [M+H⁺].

Elementaranalyse: C ₁₃ H ₁₀ N ₂	ber. C 80.39 %, H 5.19 %, N 14.42 %.
C ₁₃ H ₁₀ N ₂ · 0.5 H ₂ O	ber. C 76.82 %, H 5.46 %, N 13.79 %.
	gef. C 76.54 %, H 5.48 %, N 13.90 %.

5.5.12 N-(2-Biphenyl)acetamid (57)

Vor der Verwendung wurde das 2-Aminobiphenyl (**48**) durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan ($R_f = 0.72$) gereinigt.



2.94 g (17.4 mmol) 2-Aminobiphenyl (**48**) wurden in 20 mL

Chlorbenzol vorgelegt und mit 1.24 mL (17.4 mmol) Acetylchlorid versetzt. Der Ansatz wurde für 5 h auf 130 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde auf Eiswasser gegeben, mit Dichlormethan extrahiert und mit 1 M Salzsäure und Wasser gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flashchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan ($R_f = 0.14$) gereinigt.

Ausb.: 2.99 g (14.1 mmol, 81 %).

Schmp.: 123 °C. **Lit.**^[79]: 120 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 3-*H*), 7.49 (t, J = 7.4 Hz, 2 H, 3',5'-*H*), 7.42 (t, J = 7.4 Hz, 1 H, 4'-*H*), 7.37 (m, 3 H, 4,2',6',-*H*), 7.24 (dd, J = 7.6, 1.4 Hz, 1 H, 6-*H*), 7.18 (dt, J = 7.6, 0.6 Hz, 1 H, 5-*H*), 7.14 (s, 1 H, NH), 2.02 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 168.3 (C_q, CO), 138.1 (C_q, C-2), 134.6 (C_q, C-1'), 132.2 (C_q, C-1), 130.1 (C_t, C-6), 129.2 (C_t, C-2',6'), 129.1 (C_t, C-3',5'), 128.4 (C_q, C-4), 128.0 (C_t, C-4'), 124.4 (C_t, C-5), 121.7 (C_t, C-3), 24.6 (C_p, CH₃).

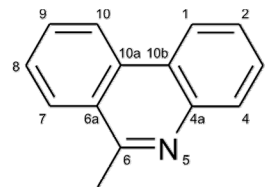
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3282 (w), 3021 (w), 1655 (s), 1581 (m), 1529 (s), 1473 (m), 1448 (m), 1431 (s), 1367 (m), 1299 (s), 1154 (w), 1109 (w), 1072 (w), 1034 (w), 1006 (w), 972 (w), 941 (w), 921 (w), 776 (w), 739 (ss), 701 (ss), 660 (m), 601 (m), 545 (w), 519 (m), 484 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 212.1 (100) [M+H⁺].

Elementaranalyse: C₁₄H₁₃NO: ber. C 79.59 %, H 6.20 %, N 6.63 %.
gef. C 79.64 %, H 6.57 %, N 6.66 %.

5.5.13 6-Methyl-phenanthridin (55) ^[79]

2.62 g (12.4 mmol) *N*-(2-Biphenyl)acetamid (**57**) wurden mit 10 mL Phosphorylchlorid für 2.5 d auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde auf Eis gegeben und mit ca. 300 mL 2 M Natronlauge basifiziert. Es wurde mit 400 mL



Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

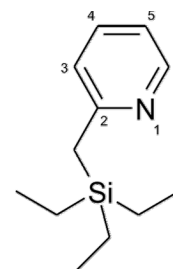
Ausb.: 2.10 g (10.9 mmol, 88 %). **Lit.**^[79]: 70 %

Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung durch Zugabe des gleichen Volumens Wasser abgebrochen, und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit THF extrahiert, die vereinigte org. Phase mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, deaktiviert mit Cyclohexan/Triethylamin, 5 : 1). Welche Eluenten für die Chromatographie verwendet wurden ist in den entsprechenden Vorschriften angegeben.

5.5.15 2-Triethylsilylmethyl-pyridin (58)

2.80 g (30.0 mmol) 2-Picolin wurden mit 44.0 mL (90.0 mmol) LDA (2 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) und 5.16 mL (30.6 mmol) TES-CL in 120 mL trockenem THF umgesetzt.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin 50:5:1, $R_f = 0.58$). Man erhielt ein gelbliches Öl.



Ausb.: 4.51 g (21.7 mmol, 72 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.42$ (ddd, $J = 4.9, 1.8, 0.9$ Hz, 1 H, 6-H), 7.47 (ddd, $J = 7.7, 7.7, 1.9$ Hz, 1 H, 4-H), 6.96 (m, 2 H, 3,5-H), 2.36 (s, 2 H, CH_2), 0.91 (t, $J = 7.9$ Hz, 9 H, CH_3), 0.55 (q, $J = 7.9$ Hz, 6 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.6$ (C_q , C-2), 149.0 (C_t , C-6), 135.7 (C_t , C-4), 122.2 (C_t , C-3), 119.0 (C_t , C-5), 25.4 (C_s , CH_2), 7.2 (C_p , CH_3), 3.3 (C_s , CH_2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2948 (m), 2906 (w), 2872 (m), 1588 (m), 1563(w), 1468 (m), 1430 (m), 1230 (w), 1234 (m), 1145 (m), 1061 (w), 1008 (m), 969 (w), 829 (w), 785 (s), 719 (ss), 651 (w), 564 (w), 477 (w).

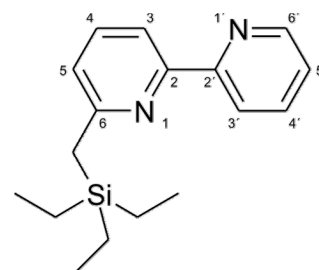
MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 208.2 (100) [M+H⁺].

HR-MS: C₁₂H₂₁NSi: ber. 207.14433, gef. 207.14200 (11.3 ppm).

C₁₁¹³CH₂₁NSi: ber. 208.14769, gef. 208.14767 (0.1 ppm).

5.5.16 6-Triethylsilylmethyl-2,2'-bipyridin (59)

3.05 g (17.9 mmol) 6-Methyl-2,2'-bipyridin (**53**) wurden mit 26.0 mL (53.8 mmol) LDA (2 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) und 3.09 mL (18.3 mmol) TES-CL in 100 mL trockenem THF umgesetzt.



Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/ Dichlormethan/Triethylamin 35:10:1, R_f = 0.58). Man erhielt ein gelbliches Öl.

Ausb.: 2.18 g (7.66 mmol, 43 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.65 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1 H, 6'*H*), 8.42 (ddd, J = 8.0, 1.1, 1.1 Hz, 1 H, 3'*H*), 8.10 (dd, J = 7.8, 0.8 Hz, 1 H, 5-*H*), 7.79 (ddd, J = 8.0, 7.4, 1.8 Hz, 1 H, 4'-*H*), 7.62 (dd, J = 7.7, 7.7 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.27 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1 H, 5'-*H*), 7.00 (dd, J = 7.7, 0.9 Hz, 1 H, 3-*H*), 2.43 (s, 2 H, CH₂), 0.96 (t, J = 7.9 Hz, 9 H, CH₂), 0.58 (q, J = 7.9 Hz, 6 H, CH₂).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.1$ (C_q , C-6), 156.8 (C_q , C-2'), 155.1 (C_q , C-2), 149.0 (C_t , C-6'), 136.8 (C_t , C-4'), 136.7 (C_t , C-4), 123.3 (C_t , C-5'), 122.4 (C_t , C-3), 121.0 (C_t , C-3'), 116.3 (C_t , C-5), 25.1 (C_s , CH_2), 7.3 (C_s , CH_2), 3.3 (C_p , CH_3).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3055 (w), 2948 (m), 2905 (w), 2871 (m), 1561 (s), 1453 (m), 1425 (s), 1310 (w), 1287 (w), 1250 (m), 1144 (m), 1085 (w), 1064 (w), 1043 (w), 1010 (m), 970 (w), 880 (w), 824 (w), 779 (ss), 741 (s), 630 (m), 530 (m), 453 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 285.1 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$].

HR-MS: $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$: ber. 284.17087, gef. 284.17098 (-0.4 ppm).

$\text{C}_{16}^{13}\text{CH}_{24}\text{N}_2\text{Si}$: ber. 285.17422, gef. 285.17184 (8.4 ppm).

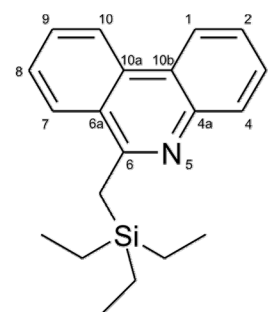
5.5.17 6-Triethylsilylmethyl-phenanthridin (60)

1.05 g (5.43 mmol) 6-Methyl-phenanthridin (**54**) wurden mit 8.15 mL (16.3 mmol) LDA (2 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) und 0.930 mL (5.54 mmol) TES-CL in 20 mL trockenem THF umgesetzt.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/ Dichlormethan/Triethylamin 50:5:1, $R_f = 0.64$). Man erhielt ein gelbliches Öl.

Ausb.: 1.07 g (3.48 mmol, 64 %)

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.62$ (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 1 H, 10-H), 8.51 (dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, 1 H, 1-H), 8.19 (ddd, $J = 8.3, 1.3, 0.8$ Hz, 1 H, 7-H), 8.05 (dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 1 H, 4-H), 7.81 (ddd, $J = 8.3, 7.0, 1.3$ Hz, 1 H, 9-H), 7.67 (m, 2 H, 3,8-H), 7.56 (ddd, $J = 8.3,$



7.0, 1.3 Hz, 1 H, 2-*H*), 2.99 (s, 2 H, CH₂), 0.92 (t, *J* = 7.9 Hz, 9 H, CH₃), 0.61 (q, *J* = 7.9 Hz, 6 H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 162.2 (C_q, C-6), 144.1 (C_q, C-4a), 132.7 (C_q, C-10a), 130.1 (C_t, C-9), 129.1 (C_t, C-4), 128.5 (C_t, C-3), 126.9 (C_t, C-7*), 126.8 (C_t, C-8*), 125.8 (C_q, C-6a), 125.4 (C_t, C-2), 123.0 (C_q, C-10b), 122.4 (C_t, C-10), 121.8 (C_t, C-1), 23.3 (C_s, CH₂), 7.3 (C_p, CH₃), 4.0 (C_s, CH₂).

*Zuordnung kann vertauscht sein.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 (w), 2948 (m), 2905 (m), 2870 (m), 2353 (w), 1953 (w), 1654 (w), 1609 (w), 1578 (w), 1521 (w), 1484 (w), 1455 (w), 1409 (w), 1375 (w), 1350 (m), 1315 (m), 1234 (w), 1213 (w), 1134 (m), 1005 (m), 964 (w), 879 (w), 795 (w), 759 (m), 733 (ss), 613 (w), 455 (w).

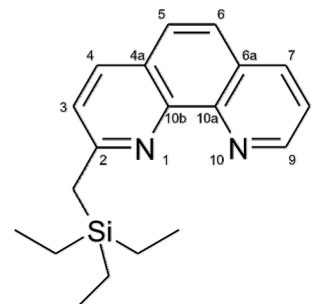
MS (CI, pos. Isobutan): *m/z* (%) = 278.0 (100) [M+H⁺].

HR-MS: C₂₀H₂₅NSi: ber. 307.17563, gef. 307.17552 (0.4 ppm).

C₁₉¹³CH₂₅NSi: ber. 308.17899, gef. 308.17526 (12.1 ppm).

5.5.18 2-Triethylsilylmethyl-1,10-phenanthrolin (61)

100 mg (0.515 mmol) 2-Methyl-[1,10]-phenanthrolin (**54**) wurden mit 0.780 mL (1.56 mmol) LDA (2 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) und 90.0 μ L (0.535 mmol) TES-CL in 10 mL trockenem THF umgesetzt.



Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/ Dichlormethan/Triethylamin 25:5:1, $R_f = 0.17$). Man erhielt ein gelbliches Öl.

Ausb.: 133 mg (0.430 mmol, 83 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.19$ (dd, $J = 4.3, 1.8$ Hz, 1 H, 9-*H*), 8.17 (dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 1 H, 7-*H*), 8.02 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 4-*H*), 7.70 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 5-*H*), 8.64 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 6-*H*), 7.55 (dd, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 8-*H*), 7.32 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 8-*H*), 2.86 (s, 2 H, CH_2), 0.93 (t, $J = 7.9$ Hz, 9 H, CH_3), 0.62 (q, $J = 7.9$ Hz, 6 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.6$ (C_q , C-2), 150.0 (C_t , C-9), 146.1 (C_q , C-10a), 146.0 (C_q , C-10b), 135.7 (C_t , C-7), 135.4 (C_t , C-4), 128.7 (C_q , C-6a), 126.4 (C_t , C-5), 125.7 (C_q , C-4a), 124.6 (C_t , C-6), 122.9 (C_t , C-3), 122.4 (C_t , C-8), 27.2 (C_s , CH_2), 7.3 (C_p , CH_3), 3.5 (C_s , CH_2).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2947 (m), 2870 (m), 1711 (w), 1606 (w), 1587 (w), 1539 (w), 1501 (w), 1486 (m), 1455 (w), 1412 (w), 1357 (m), 1299 (w), 1280 (w), 1239 (w), 1206 (w), 1139 (m), 1006 (m), 9624 (w), 856 (m), 833 (w), 805 (w), 756 (m), 718 (s), 628 (m), 590 (m), 494 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 309.1 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$].

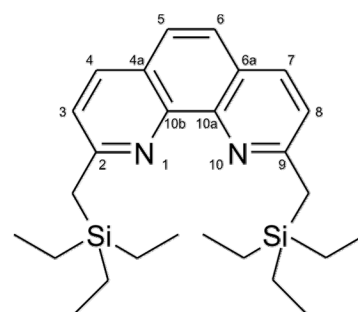
HR-MS: C₁₉H₂₄N₂Si: ber. 308.17087, gef. 308.17038 (1.6 ppm).
 C₁₈¹³CH₂₄N₂Si: ber. 309.17422, gef. 309.17420 (0.1 ppm).

5.5.19 2,9-Bis(triethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolin (41) ¹Fehler! Textmarke nicht definiert.¹

3.12 g (15.0 mmol) 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (40) wurden mit 45.0 mL (90.0 mmol) LDA (2 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) und 5.16 mL (30.6 mmol) TES-CL in 60 mL trockenem THF umgesetzt.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel

(Eluent Cyclohexan/Essigester/Triethylamin 100:10:1, R_f = 0.23). Man erhielt ein gelbliches Öl.



Ausb.: 4.65 g (10.6 mmol, 71 %) Lit.^[67]: 84 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.98 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H), 7.59 (s, 2 H, 5,6-H), 7.27 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H), 2.77 (s, J = 8.2 Hz, 4 H, CH₂), 0.93 (t, J = 7.9 Hz, 18 H, CH₃), 0.62 (q, J = 7.9 Hz, 12 H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 162.0 (C_q, C-2,9), 145.7 (C_q, C-10a,10b), 135.4 (C_t, C-4,7), 125.8 (C_q, C-4a,6a), 124.6 (C_t, C-3,8), 122.6 (C_t, C-5,6), 26.8 (C_s, CH₂), 7.3 (C_p, CH₃), 3.4 (C_s, CH₂).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2947 (m), 2870 (m), 1711 (w), 1606 (w), 1587 (w), 1539 (w), 1501 (w), 1486 (m), 1455 (w), 1412 (w), 1357 (m), 1299 (w), 1280 (w), 1239 (w), 1206 (w), 1139 (m), 1006 (m), 9624 (w), 856 (m), 833 (w), 805 (w), 756 (m), 718 (s), 628 (m), 590 (m), 494 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 436.2 (53) [M^+], 407 (100) [$M^+ - Et$].

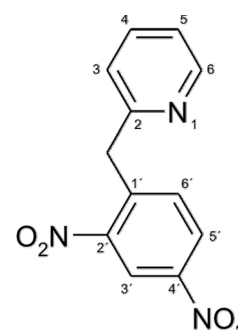
HR-MS: $C_{26}H_{40}N_2Si_2$: ber. 436.27301, gef. 436.27298 (0.1 ppm).
 $C_{25}^{13}CH_{40}N_2Si_2$: ber. 437.27637, gef. 437.27910 (-6.2 ppm).

5.5.20 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin (11) (α -DNBP)

Zur Herstellung der Nitriersäure wurden 6.20 mL (143 mmol) 100 proz. Salpetersäure vorgelegt und unter Eiskühlung mit 8.70 mL konz. Schwefelsäure versetzt.

Zu 5.00 mL (31.0 mmol) 2-Benzylpyridin (**22**) in 5 mL konz.

Schwefelsäure wurde unter Rühren und Eiskühlung die vorgekühlte Nitriersäure getropft, wobei die Temperatur zwischen 5 und 10 °C gehalten wurde. Anschließend wurde der Ansatz für 3 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Mischung vorsichtig auf Eis gegeben. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Das Zwischenprodukt wurde für 10 h in ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gerührt und nach erneutem Absaugen durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt (Eluent Cyclohexan/Ethylacetat 1:1, $R_f = 0.60$). Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man einen farblosen Feststoff, der sich bei Lichtkontakt blau verfärbte.



Ausb.: 5.46 g (21.1 mmol, 68 %).

Lit.^[41]: 70 %.

Schmp.: 92 °C

Lit.^[41]: 93 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.81$ (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.46 (ddd, $J = 4.9, 1.8, 0.9$ Hz, 1 H, 6-H), 8.38 (dd, $J = 8.5, 2.4$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.69 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.65 (ddd, $J = 7.7, 7.7, 1.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.27 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, 3-H), 7.16 (ddd, $J = 7.6, 4.9, 1.1$ Hz, 1 H, 5-H), 4.59 (s, 2 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.8$ (C_q , C-2), 149.6 (C_t , C-6), 149.3 (C_q , C-2'), 146.8 (C_q , C-4'), 141.1 (C_q , C-1'), 136.9 (C_t , C-4), 134.4 (C_t , C-6'), 126.9 (C_t , C-5'), 123.5 (C_t , C-3), 122.1 (C_t , C-5), 120.3 (C_t , C-3'), 41.1 (C_s , CH_2).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3101 (w), 1602 (m), 1587 (m), 1520 (ss), 1473 (m), 1423 (s), 1340 (ss), 1189 (w), 1147 (w), 1095 (w), 1062 (w), 993 (w), 918 (w), 897 (m), 855 (w), 833 (w), 808 (w), 755 (m), 732 (m), 694 (m), 648 (w), 603 (w), 460 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$: ber. C 55.60 %, H 3.50 %, N 16.21 %.
gef. C 55.44 %, H 3.52 %, N 16.26 %.

5.5.21 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dinitrobenzyl-substituierten Methylpyridinderivate

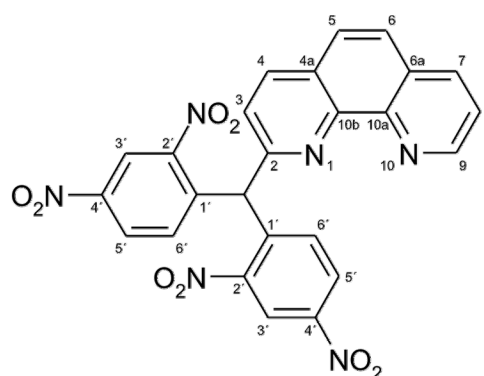
Unter Stickstoffatmosphäre wurde 1 Äq. des entsprechenden silylierten Methylpyridinderivates in 20 mL trockenem THF pro mmol vorgelegt. Nach Zugabe von 1.5 Äq. Caesiumfluorid und 1.5 Äq. 2,4-Dinitrofluorbenzol (**68**) wurde der Ansatz 15 min gerührt. Es wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und für weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden unter Zuhilfenahme von ges. Natriumchloridlösung getrennt und die wässr. Phase zwei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung erfolgte

flashchromatographisch an deaktiviertem Kieselgel (deaktiviert mit Cyclohexan/Triethylamin, 5 : 1). Die Rohprodukte wurden mit Aceton und wenig Triethylamin auf Kieselgel aufgezogen. Welche Eluenten für die Chromatographie verwendet wurden ist in den entsprechenden Vorschriften angegeben.

5.5.22 2-(Bis(2,4-dinitrophenyl)-methyl)-1,10-phenanthrolin (62)

463 mg (1.50 mmol) 2-Triethylsilylmethyl-1,10-phenanthrolin (61) wurden in 30 mL trockenem THF mit 342 mg (2.25 mmol) Caesiumfluorid und 419 mg (2.25 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol (51) umgesetzt.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin 15:15:1, $R_f = 0.27$). Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 60.0 mg (0.197 mmol, 3 %).

Schmp.: 197 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.11$ (dd, $J = 4.3, 1.7$ Hz, 1 H, 9-H), 8.88 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H, 3'-H), 8.41 (dd, $J = 8.7, 2.4$ Hz, 2 H, 5'-H), 8.32 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 4-H), 8.25 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 1 H, 7-H), 7.94 (m, 2 H, 6'-H), 7.86 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 6-H), 7.82 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 5-H), 7.64 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 3-H), 7.64 (dd, $J = 8.1, 4.3$ Hz, 1 H, 8-H), 7.33 (s, 1 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.8$ (C_q , C-2), 150.8 (C_t , C-9), 149.1 (C_q , C-2'), 147.2 (C_q , C-4'), 146.2 (C_q , C-10a), 146.0 (C_q , C-10b), 141.6 (C_q , C-1'), 137.9 (C_t , C-4), 136.1 (C_t ,

C-7), 134.0 (C_t, C-6'), 129.3 (C_q, C-6a), 127.9 (C_q, C-4a), 127.7 (C_t, C-5), 127.1 (C_t, C-5'), 126.1 (C_t, C-6), 124.3 (C_t, C-3), 123.4 (C_t, C-8), 120.8 (C_t, C-3'), 50.2 (C_t, CH).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1602 (m), 1522 (ss), 1393 (w), 1341 (ss), 1138 (m), 1057 (m), 901 (m), 831 (s), 744 (s), 723 (s), 679 (w), 623 (w), 516 (w).

MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₂₅H₁₄N₆O₈+H gef. 527.0946, ber. 527.0956 (1.9 ppm),
C₂₄¹³CH₁₄N₆O₈+H gef. 528.0975, ber. 528.0939 (-6.8 ppm).

Elementaranalyse: C₂₅H₁₄N₆O₈: ber. C 57.04 %, H 2.68 %, N 15.96 %.
gef. C 57.92 %, H 2.99 %, N 15.64 %.

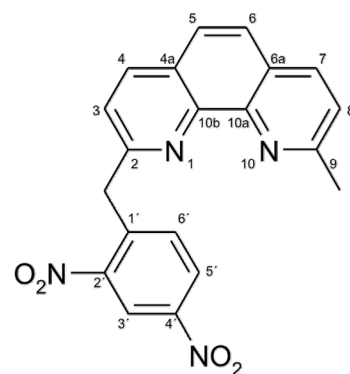
Bei dem Versuch der Darstellung von **2,9-Bis(2,4-dinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (45)** konnten in zwei verschiedenen Ansätzen zwei verschiedene Produkte **63** und **64** isoliert werden:

5.5.23 2-(2,4-Dinitrobenzyl)-9-methyl-1,10-phenanthrolin (64)

1.31 g (3.00 mmol) 2,9-Bis(triethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolin (**41**) wurden in 60 mL trockenem THF mit 1.37 g (9.00 mmol) Caesiumfluorid und 2.46 g (13.2 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol (**51**) umgesetzt.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin 30:15:1, R_f = 0.2). Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 118 mg (0.315 mmol, 11 %).



Schmp.: 181 °C (Zers.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.85 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H, 3'-H), 8.38 (dd, *J* = 8.6, 2.3 Hz, 1 H, 5'-H), 8.19 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 4-H), 8.13 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 7-H), 7.89 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H, 6'-H), 7.76 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H, 6-H), 7.71 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H, 5-H), 7.51 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 8-H), 7.47 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 3-H), 4.98 (s, 2 H, CH₂), 2.93 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.7 (C_q, C-9), 157.2 (C_q, C-2), 149.6 (C_q, C-2'), 146.7 (C_q, C-4'), 145.7 (C_q, C-10b), 145.4 (C_q, C-10a), 141.2 (C_q, C-1'), 137.2 (C_t, C-4), 136.3 (C_t, C-7), 134.6 (C_t, C-6'), 127.6 (C_q, C-6a), 127.1 (C_q, C-4a), 126.9 (C_t, C-5'), 126.6 (C_t, C-6*), 125.2 (C_t, C-5*), 128.2 (C_t, C-8), 122.9 (C_t, C-3), 120.2 (C_t, C-3'), 41.7 (C_p, CH₃), 26.0 (C_q, CH₂).

*Zuordnung kann vertauscht sein.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2355 (w), 1586 (m), 1523 (ss), 1490 (s), 1422 (w), 1340 (ss), 1192 (w), 1141 (m), 1057 (w), 892 (w), 849 (s), 734 (m), 719 (m), 696 (w), 633 (w), 589 (w), 550 (w).

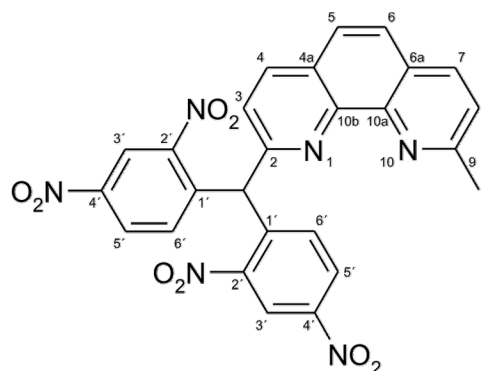
MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₂₀H₁₄N₄O₄+H gef. 375.0939, ber. 375.1088 (39.7 ppm),
C₁₉¹³CH₁₄N₄O₄+H gef. 376.1014, ber. 376.1118 (27.7 ppm).

Elementaranalyse: C₂₀H₁₄N₄O₄: ber. C 64.17 %, H 3.77 %, N 14.97 %.
gef. C 65.34 %, H 4.11 %, N 14.78 %.

5.5.24 2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-methyl-1,10-phenanthrolin (63)

1.31 g (3.00 mmol) 2,9-Bis(triethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolin (**41**) wurden in 60 mL trockenem THF mit 1.37 g (9.00 mmol) Caesiumfluorid und 1.67 g (9.00 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol (**51**) umgesetzt.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin 30:15:1, $R_f = 0.20$). Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 97.0 mg (0.179 mmol, 6 %)

Schmp.: 227 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): $\delta = 8.86$ (d, $J = 2.5$ Hz, 2 H, 3'-H), 8.52 (m, 3 H, 4,5'-H), 8.35 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 7-H), 7.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 6-H), 7.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 5-H), 7.88 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 3-H), 7.61 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 8-H), 7.57 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 6'-H), 7.19 (s, 1 H, CH), 2.66 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO): $\delta = 158.5$ (C_q , C-9), 157.7 (C_q , C-2), 148.7 (C_q , C-2'), 146.6 (C_q , C-4'), 144.5 (C_q , C-10a), 144.3 (C_q , C-10b), 141.3 (C_q , C-1'), 137.8 (C_t , C-4), 136.2 (C_t , C-7), 134.1 (C_t , C-6'), 127.4 (C_q , C-4a), 127.3 (C_q , C-5'), 127.0 (C_t , C-6), 126.7 (C_q , C-6a), 125.1 (C_t , C-5), 123.9 (C_t , C-3), 123.6 (C_t , C-8), 120.5 (C_t , C-3'), 49.9 (C_t , CH).

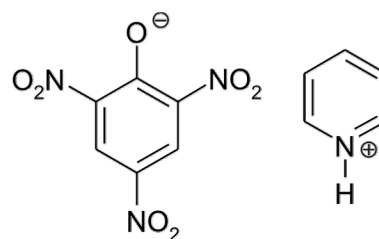
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1600 (m), 1519 (ss), 1339 (ss), 1138 (m), 1063 (m), 913 (w), 833 (s), 743 (m), 723 (m), 586 (w).

MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₂₆H₁₄N₆O₈+H gef. 541.1188, ber. 541.1102 (15.9 ppm),
 C₂₅¹³CH₁₄N₆O₈+H gef. 542.1265, ber. 542.1132 (24.5 ppm).

Elementaranalyse: C₂₆H₁₄N₆O₈: ber. C 57.78 %, H 2.98 %, N 15.55 %.
 gef. C 57.51 %, H 3.32 %, N 15.44 %.

5.5.25 Pyridinpikrat (66) ^[93]

10.0 g (126 mmol) Pyridin wurden vorgelegt, mit einer gesättigten ethanolischen Lösung von 28.9 g (126 mmol) Pikrinsäure (**67**) versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle wurden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

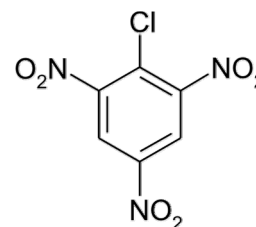


Ausb.: 36.9 g (120 mmol, 95 %)

Das Pyridinpikrat wurde ohne weitere Charakterisierung eingesetzt.

5.5.26 2,4,6-Trinitrochlorbenzol (68) (Pikrylchlorid) ^[97,98]

12.6 g (40.9 mmol) Pyridinpikrat (**66**) wurden in 50 mL trockenem Toluol suspendiert und nach Zugabe von 5.00 mL (54.8 mmol) Phosphorylchlorid 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde auf Wasser gegeben, mit Toluol extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.



Ausb.: 6.38 g (25.8 mmol, 63 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.86 (s, 2 H, 3,5-*H*).

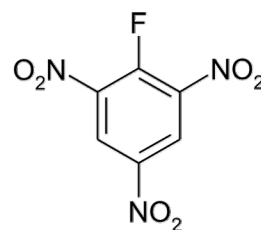
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 149.7 (C_q, C-2,6), 145.8 (C_q, C-4), 127.3 (C_q, C-1), 122.6 (C_t, C-3,5).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3082 (w), 2360 (w), 1839 (w), 1603 (s), 1530 (ss), 1407 (w), 1337 (ss), 1186 (w), 1060 (m), 918 (s), 824 (w), 753 (w), 718 (s), 643 (m), 578 (w), 533 (w), 471 (w).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 247.9 (100) [M+H⁺].

5.5.27 2,4,6-Trinitrofluorbenzol (65) (Pikrylfluorid) ^[100]

Zu 4.96 g (20.0 mmol) i. Vak. getrocknetem Kaliumfluorid wurden 1.75 g (30.0 mmol) Pikrylchlorid (**68**) gegeben und die Feststoffe auf für 5 h auf 185 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Schmelze wurde mit wenig trockenem Toluol aufgenommen, durch Filtration vom Rückstand getrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Bei Bedarf kann aus Toluol/Petrolether (60-90 °C) umkristallisiert werden.



Ausb.: 2.24 g (9.69 mmol, 97 %) (ohne Umkristallisation)

323 mg (1.40 mmol, 14 %) (nach der Umkristallisation)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.19 (d, $J_{H,F}$ = 5.6 Hz, 2 H, 3,5-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.6$ (d, $J_{\text{C,F}} = 292$ Hz, C_q , C-1), 142.3 (C_q , C-4), 139.2 (C_q , C-2,6), 125.8 (C_t , C-3,5).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 230.9 (100) [M^+].

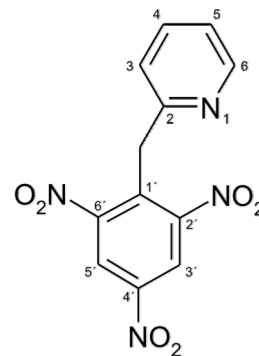
5.5.28 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Trinitrobenzyl-substituierten Methylpyridinderivate

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.5 Äq. frisch hergestelltes Pikrylfluorid (**65**) vorgelegt und nach Zugabe von 1.5 Äq. Caesiumfluorid in 20 mL trockenem THF pro mmol Edukt suspendiert. Es wurde mit 1 Äq. des jeweiligen silylierten Methylpyridinderivates versetzt und der Ansatz für 10 min gerührt. Nach der Zugabe des gleichen Volumens Wasser wurden weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden unter Zuhilfenahme von ges. Natriumchloridlösung getrennt und die wässr. Phase zwei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung erfolgte flashchromatographisch an deaktiviertem Kieselgel (deaktiviert mit Cyclohexan/ Triethylamin, 5 : 1). Die Rohprodukte wurden mit Aceton und wenig Triethylamin auf Kieselgel aufgezogen. Welche Eluenten für die Chromatographie verwendet wurden ist in den entsprechenden Vorschriften angegeben.

5.5.29 2-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-pyridin (69)

Zu 2.24 g (10.8 mmol) Pikrylfluorid (**65**) und 1.48 g (10.8 mmol) Caesiumfluorid in 120 mL trockenem THF wurden 1.34 g (6.46 mmol) 2-Triethylsilylmethyl-pyridin (**58**) gegeben.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin 20:10:1, $R_f = 0.44$). Man erhielt einen rötlichen Feststoff.



Ausb.: 60.0 mg (0.197 mmol, 3 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.88$ (s, 2 H, 3',5'-H), 8.31 (ddd, $J = 4.9, 1.8, 0.9$ Hz, 1 H, 6-H), 7.66 (ddd, $J = 7.7, 7.7, 1.8$ Hz, 1 H, 4-H), 7.27 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 3-H), 7.13 (ddd, $J = 7.6, 4.9, 1.0$ Hz, 1 H, 5-H), 4.78 (s, 2 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.9$ (C_q , C-2), 152.0 (C_q , C-3',6'), 149.3 (C_t , C-6), 146.2 (C_q , C-4'), 137.0 (C_t , C-4), 134.7 (C_q , C-1'), 123.0 (C_t , C-3), 122.5 (C_t , C-3',5'), 122.2 (C_t , C-5), 35.2 (C_q , CH_2).

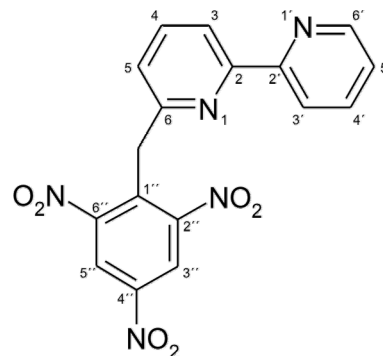
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3093 (w), 2357 (w), 1709 (w), 1604 (m), 1533 (ss), 1431 (m), 1339 (ss), 1236 (m), 1145 (w), 1080 (m), 994 (w), 913 (m), 823 (w), 717 (s), 615 (w), 467 (w).

MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6 + \text{H}$ gef. 305.0476, ber. 305.0517 (13.4 ppm),
 $\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_8\text{N}_4\text{O}_6 + \text{H}$ gef. 305.0525, ber. 306.0544 (6.2 ppm).

5.5.30 6-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-2,2'-bipyridin (70)

Zu 2.18 g (9.43 mmol) Pikrylfluorid (65) und 1.43 g (9.43 mmol) Caesiumfluorid in 125 mL trockenem THF wurden 1.34 g (6.46 mmol) 6-Triethylsilylmethyl-2,2'-bipyridin (59) gegeben.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin 30:15:1, $R_f = 0.36$). Man erhielt einen bläulichen Feststoff.



Ausb.: 211 mg (0.553 mmol, 8 %).

Schmp.: 119 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): $\delta = 9.11$ (s, 2 H, 3'',5''-H), 8.64 (ddd, $J = 4.7, 1.8, 0.9$ Hz, 1 H, 6'-H), 8.23 (dd, $J = 7.8, 0.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.94 (ddd, $J = 7.9, 1.1, 1.1$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.94 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 4-H), 7.87 (ddd, $J = 7.9, 7.7, 1.8$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.45 (dd, $J = 7.7, 0.9$ Hz, 1 H, 5-H), 7.40 (ddd, $J = 7.5, 4.7, 1.3$ Hz, 1 H, 5'-H), 4.75 (s, 2 H, CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO): $\delta = 155.3$ (C_q, C-6), 154.6 (C_q, C-2*), 154.5 (C_q, C-2'*), 151.0 (C_q, C-2'',6''), 149.0 (C_t, C-6'), 146.3 (C_q, C-4''), 138.1 (C_t, C-4), 137.0 (C_t, C-4'), 132.6 (C_q, C-1''), 124.0 (C_t, C-5'), 123.3 (C_t, C-5), 122.9 (C_t, C-3'',5''), 120.2 (C_t, C-3'), 118.6 (C_t, C-3), 34.5 (C_s, CH₂).

* Zuordnung kann vertauscht sein.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3096 (w), 2355 (w), 1711 (w), 1606 (w), 1578 (w), 1527 (s), 1425 (m), 1304 (s), 1145 (w), 1082 (w), 1043 (w), 990 (w), 913 (w), 892 (w), 819 (w), 765 (m), 737 (w), 715 (m), 688 (w), 642 (w), 616 (w).

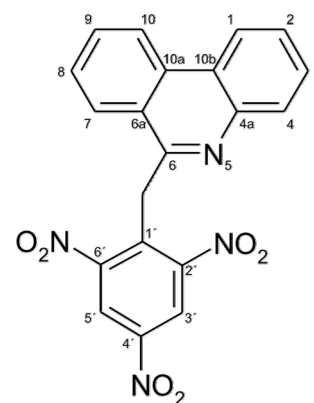
MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₁₇H₁₁N₅O₆+H gef. 382.0798, ber. 382.0782 (-4.2 ppm),
C₁₆¹³CH₁₁N₅O₆+H gef. 383.0878, ber. 383.081 (-17.7 ppm).

Elementaranalyse: C₁₇H₁₁N₅O₆: ber. C 53.55 %, H 2.91 %, N 18.37 %.
gef. C 54.51 %, H 3.27 %, N 18.30 %.

5.5.31 6-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-phenanthridin (71)

Zu 1.56 g (7.50 mmol) Pikrylfluorid (**65**) und 1.03 g (7.50 mmol) Caesiumfluorid in 90 mL trockenem THF wurden 933 mg (3.03 mmol) 6-Triethylsilylmethyl-phenanthridin (**60**) gegeben.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin 20:10:1, R_f = 0.34). Man erhielt einen orangefarbenen Feststoff.



Ausb.: 111 mg (0.274 mmol, 9 %).

Schmp.: 200 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 9.16 (s, 2 H, 3',5'-H), 8.92 (d, J = 8.6 Hz, 1 H, 10-H), 8.78 (m, 1 H, 1-H), 8.51 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, 7-H), 8.04 (dd, J = 7.8, 7.8 Hz, 1 H, 9-H), 7.90 (dd, J = 7.6, 7.6 Hz, 1 H, 8-H), 7.69 (m, 2 H, 3,4-H), 7.64 (m, 1 H, 2-H), 5.31 (s, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ = 155.9 (C_q, C-6), 151.4 (C_q, C-2',6'), 146.3 (C_q, C-4'), 142.1 (C_q, C-4a), 133.3 (C_q, C-1'), 132.2 (C_q, C-10a), 131.5 (C_t, C-9), 128.9 (C_t, C-2), 128.8

(C_t, C-3), 128.2 (C_t, C-8), 127.2 (C_t, C-4), 125.8 (C_t, C-7), 124.0 (C_q, C-6a), 123.2 (C_q, C-10b), 123.0 (C_t, C-3',5',10), 122.7 (C_t, C-1), 33.6 (C_s, CH₂).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1602 (w), 1538 (w), 1484 (s), 1339 (m), 1162 (s), 911 (w), 817 (m), 758 (ss), 724 (ss), 609 (w), 528 (w).

MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₂₀H₁₂N₄O₆+H gef. 405.1756, ber. 405.0830 (-288 ppm),
 C₁₉¹³CH₁₂N₄O₆+H gef. 406.1814, ber. 406.0860 (-235 ppm).

Elementaranalyse: C₂₀H₁₂N₄O₆ ber. C 59.41 %, H 2.99 %, N 13.86 %.
 C₂₀H₁₂N₄O₆ · 0.5 H₂O ber. C 58.11 %, H 3.17 %, N 13.56 %.
 gef. C 58.39 %, H 3.38 %, N 13.25 %.

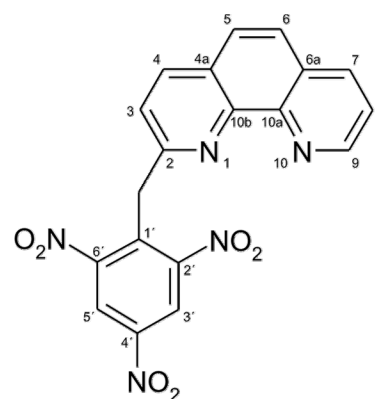
5.5.32 2-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (72)

Zu 390 mg (1.69 mmol) Pikrylfluorid (**65**) und 257 mg (1.69 mmol) Caesiumfluorid in 20 mL trockenem THF wurden 347 mg (1.13 mmol) 2-Triethylsilylmethyl-1,10-phenanthrolin (**61**) gegeben.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin 15:15:1, R_f = 0.15). Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 46 mg (0.113 mmol, 10 %).

Schmp.: 174 °C (Zers.).



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.14 (dd, J = 4.3, 1.8 Hz, 1 H, 9-*H*), 8.99 (s, 2 H, 3',5'-*H*), 8.20 (m, 2 H, 4,7-*H*), 7.77 (d, J = 8.8 Hz, 1 H, 5*-*H*), 7.75 (d, J = 8.8 Hz, 1 H, 6*-*H*), 7.60 (dd, J = 8.0, 4.3 Hz, 1 H, 8-*H*), 7.39 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 3-*H*), 5.15 (s, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 155.3 (C_q, C-2), 152.3 (C_q, C-2',6'), 150.5 (C_t, C-9), 146.6 (C_q, C-4'), 145.9 (C_q, C-10a,10b), 137.3 (C_t, C-4), 135.8 (C_t, C-7), 134.3 (C_q, C-1'), 129.1 (C_q, C-6a), 127.4 (C_q, C-4a), 126.8 (C_t, C-5), 126.1 (C_t, C-6), 123.1 (C_t, C-8), 122.7 (C_q, C-3',5'), 121.8 (C_t, C-3), 37.0 (C_s, CH₂).

*Zuordnung kann vertauscht sein.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3049 (w), 1603 (w), 1535 (ss), 1411 (w), 1342 (s), 1177 (w), 1140 (w), 1076 (w), 935 (w), 900 (m), 850 (s), 808 (w), 776 (w), 734 (s), 721 (s), 698 (w), 882 (w), 622 (w).

MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₁₉H₁₁N₅O₆+H gef. 406.0758, ber. 406.0782 (5.9 ppm),
C₁₈¹³CH₁₁N₅O₆+H gef. 407.0811, ber. 407.0811 (0 ppm).

Elementaranalyse: C₁₄H₁₃NO: ber. C 56.30 %, H 2.74 %, N 17.28 %.
gef. C 56.31 %, H 2.95 %, N 17.63 %.

5.5.33 2,9-Bis(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (74)

Zu 2.08 g (9.00 mmol) Pikrylfluorid (**65**) und 1.37 g (9.00 mmol) Caesiumfluorid in 60 mL trockenem THF wurden 1.31 mg (3.00 mmol) 2,9-Bis(triethylsilylmethyl)-1,10-phenanthrolin (**41**) gegeben.

Die Chromatographie erfolgte an deaktiviertem Kieselgel (Eluent Cyclohexan/

Dichlormethan/Triethylamin 15:15:1, $R_f = 0.15$). Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 527 mg (0.836 mmol, 28 %).

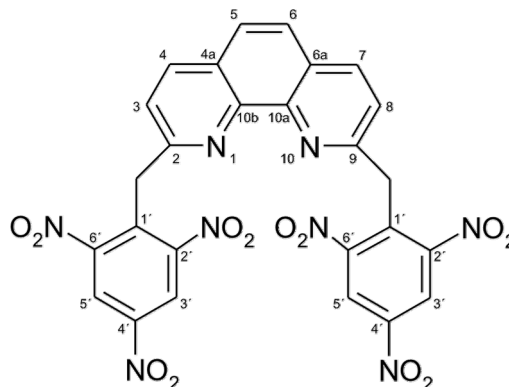
Schmp.: 181 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.89$ (s, 4 H, 3',5'-H), 8.15 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 4,7-H), 7.70 (s, 2 H, 5,6-H), 7.48 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 3,8-H), 5.05 (s, 4 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.4$ (C_q , C-2,9), 152.0 (C_q , C-2',6'), 146.4 (C_q , C-4'), 145.4 (C_q , C-10a,10b), 137.1 (C_t , C-4,7), 134.6 (C_q , C-1'), 127.8 (C_q , C-4a,6a), 126.4 (C_t , C-5,6), 122.8 (C_t , C-3,8), 122.7 (C_t , C-3',5'), 36.6 (C_s , CH_2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3094 (w), 2338 (w), 1604 (m), 1532 (ss), 1340 (s), 1260 (w), 1163 (w), 1081 (w), 894 (m), 850 (m), 795 (m), 718 (s), 633 (w), 535 (w), 500 (w), 460 (w).

MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_{12}+\text{H}$ gef. 631.0832, ber. 631.0804 (-4.4 ppm),
 $\text{C}_{25}^{13}\text{CH}_{14}\text{N}_8\text{O}_{12}+\text{H}$ gef. 632.0856, ber. 632.0832 (-3.8 ppm).

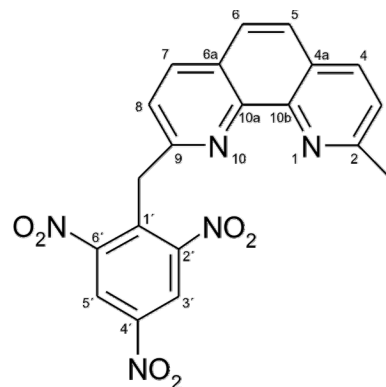


5.5.34 2-Methyl-9-(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (73)

Als Nebenprodukt konnte 2-Methyl-9-(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (**73**) isoliert werden:

Ausb.: 376 mg (0.897 mmol, 10 %).

Schmp.: 139 °C (Zers.).



¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 9.17 (s, 2 H, 3',5'-H),
8.42 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, 7-H), 8.32 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 4-H), 7.90 (d, J = 8.8 Hz, 1 H, 5-H),
7.87 (d, J = 8.8 Hz, 1 H, 6-H), 7.61 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.60 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 8-H),
5.00 (s, 2 H, CH₂), 2.77 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ = 158.3 (C_q, C-2), 155.6 (C_q, C-9), 151.4 (C_q, C-2',6'),
146.3 (C_q, C-4'), 144.1 (C_q, C-10a,10b), 137.1 (C_t, C-7), 136.1 (C_z, C-4), 133.0 (C_q, C-1'),
126.9 (C_q, C-6a*), 126.6 (C_q, C-4a*), 126.2 (C_t, C-5), 125.1 (C_t, C-6), 123.4 (C_t, C-8), 123.0
(C_t, C-3',5'), 122.1 (C_t, C-3), 36.1 (C_s, CH₂), 24.9 (C_p, CH₃).

*Zuordnung kann vertauscht sein.

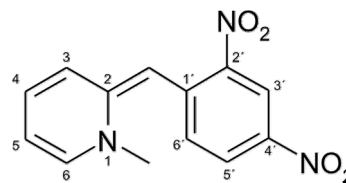
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3099 (w), 1605 (w), 1532 (s), 1426 (w), 1341 (ss), 1139 (w), 1081
(w), 896 (w), 848 (m), 775 (w), 727 (s), 632 (w), 540 (m), 452 (w).

MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₂₀H₁₃N₅O₆+H gef. 420.1051, ber. 420.0939 (-26.7ppm),
C₁₉¹³CH₁₃N₅O₆+H gef. 421.1096, ber. 421.0968 (-30.4ppm).

Elementaranalyse: C₁₄H₁₃NO: ber. C 57.28 %, H 3.12 %, N 16.70 %.
gef. C 57.72 %, H 3.30 %, N 16.23 %.

5.5.35 2-(2,4-Dinitrobenzyliden)-1-methyl-1,2-dihydropyridin (75)

Eine Lösung aus 500 mg (1.93 mmol) 2-(2,4-Dinitrobenzyl)-pyridin (**11**) in 10 mL trockenem Acetonitril wurde nach



Zugabe von 412 mg (2.90 mmol) Methyljodid für 5 h auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 321 mg (5.79 mmol) Kaliumhydroxid in 10 mL Wasser versetzt und 1 h gerührt. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Filtration über Al₂O₃ (bas.) (Eluent Dichlormethan). Man erhielt einen blauen Feststoff.

Ausb.: 169 mg (0.717 mmol, 37 %).

Schmp.: 239 °C (Zers.)

¹H-NMR (600 MHz, DMSO): δ = 8.72 (d, *J* = 2.6 Hz, 1 H, 3'-*H*), 8.16 (d, *J* = 6.5 Hz, 1 H, 6-*H*), 7.77 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H, 3-*H*), 7.76 (ddd, *J* = 9.4, 2.6, 0.7 Hz, 1 H, 5'-*H*), 7.62 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.59 (d, *J* = 9.5 Hz, 1 H, 6'-*H*), 6.81 (ddd, *J* = 6.8, 6.8, 1.1 Hz, 1 H, 5-*H*), 6.42 (s, 1 H, CH), 3.75 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO): δ = 152.5 (C_q, C-2), 143.2 (C_t, C-6), 139.9 (C_q, C-1'), 138.4 (C_t, C-4), 136.5 (C_q, C-4'), 134.8 (C_q, C-2'), 125.3 (C_t, C-5'), 124.6 (C_t, C-3'), 124.0 (C_t, C-6'), 121.8 (C_t, C-5), 114.2 (C_t, C-3), 89.8 (C_t, CH), 43.6 (C_p, CH₃).

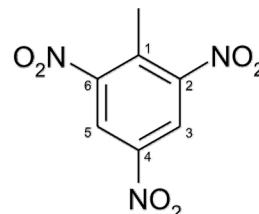
IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2356 (w), 1627 (w), 1595 (w), 1509 (s), 1320 (s), 1288 (s), 1226 (ss), 1168 (s), 1107 (ss), 831 (w), 733 (s), 697 (m), 677 (m), 626 (w), 502 (w).

MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₁₃H₁₁N₃O₄+H ber. 274.0822, gef. 274.0897 (-27.4 ppm),
C₁₂¹³CH₁₁N₃O₄+H ber. 275.0852, gef. 275.0967 (-41.8 ppm).

Elementaranalyse: $C_{13}H_{11}N_3O_4$: ber. C 57.14 %, H 4.06 %, N 15.38 %.
gef. C 56.23 %, H 4.13 %, N 15.41 %.

5.5.36 2,4,6-Trinitrotoluol (80) ^[119,120]

Zu 11.5 mL Schwefelsäure (30 % Oleum) wurden bei 0 °C vorsichtig 3.45 mL 100 % Salpetersäure zugetropft. Bei Raumtemp. wurden 5.05 g (27.7 mmol) 2,4-Dinitrotoluol (79) zugefügt und der Reaktionsansatz langsam für 2 h auf 90 °C



erwärmt. Nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Gemisch auf Eis gegeben und drei Mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Ausb.: 5.94 g (26.1 mmol, 94 %). **Lit.**^[109]: 62 %, **Lit.**^[110]: 95.2 %.

Schmp.: 83 °C. **Lit.**^[109]: 81.5-82 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.85 (s, 2 H, 3,5-H), 2.72 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 151.7 (C_q, C-2,6), 145.9 (C_q, C-4), 134.0 (C_q, C-1), 122.2 (C_t, C-3,5), 15.6 (C_p, CH₃).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3093 (w), 1600 (w), 1528 (ss), 1435 (w), 1402 (w), 1344 (ss), 1205 (w), 1168 (w), 1084 (m), 1024 (w), 937 (w), 904 (m), 790 (w), 767 (w), 732 (w), 714 (s), 701 (s), 661 (w), 636 (m), 577 (w), 501 (w), 457 (w).

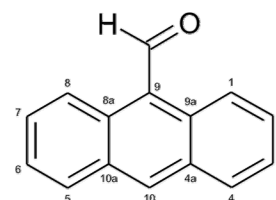
MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 228.6 (80) $[M+H]^+$.

Elementaranalyse: $C_7H_5N_3O_6$: ber. C 37.02 %, H 2.22 %, N 18.50 %.
gef. C 36.90 %, H 2.28 %, N 17.80 %.

5.6 Synthese des Modellsystems zum Nachweis des Protonentransfers

5.6.1 Anthracen-9-carbaldehyd (78) ^[106]

Zu einer Suspension von 9.00 g (52.0 mmol) Anthracen (**66**) in 10 mL *o*-Dichlorbenzol wurden nacheinander 8.50 mL (110 mmol) DMF sowie 8.40 mL (58.0 mmol) Phosphorylchlorid gegeben. Nach 2 h Erwärmen auf ca. 120 °C wurde der Ansatz



vorsichtig auf Eis gegeben, mit Natriumacetatlösung (180 g / 500 mL) versetzt und schließlich mit 2 M Natronlauge basifiziert. Nach 2.5 d bei 4 °C wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Eisessig und Waschen mit kaltem Methanol.

Ausb.: 3.08 g (14.9 mmol, 28 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 11.51 (s, 1 H, CHO), 8.97 (dd, J = 9.0, 0.6 Hz, 2 H, 1,8-*H*), 8.67 (s, 1 H, 10-*H*), 8.04 (dd, J = 8.5, 0.6 Hz 2 H, 4,5-*H*), 7.67 (ddd, J = 8.9, 6.6, 1.3 Hz, 2 H, 2,7-*H*), 7.57 (ddd, J = 8.1, 6.6, 1.1 Hz, 2 H, 3,6-*H*).

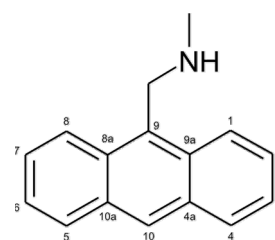
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 193.0 (C_t, CHO), 135.2 (C_t, C-10), 132.1 (C_t, C-8a,9a), 131.1 (C_q, C-4a,10a), 129.3 (C_t, C-4,5), 129.1 (C_t, C-2,7), 125.7 (C_t, C-3,6), 124.7 (C_q, C-9), 123.5 (C_t, C-1,8).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 207.1 (100) $[M+H^+]$.

Elementaranalyse: $C_{15}H_{10}O$: ber. C 87.36 %, H 4.89 %,
gef. C 87.94 %, H 4.95 %.

5.6.2 *N*-9-Anthracenylmethyl-*N*-methyl-amin (76) ^[121,122]

Eine Suspension von 1.03 g (5.00 mmol) Anthracen-9-carbaldehyd (78) in 20 mL Methanol wurde mit 0.490 mL (6.50 mmol) 41 proz. Methylaminlösung versetzt und vorsichtig erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden war. Insgesamt 95.0 mg (2.50 mmol) Natriumborhydrid wurden portionsweise hinzugefügt und der Ansatz für 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser wurde drei Mal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.



Ausb.: 1.06 g (4.80 mmol, 96 %).

Schmp.: 70 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.38 (s, 1 H, 10-*H*), 8.32 (ddd, J = 8.9, 1.9, 1.0 Hz, 2 H, 1,8-*H*), 7.98 (ddd, J = 8.4, 1.4, 0.7 Hz, 2 H, 4,5-*H*), 7.51 (ddd, J = 8.9, 6.5, 1.4 Hz, 2 H, 2,7-*H*), 7.44 (ddd, J = 8.4, 6.5, 1.1 Hz, 2 H, 3,6-*H*), 4.67 (s, 2 H, CH_2), 2.64 (s, 3 H, CH_3).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 131.6 (C_q , C-9), 131.5 (C_q , C-8a,9a), 130.3 (C_q , C-4a,10a), 129.1 (C_t , C-4,5), 127.2 (C_t , C-10), 126.1 (C_t , C-2,7), 124.9 (C_t , C-3,6), 124.1 (C_t , C-1,8), 47.8 (C_s , CH_2), 37.1 (C_p , CH_3).

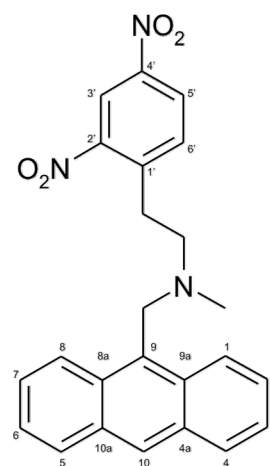
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3249 (w), 3040 (w), 2831 (w), 2772 (w), 1676 (w), 1619 (w), 1440 (m), 1331 (m), 1237 (w), 1157 (w), 1092 (m), 1027 (w), 959 (w), 884 (m), 839 (m), 789 (m), 724 (s), 648 (m), 633 (m), 600 (w), 532 (m).

MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) = 222.2 (19) [M+H⁺], 191.1 (100) [M⁺-NMe].

Elementaranalyse: C₁₆H₁₅N₂: ber. C 86.84 %, H 6.83 %, N 6.33 %.
gef. C 83.31 %, H 6.69 %, N 6.09 %.

5.6.3 *N*-9-Anthracenylmethyl-*N*-[2-(2,4-dinitrophenyl)ethyl]-*N*-methyl-amin (**12**)^[112]

3.05 g (13.8 mmol) *N*-9-Anthracenylmethyl-*N*-methyl-amin (**76**) wurden in 40 mL Ethanol vorgelegt und nacheinander mit 1.06 mL (13.8 mmol) Formalin (36.5 %) und 2.53 g (13.8 mmol) 2,4-Dinitrotoluol (**79**) in 20 mL Ethanol versetzt. Es wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Eluent Chloroform / Toluol 5:1, $R_f = 0.45$). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.



Ausb.: 0.609 g (1.46 mmol, 11 %).

Schmp.: 123 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.30 (s, 1 H, 10-*H*), 8.16 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, 3'-*H*), 8.11 (dd, $J = 8.8, 1.0$ Hz, 2 H, 1,8-*H*), 7.89 (dd, $J = 8.14, 1.64$ Hz, 2 H, 4,5-*H*), 7.48 (dd, $J = 8.4,$

2.4 Hz, 1 H, 5'-H), 7.39 (m_c, 4 H, 2,3,6,7-H), 6.62 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 6'-H), 4.33 (s, 2 H, Anthryl-CH₂), 2.96 (t, $J = 6.1$ Hz, 2 H, NCH₂CH₂), 2.68 (t, $J = 6.1$, 2 H, NCH₂CH₂), 2.56 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 148.7$ (C_q, C-2'), 145.2 (C_q, C-4'), 143.1 (C_q, C-1'), 123.6 (C_t, C-6'), 131.2 (C_q, C-4a,10a), 130.9 (C_q, C-8a,9a), 128.9 (C_q, C-4,5), 127.4 (C_t, C-10), 125.8 (C_t, C-2,7), 125.4 (C_t, C-5'), 124.8 (C_t, C-3,6), 124.7 (C_t, C-1,8), 119.4 (C_t, C-3'), 55.3 (C_s, NCH₂CH₂), 53.4 (C_s, Anthryl-CH₂), 42.8 (C_p, CH₃), 30.7 (C_s, NCH₂CH₂).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2356 (w), 1627 (w), 1595 (w), 1509 (s), 1320 (s), 1288 (s), 1226 (ss), 1168 (s), 1107 (ss), 831 (w), 733 (s), 697 (m), 677 (m), 626 (w), 502 (w).

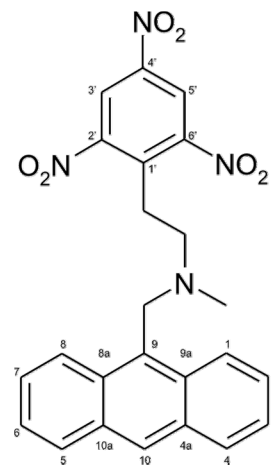
: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2819 (w), 1673 (w), 1598 (m), 1523 (s), 1449 (m), 1340 (ss), 1256 (w), 1210 (w), 1144 (w), 1051 (w), 1000 (w), 941 (w), 888 (w), 831 (m), 795 (w), 773 (w), 723 (s), 677 (m), 635 (m), 995 (w), 536 (w), 462 (m).

MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₂₄H₂₁N₃O₄+H gef. 416.1605, ber. 416.1639 (8.2 ppm),
C₂₃¹³CH₂₁N₃O₄+H gef. 417.1636, ber. 417.1705 (16.5 ppm).

Elementaranalyse: C₂₄H₂₁N₃O₄: ber. C 69.39 %, H 5.10 %, N 10.11 %.
gef. C 69.35 %, H 5.26 %, N 9.62 %.

5.6.4 *N*-9-Anthracenylmethyl-*N*-methyl-*N*-[2-(2,4,6-trinitrophenyl)ethyl]-amin (13)

1.44 g (6.51 mmol) *N*-9-Anthracenylmethyl-*N*-methylamin (**76**) wurden in 30 mL Ethanol vorgelegt und nacheinander mit 0.50 mL (6.51 mmol) Formalin (36.5 %) und 1.48 g (6.51 mmol) 2,4,6-Trinitrotoluol (**80**) in 10 mL Ethanol versetzt. Es wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Eluent Chloroform / Toluol 5:1, $R_f = 0.63$) gereinigt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausb.: 2.23 g (4.84 mmol, 74 %).

Schmp.: 186 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.28$ (s, 1 H, 10-*H*), 8.03 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 1,8-*H*), 7.86 (s, 2 H, 3',5'-*H*), 7.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, 4,5-*H*), 7.48 (ddd, $J = 8.8, 6.5, 1.2$ Hz, 2 H, 2,7-*H*), 7.35 (ddd, $J = 8.4, 6.5, 1.0$ Hz, 2 H, 3,6-*H*), 4.25 (s, 2 H, Anthryl-CH₂), 3.12 (t, $J = 5.9$ Hz, 2 H, NCH₂CH₂), 2.61 (t, $J = 5.9$ Hz, 2 H, NCH₂CH₂), 2.57 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 150.1$ (C_q, C-3',6'), 143.6 (C_q, C-4'), 137.1 (C_q, C-1'), 131.3 (C_q, C-4a,10a), 130.5 (C_q, C-8a,9a), 128.9 (C_q, C-9), 128.8 (C_t, C-3',5'), 127.4 (C_t, C-10), 126.1 (C_t, C-2,7), 125.0 (C_t, C-3,6), 124.7 (C_t, C-1,8), 121.1 (C_t, C-4,5), 54.2 (C_s, NCH₂CH₂), 52.8 (C_s, Anthryl-CH₂), 43.2 (C_p, CH₃), 25.7 (C_s, NCH₂CH₂).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3103 (w), 2843 (w), 2356 (w), 1601 (m), 1531 (ss), 1444 (m), 1336 (s), 1271 (m), 1221 (w), 1203 (m), 1156 (w), 1106 (w), 1081 (w), 1049 (w), 1001 (w), 947

(w), 924 (w), 887 (m), 846 (w), 824 (w), 800 (w), 770 (w), 729 (s), 675 (w), 651 (w), 601 (w), 533 (w), 471 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 460.2 (5) [M+H⁺], 191.1 (100) [Methylanthyryl].

Elementaranalyse: C₂₄H₂₀N₄O₆: ber. C 62.61 %, H 4.38 %, N 12.17 %.

gef. C 62.01 %, H 4.33 %, N 11.76 %.

6 Anhang

6.1 Einkristallstrukturanalyse

6.1.21 N-(2-Biphenyl)-6-nitrobenzo[c]isoxazol-3-imidocarbonsäure (50)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **50**.

Identification code	50	
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₄	
Formula weight	359.33	
Temperature	220(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 7.4785(4) Å	α = 90°.
	b = 11.5030(7) Å	β = 90°.
	c = 19.3233(12) Å	γ = 90°.
Volume	1662.29(17) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.436 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.103 mm ⁻¹	
F(000)	744	
Crystal size	0.5 x 0.4 x 0.35 mm ³	
Theta range for data collection	2.75 to 28.07°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 15, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	11281	
Independent reflections	2279 [R(int) = 0.0462]	
Completeness to theta = 28.07°	98.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2279 / 0 / 245	
Goodness-of-fit on F ²	1.016	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0875	
R indices (all data)	R1 = 0.0512, wR2 = 0.0939	
Absolute structure parameter	2.0(14)	
Extinction coefficient	0.047(5)	
Largest diff. peak and hole	0.169 and -0.191 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model.

Because no heavy atoms are present the absolute structure cannot be determined. Therefore, Friedel opposites were merged in the refinement.

Table 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)
N(1)	4852(3)	6816(2)	4804(1)	34(1)
O(1)	3165(2)	6486(1)	5056(1)	33(1)
O(2)	9443(2)	3544(2)	3257(1)	44(1)
O(3)	10169(3)	5331(2)	3435(1)	66(1)
O(4)	975(3)	3766(2)	4963(1)	56(1)
N(2)	9118(3)	4518(2)	3478(1)	37(1)
N(3)	17(3)	5439(2)	5477(1)	28(1)
C(1)	5422(3)	5896(2)	4449(1)	27(1)
C(2)	7100(3)	5769(2)	4118(1)	30(1)
C(3)	7380(3)	4722(2)	3813(1)	30(1)
C(4)	6120(3)	3795(2)	3787(1)	34(1)
C(5)	4507(3)	3914(2)	4100(1)	34(1)
C(6)	4153(3)	4976(2)	4451(1)	27(1)
C(7)	2777(3)	5398(2)	4845(1)	28(1)
C(8)	1158(3)	4801(2)	5100(1)	30(1)
C(11)	-1570(3)	5043(2)	5807(1)	24(1)
C(12)	-2491(3)	4063(2)	5576(1)	29(1)
C(13)	-4096(3)	3746(2)	5878(1)	34(1)
C(14)	-4828(3)	4415(2)	6399(1)	36(1)
C(15)	-3902(3)	5382(2)	6636(1)	32(1)
C(16)	-2242(3)	5701(2)	6363(1)	25(1)
C(21)	-1228(3)	6656(2)	6700(1)	26(1)
C(22)	-2066(3)	7706(2)	6855(1)	33(1)
C(23)	-1170(4)	8569(2)	7217(1)	39(1)
C(24)	568(4)	8387(2)	7437(1)	41(1)
C(25)	1421(4)	7352(2)	7286(1)	39(1)
C(26)	540(3)	6497(2)	6913(1)	32(1)

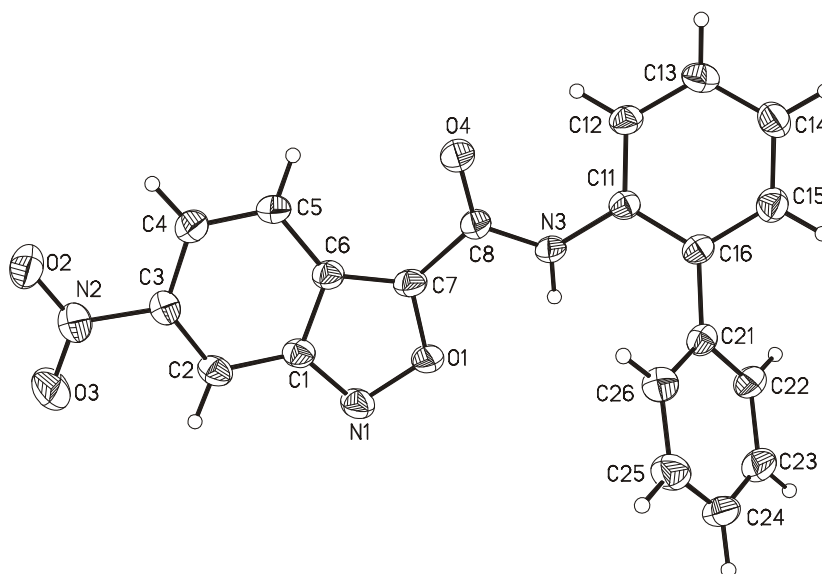


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(1)	1.331(3)	O(4)-C(8)-N(3)	125.3(2)
N(1)-O(1)	1.404(3)	O(4)-C(8)-C(7)	118.0(2)
O(1)-C(7)	1.349(2)	N(3)-C(8)-C(7)	116.68(18)
O(2)-N(2)	1.224(3)	C(6)-C(7)	1.368(3)
O(3)-N(2)	1.224(3)	C(7)-C(8)	1.476(3)
O(4)-C(8)	1.227(3)	C(11)-C(12)	1.394(3)
N(2)-C(3)	1.471(3)	C(11)-C(16)	1.406(3)
N(3)-C(8)	1.341(3)	C(12)-C(13)	1.384(3)
N(3)-C(11)	1.422(3)	C(13)-C(14)	1.381(3)
C(1)-C(2)	1.417(3)	C(14)-C(15)	1.389(3)
C(1)-C(6)	1.422(3)	C(15)-C(16)	1.398(3)
C(2)-C(3)	1.356(3)	C(16)-C(21)	1.486(3)
C(3)-C(4)	1.424(3)	C(21)-C(22)	1.393(3)
C(4)-C(5)	1.356(3)	C(21)-C(26)	1.396(3)
C(5)-C(6)	1.422(3)	C(22)-C(23)	1.387(3)
C(1)-N(1)-O(1)	104.59(17)	C(23)-C(24)	1.384(4)
C(7)-O(1)-N(1)	109.83(16)	C(24)-C(25)	1.382(4)
O(2)-N(2)-O(3)	123.2(2)	C(25)-C(26)	1.386(3)
O(2)-N(2)-C(3)	118.4(2)	C(12)-C(11)-C(16)	120.2(2)
O(3)-N(2)-C(3)	118.4(2)	C(12)-C(11)-N(3)	121.86(18)
C(8)-N(3)-C(11)	126.78(18)	C(16)-C(11)-N(3)	117.88(18)
N(1)-C(1)-C(2)	126.8(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.5(2)
N(1)-C(1)-C(6)	112.10(19)	C(14)-C(13)-C(12)	120.3(2)
C(2)-C(1)-C(6)	121.06(19)	C(13)-C(14)-C(15)	119.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	115.2(2)	C(14)-C(15)-C(16)	121.9(2)

C(2)-C(3)-C(4)	125.3(2)	C(15)-C(16)-C(11)	117.67(19)
C(2)-C(3)-N(2)	118.0(2)	C(15)-C(16)-C(21)	118.80(18)
C(4)-C(3)-N(2)	116.7(2)	C(11)-C(16)-C(21)	123.4(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.8(2)	C(22)-C(21)-C(26)	118.5(2)
C(4)-C(5)-C(6)	117.7(2)	C(22)-C(21)-C(16)	120.4(2)
C(7)-C(6)-C(1)	103.90(18)	C(26)-C(21)-C(16)	121.0(2)
C(7)-C(6)-C(5)	135.2(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.8(2)
C(1)-C(6)-C(5)	120.9(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(2)
O(1)-C(7)-C(6)	109.57(19)	C(25)-C(24)-C(23)	120.0(2)
O(1)-C(7)-C(8)	120.47(19)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(2)
C(6)-C(7)-C(8)	129.63(19)	C(25)-C(26)-C(21)	120.7(2)

Table 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}
N(1)	28(1)	25(1)	50(1)	-3(1)	1(1)	-2(1)
O(1)	31(1)	22(1)	44(1)	-8(1)	3(1)	-2(1)
O(2)	43(1)	41(1)	48(1)	-1(1)	10(1)	10(1)
O(3)	46(1)	52(1)	100(2)	-9(1)	30(1)	-19(1)
O(4)	54(1)	25(1)	90(1)	-20(1)	35(1)	-11(1)
N(2)	34(1)	41(1)	37(1)	4(1)	4(1)	1(1)
N(3)	33(1)	17(1)	32(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
C(1)	28(1)	21(1)	34(1)	1(1)	-3(1)	0(1)
C(2)	28(1)	26(1)	38(1)	4(1)	-2(1)	-4(1)
C(3)	27(1)	32(1)	30(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(4)	37(1)	29(1)	38(1)	-5(1)	6(1)	-2(1)
C(5)	36(1)	26(1)	40(1)	-6(1)	5(1)	-8(1)
C(6)	29(1)	22(1)	30(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(7)	32(1)	20(1)	33(1)	-3(1)	-1(1)	-2(1)
C(8)	32(1)	23(1)	35(1)	-4(1)	6(1)	-2(1)
C(11)	28(1)	20(1)	25(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
C(12)	35(1)	21(1)	31(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
C(13)	37(1)	26(1)	38(1)	2(1)	-1(1)	-7(1)
C(14)	29(1)	36(1)	42(1)	1(1)	6(1)	-3(1)
C(15)	31(1)	33(1)	32(1)	-3(1)	2(1)	3(1)
C(16)	30(1)	19(1)	26(1)	0(1)	-2(1)	3(1)
C(21)	32(1)	23(1)	24(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(22)	35(1)	27(1)	36(1)	-7(1)	2(1)	3(1)
C(23)	48(2)	30(1)	41(1)	-9(1)	8(1)	-3(1)

C(24)	50(2)	38(1)	35(1)	-11(1)	3(1)	-14(1)
C(25)	34(1)	49(2)	35(1)	-1(1)	-6(1)	-6(1)
C(26)	33(1)	29(1)	34(1)	1(1)	-2(1)	2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1N3)	273	6173	5525	33
H(2)	7957	6366	4109	36
H(4)	6405	3102	3554	41
H(6)	3653	3315	4086	41
H(12)	-2018	3615	5213	35
H(13)	-4690	3072	5727	40
H(14)	-5942	4217	6591	43
H(15)	-4406	5836	6990	38
H(22)	-3253	7830	6713	39
H(23)	-1744	9279	7312	47
H(24)	1167	8966	7690	49
H(25)	2601	7228	7436	47
H(26)	1138	5803	6802	38

6.1.2 2-(Bis(2,4-dinitrophenyl)-methyl)-1,10-phenanthrolin (62)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **62**.

Identification code	62	
Empirical formula	$\text{C}_{50}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{O}_{16}$	
Formula weight	1052.84	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 18.4986(13) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 5.4729(3) \text{ \AA}$	$\beta = 94.391(9)^\circ$.
	$c = 24.115(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2434.2(3) \text{ \AA}^3$	
Z	2	

Density (calculated)	1.436 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.111 mm ⁻¹
F(000)	1080
Crystal size	0.1 x 0.04 x 0.03 mm ³
Theta range for data collection	2.21 to 23.53°.
Index ranges	-20<=h<=20, -5<=k<=6, -19<=l<=27
Reflections collected	9553
Independent reflections	3561 [R(int) = 0.0570]
Completeness to theta = 23.53°	98.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3561 / 0 / 353
Goodness-of-fit on F ²	0.908
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1045
R indices (all data)	R1 = 0.0912, wR2 = 0.1175
Extinction coefficient	0.0049(9)
Largest diff. peak and hole	0.263 and -0.211 e.Å ⁻³

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. All H atoms were positioned with idealized geometry and refined with isotropic using a riding model.

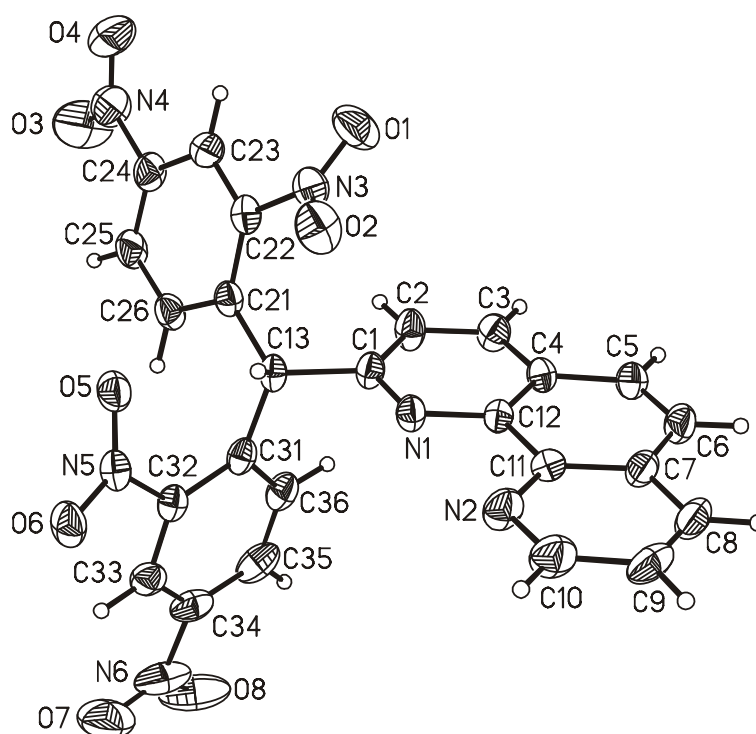
The crystal investigated contains a small amount of solvent which is completely disordered. Therefore, the data were corrected for disordered solvents using the SQUEEZE option in Platon.

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³).

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	5676(1)	5631(5)	3058(1)	28(1)
N(2)	6033(1)	9051(6)	3860(1)	40(1)
C(1)	5511(1)	3961(6)	2675(1)	29(1)
C(2)	6006(1)	2261(6)	2495(2)	35(1)
C(3)	6701(2)	2315(6)	2731(1)	34(1)
C(4)	6906(1)	4025(6)	3139(1)	29(1)
C(5)	7628(2)	4182(7)	3407(1)	34(1)
C(6)	7805(2)	5872(7)	3793(1)	37(1)
C(7)	7280(2)	7604(6)	3963(1)	33(1)
C(8)	7444(2)	9419(7)	4364(1)	39(1)
C(9)	6918(2)	10987(7)	4498(1)	43(1)

C(10)	6223(2)	10749(7)	4235(2)	46(1)
C(11)	6559(2)	7494(6)	3715(1)	30(1)
C(12)	6370(1)	5680(6)	3294(1)	26(1)
C(13)	4708(1)	4052(6)	2448(1)	27(1)
C(21)	4560(1)	3057(6)	1854(1)	28(1)
C(22)	4918(1)	3880(6)	1400(1)	31(1)
C(23)	4789(2)	3005(6)	865(1)	35(1)
C(24)	4271(2)	1189(7)	784(1)	37(1)
C(25)	3905(2)	271(7)	1203(2)	39(1)
C(26)	4052(1)	1196(6)	1734(1)	33(1)
N(3)	5475(1)	5808(6)	1460(1)	38(1)
O(1)	6009(1)	5561(5)	1196(1)	59(1)
O(2)	5382(1)	7505(5)	1771(1)	52(1)
N(4)	4131(2)	200(7)	213(2)	56(1)
O(3)	3846(2)	-1813(7)	165(1)	93(1)
O(4)	4326(1)	1427(6)	-179(1)	65(1)
C(31)	4241(1)	2830(6)	2859(1)	27(1)
C(32)	3547(1)	3639(6)	2981(1)	27(1)
C(33)	3145(2)	2547(6)	3372(1)	33(1)
C(34)	3425(2)	530(7)	3641(1)	39(1)
C(35)	4106(2)	-393(7)	3542(2)	44(1)
C(36)	4502(2)	796(6)	3160(1)	35(1)
N(5)	3185(1)	5677(5)	2673(1)	31(1)
O(5)	3377(1)	6209(4)	2213(1)	38(1)
O(6)	2693(1)	6742(4)	2891(1)	41(1)
N(6)	2972(2)	-784(7)	4021(1)	57(1)
O(7)	2395(2)	122(7)	4125(1)	74(1)
O(8)	3196(2)	-2740(6)	4207(1)	81(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-C(1)	1.320(4)	C(22)-N(3)	1.473(4)
N(1)-C(12)	1.364(3)	C(23)-C(24)	1.384(5)
N(2)-C(10)	1.326(4)	C(24)-C(25)	1.355(5)
N(2)-C(11)	1.359(4)	C(24)-N(4)	1.483(5)
C(1)-C(2)	1.398(4)	C(25)-C(26)	1.385(5)
C(1)-C(13)	1.543(4)	N(3)-O(2)	1.213(4)
C(2)-C(3)	1.367(4)	N(3)-O(1)	1.224(3)
C(3)-C(4)	1.389(5)	N(4)-O(3)	1.223(4)
C(4)-C(12)	1.414(4)	N(4)-O(4)	1.236(4)
C(4)-C(5)	1.441(4)	C(31)-C(36)	1.395(5)
C(5)-C(6)	1.336(5)	C(31)-C(32)	1.408(4)
C(6)-C(7)	1.438(5)	C(32)-C(33)	1.381(4)
C(7)-C(8)	1.403(5)	C(32)-N(5)	1.473(4)
C(7)-C(11)	1.420(4)	C(33)-C(34)	1.363(5)
C(8)-C(9)	1.355(5)	C(34)-C(35)	1.395(5)
C(9)-C(10)	1.394(5)	C(34)-N(6)	1.476(5)
C(11)-C(12)	1.444(4)	C(35)-C(36)	1.382(5)
C(13)-C(31)	1.520(4)	N(5)-O(5)	1.226(3)
C(13)-C(21)	1.536(4)	N(5)-O(6)	1.232(3)
C(21)-C(22)	1.398(4)	N(6)-O(7)	1.219(4)
C(21)-C(26)	1.400(4)	N(6)-O(8)	1.220(5)

C(22)-C(23)	1.379(5)	C(23)-C(22)-N(3)	114.2(3)
C(1)-N(1)-C(12)	117.8(2)	C(21)-C(22)-N(3)	121.6(3)
C(10)-N(2)-C(11)	117.2(3)	C(22)-C(23)-C(24)	116.8(3)
N(1)-C(1)-C(2)	123.8(3)	C(25)-C(24)-C(23)	122.8(3)
N(1)-C(1)-C(13)	113.0(3)	C(25)-C(24)-N(4)	119.7(3)
C(2)-C(1)-C(13)	123.2(3)	C(23)-C(24)-N(4)	117.6(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.3(3)	C(24)-C(25)-C(26)	118.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.4(3)	C(25)-C(26)-C(21)	122.6(3)
C(3)-C(4)-C(12)	117.4(2)	O(2)-N(3)-O(1)	124.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)	123.4(3)	O(2)-N(3)-C(22)	118.6(3)
C(12)-C(4)-C(5)	119.2(3)	O(1)-N(3)-C(22)	117.1(3)
C(6)-C(5)-C(4)	121.5(3)	O(3)-N(4)-O(4)	124.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.4(3)	O(3)-N(4)-C(24)	117.4(4)
C(8)-C(7)-C(11)	117.7(3)	O(4)-N(4)-C(24)	118.2(3)
C(8)-C(7)-C(6)	123.2(3)	C(36)-C(31)-C(32)	115.3(3)
C(11)-C(7)-C(6)	119.0(3)	C(36)-C(31)-C(13)	119.9(3)
C(9)-C(8)-C(7)	119.5(3)	C(32)-C(31)-C(13)	124.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.1(3)	C(33)-C(32)-C(31)	123.6(3)
N(2)-C(10)-C(9)	124.2(3)	C(33)-C(32)-N(5)	115.0(2)
N(2)-C(11)-C(7)	122.3(3)	C(31)-C(32)-N(5)	121.3(3)
N(2)-C(11)-C(12)	118.2(3)	C(34)-C(33)-C(32)	118.1(3)
C(7)-C(11)-C(12)	119.6(3)	C(33)-C(34)-C(35)	121.8(3)
N(1)-C(12)-C(4)	122.3(3)	C(33)-C(34)-N(6)	118.5(3)
N(1)-C(12)-C(11)	118.4(3)	C(35)-C(34)-N(6)	119.5(4)
C(4)-C(12)-C(11)	119.3(2)	C(36)-C(35)-C(34)	118.4(3)
C(31)-C(13)-C(21)	112.5(2)	C(35)-C(36)-C(31)	122.8(3)
C(31)-C(13)-C(1)	109.5(2)	O(5)-N(5)-O(6)	123.3(3)
C(21)-C(13)-C(1)	114.6(2)	O(5)-N(5)-C(32)	119.0(2)
C(22)-C(21)-C(26)	115.0(3)	O(6)-N(5)-C(32)	117.7(3)
C(22)-C(21)-C(13)	123.6(3)	O(7)-N(6)-O(8)	124.0(4)
C(26)-C(21)-C(13)	121.3(3)	O(7)-N(6)-C(34)	118.4(4)
C(23)-C(22)-C(21)	124.2(3)	O(8)-N(6)-C(34)	117.6(4)

Table 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}
N(1)	22(1)	31(2)	32(2)	-5(1)	-1(1)	2(1)
N(2)	41(1)	43(2)	35(2)	-16(2)	-1(1)	5(1)
C(1)	24(1)	31(2)	31(2)	-6(2)	-4(1)	1(1)
C(2)	26(2)	35(2)	43(2)	-14(2)	-4(1)	6(1)
C(3)	29(2)	36(2)	36(2)	-7(2)	0(1)	11(1)
C(4)	21(1)	34(2)	32(2)	1(2)	1(1)	5(1)
C(5)	25(1)	42(2)	35(2)	3(2)	-1(1)	5(1)
C(6)	29(2)	45(2)	36(2)	8(2)	-8(1)	0(2)
C(7)	33(2)	38(2)	27(2)	3(2)	-5(1)	-5(1)
C(8)	42(2)	46(2)	28(2)	-1(2)	-10(1)	-9(2)
C(9)	61(2)	42(2)	24(2)	-7(2)	-6(2)	-9(2)
C(10)	50(2)	50(3)	38(2)	-11(2)	4(2)	5(2)
C(11)	29(2)	35(2)	24(2)	0(2)	2(1)	-2(1)
C(12)	23(1)	30(2)	26(2)	-2(2)	-1(1)	-1(1)
C(13)	21(1)	27(2)	33(2)	-4(2)	-4(1)	0(1)
C(21)	21(1)	29(2)	33(2)	-3(2)	0(1)	3(1)
C(22)	25(1)	28(2)	39(2)	-1(2)	-2(1)	-1(1)
C(23)	34(2)	40(2)	31(2)	-2(2)	1(1)	-4(2)
C(24)	32(2)	42(2)	36(2)	-12(2)	-4(1)	-6(2)
C(25)	28(2)	47(2)	42(2)	-10(2)	-1(1)	-13(2)
C(26)	24(1)	36(2)	38(2)	-6(2)	2(1)	-7(1)
N(3)	33(1)	36(2)	43(2)	-1(2)	2(1)	-6(1)
O(1)	48(1)	67(2)	63(2)	-9(2)	19(1)	-23(1)
O(2)	50(1)	37(2)	68(2)	-15(2)	5(1)	-8(1)
N(4)	48(2)	78(3)	40(2)	-18(2)	-1(2)	-14(2)
O(3)	109(2)	109(3)	62(2)	-36(2)	10(2)	-67(2)
O(4)	74(2)	87(2)	35(2)	-3(2)	-5(1)	-8(2)
C(31)	28(2)	23(2)	29(2)	-6(2)	-6(1)	-1(1)
C(32)	27(1)	23(2)	31(2)	-4(2)	-4(1)	2(1)
C(33)	36(2)	35(2)	28(2)	-6(2)	2(1)	-5(2)
C(34)	57(2)	36(2)	25(2)	-5(2)	3(2)	-9(2)
C(35)	67(2)	30(2)	33(2)	-1(2)	-11(2)	6(2)
C(36)	35(2)	35(2)	34(2)	1(2)	-8(1)	8(2)
N(5)	23(1)	29(2)	39(2)	-2(2)	-2(1)	0(1)
O(5)	27(1)	42(2)	44(2)	13(1)	1(1)	2(1)
O(6)	30(1)	43(2)	50(2)	-11(1)	0(1)	12(1)
N(6)	97(3)	47(2)	29(2)	-1(2)	12(2)	-18(2)
O(7)	83(2)	88(3)	54(2)	8(2)	27(2)	-18(2)

O(8)	154(3)	46(2)	46(2)	9(2)	35(2)	-5(2)
------	--------	-------	-------	------	-------	-------

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5863	1099	2215	42
H(3)	7047	1175	2616	41
H(5)	7987	3058	3306	41
H(6)	8287	5932	3959	44
H(8)	7919	9546	4540	47
H(9)	7021	12232	4766	52
H(10)	5863	11877	4332	55
H(13)	4566	5815	2435	32
H(23)	5043	3619	567	42
H(25)	3554	-983	1134	47
H(26)	3799	542	2029	39
H(33)	2686	3184	3451	40
H(35)	4293	-1805	3732	53
H(36)	4973	204	3100	42

6.1.3 *N*-9-Anthracenylmethyl-*N*-[2-(2,4-dinitrophenyl)ethyl]-*N*-methyl-amin (12)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **12**.

Identification code	12	
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$	
Formula weight	415.44	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 7.1840(5) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 18.8732(13) \text{\AA}$	$\beta = 100.007(8)^\circ$.
	$c = 15.2094(11) \text{\AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2030.8(2) \text{\AA}^3$	
Z	4	

Density (calculated)	1.359 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.094 mm ⁻¹
F(000)	872
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³
Theta range for data collection	2.93 to 26.03°.
Index ranges	-7<=h<=8, -21<=k<=23, -18<=l<=18
Reflections collected	11425
Independent reflections	3973 [R(int) = 0.0389]
Completeness to theta = 26.03°	99.3 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3973 / 0 / 281
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1442
R indices (all data)	R1 = 0.0724, wR2 = 0.1556
Extinction coefficient	0.043(7)
Largest diff. peak and hole	0.397 and -0.467 e.Å ⁻³

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The H atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³).

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	-1243(3)	6320(1)	540(1)	52(1)
O(2)	527(3)	7208(1)	343(1)	69(1)
O(3)	1521(4)	8883(1)	2783(2)	95(1)
O(4)	3027(4)	8467(1)	4047(2)	100(1)
N(1)	-102(2)	6783(1)	827(1)	38(1)
N(2)	2040(4)	8399(1)	3289(2)	66(1)
N(3)	3271(2)	5510(1)	1447(1)	22(1)
C(1)	623(2)	6294(1)	2375(1)	23(1)
C(2)	494(3)	6869(1)	1792(1)	26(1)
C(3)	935(3)	7560(1)	2081(2)	36(1)
C(4)	1533(3)	7671(1)	2979(2)	39(1)
C(5)	1698(3)	7128(1)	3591(2)	40(1)
C(6)	1232(3)	6455(1)	3284(1)	31(1)
C(7)	369(2)	5521(1)	2124(1)	27(1)
C(8)	2310(2)	5186(1)	2123(1)	24(1)
C(9)	2785(3)	5148(1)	587(1)	38(1)

C(10)	5340(2)	5528(1)	1732(1)	22(1)
C(11)	5915(2)	6050(1)	2487(1)	19(1)
C(12)	5815(2)	6782(1)	2291(1)	21(1)
C(13)	5202(3)	7049(1)	1406(1)	26(1)
C(14)	5203(3)	7760(1)	1232(1)	33(1)
C(15)	5790(3)	8256(1)	1923(2)	37(1)
C(16)	6333(3)	8030(1)	2776(1)	33(1)
C(17)	6359(2)	7293(1)	2991(1)	25(1)
C(18)	6931(3)	7057(1)	3867(1)	29(1)
C(19)	7038(2)	6341(1)	4078(1)	26(1)
C(20)	7674(3)	6103(1)	4974(1)	38(1)
C(21)	7790(3)	5405(1)	5182(2)	45(1)
C(22)	7306(3)	4892(1)	4501(2)	42(1)
C(23)	6723(3)	5091(1)	3636(1)	30(1)
C(24)	6537(2)	5821(1)	3377(1)	23(1)

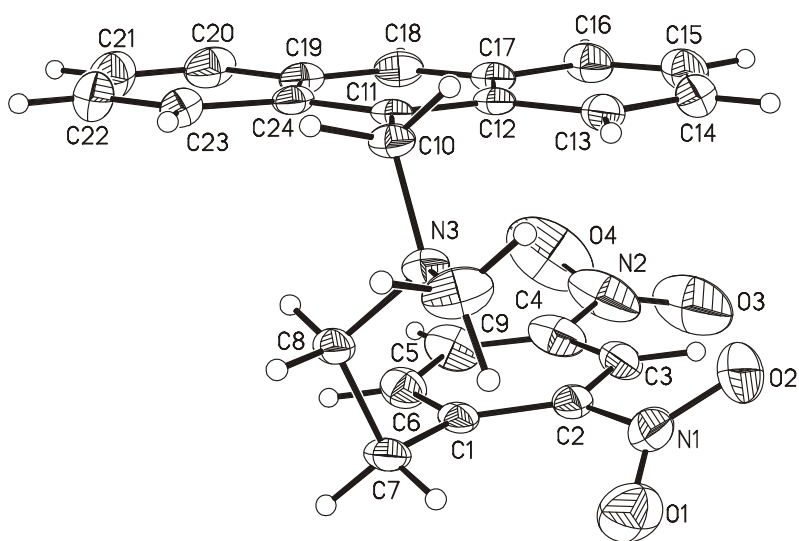


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

O(1)-N(1)	1.226(3)	C(10)-C(11)	1.514(2)
O(2)-N(1)	1.227(2)	C(11)-C(12)	1.413(2)
O(3)-N(2)	1.210(4)	C(11)-C(24)	1.416(2)
O(4)-N(2)	1.251(4)	C(12)-C(13)	1.433(3)
N(1)-C(2)	1.464(3)	C(12)-C(17)	1.440(2)
N(2)-C(4)	1.479(3)	C(13)-C(14)	1.367(3)
N(3)-C(9)	1.462(2)	C(14)-C(15)	1.415(3)
N(3)-C(8)	1.467(2)	C(15)-C(16)	1.357(3)
N(3)-C(10)	1.475(2)	C(16)-C(17)	1.429(3)
C(1)-C(2)	1.395(3)	C(17)-C(18)	1.397(3)
C(1)-C(6)	1.409(3)	C(18)-C(19)	1.388(3)
C(1)-C(7)	1.512(2)	C(19)-C(20)	1.433(3)
C(2)-C(3)	1.395(3)	C(19)-C(24)	1.447(3)
C(3)-C(4)	1.375(3)	C(20)-C(21)	1.355(3)
C(4)-C(5)	1.376(3)	C(21)-C(22)	1.416(3)
C(5)-C(6)	1.374(3)	C(22)-C(23)	1.362(3)
C(7)-C(8)	1.532(2)	C(23)-C(24)	1.434(3)
O(1)-N(1)-O(2)	123.0(2)	C(12)-C(11)-C(24)	119.72(15)
O(1)-N(1)-C(2)	119.84(17)	C(12)-C(11)-C(10)	118.57(15)
O(2)-N(1)-C(2)	117.05(19)	C(24)-C(11)-C(10)	121.70(15)
O(3)-N(2)-O(4)	125.0(3)	C(11)-C(12)-C(13)	122.65(16)
O(3)-N(2)-C(4)	117.8(3)	C(11)-C(12)-C(17)	120.06(16)
O(4)-N(2)-C(4)	117.2(3)	C(13)-C(12)-C(17)	117.29(16)
C(9)-N(3)-C(8)	111.32(15)	C(14)-C(13)-C(12)	121.13(18)
C(9)-N(3)-C(10)	110.24(14)	C(13)-C(14)-C(15)	121.05(19)
C(8)-N(3)-C(10)	112.11(14)	C(16)-C(15)-C(14)	120.03(19)
C(2)-C(1)-C(6)	115.58(17)	C(15)-C(16)-C(17)	121.05(18)
C(2)-C(1)-C(7)	126.75(17)	C(18)-C(17)-C(16)	121.27(17)
C(6)-C(1)-C(7)	117.37(16)	C(18)-C(17)-C(12)	119.32(17)
C(3)-C(2)-C(1)	122.71(18)	C(16)-C(17)-C(12)	119.40(17)
C(3)-C(2)-N(1)	115.48(17)	C(19)-C(18)-C(17)	121.68(17)
C(1)-C(2)-N(1)	121.81(17)	C(18)-C(19)-C(20)	121.30(18)
C(4)-C(3)-C(2)	117.99(19)	C(18)-C(19)-C(24)	119.56(16)
C(3)-C(4)-C(5)	122.34(19)	C(20)-C(19)-C(24)	119.13(18)
C(3)-C(4)-N(2)	118.3(2)	C(21)-C(20)-C(19)	121.5(2)
C(5)-C(4)-N(2)	119.3(2)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(2)
C(6)-C(5)-C(4)	118.1(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.8(2)
C(5)-C(6)-C(1)	123.26(19)	C(22)-C(23)-C(24)	121.97(19)

C(1)-C(7)-C(8)	109.19(14)	C(11)-C(24)-C(23)	123.69(16)
N(3)-C(8)-C(7)	111.64(14)	C(11)-C(24)-C(19)	119.62(16)
N(3)-C(10)-C(11)	111.50(13)	C(23)-C(24)-C(19)	116.69(16)

Table 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}
O(1)	47(1)	65(1)	41(1)	-6(1)	-2(1)	-6(1)
O(2)	55(1)	103(2)	46(1)	42(1)	2(1)	-11(1)
O(3)	81(2)	23(1)	191(3)	-8(1)	55(2)	-2(1)
O(4)	135(2)	84(2)	91(2)	-57(2)	49(2)	-54(2)
N(1)	26(1)	49(1)	38(1)	13(1)	6(1)	6(1)
N(2)	67(2)	36(1)	108(2)	-25(1)	53(2)	-15(1)
N(3)	16(1)	23(1)	26(1)	-6(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	15(1)	21(1)	34(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(2)	17(1)	26(1)	35(1)	5(1)	8(1)	3(1)
C(3)	26(1)	25(1)	61(1)	13(1)	19(1)	4(1)
C(4)	36(1)	28(1)	59(1)	-15(1)	25(1)	-4(1)
C(5)	43(1)	42(1)	39(1)	-13(1)	19(1)	-5(1)
C(6)	30(1)	33(1)	34(1)	-2(1)	12(1)	0(1)
C(7)	16(1)	20(1)	47(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
C(8)	18(1)	16(1)	39(1)	1(1)	7(1)	0(1)
C(9)	30(1)	47(1)	36(1)	-20(1)	0(1)	-2(1)
C(10)	16(1)	22(1)	29(1)	-5(1)	6(1)	0(1)
C(11)	11(1)	21(1)	27(1)	-4(1)	6(1)	-2(1)
C(12)	13(1)	24(1)	28(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C(13)	21(1)	27(1)	30(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
C(14)	29(1)	33(1)	38(1)	9(1)	8(1)	1(1)
C(15)	34(1)	22(1)	58(1)	4(1)	15(1)	0(1)
C(16)	30(1)	23(1)	47(1)	-8(1)	12(1)	-4(1)
C(17)	17(1)	23(1)	35(1)	-5(1)	9(1)	-2(1)
C(18)	22(1)	35(1)	30(1)	-11(1)	5(1)	-3(1)
C(19)	17(1)	36(1)	25(1)	-3(1)	5(1)	-1(1)
C(20)	28(1)	58(1)	26(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
C(21)	40(1)	63(2)	32(1)	14(1)	4(1)	9(1)
C(22)	38(1)	41(1)	45(1)	16(1)	6(1)	7(1)
C(23)	23(1)	30(1)	37(1)	4(1)	5(1)	3(1)
C(24)	13(1)	28(1)	27(1)	0(1)	6(1)	1(1)

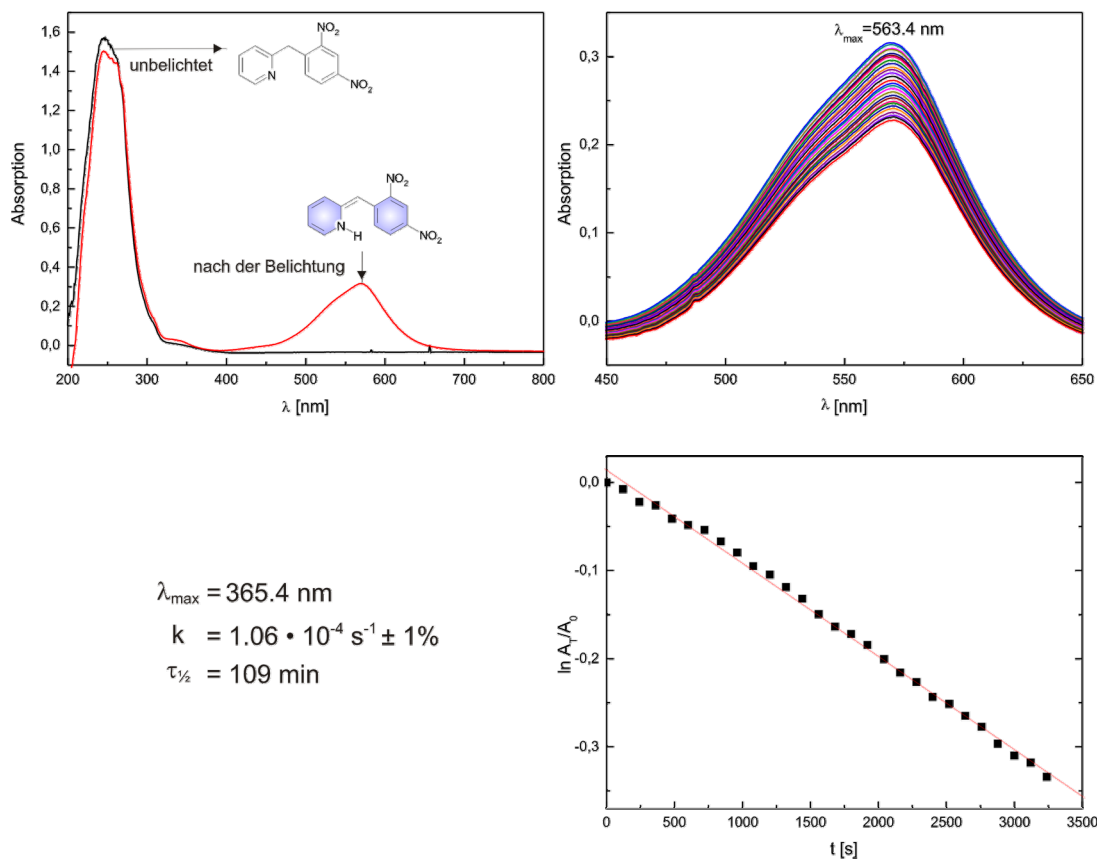
Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	825	7943	1669	43
H(5)	2123	7216	4208	48
H(6)	1325	6080	3706	38
H(7A)	-420	5476	1525	33
H(7B)	-280	5272	2558	33
H(8A)	3102	5245	2719	29
H(8B)	2154	4672	2002	29
H(9A)	3443	5376	150	58
H(9B)	1417	5176	380	58
H(9C)	3169	4650	656	58
H(10A)	5943	5663	1219	26
H(10B)	5795	5049	1930	26
H(13)	4789	6727	932	31
H(14)	4803	7924	639	40
H(15)	5804	8747	1789	44
H(16)	6701	8367	3237	39
H(18)	7255	7395	4331	35
H(20)	8023	6443	5434	45
H(21)	8196	5259	5782	54
H(22)	7389	4402	4650	50
H(23)	6430	4735	3192	36

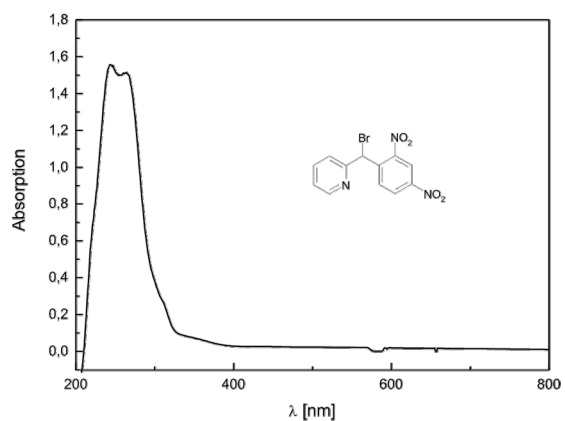
6.2 UV-Spektren

Die nachfolgenden gezeigten UV-Spektren wurden, wie in Abschnitt 5.2.7 beschrieben, bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen.

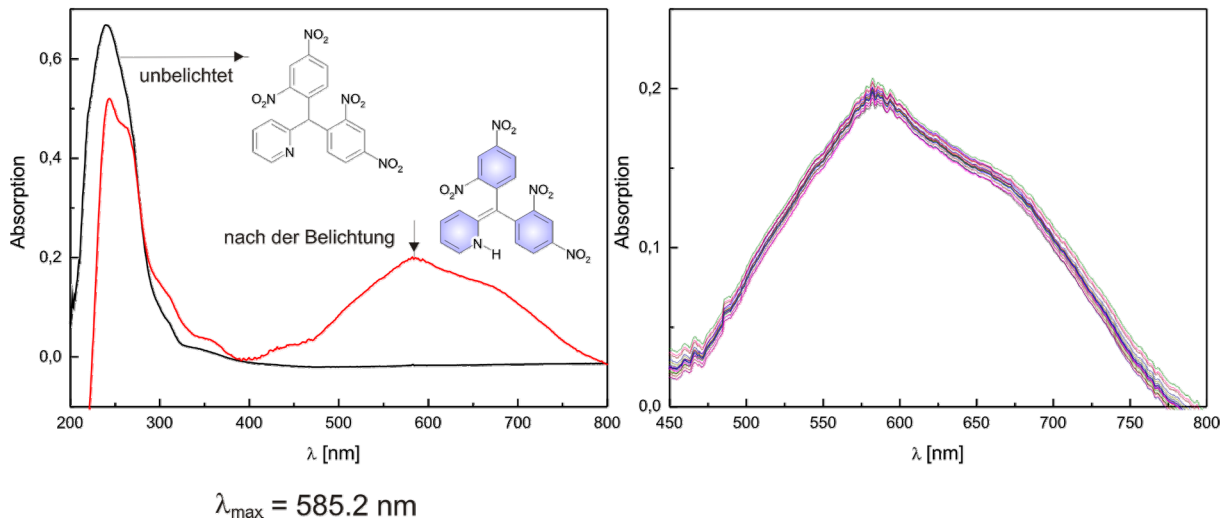
6.2.1 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin (11)



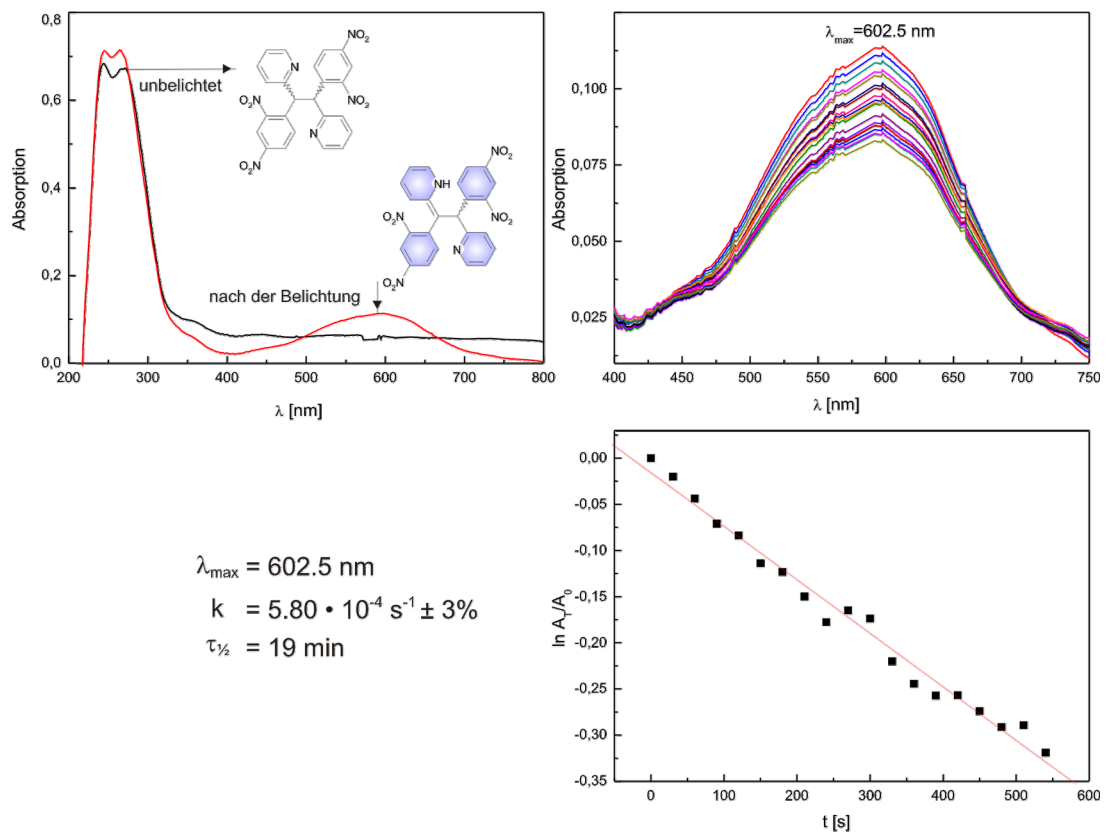
6.2.3 2-[Brom-(2,4-dinitrobenzyl)]pyridin (14)



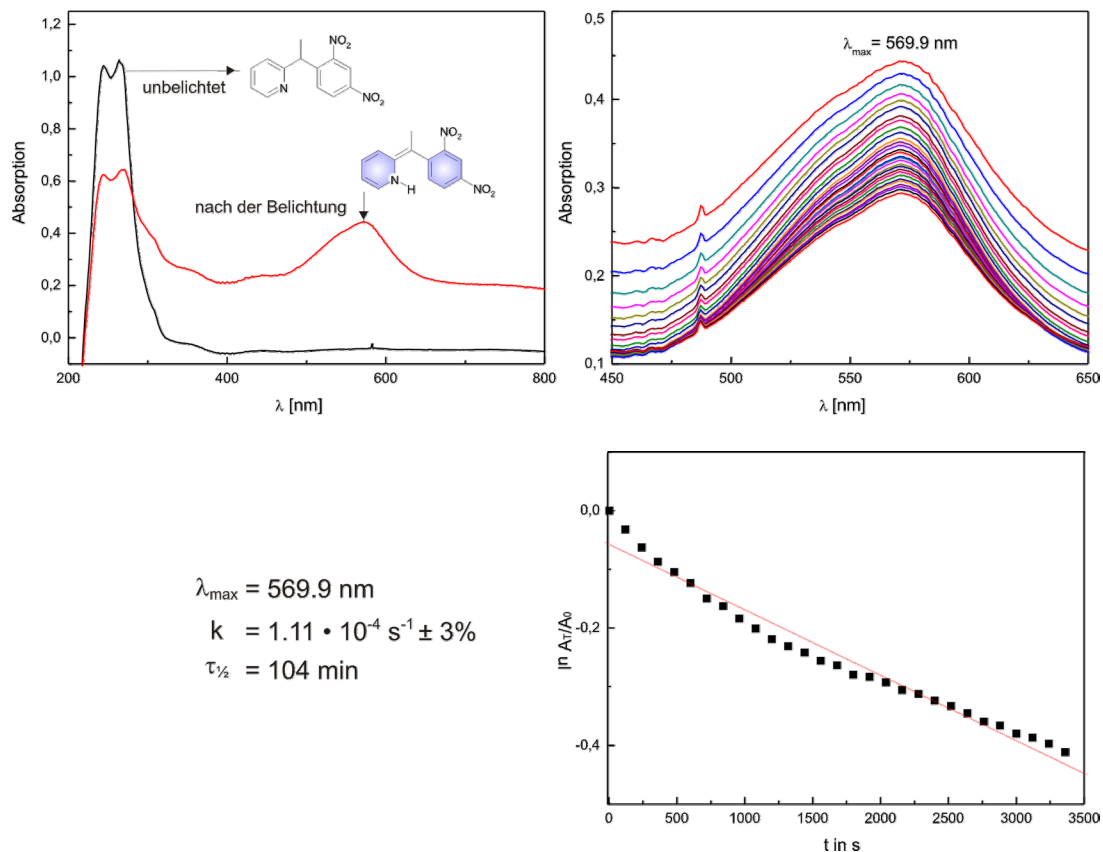
6.2.4 2-[Bis(2,4-dinitrophenyl)methyl]pyridin (15)



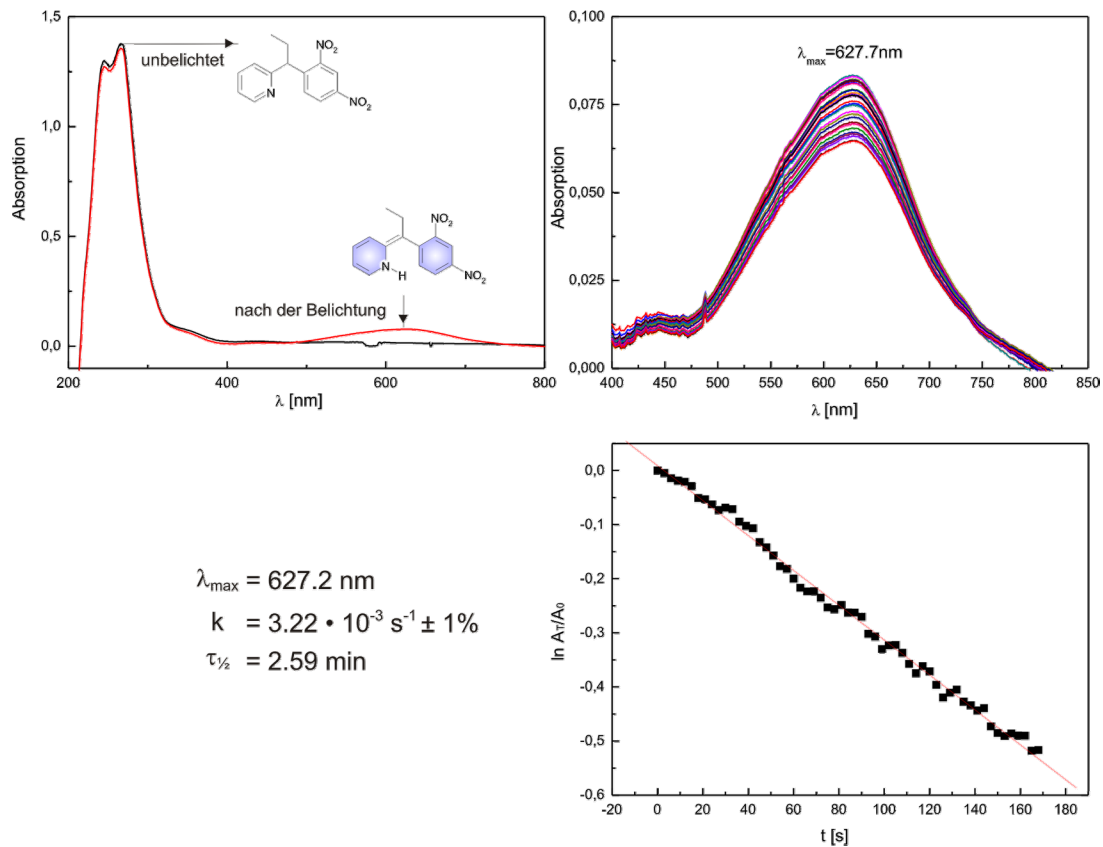
6.2.5 DL-1,2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethan (DL-20)



6.2.6 2-[1-(2,4-Dinitrophenylethyl)]pyridin (26)

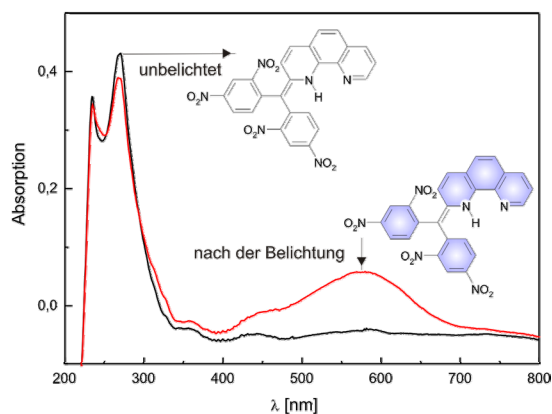


6.2.7 2-[1-[2,4-Dinitrophenyl]propyl]pyridin (28)



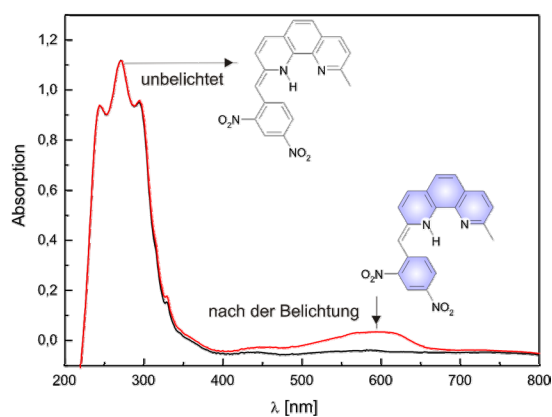
6.2.8 2-(Bis(2,4-dinitrophenyl)-methyl)-1,10-phenanthrolin (62)

$$\lambda_{\max} = 577.3 \text{ nm}$$



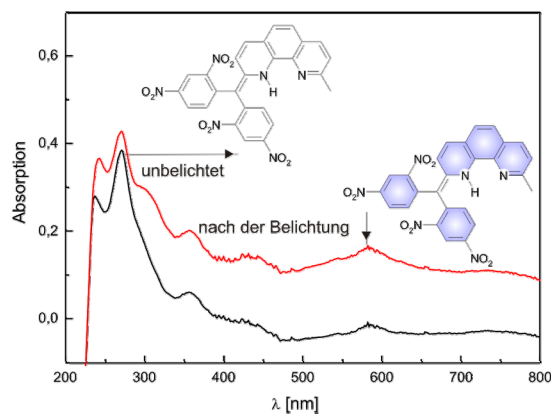
6.2.9 2-(2,4-Dinitrobenzyl)-9-methyl-1,10-phenanthrolin (64)

$$\lambda_{\max} = 597.6 \text{ nm}$$

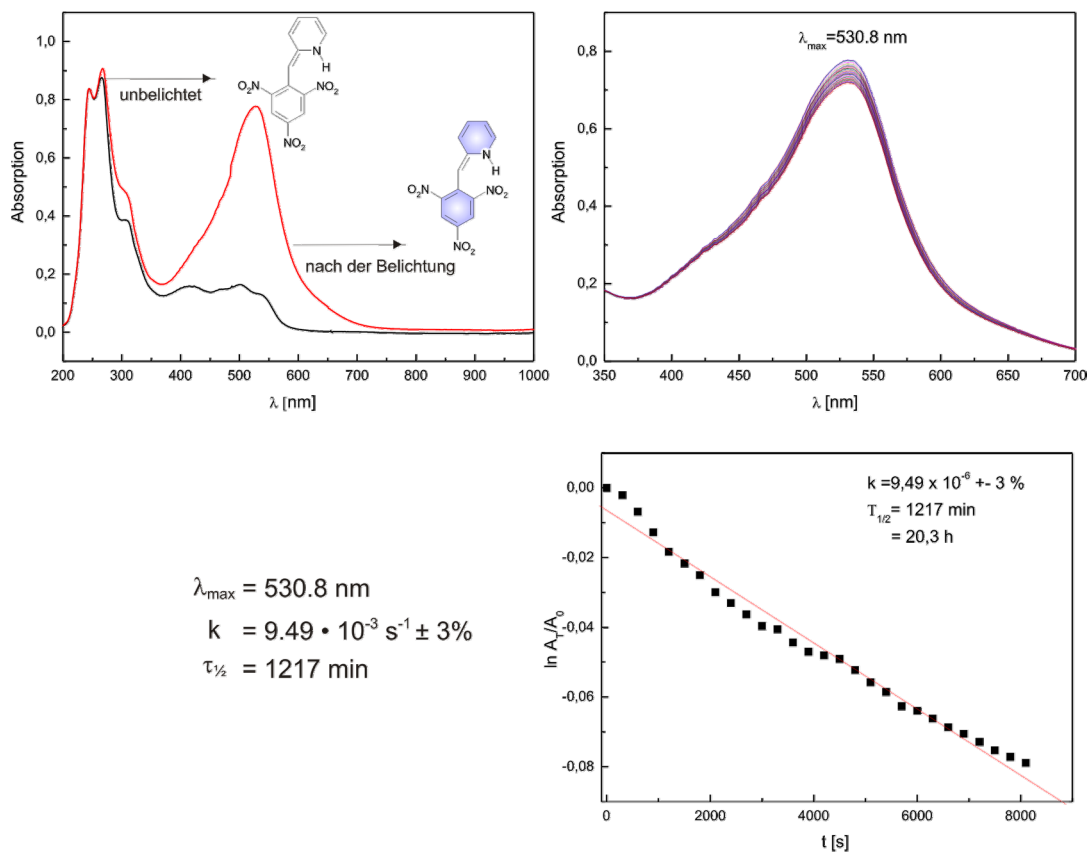


6.2.10 2-Bis(2,4-dinitrophenyl)-methyl-1,10-phenanthrolin (63)

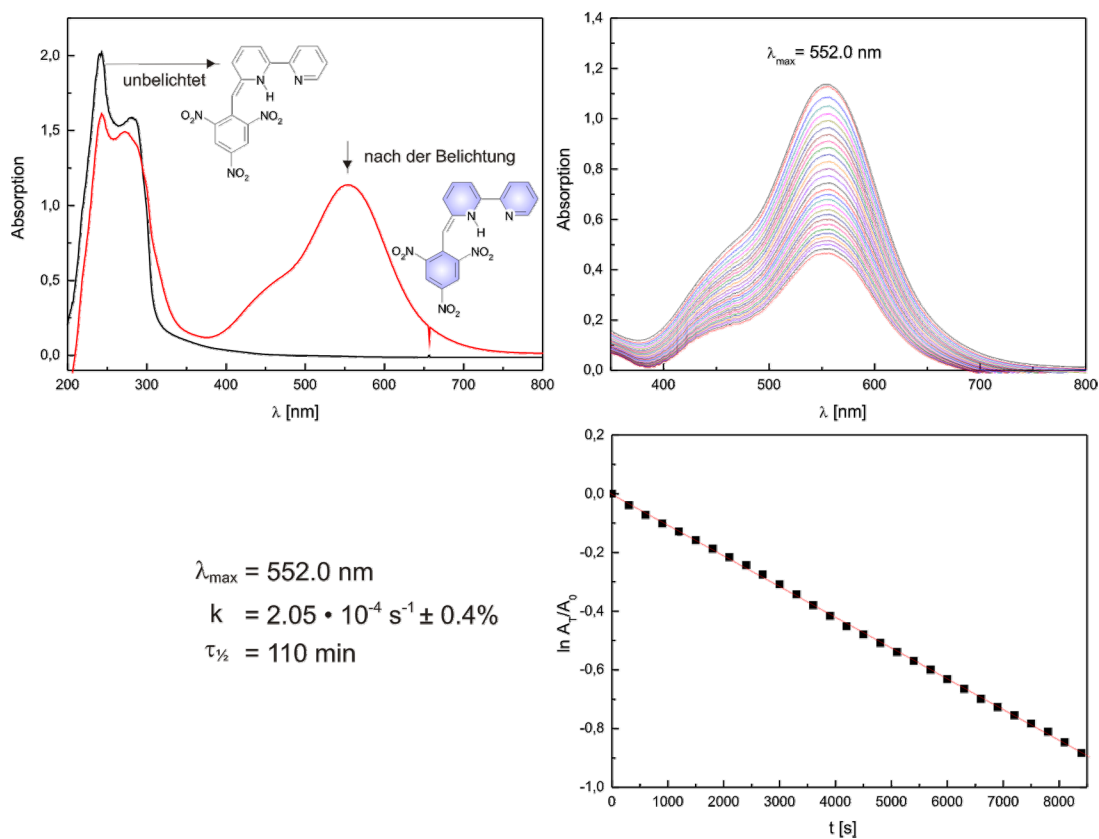
$$\lambda_{\max} = 586.1 \text{ nm}$$



6.2.11 2-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-pyridin (69)

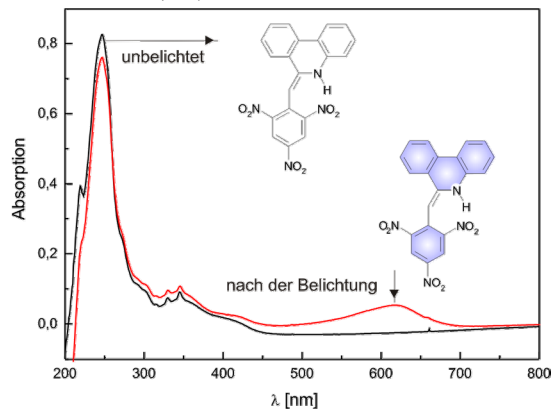


6.2.12 6-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-2,2'-bipyridin (70)

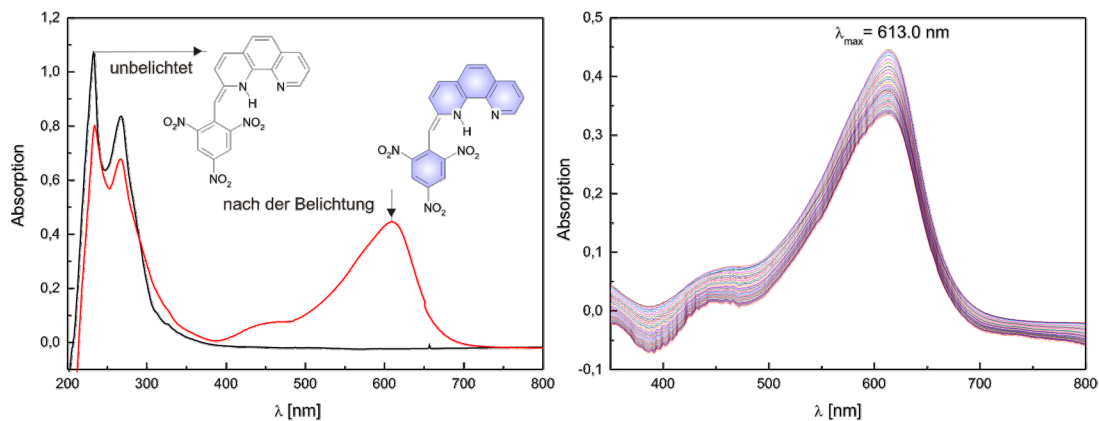


6.2.13 6-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-phenanthridin (71)

$$\lambda_{\max} = 613.0 \text{ nm}$$



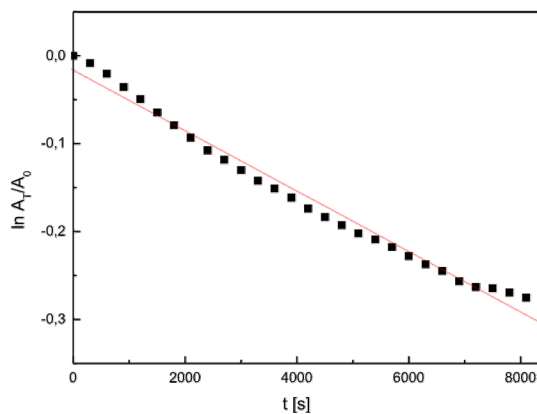
6.2.14 2-(2,4,6-Trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (72)



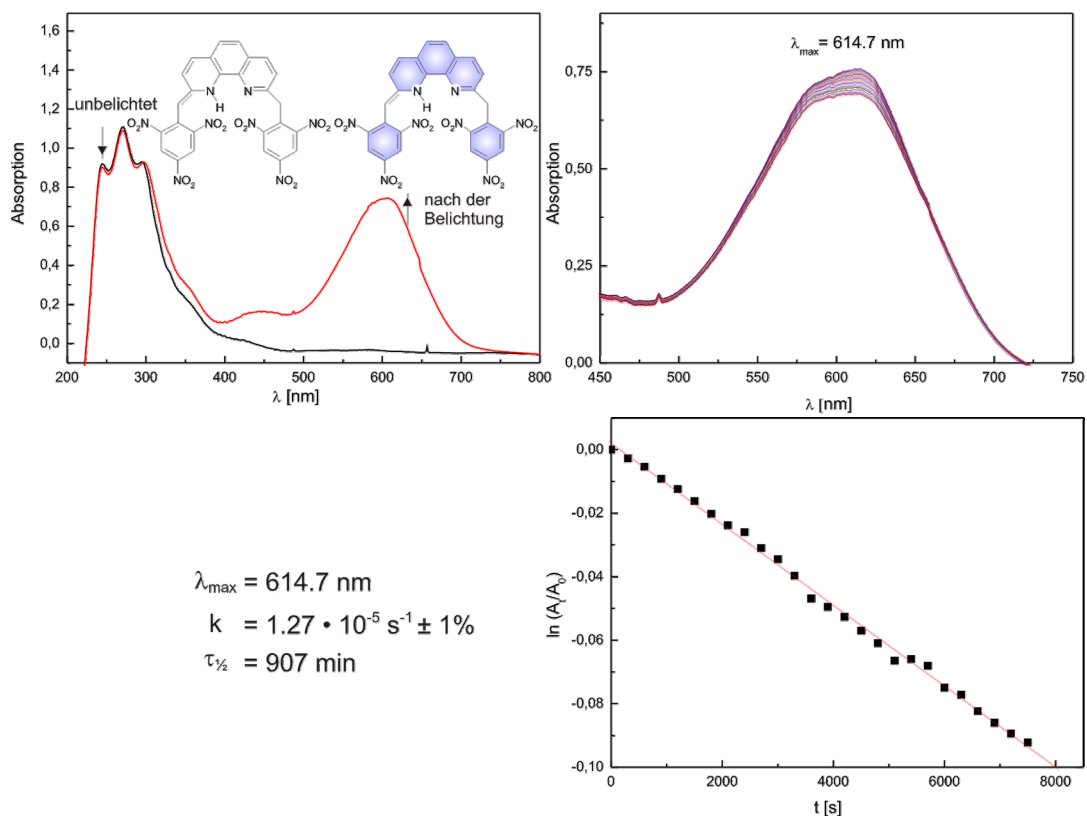
$$\lambda_{\max} = 613.0 \text{ nm}$$

$$k = 3.44 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \pm 3\%$$

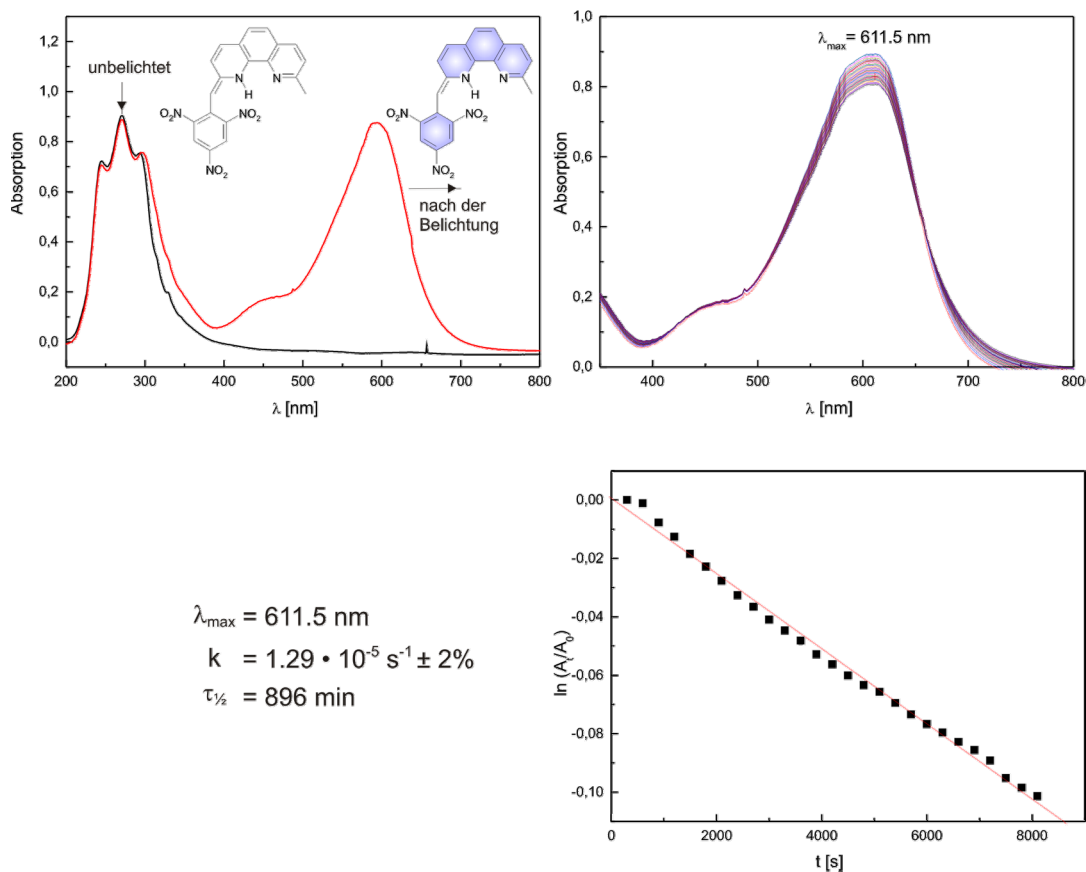
$$\tau_{1/2} = 336 \text{ min}$$



6.2.15 2,9-Bis(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (74)



6.2.16 2-Methyl-9-(2,4,6-trinitrobenzyl)-1,10-phenanthrolin (73)



6.3 Archiveinträge der durchgeführten Rechnungen

Bei den durchgeführten Rechnungen wurden imaginäre Frequenzen bis -27 cm^{-1} toleriert.

6.3.1 CH-11

```
1\1\GINC-ACID\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C12H9N3O4\KOEHLER\24-Apr-2005\0\ \#B
3LYP/6-31G* OPT FREQ=NORAMAN GEOM=(NODIST, NOANGLE) SYMM=LOOSE POP=NON
E\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/koehler/people/catrin/farblo
s1_b3lyp.hin\ \0,1\C,-4.1914014331,0.042412808,1.2758063777\C,-3.192782
2043,0.6543589175,0.5198287471\C,-2.5326976521,-0.1002293099,-0.456141
7448\N,-2.8138929945,-1.3925843901,-0.6857821033\C,-3.7707078224,-1.96
86284316,0.0512746446\C,-4.491575214,-1.2981946844,1.0395318551\C,-1.4
348736453,0.5017473271,-1.3261878092\C,-0.0453830705,0.1444560625,-0.8
224782667\C,0.8693311805,1.030898063,-0.2233645506\C,2.1525864712,0.64
0663337,0.1589335691\C,2.5198146409,-0.6821896844,-0.0258305941\C,1.64
96736701,-1.6084853452,-0.5994866568\C,0.3900304652,-1.1819334141,-0.9
978317429\N,0.5413690377,2.446325925,0.0410885566\O,1.4702743595,3.249
4288198,0.0358230184\O,-0.6321875137,2.740389933,0.2767491386\N,3.8640
012514,-1.1133628917,0.3925898437\O,4.5978331754,-0.2720843477,0.90700
55075\O,4.1644471029,-2.2902929581,0.1996574547\H,-4.7250722955,0.6050
598304,2.0370685354\H,-2.9208605565,1.6917767646,0.6794610667\H,-3.972
1080027,-3.0165444631,-0.164846742\H,-5.2625689462,-1.814382108,1.6033
801137\H,-1.5408613423,0.0715835842,-2.3273260247\H,-1.5616598285,1.57
96763236,-1.3990589066\H,2.8410627571,1.3527300075,0.59322143\H,1.9700
215138,-2.6347945591,-0.7303487829\H,-0.303323673,-1.8865413309,-1.445
0286927\ \Version=x86-Linux-G03RevB.04\HF=-927.6502847\RMSD=7.183e-09\R
MSF=2.911e-06\Dipole=1.9438556,-0.6293288,0.1707083\PG=C01 [X(C12H9N3O
4)]\ \@
```

6.3.2 *cis*-NH-11

```
1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C12H9N3O4\GOESCHEN\14-Aug-2008\0\
#b3lyp/6-31G* opt=calcfc freq\ \Weiterfuehrung der nicht konvergierten
Rechnung\ \0,1\C,4.8516961552,-1.249835486,-0.2780764289\C,3.6010262942
,-1.6129717482,0.1425681964\C,2.4993997647,-0.6898979224,0.1345204988\
N,2.8233356483,0.5822455774,-0.2916656476\C,4.0689426902,0.9639635728,
-0.6908787115\C,5.1055994216,0.076456498,-0.726208475\C,1.2201922346,-
1.1482815953,0.4864707289\C,-0.1378568523,-0.7183896798,0.404725301\C,
-0.7686349327,0.5646722802,0.2110164865\C,-2.1370211582,0.6916056714,-
0.0763758733\C,-2.9486059105,-0.4196397037,-0.0907911341\C,-2.42070447
95,-1.6910889642,0.2101388057\C,-1.0779956524,-1.8111014451,0.45176040
46\N,-0.1019114985,1.8228200813,0.4175060628\O,-0.6227844038,2.8656766
672,0.0188984372\O,0.9811515253,1.8185355712,1.0540491207\N,-4.3678337
235,-0.2708271184,-0.3779308304\O,-4.7937749989,0.8568559407,-0.638035
7471\O,-5.0624025569,-1.2913477511,-0.3465933298\H,5.6571065455,-1.978
3851746,-0.2653631815\H,3.4076066462,-2.6233366419,0.4864617917\H,4.16
22259445,2.0067432265,-0.9725536913\H,6.0848052633,0.3855116501,-1.070
5869857\H,1.2742653929,-2.2020759096,0.7438674698\H,-2.5537116784,1.67
45959955,-0.2461298748\H,-3.078791843,-2.5508923529,0.2313591602\H,-0.
6765182496,-2.8001935083,0.6493344468\H,2.1421374115,1.311694269,-0.06
39970002\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-927.6266777\RMSD=3.87
0e-09\RMSF=4.587e-06\Thermal=0.\Dipole=3.6904327,-1.2353047,-0.2476822\PG=C01
[X(C12H9N3O4)]\ \@
```

6.3.3 *trans*-NH-11

```
1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C12H9N3O4\GOESCHEN\14-Aug-2008\0\
#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin/
Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 1A/a-DNBP/CGPSS1Atrans.hin\ \0,1\C,1
.2268653296,-2.192832373,3.0980845689\C,0.8465489284,-1.1264438214,2.3
312816966\C,1.6959648999,-0.5982036155,1.2941960749\C,2.4877631606,-2.
8335148063,2.9060236512\C,3.3139599485,-2.3207848324,1.950734413\N,2.9
243375058,-1.2583043533,1.1912526535\C,1.4969629327,0.4980501988,0.466
2423436\C,0.2869041204,1.2355083575,0.2579275359\C,0.2360065937,2.6059
```

713622,-0.167082912\C,-0.9921212419,0.6219909617,0.430520346\C,-2.1854
31231,1.2845152719,0.244134571\C,-2.1660178537,2.6326839429,-0.1393095
398\C,-0.9647911594,3.2890687172,-0.3471874633\N,1.4361021457,3.412449
33,-0.4108176096\N,-3.4193534199,3.3460163064,-0.3434266336\O,1.317625
0232,4.6395123577,-0.3871032432\O,2.5085491395,2.8406177104,-0.6398452
203\O,-3.3643583078,4.5203730581,-0.7147616628\O,-4.4671192308,2.72852
15805,-0.1292133501\H,0.5654038395,-2.5440966749,3.8849676985\H,-0.088
525418,-0.6212883252,2.532295884\H,2.7961825713,-3.6804906744,3.505691
7912\H,4.3031549128,-2.710291252,1.7381459611\H,3.5665758737,-0.905358
8157,0.492451833\H,2.3686876879,0.8616773516,-0.0598866987\H,-1.023882
334,-0.4370619701,0.6552790977\H,-3.1361509954,0.7786134678,0.36071300
5\H,-0.9536414213,4.3288145394,-0.6431487916\ \ Version=AM64L-G03RevD.02
\ State=1-A \ HF=-927.6253714 \ RMSD=5.374e-09 \ RMSF=9.620e-06 \ Thermal=0. \ Di
pole=2.1578372,-3.8367234,1.3954844 \ PG=C01 [X(C12H9N3O4)] \ \@

6.3.4 CH-31

1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C17H12N4O4\GOESCHEN\15-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt \ \ Created with F.K. hin2com, origin : PSS2A_CH_
2.hin \ \ 0,1\C,-5.7568272442,1.6609195831,-1.2911617661\C,-5.763126828,2
.9410426814,-1.8437164263\C,-4.6434935797,3.7496379031,-1.6930634456\C
,-3.5409257207,3.2475665575,-0.985095866\C,-4.6185112134,1.2409941351,
-0.5955700132\C,-2.319135184,4.083670027,-0.8081097032\N,-2.3445384506
,5.3019364608,-1.3805779473\C,-1.272172313,6.0841685898,-1.2458938112\
C,-1.2134880698,3.6178273733,-0.083469469\C,-0.1028767763,4.4471192567
,0.048065917\C,-0.1248601868,5.709126719,-0.5437293522\C,-4.5804407665
,-0.1376370206,0.0585830011\C,-3.2881382646,-0.8761258075,-0.216255720
4\C,-3.23558114,-1.7561097897,-1.3089276735\C,-2.0892285824,-0.6906994
597,0.4963656515\C,-2.0736744893,-2.4271376427,-1.6724583669\C,-0.9161
51123,-2.1994527998,-0.933105076\C,-0.9021678937,-1.3275355812,0.14612
24599\N,0.3265306828,-2.8966501599,-1.3025096856\O,1.3262138583,-2.677
6665462,-0.6216532144\O,0.282786651,-3.6544683665,-2.2703512962\H,-6.6
145469294,1.0024406289,-1.3926312252\H,-6.631785598,3.3000464093,-2.38
92939463\H,-4.5918262604,4.7493797377,-2.1057486048\H,-1.3317890943,7.
0612701895,-1.7232233929\H,-1.2336845338,2.6332098105,0.3652249872\H,0

.7652736787,4.1096816723,0.6076329398\H,0.7190535303,6.387970101,-0.46
59075507\H,-4.7263925685,-0.0249502017,1.1344636505\H,-5.4119546035,-0
.7364289248,-0.3260024535\H,-2.0488778005,-3.1116626944,-2.5112975769\
H,0.007807877,-1.1506253828,0.7032154366\N,-2.0052983374,0.1774190263,
1.6894078685\O,-0.9368878104,0.7556638538,1.8834188715\O,-2.9742350388
,0.2342386099,2.4411217048\N,-3.5368999255,2.0139763044,-0.4480650229\
H,-4.1391389514,-1.911638253,-1.8910288823\ \Version=AM64L-G03RevD.02\
tate=1-A\HF=-1174.7518535\RMSD=6.385e-09\RMSF=2.439e-06\Thermal=0.\Dip
ole=-1.5828206,0.2527159,-0.7334086\PG=C01 [X(C17H12N4O4)]\ \@

6.3.5 *cis*-NH-31

1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C17H12N4O4\GOESCHEN\16-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 2A/PSS2A_NH_cis_2.hin\ \0,1\C,0.321
2462661,-1.6376327072,0.353963687\C,0.0987919243,-0.2900693445,0.35252
73977\C,1.1779724581,0.630120714,0.2152214832\C,2.446127589,0.13005877
58,0.0694953458\C,1.6479316778,-2.1828855518,0.2341975426\N,2.64122405
34,-1.2274106371,0.0839170609\C,3.6831155763,0.9266330539,-0.114057517
\C,3.685836951,2.3264465874,-0.1859308076\C,4.8998380909,2.983326829,-
0.3626248333\C,6.0716504828,2.2331451766,-0.4665998946\N,4.8137619823,
0.2033662455,-0.2143730202\C,5.972142187,0.8440071475,-0.387583948\C,1
.853557302,-3.558114423,0.2189504313\H,3.6026234244,-1.5055889891,-0.0
986964548\C,3.0875348095,-4.2814754478,0.2059326141\C,4.2914946058,-3.
7125598888,0.7305058021\C,3.238789297,-5.6189355396,-0.2995584634\C,5.
5065940317,-4.36213239,0.7275019676\C,5.5937049255,-5.6490338122,0.180
2871595\C,4.4656567828,-6.2753496243,-0.3260221571\N,2.1259526482,-6.3
908408258,-0.8631615666\N,6.8720522467,-6.342494683,0.1601470071\O,2.4
018911155,-7.3162029485,-1.63081255\O,0.969554432,-6.0988100546,-0.540
8640405\O,6.9043039945,-7.4884596529,-0.2946862811\O,7.8557662885,-5.7
378751108,0.6004438287\H,-0.49892341,-2.3397601011,0.4559891414\H,-0.9
127195473,0.090900825,0.4577706618\H,0.9951540462,1.6965255471,0.22404
31745\H,2.7643991203,2.8925180025,-0.1084916173\H,4.9293556263,4.06753
6828,-0.4205338411\H,7.0373680767,2.7078893879,-0.6063022112\H,6.85755
65059,0.2168962604,-0.4658797972\H,0.9490780405,-4.1426787542,0.163556

64\H,4.238271394,-2.7526032983,1.2308834523\H,6.3894317083,-3.90677536
02,1.159321661\H,4.5346832959,-7.2694622357,-0.7455250574\ \Version=AM6
4L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1174.7324313\RMSD=3.473e-09\RMSF=2.965e-06
\Thermal=0.\Dipole=-0.8403968,5.3206555,0.5104161\PG=C01 [X(C17H12N4O4
)]\ \@

6.3.6 *trans*-NH-31

1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C17H12N4O4\GOESCHEN\16-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 2A/PSS2A_NH_trans_1.hin\ \0,1\C,3.5
986809045,-5.8694062899,0.462733479\C,4.8880156905,-6.3079651709,0.596
3912619\C,5.9947661211,-5.4346319372,0.4097288078\C,5.7362540074,-4.11
71050779,0.1204242165\C,3.3077942789,-4.5003858898,0.1255820444\N,4.44
16300973,-3.7059573809,-0.0086159326\C,6.7495138337,-3.0510414238,-0.0
769756801\C,8.1276085822,-3.2836843385,0.0245568655\C,9.0004439553,-2.
2184905086,-0.1776167557\C,8.4796250889,-0.9583905289,-0.4722384776\N,
6.2473922974,-1.8359251405,-0.3619707183\C,7.0933675385,-0.8214420721,
-0.5520734587\C,2.0722209905,-3.8736722451,0.008386066\C,0.7838012685,
-4.4900970717,-0.0728734756\C,0.6281450738,-5.8098334707,-0.6021964843
\C,-0.4471825361,-3.8590336691,0.3155372481\C,-0.5856071103,-6.4515538
565,-0.7047910032\C,-1.747020309,-5.7915550298,-0.2773223765\C,-1.6791
67555,-4.5033070608,0.2258676801\N,-0.5094246098,-2.5055122037,0.87413
92673\N,-3.0373466684,-6.4553469059,-0.3830343806\O,-1.5151293709,-2.1
955413528,1.5182695867\O,0.4315935842,-1.7287347636,0.6746672098\O,-4.
0423348117,-5.8318426033,-0.0328425969\O,-3.0495213267,-7.6117870055,-
0.8179781224\H,2.7735095408,-6.5382884724,0.6662498165\H,5.0732135638,
-7.3418445948,0.8736236142\H,7.0080889624,-5.7984897477,0.5146575641\H
,4.3341181117,-2.7158854502,-0.2242772498\H,8.5130154059,-4.2699906386
,0.2569485211\H,10.0732931688,-2.3713762119,-0.1046762509\H,9.12663435
92,-0.10271699,-0.6359648027\H,6.6408141954,0.1415038384,-0.7784723429
\H,2.0868081321,-2.793112662,0.0101405411\H,1.5041735048,-6.3035388999
,-1.0049951145\H,-0.6656198831,-7.4426678821,-1.1344999492\H,-2.575545
0768,-3.996626291,0.5552533824\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=
-1174.7311071\RMSD=5.381e-09\RMSF=5.934e-06\Thermal=0.\Dipole=5.983817

3,0.0308139,-0.4197776\PG=C01 [X(C17H12N4O4)]\ \@

6.3.7 CH-33

1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H13N3O4\GOESCHEN\17-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 3A/PSS 3A/PSS3A_CH_1.hin\ \0,1\C,-0
.4554093149,-3.0690691929,-1.9168229115\C,0.6529345125,-3.8795520855,-
1.6126101893\C,1.8599367187,-3.3078607574,-1.2552161906\C,2.011143024,
-1.9045370262,-1.1842252376\C,-0.3369904802,-1.693705878,-1.853141061\
C,0.8859075157,-1.0856850189,-1.4863300016\C,3.2587905229,-1.254890913
9,-0.8250441447\C,1.0447853984,0.3543941449,-1.4048427721\N,2.16392581
66,0.9326665962,-1.0829135252\C,3.2765077281,0.1658660139,-0.798997124
7\C,4.4510366248,-1.9437119585,-0.508503574\C,5.6070043449,-1.25510715
07,-0.1858649179\C,5.6180072385,0.1526452632,-0.1679027021\C,4.4657980
41,0.8520104346,-0.4705527016\C,-0.1514788258,1.2548344955,-1.70731523
47\C,0.0927601943,2.7259142423,-1.4615652654\C,-0.6074576593,3.3574846
104,-0.4231502236\C,0.9976714393,3.5283124756,-2.1827247385\C,-0.44110
53857,4.704786765,-0.1188075337\C,0.4683296849,5.4465346427,-0.8656292
118\C,1.2038599468,4.8722623916,-1.8937201698\N,1.7846828922,2.9951841
28,-3.312641831\N,0.662607148,6.8729756228,-0.5597035759\O,2.861283097
7,3.5341529889,-3.5514431178\O,1.3026244261,2.072935528,-3.9681326958\
O,1.4696269548,7.4978646455,-1.244698046\O,0.002617923,7.3483629172,0.
3633569622\H,-1.4001924517,-3.5225690369,-2.202299916\H,0.5621576997,-
4.9612141713,-1.6610274005\H,2.7017401765,-3.9533017481,-1.0294358073\
H,-1.1951289169,-1.0759306671,-2.0954608837\H,4.4714770853,-3.02861191
1,-0.5184784159\H,6.512409305,-1.8064363658,0.0523429766\H,6.531125556
3,0.6854403374,0.0819773143\H,4.4377339686,1.9369890723,-0.471430328\H
,-0.4548062803,1.098063202,-2.7470086148\H,-0.9948902524,0.9444001066,
-1.0792174234\H,-1.3028411118,2.7677238629,0.1665493309\H,-0.995196577
,5.180602544,0.6808154227\H,1.921411271,5.4543228507,-2.4556175191\ \Ve
rsion=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1234.9397065\RMSD=8.743e-09\RMSF=
3.777e-06\Thermal=0.\Dipole=-0.9952713,-2.3783131,0.7508601\PG=C01 [X(
C20H13N3O4)]\ \@

6.3.8 *cis*-NH-33

```
1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H13N3O4\GOESCHEN\19-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : PSS3A_NH_
cis_2.hin\ \0,1\C,7.2687145411,2.2581758818,0.420825614\C,8.4286795746,
1.6716712807,0.9407314527\C,8.4108813152,0.3461737595,1.3443188788\C,7
.2491607262,-0.4430531077,1.2336538371\C,6.1129462907,1.5042782966,0.3
017031373\C,6.0780201107,0.147975822,0.6835141305\C,7.2235413559,-1.83
95715649,1.6836186391\C,4.8406399478,-0.6388090094,0.5380150523\N,4.89
97781697,-1.9241032131,1.0259930395\C,6.0122227109,-2.5521807427,1.564
9852612\C,8.3259962619,-2.5210526792,2.2313597632\C,8.2341158689,-3.84
5784574,2.6383521166\C,7.0213966049,-4.5343441596,2.5076206893\C,5.914
1572432,-3.89151268,1.9744360688\C,3.7112278547,-0.1448965114,-0.09307
23574\C,2.4070540324,-0.7486391667,-0.1615028435\C,1.9131165559,-1.565
1201686,0.9015794672\C,1.4885311902,-0.5682372438,-1.2471130451\C,0.67
00966051,-2.1650755887,0.8867640172\C,-0.1620843533,-1.9795583103,-0.2
228825662\C,0.2406655273,-1.1833942548,-1.2835698964\N,1.7993139522,0.
2505009875,-2.4268477822\N,-1.4750060676,-2.6139207943,-0.2580202451\O
,-2.1961866747,-2.3948314639,-1.2326819733\O,-1.7822929639,-3.33597181
98,0.6945323772\H,7.2675011045,3.3007468544,0.1173896867\H,9.340581993
8,2.2537682886,1.0388607378\H,9.3156698139,-0.0846822348,1.7575212566\
H,5.2176439565,1.9794225885,-0.0798009296\H,4.1020872499,-2.5170461907
,0.8366899835\H,9.2758966715,-2.0092499458,2.3382611963\H,9.1037224274
,-4.344488412,3.0550240649\H,6.9426719934,-5.5711818157,2.820977868\H,
4.9678378951,-4.416698655,1.8670482192\H,3.833215869,0.7600585538,-0.6
605678054\H,2.5125564224,-1.6532381806,1.8014805173\H,0.3173287896,-2.
7543533488,1.7245034176\H,-0.4059082018,-1.0432705788,-2.1389454756\O,
2.6342387082,1.1540232785,-2.3229757297\O,1.1913119264,0.0006578233,-3
.4689278405\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1234.9282566\RMSE=
5.457e-09\RMSF=3.539e-06\Thermal=0.\Dipole=3.3353077,-0.2146594,1.9530
94\PG=C01 [X(C20H13N3O4)]\ \@
```

6.3.9 *trans*-NH-33

```
1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H13N3O4\GOESCHEN\20-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : PSS3A_NH_
trans_1.hin\ \0,1\C,7.1608592112,2.4579590221,1.178599376\C,8.374489384
7,1.8093163805,1.4373141819\C,8.4127016255,0.4272487161,1.5357729676\C
,7.2573864318,-0.3569847352,1.3468436234\C,6.0135128266,1.7082586366,0
.975899972\C,6.0425162117,0.3001346811,1.0041608633\C,7.2667646185,-1.
8060836145,1.5718286214\C,4.8154314734,-0.4818201023,0.774104518\N,4.8
777210985,-1.7848163724,1.2343852254\C,6.0254761016,-2.4794905172,1.57
08861128\C,8.4188626288,-2.5628290044,1.8514771219\C,8.3458858761,-3.9
204194525,2.1352591366\C,7.1008679162,-4.5628096827,2.1546678508\C,5.9
454848035,-3.8485489234,1.8750077893\C,3.5981391688,-0.0783049265,0.25
5532452\C,3.2674678198,1.0298392563,-0.6058084117\C,4.2164065523,1.524
8060941,-1.5484348721\C,1.9780206045,1.6450225758,-0.6722070941\C,3.93
359006,2.5240148245,-2.4538363435\C,2.6518558722,3.092551513,-2.462930
2144\C,1.6791143147,2.6624964521,-1.5785431274\N,0.87782976,1.28800224
,0.2317709583\N,2.3336747075,4.1456252465,-3.4224680884\O,1.188980781,
4.6014697343,-3.4223070357\O,3.2363606699,4.5176011334,-4.177038439\H,
7.110602647,3.5423343888,1.1528255205\H,9.2812462377,2.3866286706,1.59
42700682\H,9.3502558549,-0.0522913536,1.7933956037\H,5.0720466776,2.21
48299161,0.8088593767\H,4.0337589841,-2.3337386426,1.1263188443\H,9.39
15821488,-2.0830849759,1.8423899375\H,9.2528862457,-4.4790792975,2.344
2754944\H,7.0351693906,-5.6228932099,2.3815631147\H,4.975630363,-4.340
5381739,1.8773380342\H,2.7680318136,-0.7399530974,0.4690098224\H,5.195
7888799,1.0618552711,-1.5708178936\H,4.6710198792,2.8608895078,-3.1720
704321\H,0.6962384149,3.1126887534,-1.5807664891\O,0.9112576079,0.1990
372886,0.8142720951\O,-0.0393566637,2.1006117793,0.3639157584\ \Version
=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1234.921254\RMSD=4.823e-09\RMSF=2.697e
-06\Thermal=0.\Dipole=3.0364767,-2.3191668,1.2877987\PG=C01 [X(C20H13N
3O4)]\ \@
```

6.3.10 CH-32

1\1\GINC-ACID5\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C19H12N4O4\GOESCHEN\19-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 4A/PSS4A_CH_1.hin\ \0,1\C,2.6939800
502,-0.2612298309,-2.7520173896\C,4.0306520367,-0.4053902728,-3.248967
4302\C,4.3431232044,-0.0421509509,-4.5235344668\C,3.3449603753,0.49463
90948,-5.4020894877\C,2.0034292228,0.6586292074,-4.9499124331\C,1.6721
448765,0.2687266872,-3.586719257\C,2.3287044793,-0.6341729332,-1.43787
47623\C,1.0272783878,-0.4769596674,-1.019318843\C,0.08351305,0.0625051
926,-1.9266684584\N,0.3976729497,0.4215442185,-3.1577935375\N,1.025487
1124,1.1608831314,-5.7395545883\C,1.3410828506,1.5060802568,-6.9767656
797\C,2.6349615777,1.3860558123,-7.5263144582\C,3.6387406244,0.8776797
512,-6.7300288503\C,-1.3580908057,0.2606252844,-1.4707463403\C,-2.2909
556807,0.7778490445,-2.5430529868\C,-2.8274676454,2.0651702471,-2.3906
396197\C,-2.6577263776,0.0830690891,-3.7132161359\C,-3.6829052086,2.63
73444601,-3.3256845429\C,-4.0077219178,1.9044764874,-4.4626241519\C,-3
.4990972128,0.6311863887,-4.6752026805\N,-2.1852707001,-1.2882681566,-
3.9941064016\N,-4.9091342908,2.4902883892,-5.4672292808\O,-2.253669882
,-1.6846060824,-5.1537702007\O,-1.7808009586,-1.9677467993,-3.05086757
89\O,-5.1802955122,1.8118505545,-6.4558052559\O,-5.3357880689,3.624290
3617,-5.2517128446\H,4.7902449357,-0.8139544435,-2.5869269426\H,5.3576
227171,-0.1545184566,-4.8982855412\H,3.0818571091,-1.0480585541,-0.771
3898276\H,0.7218333181,-0.7643626093,-0.0170349637\H,0.5299195214,1.90
44167243,-7.5854241758\H,2.8235133076,1.6893522691,-8.551769619\H,4.65
28739424,0.765197989,-7.1064400589\H,-1.7308360872,-0.685963422,-1.069
2142713\H,-1.3630306211,0.9803817894,-0.6419657245\H,-2.5561935781,2.6
370567976,-1.5084563846\H,-4.0920988298,3.6308528031,-3.1906414094\H,-
3.7460462717,0.0756161474,-5.5690244187\ \Version=AM64L-G03RevD.02\Stat
e=1-A\HF=-1250.9750833\RMSD=7.005e-09\RMSF=8.911e-06\Thermal=0.\Dipole
=2.0822918,0.3302382,1.6300071\PG=C01 [X(C19H12N4O4)]\ \@

6.3.11 cis-NH-32

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C19H12N4O4\GOESCHEN\19-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 4A/PSS4A_NH_cis_2.hin\ \0,1\C,1.472
0513728,-3.4730490992,-0.5916620324\C,2.6582166473,-4.2549959803,-0.68
02870422\C,3.9017535698,-3.6794612105,-0.6037756798\C,4.0337964459,-2.
2705949881,-0.4312066644\C,1.5825290664,-2.0877352328,-0.4305563536\C,
2.8659230836,-1.4591163301,-0.3443347717\C,5.2774883849,-1.5987802175,
-0.3381668835\N,2.8956066885,-0.1110413994,-0.1809107121\C,4.077203723
4,0.4728322115,-0.0967101282\C,5.3023070033,-0.2315306005,-0.171023988
2\C,0.1386500984,-4.014757533,-0.6433539852\N,0.4612825818,-1.30284187
08,-0.3484955581\C,-0.839306737,-1.7717564063,-0.4083966787\C,-0.95019
40754,-3.2078894005,-0.5481592205\C,-1.9778302816,-0.9891325786,-0.297
490438\C,-2.077980345,0.4420476794,-0.2461056282\C,-1.0905748883,1.275
4851305,-0.8553083621\C,-3.1521231677,1.1564989594,0.3816763486\C,-1.1
334467776,2.6538435244,-0.8244853696\C,-2.1898672253,3.2887595393,-0.1
610291486\C,-3.1962453714,2.5463776315,0.43658758\N,-4.2750172286,0.48
57075467,1.0498741515\N,-2.2445537453,4.7441970282,-0.1122443961\O,-4.
5645687983,-0.6680056376,0.7190755122\O,-4.8903335681,1.1219795508,1.9
078510855\O,-3.2085266385,5.2687114921,0.4490163383\O,-1.3162603694,5.
3662250805,-0.6373476571\H,2.5593617486,-5.3297860699,-0.8074590842\H,
4.7984935502,-4.2887702977,-0.6719796668\H,6.199636381,-2.1714681299,-
0.3991994156\H,4.0766666674,1.5531401453,0.0361637775\H,6.2402577607,0
.3095831898,-0.0959607934\H,0.0139775762,-5.0881783942,-0.7584439181\H
,0.6514794612,-0.3238893816,-0.1555623966\H,-1.952327085,-3.6210501199
,-0.5853209772\H,-2.8972010419,-1.5429490096,-0.1917640364\H,-0.306157
6849,0.8088938099,-1.4400519567\H,-0.3788540198,3.2522637158,-1.320100
8448\H,-4.0105477623,3.0402746528,0.9484809944\ \Version=AM64L-G03RevD.
02\State=1-A\HF=-1250.9717548\RMSD=4.240e-09\RMSF=6.395e-06\Thermal=0.
\Dipole=3.7371133,-3.0028399,-0.9340382\PG=C01 [X(C19H12N4O4)]\ \@

6.3.12 trans-NH-32

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C19H12N4O4\GOESCHEN\19-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 4A/PSS4A_NH_trans_1.hin\ \0,1\C,0.6
985744655,2.1606181484,-1.3877430233\C,1.6391447271,3.2052565852,-1.61
11983756\C,2.9711271832,2.9380165556,-1.8043862575\C,3.4463678842,1.59
35784154,-1.78414993\C,1.1463108812,0.8339523387,-1.3638779591\C,2.531
9064768,0.5242234137,-1.5612911266\C,4.8031162341,1.2332790836,-1.9748
543582\N,2.8945762454,-0.7832587496,-1.5266005266\C,4.1701819763,-1.07
31361966,-1.7083004708\C,5.1667279998,-0.0950167264,-1.9370950538\C,-0
.7051627565,2.3686108166,-1.1543494591\N,0.2642140928,-0.1871594291,-1
.1563329089\C,-1.1025095173,-0.0468860398,-0.9607207393\C,-1.557354714
2,1.3271607702,-0.9535073743\C,-1.8422958563,-1.1917356971,-0.71106195
18\C,-3.271862374,-1.310904046,-0.6508844429\C,-4.1118787074,-0.454829
0237,-1.4254232062\C,-3.9739829251,-2.2886638325,0.1279813455\C,-5.488
5206223,-0.5247744749,-1.411686666\C,-6.1143933597,-1.4851738326,-0.60
62306004\C,-5.3645556882,-2.3638449357,0.1577530024\N,-3.2919837124,-3
.2622467032,0.9886602754\N,-7.5690475656,-1.5757427141,-0.5851741238\O
,-3.9454952394,-3.7792539446,1.8973954823\O,-2.1068928821,-3.530711655
3,0.7662509218\O,-8.0846857769,-2.4553016419,0.1075439806\O,-8.1996042
432,-0.7599253901,-1.2642468272\H,1.2789480376,4.2305824958,-1.6244091
342\H,3.6787826893,3.7445690451,-1.9735951662\H,5.5427536356,2.0108460
621,-2.1491043438\H,4.437919778,-2.1275822771,-1.675262429\H,6.1986233
945,-0.4002423836,-2.0797689379\H,-1.0810922377,3.3878033263,-1.115251
6587\H,0.6782956597,-1.1162744172,-1.1553105904\H,-2.5982651208,1.5168
147925,-0.7275753106\H,-1.2778330903,-2.0913766977,-0.5096969481\H,-3.
6388022726,0.2420278589,-2.1068814129\H,-6.0933913466,0.1265287714,-2.
0307568779\H,-5.8512273523,-3.1012886706,0.7808251833\ \Version=AM64L-G
03RevD.02\State=1-A\HF=-1250.9700917\RMSD=5.506e-09\RMSF=2.283e-06\The
rmal=0.\Dipole=4.2606729,2.6697621,-1.5114566\PG=C01 [X(C19H12N4O4)]\ \@

6.3.13 CH-62

1\1\GINC-ACID2\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C25H14N6O8\GOESCHEN\20-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 4A-2/CG_PSS_4A-2_CH_1.hin\ \0,1\C,0
.4348508768,2.1259529146,-3.5237454\C,0.716424912,2.5140767647,-4.8755
69119\C,1.2957569219,1.6403807433,-5.7432290346\C,1.6361933556,0.30747
83844,-5.3335302934\C,0.7627549256,0.8156672616,-3.0690781594\C,1.3737
63041,-0.124235525,-4.0018432175\C,2.2326056598,-0.6204148415,-6.21590
75567\N,1.6668666533,-1.3715836666,-3.5695938882\C,2.2242346935,-2.211
9402069,-4.4264832467\C,2.5317277798,-1.8884505753,-5.7643832855\C,-0.
1685339497,2.9977978668,-2.5948570273\N,0.5267008438,0.4163180916,-1.8
029379205\C,-0.0343841887,1.2589425383,-0.9484613135\C,-0.4108166196,2
.5712232515,-1.3042045786\C,-0.2004517366,0.6819664279,0.4681854103\C,
-0.7172181807,1.6931132449,1.4952816402\C,-1.0447691851,-0.597882223,0
.4560608113\C,-2.0714099247,-0.7504007683,-0.4914504551\C,-2.863252289
8,-1.8899959786,-0.5610432612\C,-2.6128226731,-2.9319820929,0.32718742
69\C,-1.6004465274,-2.8519317837,1.2691918587\C,-0.8426097296,-1.68411
09684,1.3329655651\C,-2.0987647474,1.8409531088,1.7006136925\C,0.11816
89718,2.5074869768,2.2874007475\C,-2.6281183925,2.7388762224,2.6217806
999\C,-1.7531788731,3.505610904,3.3838532617\C,-0.3785481504,3.3930790
13,3.2388737364\N,1.5910914779,2.4846260094,2.1648381904\N,-2.29379786
5,4.4583817123,4.3691315222\N,0.1937721807,-1.6716835638,2.3871653223\
N,-3.4377102523,-4.1513420063,0.2654812768\O,-3.1885567994,-5.04692007
65,1.0684110781\O,-4.3239021556,-4.1882923537,-0.5861872889\O,0.581763
4035,-0.5798983425,2.8068327132\O,0.5915118051,-2.7558144733,2.8004098
89\O,2.0708024666,2.2010511621,1.0673107474\O,2.24262708,2.7863369996,
3.1593090278\O,-1.4892454273,5.1281553814,5.0116374571\O,-3.5169633603
,4.5204880697,4.4791376898\H,0.459337157,3.5219936616,-5.1915810565\H,
1.5103281762,1.9381484121,-6.7666789777\H,2.4479347039,-0.32266069,-7.
2394076998\H,2.4473452017,-3.2076815717,-4.0449773619\H,2.9910396506,-
2.6274296451,-6.4138935509\H,-0.4373073051,4.0053066784,-2.9031658053\
H,-0.8724400315,3.2347034119,-0.58178528\H,0.8076602588,0.3986153636,0
.7629557348\H,-2.2398558582,0.0459245219,-1.2075241515\H,-3.6569450139
, -1.9856768945,-1.2916918866\H,-1.4010169665,-3.6742916496,1.942492474

7\H,-2.7828691421,1.2256775263,1.127196109\H,-3.6969845067,2.846206892
 4,2.759945588\H,0.2953286553,3.9791783798,3.8490141451\ \ Version=AM64L-
 G03RevD.02\State=1-A\HF=-1891.006159\RMSD=4.698e-09\RMSF=1.697e-06\The
 rmal=0.\Dipole=-0.6473536,1.0012439,-3.3923514\PG=C01 [X(C25H14N6O8)]\@

6.3.14 *cis*-NH-62

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C25H14N6O8\GOESCHEN\21-Aug-2008\0\
 \#B3LYP/6-31G* freq opt\ \ Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
 /Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 4A-2/CG_PSS_4A-2_cis_trans_2.hin\ \
 0,1\C,2.9664607099,-2.2150995508,1.2027648956\C,4.2629853632,-2.641400
 6667,1.6102797544\C,5.3432053255,-1.7990341294,1.5420252399\C,5.190089
 9158,-0.4643508001,1.0613908408\C,2.8008638207,-0.9137410802,0.7188730
 537\C,3.9071315265,-0.0079712202,0.6459865498\C,6.2518402485,0.4682731
 752,0.9651701641\N,3.6632825506,1.2444279889,0.1840399613\C,4.68222192
 61,2.0811868553,0.1109296866\C,6.0014544398,1.7370131853,0.4898104036\
 C,1.7890128114,-3.03672652,1.2471020946\N,1.5679419499,-0.4740617261,0
 .3184052933\C,0.4104752029,-1.2278155866,0.3264534907\C,0.5790822376,-
 2.5694177913,0.8362464976\C,-0.7876928393,-0.7060206719,-0.1548352244\
 C,-0.8462213786,0.583093283,-0.8682960718\C,-2.0701341315,-1.398365499
 7,0.0386408685\C,-2.902795692,-1.6271750771,-1.0811002192\C,-4.0965738
 799,-2.326310131,-0.9877325796\C,-4.4851174569,-2.8403827996,0.2518533
 565\C,-3.7160951596,-2.6408776097,1.3913976505\C,-2.5483850269,-1.8966
 536538,1.2733462212\C,-1.7381893893,1.5788265969,-0.4083248572\C,-0.04
 46325539,0.9402005857,-1.9801382818\C,-1.8143143674,2.8355521023,-0.99
 09843925\C,-0.964753507,3.139570202,-2.0565951779\C,-0.0681120194,2.20
 39539189,-2.5572414494\N,0.821846408,-0.0487804194,-2.6548958556\N,-1.
 0135129524,4.4728140694,-2.6653227085\N,-1.8671809279,-1.5790793301,2.
 5438008409\N,-5.7315369255,-3.6042091796,0.3608637036\O,-6.0333542049,
 -4.050135583,1.4681040872\O,-6.398387784,-3.7510338119,-0.663798965\O,
 -1.7745373378,-2.4837901871,3.3718467346\O,-1.4778755076,-0.4250984639
 ,2.7114668254\O,1.9124402272,0.3472707199,-3.0618479584\O,0.3826639235
 ,-1.1871841352,-2.8020478664\O,-0.2358759914,4.7065705901,-3.590727867
 9\O,-1.8302821921,5.2740868065,-2.2109433758\H,4.3809674544,-3.6561699
 578,1.9805308066\H,6.3275573393,-2.136193057,1.8540367999\H,7.25299842

22,0.1716937697,1.2678266663\H,4.4649811683,3.0795236019,-0.2637809238
\H,6.7952251171,2.4723398221,0.4038956896\H,1.8774998218,-4.0600516925
,1.6016815173\H,-0.2829363627,-3.2238546021,0.8501542568\H,-2.55869732
57,-1.2802029181,-2.0496885114\H,-4.7164299106,-2.5081194481,-1.857102
5538\H,-4.0367892121,-3.0277510564,2.349902214\H,-2.3473368016,1.35115
7166,0.4599730129\H,-2.4949907406,3.5916833417,-0.6192456093\H,0.57538
74324,2.4457262816,-3.3929261856\H,1.551245236,0.5033792939,0.03588945
76\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1891.0079289\RMSD=8.939e-09
\RMSF=9.246e-06\Thermal=0.\Dipole=3.0578151,-0.2635078,0.736095\PG=C01
[X(C25H14N6O8)]\ \@

6.3.15 *trans*-NH-62

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C25H14N6O8\GOESCHEN\20-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 4A-2/CG_PSS_4A-2_cis_trans_1.hin\ \
0,1\C,0.8249003254,2.3349698329,-3.4976601209\C,1.3335820475,2.7415141
845,-4.7649606811\C,1.771019844,1.8230383652,-5.6842725601\C,1.7256223
118,0.4269728215,-5.3910946734\C,0.7655757271,0.9698637487,-3.19683104
34\C,1.2160696909,-0.0131397318,-4.1366698477\C,2.1630412267,-0.582305
0192,-6.2832642382\N,1.1325866325,-1.3173746567,-3.7714996172\C,1.5534
342903,-2.2254056955,-4.6339620297\C,2.0788514215,-1.9054962334,-5.907
8798197\C,0.3605430258,3.236488849,-2.481716261\N,0.2839099326,0.54886
41694,-1.9871496965\C,-0.1845077404,1.3705448362,-0.9864531759\C,-0.10
91946416,2.7791226802,-1.2896917081\C,-0.7039672977,0.8478500492,0.202
6724178\C,-0.9920856586,1.7223059498,1.3604073498\C,-1.1450110194,-0.5
507079671,0.2867656152\C,-1.8699833033,-1.1379319045,-0.7850444941\C,-
2.3957552977,-2.4166445039,-0.7298213787\C,-2.2336378226,-3.1662175294
,0.4388019096\C,-1.5499999815,-2.6499762362,1.5294185655\C,-0.99831029
62,-1.3762022103,1.4355292028\C,-2.3139731936,1.6787102194,1.869855252
9\C,-0.0988018545,2.5870098709,2.0535128223\C,-2.7508450807,2.46460533
91,2.922517233\C,-1.8412595353,3.3347676583,3.5243729851\C,-0.52035734
34,3.3892654857,3.1141066802\N,1.3526599133,2.6475282259,1.784262107\N
, -2.2867090926,4.2042733128,4.6205234979\N,-0.1822887345,-0.9704849115
,2.5947009533\N,-2.7966859698,-4.5144100991,0.5184069366\O,-2.64848863
67,-5.1369166843,1.5700355823\O,-3.384758655,-4.9420423516,-0.47701293

82\O,0.8017237128,-0.2625031099,2.3877691411\O,-0.5143191087,-1.405295
 3623,3.6965276133\O,1.7806904933,2.2049877959,0.7196923068\O,2.0634507
 454,3.1464626626,2.6569657661\O,-1.4659138107,4.9820762634,5.104123754
 5\O,-3.4592410417,4.1004715081,4.9818531267\H,1.3733308449,3.803945363
 3,-4.9893543231\H,2.1595221696,2.1461018481,-6.6458921739\H,2.56200727
 81,-0.3009531919,-7.2545861125\H,1.4791377701,-3.2646462341,-4.3195044
 804\H,2.4076938207,-2.7002331298,-6.5699364543\H,0.3808688235,4.304621
 3496,-2.6806211794\H,-0.4756996032,3.4753578741,-0.5464119058\H,-2.060
 5415395,-0.5375584788,-1.6680774233\H,-2.9574083797,-2.8328726094,-1.5
 570803241\H,-1.4260782782,-3.2352961996,2.4306984347\H,-3.023404794,1.
 0204997011,1.379558375\H,-3.7764988537,2.4331827742,3.268754332\H,0.18
 76943439,4.0281562781,3.6229952338\H,0.3368111728,-0.456890967,-1.8427
 445345\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1891.0043991\RMSD=6.200
 e-09\RMSF=1.496e-06\Thermal=0.\Dipole=0.2786125,0.5773746,-5.3519336\P
 G=C01 [X(C25H14N6O8)]\ \@

6.3.16 CH-64

1\1\GINC-ACID5\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C26H16N6O8\GOESCHEN\25-Aug-2008\0\
 \#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
 /Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 5A/CGPSS5A_CH_4.hin\ \0,1\C,4.28350
 19052,1.0356024997,-1.6699569441\C,3.8702685698,-0.1649137093,-2.33696
 65456\C,2.5726891851,-0.3435879325,-2.7079649507\C,1.5824168968,0.6558
 244401,-2.428998369\C,1.9462393092,1.8640520588,-1.7720024925\C,3.3398
 736516,2.0681738496,-1.3990990738\C,5.6152600881,1.2516898404,-1.25645
 29725\C,5.9531325932,2.4284426069,-0.6210635974\C,4.9472590512,3.39865
 15593,-0.4139766438\N,3.6919842372,3.2249653713,-0.7973688165\N,1.0449
 586816,2.8227497162,-1.4669767271\C,-0.2281174642,2.6378930873,-1.7873
 028615\C,-0.6893161569,1.4746630823,-2.4490702826\C,0.2216490187,0.491
 6073925,-2.7693918406\C,5.2683186514,4.7210220528,0.2777537546\C,4.964
 3355795,5.9083883212,-0.6134645973\C,6.0214987139,6.4803467684,-1.3402
 66256\C,3.6821485665,6.4435250231,-0.8464858039\C,5.8356576688,7.52423
 7053,-2.238829387\C,4.5453810247,8.0081873686,-2.4338399566\C,3.459880
 63,7.476997076,-1.7534039868\N,2.4765388216,5.9829550888,-0.1246512857
 \N,4.3218708132,9.1108925807,-3.3836866425\O,1.4013614906,6.1143289263

,-0.7038529045\O,2.6012320501,5.5564602355,1.0206019941\O,3.1709614469
9.5188684838,-3.5217593607\O,5.3047869607,9.551288254,-3.977496087\H,
4.6157268032,-0.9299965634,-2.5388978319\H,2.2619344185,-1.254495924,-
3.2135797441\H,6.364128353,0.4853589775,-1.4421187375\H,6.9705237195,2
.6117199527,-0.2881531532\H,-1.7417080766,1.3676695299,-2.6828727315\H
,-0.0969748078,-0.4162639651,-3.2763047756\H,4.6921124697,4.7841594247
,1.2019298247\H,6.330990346,4.7459103303,0.5371885249\H,7.0220026446,6
.0845113955,-1.1931482382\H,6.662409333,7.9601148755,-2.7860011325\H,2
.4624963813,7.8590157661,-1.9218865922\C,-1.1880003575,3.7534193102,-1
.381345103\C,-1.6349500448,3.6100321947,0.0660233864\C,-0.7179718124,3
.9884298505,1.0647131976\C,-2.894564874,3.1579580825,0.5081255336\C,-1
.018985298,3.9006068176,2.4174332342\C,-2.2795616607,3.4421333133,2.79
76729085\C,-3.2332072406,3.083626253,1.8593581665\N,-3.9640558304,2.74
49505799,-0.4222591577\N,-2.6169614762,3.344239694,4.226893059\O,-5.12
38600623,2.8570462324,-0.0338192683\O,-3.6451414045,2.2938597944,-1.52
46710568\O,-1.7576780889,3.6908130199,5.0359290791\O,-3.733296621,2.92
13982423,4.5223402744\H,-2.0409255057,3.7795607484,-2.0570450279\H,-0.
6384393512,4.6947946115,-1.4616739646\H,0.2502382901,4.3692727776,0.76
02960651\H,-0.2992399273,4.188890909,3.1736255411\H,-4.2157353034,2.75
16126745,2.1650063567\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1930.345
102\RMSD=7.517e-09\RMSF=1.091e-06\Thermal=0.\Dipole=3.5876916,-1.56272
21,-1.0054121\PG=C01 [X(C26H16N6O8)]\ \@

6.3.17 *cis*-NH-64

1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C26H16N6O8\GOESCHEN\25-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 5A/CGPSS5A_NH_cis_4.hin\ \0,1\O,3.0
907951675,6.5085835531,1.6899036779\C,-3.4687668728,6.6360828009,2.508
7326631\C,-3.278901198,6.4790915551,3.9099026782\C,-2.1354956167,5.913
4063365,4.4138399761\C,-1.1029268842,5.4778818617,3.5350175939\C,-2.47
23701797,6.1954706295,1.6286285547\C,-1.2593264543,5.619338848,2.12690
07159\C,0.1133886503,4.9026655735,3.9771322576\N,-0.3136852899,5.24197
30925,1.2250531604\C,0.8163154505,4.7205942129,1.6741786881\C,1.065556
6852,4.5294764011,3.059353535\C,-4.6331821706,7.2459658322,1.922683321

9\N,-2.6439194625,6.3170477447,0.2713624733\C,-3.7561644513,6.87048909
63,-0.3395453402\C,-4.7587922672,7.3673193115,0.575854337\C,-3.9352334
072,7.0094348637,-1.7083343167\C,-3.1441357267,6.4641003698,-2.7719666
309\C,-2.3949619881,5.2620386889,-2.5846249248\C,-3.0534818976,7.02147
47296,-4.0915643507\C,-1.6122617929,4.6950621033,-3.5665338496\C,-1.52
75458487,5.3159567658,-4.8194400762\C,-2.2532800127,6.4669428513,-5.08
59003195\N,-3.767579472,8.24123385,-4.493305251\N,-0.6820075589,4.7410
796301,-5.8524771763\O,-4.7740475762,8.5777117944,-3.8625521769\O,-3.3
294942637,8.8655577248,-5.4608673626\O,-0.7745041267,5.1822003621,-6.9
957256901\O,0.0871052318,3.8281919666,-5.5138721892\H,-4.0631303516,6.
8224783608,4.5791483293\H,-1.9994240993,5.7975782063,5.4852447422\H,0.
2884885923,4.7753050533,5.0423961028\H,2.0132410947,4.1091225718,3.379
3439733\H,-5.4163798286,7.6144346885,2.5797131383\H,-1.8385033293,6.03
79741276,-0.2804417992\H,-5.6369553129,7.8295521247,0.1384651506\H,-4.
7664637044,7.6348141522,-1.9933265125\H,-2.5055995654,4.7243162228,-1.
6497171711\H,-1.0859887196,3.7640245527,-3.3971581854\H,-2.1900665995,
6.9429678129,-6.0549394709\C,1.8525101847,4.2723479305,0.653658879\C,1
.9986875576,5.1711631797,-0.5583263647\C,1.7121526168,4.6363354747,-1.
822403766\C,2.3957140389,6.5247022199,-0.5286072497\C,1.7996993283,5.3
818811105,-2.9946829547\C,2.179444958,6.7169207209,-2.8989982667\C,2.4
817477254,7.3036458251,-1.6791360036\N,2.7642928121,7.2058806653,0.727
8839392\N,2.2515991749,7.5402079494,-4.119806181\O,2.7431127234,8.4333
702368,0.7371818907\O,1.8498156747,7.0326992803,-5.1642299644\O,2.7025
531202,8.6780133168,-4.0098863111\H,1.5630024184,3.2769774205,0.292576
39\H,2.8172000538,4.16329212,1.1541671689\H,1.4051052374,3.5969252433,
-1.8873985277\H,1.5644891087,4.9434595462,-3.9581300186\H,2.7761534237
,8.3425503366,-1.6206389353\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-19
30.3351152\RMSD=3.817e-09\RMSF=1.207e-06\Thermal=0.\Dipole=-0.6478386,
-2.2822809,4.7421234\PG=C01 [X(C26H16N6O8)]\ \@

6.3.18 *trans*-NH-64

1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C26H16N6O8\GOESCHEN\28-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 5A/CGPSS5A_NH_trans_3.hin\ \0,1\C,-

2.899439456,-1.6528159714,0.816884435\C,-4.1443417302,-2.1875309509,1.
2466128856\C,-5.3311103241,-1.5752110631,0.9317915467\C,-5.3332225465,
-0.3725528049,0.1697554034\C,-2.8784551617,-0.4773601023,0.0504517452\
C,-4.1042078757,0.1950726859,-0.2760019843\C,-6.5127680942,0.330231804
6,-0.1771676279\N,-4.0347347623,1.3516171784,-0.9861896903\C,-5.153362
1459,1.9886837979,-1.2832278739\C,-6.4286625769,1.5007692353,-0.893914
9388\C,-1.6255931621,-2.2353105559,1.1458234898\N,-1.6880995766,0.0325
091639,-0.3824422657\C,-0.4330727645,-0.503028154,-0.1146314819\C,-0.4
586721276,-1.6901547891,0.7119040454\C,0.6727172331,0.190373171,-0.576
0096089\C,2.0435443403,-0.2366857661,-0.5587316102\C,2.3850497647,-1.6
188764505,-0.658281928\C,3.1657554742,0.6524024044,-0.487571176\C,3.68
32448454,-2.0829478179,-0.6553695048\C,4.7353516074,-1.1632496999,-0.5
559838011\C,4.4816489763,0.1959937616,-0.4747354747\N,3.0241603039,2.1
100418304,-0.3764709246\N,6.1138352702,-1.6375485033,-0.5569138182\O,3
.9857437449,2.745476253,0.0603144277\O,1.9632756394,2.6376420006,-0.72
66143265\O,7.0151572844,-0.7986058937,-0.5016435804\O,6.2957212968,-2.
8575487934,-0.6106818885\H,-4.1375575031,-3.100227074,1.8366054374\H,-
6.2775607541,-1.9924264865,1.2633213168\H,-7.4776767312,-0.0603306559,
0.1365244147\H,-7.3235800087,2.0547197994,-1.1612606899\H,-1.607238413
3,-3.1169032439,1.781431111\H,-1.7364439636,0.8563490744,-0.9777329919
\H,0.4861372938,-2.1160742225,1.0228393423\H,0.4842992891,1.1753427213
, -0.975902327\H,1.5831889094,-2.3312100927,-0.8111111605\H,3.906529091
2,-3.1379745674,-0.7571690271\H,5.2965941715,0.9017728841,-0.393840798
2\C,-5.0612182077,3.2762966975,-2.0972924301\C,-3.8511425402,4.1249941
813,-1.7719693182\C,-4.0096787693,5.2664144373,-0.9738988039\C,-2.9340
235756,6.0684828314,-0.6040426569\C,-1.657594863,5.7099820758,-1.02514
27981\C,-1.4328157024,4.5742346577,-1.7922751827\C,-2.5372901615,3.814
8109979,-2.1663116607\N,-2.2539650321,2.6531631674,-3.0271214292\N,-0.
5111494151,6.5606143297,-0.6538308288\O,-0.7359928874,7.5064891116,0.0
999351592\O,0.583200557,6.2723859921,-1.1268417805\O,-3.0117322761,2.4
258087821,-3.9636385593\O,-1.2409753536,1.9977505518,-2.773339596\H,-5
.9616457947,3.8710634614,-1.9147732698\H,-5.0596131281,3.0167710239,-3
.1603663638\H,-5.0069694552,5.5313863015,-0.6353855433\H,-3.0674769361
,6.9563640658,0.001548002\H,-0.4286043164,4.2951362273,-2.0865980416\ \

Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1930.3337678\RMSD=8.456e-09\RMS

F=1.791e-06\ Thermal=0.\ Dipole=-6.4245004,-0.8947923,0.5978869\ PG=C01 [
X(C26H16N6O8)]\ \@

6.3.19 CH-45

1\1\GINC-ACID2\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H14N4O4\GOESCHEN\27-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \ Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 5A-2/CGPSS5A2_CH_1.hin\ \ 0,1\C,-3.3
06870356,-1.2208927084,-0.6387646476\C,-4.6078850967,-0.6476348732,-0.
82130556\C,-4.8116423034,0.6868693997,-0.6377601809\C,-3.7336526868,1.
5517558988,-0.2575134609\C,-2.4248493829,1.0282855969,-0.0693761098\C,
-2.2077016969,-0.3967540531,-0.268467763\C,-3.0501610099,-2.599691417,
-0.8134621949\C,-1.7764303236,-3.0894960972,-0.62502747\C,-0.750314214
9,-2.1863553878,-0.2577605818\N,-0.9630691526,-0.8941750307,-0.0910350
263\N,-1.3737700748,1.7967279183,0.29540665\C,-1.5611312814,3.09475564
76,0.4930534653\C,-2.8301677181,3.7088285363,0.3284311211\C,-3.9070861
519,2.9388366858,-0.0467785152\C,0.6652755856,-2.7037185785,-0.0140865
646\C,1.7351313819,-1.6571502121,-0.2349356596\C,2.5165724775,-1.74833
50644,-1.397487613\C,1.9842246925,-0.551783524,0.6032118419\C,3.494868
562,-0.8145248301,-1.7200089581\C,3.6945085804,0.2579836782,-0.8567573
013\C,2.9471471275,0.4060609363,0.3030273872\N,1.2764657681,-0.3485141
79,1.8868331172\N,4.7218601847,1.2615593284,-1.1768068457\O,1.27430739
61,0.7851924814,2.3563966033\O,0.780974213,-1.3286734234,2.4389734801\
O,4.8769607308,2.191805361,-0.388203844\O,5.361793257,1.1048434812,-2.
2162265657\H,-5.4292346879,-1.3003146169,-1.1068798432\H,-5.8001639381
,1.1189153922,-0.7745032544\H,-3.8640019393,-3.2625292037,-1.098339933
8\H,-1.5579990572,-4.1458343907,-0.7548249834\H,-2.9409328396,4.775651
7434,0.5019507731\H,-4.8921426158,3.3811720754,-0.1778322866\H,0.72101
7568,-3.0886910455,1.0078818242\H,0.8572648152,-3.5443983102,-0.689836
3193\H,2.3421564006,-2.5805910504,-2.0729186649\H,4.0929343262,-0.9017
457163,-2.618579744\H,3.1072519305,1.2479193267,0.9617481202\C,-0.3565
960555,3.9097286737,0.893265166\H,0.0308434838,4.4791959106,0.03769378
\H,0.4324672613,3.2450500982,1.2505140577\H,-0.6048981593,4.6328045422
,1.6785045048\ \ Version=AM64L-G03RevD.02\ State=1-A\ HF=-1290.2973679\RMS
D=8.493e-09\RMSF=1.138e-06\ Thermal=0.\ Dipole=-1.8992037,-1.2770266,-1.

047199\PG=C01 [X(C20H14N4O4)]\ \@

6.3.20 *cis*-NH-45

1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H14N4O4\GOESCHEN\29-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : CGPSS5A2_
NH_cis_1.hin\ \0,1\C,3.402871185,1.8019327211,-0.2160332118\C,4.7983851
56,1.6532027415,-0.4638209112\C,5.3678250064,0.4120647802,-0.597416297
2\C,4.5707815014,-0.7663314727,-0.48669133\C,2.6047761026,0.6557586919
, -0.1223604424\C,3.1753827033,-0.6515455276,-0.2492822404\C,5.07472697
47,-2.0872562448,-0.5915254818\N,2.3384864987,-1.7099190069,-0.1194349
783\C,2.8346245808,-2.933615527,-0.2072854685\C,4.2206000269,-3.156203
16,-0.4512217292\C,2.7370017806,3.0601851408,-0.0305469985\N,1.2578383
116,0.7532273121,0.1028180035\C,0.5724524144,1.9294829578,0.2683968083
\C,1.3974222802,3.116078823,0.2038384061\C,-0.8098387703,2.0760545713,
0.4024564263\C,-1.9707927522,1.2455760381,0.2829798991\C,-3.1506626134
,1.964540898,-0.1134147957\C,-2.1812335772,-0.1694071694,0.4277218951\
C,-4.3409909833,1.3703897848,-0.449927052\C,-4.4404602548,-0.031689588
9,-0.3933551393\C,-3.3802309728,-0.7901876177,0.0560200489\N,-1.243669
1503,-1.0471714144,1.0998320356\N,-5.6836709014,-0.6882224674,-0.77298
92187\O,-1.4022896913,-2.2696919607,1.0204459859\O,-0.3375430129,-0.52
33832212,1.7721006133\O,-5.7320083196,-1.9191897532,-0.7161128614\O,-6
.6190770827,0.032409121,-1.1340846538\H,5.4094125982,2.5487115936,-0.5
396572756\H,6.4336210438,0.3114513175,-0.7835219177\H,6.1351635014,-2.
242936644,-0.775210057\C,1.8768171789,-4.0849048493,-0.0456867435\H,4.
5919453482,-4.1745604079,-0.5218871982\H,3.3202712683,3.9761833357,-0.
0763236794\H,0.805700194,-0.1333855258,0.3109563674\H,0.9044171863,4.0
725763868,0.3403259779\H,-1.0788957876,3.12826801,0.4210741016\H,-3.07
05375899,3.0443722698,-0.1931042008\H,-5.1947247964,1.954140642,-0.771
2155309\H,-3.4779280472,-1.8616967844,0.1598913293\H,1.731341084,-4.60
89712576,-0.9994711483\H,0.9094983219,-3.7162049507,0.3029275346\H,2.2
606290559,-4.8205195854,0.6709141287\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1
-A\HF=-1290.2907136\RMSD=9.384e-09\RMSF=2.450e-06\Thermal=0.\Dipole=3.
7570751,1.4537431,-0.4502055\PG=C01 [X(C20H14N4O4)]\ \@

6.3.21 trans-NH-45

```
1\1\GINC-ACID2\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H14N4O4\GOESCHEN\01-Sep-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 5A-2/CGPSS5A2_NH_trans_1_2.hin\ \0,
1\C,-2.6004241392,-2.091738194,0.477811114\C,-3.7979477046,-2.84131726
19,0.6469683862\C,-5.030460618,-2.2634822192,0.4704382945\C,-5.1357371
037,-0.8877983365,0.1123377573\C,-2.6868628611,-0.7383042371,0.1256904
822\C,-3.959558592,-0.1089167916,-0.0632091901\C,-6.365249124,-0.21113
46675,-0.0895090716\N,-3.9649935881,1.2061785052,-0.404017772\C,-5.127
6120471,1.8125142046,-0.584654706\C,-6.3628054617,1.1197164379,-0.4323
709224\C,-1.2775934932,-2.6205925683,0.6708312604\N,-1.5518186387,0.00
12272748,-0.0484330024\C,-0.2534554565,-0.466507901,0.0878313746\C,-0.
1677820249,-1.8548810988,0.4866997075\C,0.7822181475,0.440704173,-0.07
7895041\C,2.1868166205,0.1586181976,-0.154845791\C,2.6579615536,-1.086
5043134,-0.6723963777\C,3.2227070169,1.0752082038,0.2249739483\C,3.993
1720184,-1.4129680924,-0.7713552798\C,4.9555309266,-0.4838426424,-0.35
37611973\C,4.5752824701,0.7535518192,0.1383719676\N,2.9473698799,2.407
9401403,0.7731132611\N,6.3713486467,-0.8123584063,-0.4565387238\O,3.84
13483874,2.9565023042,1.4216164999\O,1.8476526988,2.9286088958,0.55825
25809\O,7.191184557,0.0418776866,-0.113099201\O,6.6658200609,-1.933735
0323,-0.8814802255\H,-3.7179636363,-3.8893078782,0.9234535286\H,-5.938
4778814,-2.845031966,0.6025016142\H,-7.2999927314,-0.7536257222,0.0299
121317\C,-5.1114893142,3.2713848205,-0.9610629205\H,-7.2956160593,1.65
34300851,-0.5902945988\H,-1.1720940332,-3.6523896978,0.9963391924\H,-1
.7125943215,0.9725777803,-0.3042669929\H,0.8115337015,-2.2656410435,0.
6931008433\H,0.4998386806,1.483031681,-0.1249088433\H,1.927779567,-1.7
826880652,-1.0669944025\H,4.3137774157,-2.3587789069,-1.1908271294\H,5
.3201735983,1.4673503537,0.4615901776\H,-5.5978743675,3.4336560533,-1.
9309958396\H,-4.0824937064,3.6315635819,-1.0200441161\H,-5.6545890438,
3.8748478436,-0.2234057774\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-129
0.2919806\RMSD=4.045e-09\RMSF=5.808e-06\Thermal=0.\Dipole=-5.1398525,-
1.3977172,-0.3825058\PG=C01 [X(C20H14N4O4)]\ \@
```


6.3.22 CH-63

1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C26H16N6O8\GOESCHEN\05-Nov-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit_N/Rechnungen/PSS/CG PSS 5AA/CG_PSS_5AA_CH_1.hin\ \0,1\C,-
2.5932361894,-2.7078565037,-1.2297161761\C,-3.7089243406,-3.4963756619
,-1.6642192633\C,-4.971178677,-3.1992438671,-1.2494328368\C,-5.2187819
74,-2.0912165685,-0.3732794258\C,-2.7920880062,-1.6008590722,-0.353039
6955\C,-4.1452188947,-1.2786526131,0.0832140276\C,-6.5174206213,-1.753
5333686,0.0717529516\N,-4.3279219777,-0.2185851974,0.903353585\C,-5.55
568137,0.0791860259,1.3079008771\C,-6.6891904401,-0.675720467,0.909028
0869\C,-1.2706949724,-2.9765841209,-1.6377353819\N,-1.7669002235,-0.84
19397533,0.0859786364\C,-0.5339490237,-1.1214462501,-0.3087371111\C,-0
.2334597664,-2.1860049334,-1.184518132\C,0.5331443346,-0.1976767226,0.
3042555462\C,1.9722670855,-0.5974030165,-0.0318152733\C,0.2577768067,1
.2723877439,-0.0331299842\C,-0.3407259479,1.6084334216,-1.2597669594\C
,-0.6299778977,2.9193438922,-1.6177900331\C,-0.3383468732,3.9376673225
,-0.7146076227\C,0.2313319049,3.6691893375,0.5191137993\C,0.5366742677
,2.3469769132,0.836499783\C,2.5925142207,-0.0852336477,-1.1832613913\C
,2.7551450049,-1.4601486433,0.7626411975\C,3.8989837168,-0.4061310045,
-1.5369648462\C,4.6261253177,-1.2514599745,-0.7057820518\C,4.074451788
7,-1.7764305744,0.4532265024\N,2.2309654141,-2.0998010075,1.987913311\
N,6.0136525651,-1.5984362853,-1.059391822\N,1.1705986268,2.1546551075,
2.1580786514\N,-0.6450009897,5.3338201472,-1.0717604105\O,-0.368921874
5,6.2041490273,-0.2499841471\O,-1.1559063589,5.533827204,-2.172229138\
O,1.8673777893,1.1525057636,2.3272783212\O,0.982817965,3.0215943872,3.
0053437434\O,1.0243524101,-2.3373453397,2.0394579115\O,3.0414085748,-2
.3869476295,2.8627999743\O,6.6177321328,-2.3591217976,-0.3075856926\O,
6.4727715549,-1.1039357639,-2.0874192155\H,-3.525331617,-4.3365309235,
-2.3292000663\H,-5.8164093216,-3.799277234,-1.5779165345\H,-7.36650409
35,-2.3505172278,-0.2531195225\C,-5.7142244798,1.2676868552,2.22328149
16\H,-7.6773347654,-0.3974696011,1.2649637318\H,-1.0770917301,-3.81065
00532,-2.3080534128\H,0.7871067569,-2.3862631681,-1.4906005319\H,0.402
183621,-0.3107668884,1.3781381145\H,-0.6035032551,0.8104464376,-1.9449
962267\H,-1.0825853858,3.1604126753,-2.5717268299\H,0.4372003009,4.465

0823582,1.2216517767\H,2.0376227371,0.5956122635,-1.8187514296\H,4.357
9846965,-0.0088683423,-2.4339424484\H,4.6528376896,-2.4182619968,1.103
905168\H,-6.3742451144,2.0241978688,1.7803735543\H,-4.7383165214,1.717
9216959,2.4141726433\H,-6.1604145802,0.9721837712,3.1811652267\ \Versio
n=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1930.3276271\RMSD=5.130e-09\RMSF=1.31
9e-06\Thermal=0.\Dipole=-2.4851626,-1.2625066,-2.106458\PG=C01 [X(C26H
16N6O8)]\ \@

6.3.23 *cis*-NH-63

1\ \GINC-ACID2\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C26H16N6O8\GOESCHEN\05-Nov-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit_N/Rechnungen/PSS/CG PSS 5AA/CG_PSS_5AA_cis_trans_2.hin\ \
0,1\C,-2.0270625276,-3.2045164371,0.4068361268\C,-3.0468909111,-4.1934
441466,0.5051425337\C,-4.3633993433,-3.8790989127,0.2805044245\C,-4.74
03002454,-2.5468428463,-0.0614607071\C,-2.3838153782,-1.8915268317,0.0
811728765\C,-3.7472117542,-1.5365965885,-0.1668538214\C,-6.0733883594,
-2.1354716976,-0.3134441629\N,-4.0085238082,-0.2444179676,-0.491999709
7\C,-5.2624251167,0.1127872522,-0.719706996\C,-6.3318376676,-0.8245675
078,-0.6358333071\C,-0.629730123,-3.4516900286,0.6255040566\N,-1.42617
78813,-0.9182593171,-0.0222817193\C,-0.0756513043,-1.10146105,0.191789
3174\C,0.294608277,-2.4579699006,0.521471219\C,0.8152129075,-0.0310349
805,0.1132782134\C,0.3520963204,1.3625207358,0.0016322439\C,2.27063728
37,-0.2341277542,0.1123336898\C,3.0674770492,0.5033131989,1.0187288117
\C,4.4375280036,0.3189225838,1.1234371853\C,5.0551949086,-0.6419173096
,0.3187326035\C,4.3300603276,-1.3901589371,-0.5999575971\C,2.966080872
2,-1.1492098823,-0.7133863615\C,0.8560229987,2.1677409968,-1.046712675
3\C,-0.6058094531,1.9802032907,0.8440938563\C,0.4278565083,3.469769954
8,-1.2577569548\C,-0.5538742733,4.0036869686,-0.4199110672\C,-1.084720
0157,3.2672253511,0.6317203387\N,-1.102359927,1.31520065,2.0669373423\
N,-1.0393920704,5.3673871737,-0.6481573192\N,2.2882266019,-1.852770989
8,-1.8200695772\N,6.4981955733,-0.8679871461,0.4382239516\O,7.00274621
22,-1.7319755799,-0.2795273587\O,7.1153148998,-0.1780173479,1.25040229
47\O,2.5882054256,-3.0316373545,-2.0024379983\O,1.505174229,-1.2077176
033,-2.5142818974\O,-2.2864787436,1.4824570631,2.3541223756\O,-0.29583

26592,0.6753283566,2.7379124653\O,-1.922810458,5.7916941811,0.09766714
64\O,-0.5330051523,6.0025963446,-1.5734727307\H,-2.7604319582,-5.20944
94,0.7626158559\H,-5.1342887703,-4.6404632781,0.3594786616\H,-6.879454
3368,-2.8621596552,-0.2478202726\C,-5.5326291989,1.5513463993,-1.07522
48472\H,-7.3472737604,-0.4913220663,-0.8297766892\H,-0.3115374549,-4.4
543214082,0.8981000006\H,1.3362240214,-2.6693987348,0.726332427\H,2.56
80043462,1.1992290054,1.6845248399\H,5.0319732204,0.8790531557,1.83476
19407\H,4.8221980856,-2.1175956944,-1.2322790001\H,1.5696763928,1.7206
838497,-1.7306019429\H,0.8151189964,4.0675543553,-2.0738213284\H,-1.83
13373619,3.6969355025,1.2865108935\H,-1.7917183232,-0.015450254,-0.317
6767135\H,-5.9699188207,1.6341244539,-2.0781000328\H,-4.6036554686,2.1
239746463,-1.048444718\H,-6.2446968349,2.0028431384,-0.3739431865\ \ Ver
sion=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1930.3299909\RMSD=8.123e-09\RMSF=2
.214e-06\Thermal=0.\Dipole=-2.8571269,-1.4751515,-0.0251776\PG=C01 [X(
C26H16N6O8)]\ \@

6.3.24 *trans*-NH-63

1\1\GINC-ACID3\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C26H16N6O8\GOESCHEN\05-Nov-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \ Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit_N/Rechnungen/PSS/CG PSS 5AA/CG_PSS_5AA_cis_trans_3.hin\ \
0,1\C,-2.7916705587,-2.9017568771,-0.7772372283\C,-3.937424611,-3.7343
555784,-0.9277379671\C,-5.1938276249,-3.2725340159,-0.6284749696\C,-5.
3815256566,-1.9387829565,-0.1587918422\C,-2.9616014658,-1.5881178564,-
0.3240436072\C,-4.2610475842,-1.0792100483,-0.004654713\C,-6.641917927
,-1.3837804234,0.1771154417\N,-4.3431619858,0.2039719496,0.4322958266\
C,-5.5331207517,0.6963228319,0.7406608235\C,-6.7178146114,-0.085035970
7,0.6209343726\C,-1.445976662,-3.3133886243,-1.057727648\N,-1.87814887
89,-0.7665069394,-0.1654863938\C,-0.5725108641,-1.1099281992,-0.429367
8023\C,-0.3948122406,-2.4665301047,-0.8853644147\C,0.4704035439,-0.187
7104474,-0.2764248199\C,1.8834948357,-0.6199540989,-0.3277458726\C,0.2
052460619,1.2547350273,-0.2310736776\C,-0.7546895593,1.835299503,-1.10
43260036\C,-0.9829660989,3.1976906395,-1.1775749846\C,-0.2231852616,4.
0571027138,-0.378190849\C,0.7417309761,3.5607116363,0.4855499623\C,0.9
261111227,2.1842786223,0.569279232\C,2.7104011982,0.0381975685,-1.2724

364592\C,2.5333923612,-1.6016202371,0.4728062857\C,4.0427237423,-0.280
2934026,-1.4715213557\C,4.6076045749,-1.2921779854,-0.6943231516\C,3.8
736178914,-1.9401717544,0.2840851036\N,1.891461495,-2.2750532162,1.620
7839208\N,6.0090366613,-1.6734633932,-0.9083749173\N,1.8767893673,1.75
31575677,1.6105736778\N,-0.4430419522,5.5008423182,-0.4542185023\O,0.2
610618797,6.2267063369,0.2480992224\O,-1.3241922113,5.9002451326,-1.21
87262611\O,1.6473624173,0.6986361412,2.2003139899\O,2.8207595036,2.503
0207674,1.8562390412\O,0.6665304125,-2.2415587873,1.7237666576\O,2.633
1031907,-2.8405409529,2.4248520453\O,6.4637344992,-2.5906865447,-0.226
6862002\O,6.6388511296,-1.0502373569,-1.7635564874\H,-3.7956431023,-4.
7517433223,-1.2818465973\H,-6.0609243832,-3.9168003385,-0.7435314302\H
,-7.5376544719,-1.9924197507,0.0807626422\C,-5.6023986245,2.1194675003
,1.2296799697\H,-7.6749528952,0.3560745327,0.8836262081\H,-1.272408025
9,-4.3220425282,-1.4230815857\H,0.6095842731,-2.79087044,-1.1253898043
\H,-1.2984691968,1.1832061712,-1.7793111699\H,-1.7101745191,3.61220477
69,-1.8649299758\H,1.3259111912,4.2293932099,1.1035215699\H,2.25798109
25,0.8035671595,-1.8941230664\H,4.6406387122,0.2185162645,-2.224182885
\H,4.3363396354,-2.6853549075,0.9157423068\H,-2.1016855551,0.146413478
1,0.2245204599\H,-4.6074821981,2.5687589814,1.217965532\H,-5.995239203
3,2.1639890849,2.2530322227\H,-6.2706310878,2.7211511431,0.6016961287\
\Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1930.3264947\RMSD=4.436e-09\RM
SF=1.672e-06\Thermal=0.\Dipole=-4.859493,-1.574135,-1.8673302\PG=C01 [X
(C26H16N6O8)]\ \@

6.3.25 CH-69

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C12H8N4O6\GOESCHEN\24-Aug-2008\0\
#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin/
Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 1B/CGPSS1B_CH_1.hin\ \0,1\C,-1.43224
04949,-3.500288233,2.5505706818\C,-2.0493195317,-2.5480288165,1.740749
8168\C,-1.4018453554,-1.3260988116,1.5295813749\C,-0.192100489,-3.2049
77029,3.1149466794\C,0.3772399517,-1.9620370793,2.8386399506\N,-0.2081
429602,-1.0418591986,2.0643110132\C,-2.0610620004,-0.2327754294,0.6918
764794\C,-1.0622972432,0.4650961299,-0.2089689423\C,-0.10098073,1.3722
670985,0.2861944947\C,-0.9209669794,0.1545647142,-1.5765674897\C,0.075

1050179,0.6806791979,-2.393600124 \ C,0.9704800063,1.5783660972,-1.83587
20331 \ C,0.9055293681,1.9269395897,-0.4948846492 \ N,-0.1062015294,1.8425
317722,1.6952571321 \ N,2.0242820599,2.1648802457,-2.6838672053 \ N,-1.839
6607834,-0.7828518632,-2.2682333993 \ O,-3.043278448,-0.6999360573,-2.03
31808872 \ O,-1.3287458592,-1.5567103433,-3.072114384 \ O,0.9846286876,2.0
834338459,2.1975966302 \ O,-1.1911266153,2.0261691001,2.2395560766 \ O,2.8
03897893,2.9490835633,-2.1500140839 \ O,2.0472157896,1.8281432263,-3.864
8833217 \ H,-1.9114677437,-4.4582251664,2.7329079773 \ H,-3.0137006688,-2.
7450967206,1.2818766197 \ H,0.3253923347,-3.9179830706,3.7490555256 \ H,1.
3451752416,-1.6882095618,3.253748768 \ H,-2.8673548794,-0.6551673218,0.0
981615034 \ H,-2.4988701248,0.5072998738,1.365253118 \ H,0.150752649,0.395
020343,-3.434356193 \ H,1.6272394367,2.6077279046,-0.0639451292 \ \ Version
=AM64L-G03RevD.02 \ State=1-A \ HF=-1132.1327013 \ RMSD=9.494e-09 \ RMSF=4.735
e-06 \ Thermal=0. \ Dipole=-0.6529715,-1.2581658,0.8356128 \ PG=C01 [X(C12H8
N4O6)] \ \ @

6.3.26 cis-NH-69

1 \ 1 \ GINC-ACID4 \ FOpt \ RB3LYP \ 6-31G(d) \ C12H8N4O6 \ GOESCHEN \ 25-Aug-2008 \ 0 \ \
#B3LYP/6-31G* freq opt \ \ Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin/
Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 1B/CGPSS1B_NH_cis.hin \ \ 0,1 \ C,-2.714
0641772,-3.6089886882,0.4393388722 \ C,-2.9276508601,-2.2671442206,0.272
3659704 \ C,-1.9358559332,-1.4061141077,-0.3019029328 \ C,-1.485979115,-4.
202545498,0.0339016252 \ C,-0.5450030001,-3.3928521089,-0.5306762783 \ N,-
0.7777718572,-2.0567410796,-0.6943729669 \ C,-2.2074188428,-0.0452497202
, -0.4923466278 \ C,-1.3899370937,1.0120043775,-0.9634464033 \ C,-1.9203883
275,2.1626115194,-1.6631457296 \ C,-1.1239798554,3.0928059719,-2.3087799
707 \ C,0.0469331299,1.0471321618,-0.8733796188 \ C,0.8582212084,1.9533366
715,-1.5315090458 \ C,0.2623021753,2.9748031042,-2.263973225 \ N,-3.364214
2072,2.408475123,-1.7937716806 \ N,1.0963508185,3.9477671596,-2.95340122
89 \ O,-3.7438785596,3.0663988293,-2.7632825886 \ O,-4.1209768329,1.973509
532,-0.9213269465 \ O,0.5304071706,4.8628928978,-3.5540882384 \ O,2.318709
4008,3.7913153943,-2.8955232378 \ N,0.7632032405,0.1678936412,0.06158758
3 \ O,0.3170554285,0.0263997772,1.1939558377 \ O,1.7930380145,-0.380832109
3,-0.3598127588 \ H,-3.4859589102,-4.2244026753,0.8916534814 \ H,-3.858783

8616,-1.8088932111,0.5863749636\H,-1.2911879179,-5.2594542364,0.166447
4937\H,0.4228775907,-3.7385055858,-0.8738997458\H,-0.0466663165,-1.531
1029423,-1.1575460078\H,-3.2425333191,0.2098123367,-0.3269304205\H,-1.
5827141111,3.9022522924,-2.8603592477\H,1.9355199207,1.9001703936,-1.4
396599267\ \ Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1132.1120897\RMSE=6.
163e-09\RMSE=1.141e-05\Thermal=0.\Dipole=-0.447894,-3.5876021,0.722742
7\PG=C01 [X(C12H8N4O6)]\ \@

6.3.27 *trans*-NH-69

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C12H8N4O6\GOESCHEN\25-Aug-2008\0\
#B3LYP/6-31G* freq opt\ \ Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin/
Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 1B/CGPSS1B_NH_trans.hin\ \ 0,1\C,-2.7
073602053,-3.5444235615,0.6025997869\C,-2.9946439108,-2.2349437953,0.3
160232194\C,-2.0419249019,-1.3855109506,-0.3333591769\C,-1.4508529645,
-4.1150336417,0.262036768\C,-0.5331155918,-3.3073119167,-0.3464701593\
N,-0.8352115467,-2.0097359449,-0.6232735191\C,-2.1241048629,-0.0221232
235,-0.6281298008\C,-3.2403728691,0.8488780387,-0.5761854661\C,-3.0970
804703,2.263490261,-0.3022679183\C,-4.1681453892,3.1069305366,-0.06072
28187\C,-4.6193543866,0.4561606504,-0.7292075346\C,-5.6971675847,1.286
8618769,-0.475737339\C,-5.4660494997,2.6123019598,-0.125240754\N,-1.78
53815349,2.9194905039,-0.1988272398\N,-6.5922838715,3.4981227738,0.132
7940285\O,-1.7054269332,3.9251058006,0.5075175925\O,-0.8342278309,2.45
86538949,-0.8390980046\O,-6.3441085373,4.6769505137,0.3940190099\O,-7.
7241978586,3.0118610556,0.0771092723\N,-4.9981587723,-0.8372582941,-1.
3245567624\O,-4.2738649231,-1.3210719073,-2.1916167235\O,-6.0524559131
,-1.3490964135,-0.9370881066\H,-3.4515754671,-4.151551815,1.1092225705
\H,-3.9452349065,-1.8185374114,0.6211384565\H,-1.2147728488,-5.1489420
233,0.4801570362\H,0.4580213693,-3.632767698,-0.6403385178\H,-0.137566
9461,-1.4441332288,-1.0926501828\H,-1.1818440448,0.459688032,-0.848997
5376\H,-3.9922842455,4.1442781495,0.1893186903\H,-6.7078995522,0.91907
17784,-0.592233869\ \ Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1132.111112
\RMSE=4.146e-09\RMSE=7.143e-06\Thermal=0.\Dipole=2.5591754,-3.3730812,
0.2402838\PG=C01 [X(C12H8N4O6)]\ \@

6.3.28 CH-70

1\1\GINC-ACID5\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C17H11N5O6\GOESCHEN\01-Sep-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 2B/CGPSS2B_CH_4.hin\ \0,1\C,2.64676
33719,-2.1236462339,1.5484890404\C,3.0168352186,-0.8680765121,2.033673
8054\C,3.1899704849,0.1825185395,1.1413242973\C,2.9830208634,-0.054019
1228,-0.2271985525\C,2.4720351866,-2.2714854416,0.1702944618\N,2.62805
26842,-1.262490943,-0.695319334\C,3.1510327085,1.0442792084,-1.2205150
851\C,2.9652584488,0.818340609,-2.5917443889\N,3.4883035605,2.24957756
94,-0.7261581718\C,3.6471592772,3.2595637222,-1.5836776319\C,3.4827212
958,3.1340899879,-2.9646760635\C,3.1346278409,1.8831262974,-3.47252886
38\C,2.1028353219,-3.618859448,-0.4425684142\H,2.495122208,-2.96532849
64,2.2167039703\H,3.1646699032,-0.714333722,3.0991460246\H,3.473577571
7,1.1759229086,1.466027589\H,2.697216604,-0.1696323092,-2.9452591946\H
,3.9197338723,4.2185749696,-1.1456564839\H,3.6250816127,3.9914117964,-
3.6156093927\H,2.9976638629,1.7351348721,-4.5402727156\H,1.9972263299,
-4.3732096976,0.3331388175\H,2.9000232832,-3.9334666748,-1.1141018765\
C,0.8085820574,-3.5048972421,-1.2252141324\C,-0.4622091826,-3.51352380
1,-0.6108077645\C,0.7835781539,-3.2169201569,-2.6048218952\C,-1.652084
8462,-3.2803989807,-1.2920185342\C,-1.5915107827,-3.024552025,-2.65297
61155\C,-0.3799146254,-2.9678992781,-3.3242091058\N,2.0221383803,-3.16
81850339,-3.4185750939\N,-2.8407564066,-2.7875171083,-3.3987402952\N,-
0.6313763159,-3.759112859,0.8442377169\O,2.0904865333,-2.2771948007,-4
.2612233256\O,2.8628352772,-4.0453751917,-3.248548605\O,-2.7410400876,
-2.5490757701,-4.5993197922\O,-3.8919597698,-2.8465735425,-2.766925290
5\O,-1.5353665081,-3.1437488961,1.4001249542\O,0.1044942542,-4.5760294
083,1.3932055679\H,-2.6005740914,-3.2879241906,-0.7718177521\H,-0.3425
06551,-2.7336975944,-4.3798983744\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\
HF=-1379.2361566\RMSD=5.519e-09\RMSF=5.227e-06\Thermal=0.\Dipole=0.693
8466,0.2728104,0.2735243\PG=C01 [X(C17H11N5O6)]\ \@

6.3.29 cis-NH-70

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C17H11N5O6\GOESCHEN\25-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 2B/CGPSS2B_NH_cis_1.hin \ 0,1\C,3.4
691426354,-4.2456552469,-0.6581003469\C,4.7087273272,-4.8104330403,-0.
504821054\C,5.8862120297,-4.0442841612,-0.6973843618\C,5.7545632252,-2
.7231452085,-1.052780969\C,3.3192202685,-2.8636278824,-0.9973432224\N,
4.5028885392,-2.1922700284,-1.1908787351\C,6.8550745451,-1.7649402881,
-1.3173820917\C,8.2076863348,-2.0842639071,-1.1478412468\C,9.158811485
8,-1.1018853317,-1.4116542385\N,6.4492984274,-0.5500651895,-1.72578617
17\C,7.3668035575,0.3860810253,-1.9702705847\C,8.7371680685,0.16011334
13,-1.8296042366\C,2.0476739775,-2.3093429677,-1.1887804631\C,1.620220
6206,-0.9868184917,-1.4477946118\C,0.37212471,-0.7264898493,-2.1416801
843\C,2.2954026393,0.2373771816,-1.0654759501\C,-0.050394608,0.5323255
935,-2.5213650724\C,0.7460414005,1.6417272931,-2.2424203048\C,1.903503
808,1.4986575473,-1.4924333819\N,3.3506339053,0.2723867172,-0.04379146
36\N,-0.5471033483,-1.8019968283,-2.5699488524\N,0.3338701412,2.961449
3567,-2.692491922\O,4.1145544636,1.2438785904,-0.0383247477\O,3.405134
3011,-0.6442810014,0.7784528169\O,1.0705586166,3.9139696932,-2.4233810
945\O,-0.7247512693,3.0468271678,-3.319713097\O,-1.7382509956,-1.50799
20544,-2.6717871306\O,-0.0931155498,-2.9170668769,-2.8375040866\H,2.56
75447512,-4.8295955772,-0.5115979161\H,4.7941630403,-5.8576853025,-0.2
308316201\H,6.8631955844,-4.493215353,-0.5748098812\H,4.518609173,-1.2
253134508,-1.5133140491\H,8.5146565031,-3.0682814428,-0.8111293795\H,1
0.2155499967,-1.3192366998,-1.2865397753\H,6.9876940624,1.3547627864,-
2.2865378987\H,9.4480278713,0.9527642319,-2.0389781606\H,1.2838653851,
-3.0659615067,-1.2800790494\H,-0.9839249757,0.6534232788,-3.0533962053
\H,2.4743543513,2.3677868821,-1.1957402597\ \Version=AM64L-G03RevD.02\ S
tate=1-A\HF=-1379.2160555\RMSD=4.734e-09\RMSF=7.059e-06\Thermal=0.\Dip
ole=4.2542885,-2.3833255,0.3474807\PG=C01 [X(C17H11N5O6)]\ \@

6.3.30 trans-NH-70

```
1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C17H11N5O6\GOESCHEN\26-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 2B/CGPSS2B_NH_trans_1.hin\ \0,1\C,3
.455320511,-4.3195135761,-0.7499547963\C,4.7121085548,-4.8058489627,-0
.4912651185\C,5.8643542552,-3.9972441599,-0.6452685559\C,5.693191459,-
2.6922892229,-1.0474198264\C,3.2637354106,-2.9692435031,-1.1825631824\
N,4.432070568,-2.2408777599,-1.2952888964\C,6.7648625498,-1.6864797978
,-1.2517018475\C,8.1218200499,-1.9705637457,-1.0539569427\C,9.05213305
69,-0.9577059789,-1.2719960853\N,6.3344685663,-0.4742976744,-1.6447296
91\C,7.234222845,0.4889556481,-1.8508974919\C,8.6063801156,0.299589517
7,-1.6782772093\C,2.0685292252,-2.276280576,-1.4116080902\C,0.74549604
26,-2.7661027123,-1.5030746171\C,-0.399706874,-1.9515404347,-1.1456700
702\C,0.365192352,-4.1042021091,-1.8914190015\C,-1.68419598,-2.4513556
416,-1.0252328636\C,-1.9367095102,-3.7898783461,-1.3095942051\C,-0.914
2406941,-4.6162257693,-1.7626768816\N,1.2878161315,-4.9966747204,-2.61
19092851\N,-0.2817644946,-0.523201755,-0.8210158568\N,-3.28584558,-4.3
159846954,-1.1792942274\O,1.1491517316,-6.21191666,-2.4397683049\O,2.1
210936761,-4.499605106,-3.366931129\O,-3.4600138521,-5.5111638859,-1.4
318648174\O,-4.1724328626,-3.5371006042,-0.8207594766\O,-1.121806658,-
0.0395723544,-0.0601749915\O,0.625771097,0.1342279144,-1.3410003899\H,
2.5935617237,-4.951910468,-0.58527361\H,4.8250790031,-5.8308028925,-0.
1509494527\H,6.8495117881,-4.3955955729,-0.4421180041\H,4.3891691783,-
1.2674221156,-1.5988348675\H,8.4488602476,-2.955125979,-0.7390641936\H
,10.1110804465,-1.149800281,-1.1262946496\H,6.8395501445,1.4516988803,
-2.167650904\H,9.2998674902,1.1144759808,-1.8586162973\H,2.1628959684,
-1.2000794277,-1.4423979269\H,-2.4864125355,-1.8030735443,-0.700250070
7\H,-1.1238431474,-5.6363519086,-2.0552221723\ \Version=AM64L-G03RevD.0
2\State=1-A\HF=-1379.2175181\RMSD=9.397e-09\RMSF=2.016e-06\Thermal=0.\
Dipole=5.7643804,0.6819972,0.5366776\PG=C01[X(C17H11N5O6)]\ \@
```

6.3.31 CH-71

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H12N4O6\GOESCHEN\28-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 3B/CGPSS3B_CH_2.hin\ \0,1\C,-1.0322
673673,-3.0077865162,-0.3780269469\C,0.1563982936,-3.7421588061,-0.218
138029\C,-0.9843312946,-1.7311453229,-0.9046115141\C,0.2467755174,-1.1
505460378,-1.2880674806\C,1.4516455203,-1.8941358726,-1.1315651347\C,1
.371483977,-3.1958711477,-0.5876505663\C,2.7002746124,-1.2796591047,-1
.5457021473\C,0.3376438456,0.1857985811,-1.8447816858\N,1.4571954961,0
.7316301215,-2.216589373\C,2.6405825639,0.031322716,-2.09012647\C,3.96
38242839,-1.904154789,-1.4486461293\C,5.1111151668,-1.2603003975,-1.87
74376992\C,3.819919561,0.671682834,-2.527456008\C,5.0416230782,0.03527
2019,-2.4239111652\C,-0.9427454734,1.0057697301,-2.0030402076\C,-0.703
1948248,2.4323048768,-2.4465978658\C,-0.9804565038,3.5440099108,-1.626
8278022\C,-0.0960931336,2.7573627011,-3.6782321172\C,-0.6794652303,4.8
589697478,-1.9727304138\C,-0.0963353866,5.0939777344,-3.2059462526\C,0
.2128754499,4.0527999755,-4.0695891902\N,0.2419751553,1.7158920719,-4.
6765929728\N,0.2124112571,6.4789781442,-3.6048110138\N,-1.6336456419,3
.4038705705,-0.302754089\O,1.2318145548,1.9155287164,-5.3714158868\O,-
0.5145207802,0.7543168086,-4.7825826977\O,0.7355929771,6.6440082778,-4
.7035489596\O,-0.076224097,7.3703656416,-2.8106444656\O,-1.2193359776,
4.130580108,0.5947180416\O,-2.5694901897,2.6127042566,-0.1978698118\H,
-1.984597931,-3.4420809683,-0.0883461625\H,0.1207985621,-4.7456046981,
0.1969229853\H,-1.9067398151,-1.1737544874,-1.0265322119\H,2.273999249
8,-3.7831189738,-0.4583367855\H,4.0459705945,-2.9038432671,-1.03490142
18\H,6.0715612269,-1.7611506866,-1.7934837545\H,3.7268391172,1.6674952
701,-2.9488136468\H,5.946758937,0.5307523489,-2.7632833416\H,-1.592111
3761,0.5143226786,-2.7342001576\H,-1.4868445945,1.0095491907,-1.060865
3005\H,-0.8958470855,5.6749069357,-1.2961281787\H,0.6924637048,4.24413
31083,-5.0201129694\ \Version=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-1439.42374
07\RMSD=3.830e-09\RMSF=1.540e-06\Thermal=0.\Dipole=0.1348074,-1.752590
4,0.5810611\PG=C01 [X(C20H12N4O6)]\ \@

6.3.32 cis-NH-71

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H12N4O6\GOESCHEN\28-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \ Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 3B/CGPSS3B_NH_cis.hin\ \ 0,1\C,-0.99
32882905,-2.7935026451,-0.2759970566\C,0.1230776853,-3.6302459251,-0.1
46020299\C,-0.8388495479,-1.5193495083,-0.7934969186\C,0.4272335551,-1
.0365925705,-1.1860511963\C,1.5562659755,-1.898336267,-1.0888590301\C,
1.3707996072,-3.1888528404,-0.5538922834\C,2.8629607249,-1.4449749447,
-1.5687871\C,0.5760975217,0.3281591676,-1.7070952874\N,1.8294189194,0.
6633640501,-2.1329805617\C,2.9555194406,-0.1483549061,-2.1137868538\C,
4.0377539301,-2.2213049981,-1.5434838822\C,5.2393024482,-1.7316255009,
-2.0350976755\C,4.1652225017,0.3494468776,-2.6224735619\C,5.3023971457
,-0.4412459425,-2.5802514488\C,-0.4758228031,1.2436185724,-1.694594849
5\C,-0.5503939246,2.5408142654,-2.2782634062\C,-1.3044506879,3.6210938
696,-1.6888176667\C,0.1326740735,2.9419684865,-3.4775591891\C,-1.26635
38104,4.9247098344,-2.1574650658\C,-0.50164269,5.2351589878,-3.2760348
802\C,0.1991792022,4.2397404174,-3.9502609682\N,0.7208818237,1.9418257
965,-4.3922681051\N,-0.4542724024,6.6071335662,-3.764697105\N,-2.14440
00898,3.4350013955,-0.4945747231\O,1.8396231731,2.1993275206,-4.850757
4533\O,0.0633294364,0.945846474,-4.6639422328\O,0.2541015446,6.8353668
414,-4.7478409048\O,-1.121376543,7.4505586465,-3.1638045745\O,-2.31206
71075,4.4108435006,0.2369284639\O,-2.6603309026,2.3317272426,-0.297514
6646\H,-1.978304194,-3.1409957129,0.0201376384\H,0.0117629499,-4.63088
88585,0.2617317699\H,-1.7150739511,-0.894422216,-0.9135739058\H,2.2175
319575,-3.8592106117,-0.4621112996\H,4.0120755333,-3.2247338249,-1.133
754534\H,6.1288275054,-2.3531118257,-2.0019036265\H,4.1927420338,1.343
8037023,-3.0602021947\H,6.2387230211,-0.0587640655,-2.975215579\H,-1.3
071120398,0.9889100508,-1.0622624949\H,-1.8177464553,5.6997069062,-1.6
424573974\H,0.7511140523,4.4722420211,-4.8519862097\H,1.9952066774,1.6
230049706,-2.4085596865\ \ Version=AM64L-G03RevD.02\ State=1-A\ HF=-1439.4
122122\RMSD=6.691e-09\RMSF=8.426e-06\ Thermal=0.\ Dipole=1.6499808,-2.96
81128,0.8367868\ PG=C01 [X(C20H12N4O6)]\ \@

6.3.33 trans-NH-71

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H12N4O6\GOESCHEN\29-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : CGPSS3B_N
H_trans.hin\ \0,1\C,4.0304430452,2.1200668814,-2.6932136981\C,4.8244355
118,0.9840618005,-2.8961506818\C,2.7458109488,1.9766954857,-2.19897608
44\C,2.2095229587,0.7051511008,-1.9108095555\C,3.0420419349,-0.4430616
005,-2.0432011693\C,4.3409013282,-0.2701405803,-2.5605001535\C,2.56561
86055,-1.745246217,-1.576004456\C,0.8448999116,0.5722608947,-1.3969364
444\N,0.5462055714,-0.6461940564,-0.850398526\C,1.316186073,-1.7948818
787,-0.9212741097\C,3.288804243,-2.9480314666,-1.6858734949\C,2.801273
5757,-4.1364555824,-1.1608648446\C,0.8247659458,-2.9921493973,-0.37642
50679\C,1.5658198121,-4.1568617124,-0.4978551491\C,-0.1524938346,1.543
602425,-1.2938540959\C,-0.4103974181,2.7124190274,-2.0634996107\C,-1.0
915681903,3.8621103853,-1.5164181839\C,-0.0579673267,2.8862246341,-3.4
492860125\C,-1.2954970522,5.040293294,-2.2195177986\C,-0.8607935674,5.
1398684796,-3.5336311057\C,-0.2424077992,4.0586880112,-4.1568054483\N,
0.4235512858,1.7634065344,-4.2843463078\N,-1.0748767672,6.3748666495,-
4.2763393\N,-1.5754553015,3.9053722207,-0.1285153578\O,1.2273196665,2.
0382938868,-5.1747146263\O,-0.0412900203,0.6425450837,-4.0900738606\O,
-0.652307381,6.4233847946,-5.4337318192\O,-1.6618616356,7.293156359,-3
.7010684941\O,-1.6495274911,5.0099258741,0.4115615883\O,-1.9038521508,
2.851411726,0.4246721073\H,4.4203213263,3.1096264819,-2.9101539255\H,5
.8316931591,1.0852789482,-3.2897599179\H,2.1495613508,2.8595953015,-2.
0081842639\H,4.991038371,-1.129332796,-2.6790397647\H,4.246628453,-2.9
547789558,-2.1938747162\H,3.379535096,-5.0494071587,-1.2635570351\H,-0
.1388447861,-2.9971435508,0.1272933188\H,1.1827229747,-5.08420738,-0.0
826406378\H,-0.8906974182,1.3526972453,-0.5263091648\H,-1.7758973816,5
.880848391,-1.7376773526\H,0.055929724,4.1234315559,-5.1946175902\H,-0
.3965593509,-0.7542841392,-0.4950451888\ \Version=AM64L-G03RevD.02\Stat
e=1-A\HF=-1439.405485\RMSD=2.116e-09\RMSF=2.374e-06\Thermal=0.\Dipole=
1.8180532,-3.2597446,1.0060385\PG=C01 [X(C20H12N4O6)]\ \@

6.3.34 CH-72

1\1\GINC-ACID1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C19H11N5O6\GOESCHEN\30-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 4B/CGPSS4B_CH_1.hin\ \0,1\C,-1.2415
867967,-4.1825997805,-1.3842535526\C,-0.4917838075,-4.6463776987,-2.51
5948759\C,0.6335957018,-3.9975468356,-2.924261086\C,1.1034740768,-2.83
42126867,-2.2299234122\C,-0.8161499285,-3.0272294792,-0.6681613944\C,0
.3923161024,-2.3412280253,-1.1009913834\C,2.264800409,-2.1312484947,-2
.6222234552\C,2.6660737197,-1.0188671105,-1.9149761803\N,0.8041421346,
-1.2530748187,-0.4130474175\C,1.8968816753,-0.6183717024,-0.7993981086
\C,-2.4126903566,-4.8332374405,-0.9352867339\C,-3.0873464053,-4.334840
9321,0.1590972546\C,-2.5794609522,-3.1802023029,0.7912385513\N,-1.4889
680538,-2.5418492368,0.4002960044\C,2.3303262214,0.569728518,0.0539359
415\C,1.1412678737,1.3519464708,0.5705169781\C,0.7024420831,2.54870948
57,-0.0318760935\C,-0.3751947265,3.3010716064,0.4252210006\C,-1.100202
1181,2.8122437672,1.4987223996\C,-0.7542832509,1.623566269,2.123954234
1\C,0.3609970741,0.9299193715,1.6693520022\N,0.6785683876,-0.286633855
3,2.4641491761\N,1.3683956459,3.1017344645,-1.2335371292\N,-2.26568996
8,3.5715019614,1.9861482388\O,1.8578273703,-0.6041230752,2.6016988759\
O,-0.265720078,-0.8573308643,2.9923896465\O,1.782013854,2.312687888,-2
.0808065225\O,1.4313987617,4.3252318561,-1.3181859706\O,-2.8718188835,
3.1145441018,2.9515531715\O,-2.5488566803,4.6093385978,1.392901321\H,-
0.8428278968,-5.5298946605,-3.0435384959\H,1.196601374,-4.3523472684,-
3.7840066862\H,2.8292674381,-2.4725545874,-3.4867170302\H,3.546672249,
-0.4547385255,-2.2057035639\H,-2.7659034528,-5.7190704698,-1.458034030
2\H,-3.9890573534,-4.8103274177,0.533110896\H,-3.0925446913,-2.7646827
263,1.6575449272\H,2.8919767926,0.1931460539,0.9104654885\H,2.98756866
67,1.2144727748,-0.5266150261\H,-0.6449863776,4.2329773776,-0.05309655
67\H,-1.3385678343,1.2418884305,2.9498744801\ \Version=AM64L-G03RevD.02
\State=1-A\HF=-1455.4610228\RMSD=9.748e-09\RMSF=6.524e-06\Thermal=0.\D
ipole=0.4341603,-1.6477488,-1.1759923\PG=C01 [X(C19H11N5O6)]\ \@

6.3.35 cis-NH-72

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C19H11N5O6\GOESCHEN\30-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 4B/CGPSS4B_NH_cis.hin\ \0,1\C,5.517
1239661,-3.8620347183,0.8584977733\C,5.8843716882,-3.3326192185,2.1329
223821\C,5.2232909187,-2.2515650026,2.6556605081\C,4.159433893,-1.6203
692998,1.9461074979\C,4.4569353084,-3.2582874975,0.1271828074\C,3.7941
656503,-2.1210321898,0.6911021806\C,3.4146142779,-0.4948297974,2.43172
58001\C,2.410292326,0.0533547912,1.6922064129\N,2.7899556814,-1.531260
8971,-0.0274404819\C,2.0609009592,-0.4448119665,0.3861606969\C,6.14644
53311,-4.975388826,0.2506036021\C,5.7145146804,-5.4093681911,-0.984282
9746\C,4.6438037286,-4.7334176289,-1.6157128141\N,4.0283474095,-3.6932
802712,-1.0831376864\C,1.0066720439,0.1330031497,-0.3219930028\C,0.499
8117822,-0.1393767284,-1.6205185002\C,1.2493984842,-0.6425652891,-2.74
71365699\C,0.6650564823,-1.0949168927,-3.9222722989\C,-0.7103606696,-1
.0102166627,-4.0780614892\C,-1.4990662557,-0.4323859326,-3.0854874429\
C,-0.9086502191,0.0139228966,-1.9190304319\N,-1.8546483736,0.614345352
4,-0.9628737537\N,2.7191493623,-0.5519951568,-2.8143719258\N,-1.329125
3991,-1.4850274582,-5.3083962798\O,-1.4564993528,1.5196530497,-0.22582
1444\O,-3.0135279868,0.1989665244,-0.9768245522\O,3.300093014,-1.30241
30914,-3.6039686236\O,3.2898237888,0.2811713465,-2.1109902027\O,-2.547
5262909,-1.3397417935,-5.42651361\O,-0.5963169494,-2.0062381906,-6.151
8974254\H,6.6955376612,-3.8015824545,2.6826907021\H,5.5031869175,-1.85
45999709,3.6276139861\H,3.6637605151,-0.0792146645,3.4043549053\H,1.85
02536006,0.9048861354,2.0623324607\H,6.9642826628,-5.4745753551,0.7642
107878\H,6.1795694294,-6.2579745941,-1.4758624354\H,4.286881594,-5.061
5054034,-2.5896648634\H,0.421248837,0.8235112717,0.2653879979\H,1.2861
917954,-1.4723594315,-4.7230075695\H,-2.5684433119,-0.34325469,-3.2209
368478\H,2.5868550198,-2.007957253,-0.9028592753\ \Version=AM64L-G03Rev
D.02\State=1-A\HF=-1455.4548706\RMSD=9.312e-09\RMSF=9.905e-06\Thermal=
0.\Dipole=3.0505501,-1.5970673,2.8989152\PG=C01 [X(C19H11N5O6)]\ \@

6.3.36 trans-NH-72

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C19H11N5O6\GOESCHEN\31-Aug-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 4B/CGPSS4B_NH_trans.hin\ \0,1\C,6.3
392836501,0.0711560138,3.3553007794\C,6.8537707902,-1.2161028863,3.012
1391405\C,6.305949863,-1.9322718648,1.9799335248\C,5.2141324331,-1.418
1835923,1.2212857333\C,5.2481892054,0.6134559338,2.6201565211\C,4.6964
97842,-0.1572737553,1.544420706\C,4.5812024807,-2.1127962511,0.1389479
287\C,3.5434546962,-1.5623643934,-0.5521899069\N,3.6563308629,0.360260
5432,0.8287557605\C,3.0272432419,-0.2560695211,-0.2320207213\C,6.85093
56027,0.8708225428,4.4059939618\C,6.2855006657,2.1015199443,4.66110127
77\C,5.2023815024,2.5382364186,3.8629939629\N,4.6944855903,1.825290875
4,2.8732531613\C,1.9312679965,0.3976461594,-0.7931908771\C,1.191040392
,0.0624394146,-1.9587807695\C,1.718576027,-0.6247942119,-3.1088634519\
C,0.9450427483,-1.1077210042,-4.1496808749\C,-0.4238946216,-0.86155714
29,-4.1474393607\C,-1.0042195896,-0.1168646568,-3.1271095757\C,-0.2198
396493,0.3481522503,-2.0845804103\N,-0.9616266122,1.1148825427,-1.0720
907833\N,3.1710204023,-0.7371580755,-3.3502180704\N,-1.2474704254,-1.3
545377695,-5.2428098894\O,-0.3615982765,1.9720394929,-0.4172444409\O,-
2.1639998535,0.8781839538,-0.9484942279\O,3.5657449827,-1.7522623014,-
3.9299894952\O,3.8971321832,0.1905482334,-3.0044850585\O,-2.4478911996
,-1.0754208425,-5.2257860625\O,-0.6915507942,-2.0233655562,-6.11712703
67\H,7.6862583304,-1.6181493918,3.5824775445\H,6.6995601961,-2.9113536
047,1.7211036309\H,4.9331696838,-3.1069399902,-0.1229907186\H,3.066572
1995,-2.1315870982,-1.338944483\H,7.6848045339,0.5045463845,4.99951781
9\H,6.6567178732,2.7363522357,5.4594081434\H,4.7426544375,3.5069325832
,4.0488164433\H,1.5425994575,1.2295372292,-0.2229466945\H,1.4060796857
,-1.6320428166,-4.976151686\H,-2.0660837204,0.087919006,-3.1370400416\
H,3.356066186,1.2875199691,1.1234495977\ \Version=AM64L-G03RevD.02\Stat
e=1-A\HF=-1455.4550822\RMSD=6.273e-09\RMSF=5.738e-06\Thermal=0.\Dipole
=3.4399105,-0.0893502,3.7556571\PG=C01 [X(C19H11N5O6)]\ \@

6.3.38 CH-73

1\1\GINC-ACID4\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H13N5O6\GOESCHEN\04-Nov-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit_O/Rechnungen/PSS/CG PSS 5B-1/CGPSS5B1_CH_1.hin\ \0,1\C,4.
2601585343,-0.8133348783,-0.7985535847\C,5.0503619758,0.3583679797,-1.
0368820009\C,4.5518469169,1.6012939454,-0.7877058397\C,3.2237660328,1.
7677871476,-0.2753574957\C,2.9353907198,-0.6975890531,-0.2950210235\C,
2.4066784775,0.6303234328,-0.0212548296\C,2.6676716418,3.0390827394,-0
.0079573296\C,1.3835981067,3.1382831045,0.4804934717\N,1.1503595869,0.
7451096136,0.4671172229\C,0.6586900133,1.9472258637,0.7102728509\C,4.7
432700089,-2.1190694585,-1.044726573\C,3.9323181574,-3.2015720782,-0.7
942372315\C,2.6205738995,-2.9856747552,-0.2965328305\N,2.1456032399,-1
.7703960332,-0.0585810365\C,-0.7460510368,2.0029672796,1.3034165654\C,
-1.6394764502,0.9212254431,0.734607004\C,-2.5633929132,1.1703635909,-0
.3010620414\C,-3.4124313199,0.2068178036,-0.8365739713\C,-3.3017282921
,-1.0906033463,-0.3662339955\C,-2.3940632143,-1.4242059043,0.627699127
7\C,-1.5988659159,-0.4217153637,1.1705966771\N,-0.7214514551,-0.884054
4764,2.2789404448\N,-2.6957518925,2.5110025046,-0.9168479424\N,-4.1673
130918,-2.1394542825,-0.9344546496\O,-0.4694182353,-0.1032779512,3.192
7329471\O,-0.3604488546,-2.0536767691,2.2425594654\O,-1.6767192139,3.1
81158335,-1.0696688198\O,-3.8228925643,2.850113391,-1.2673336154\O,-4.
052681234,-3.2733691688,-0.4767070917\O,-4.9436074573,-1.8058612051,-1
.8261493707\H,6.0592290563,0.2343631808,-1.423216146\H,5.1532447658,2.
4879542216,-0.9723416813\H,3.2593375607,3.931326936,-0.1986177657\H,0.
9301520911,4.1042567192,0.6793818469\H,5.7526584161,-2.2526555469,-1.4
272161435\H,4.2826550135,-4.2145458734,-0.9723631429\C,1.7027426159,-4
.1520426916,-0.0270672242\H,-0.6734594872,1.8576800478,2.3822636842\H,
-1.1778778734,2.9857487472,1.1223869172\H,-4.1288060197,0.4632282241,-
1.6053914341\H,-2.3073047047,-2.4437000232,0.9771095954\H,2.2055239639
,-4.925707811,0.5653584871\H,1.3811903059,-4.6226613284,-0.9657146133\
H,0.8190081257,-3.8063062527,0.5119651164\ \ Version=AM64L-G03RevD.02\St
ate=1-A\HF=-1494.7829259\RMSD=7.455e-09\RMSF=2.116e-06\Thermal=0.\Dipo
le=1.7749235,0.5674946,-0.1331557\PG=C01 [X(C20H13N5O6)]\ \@

6.3.39 cis-NH-73

1\1\GINC-ACID5\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H13N5O6\GOESCHEN\04-Nov-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit_O/Rechnungen/PSS/CG PSS 5B-1/CGPSS5B1_NH_cis.hin\ \0,1\C,
-4.7790137071,-0.6408753963,-0.532870261\C,-5.5395310238,0.5650018324,
-0.4549115947\C,-4.9212781889,1.767468256,-0.2256319049\C,-3.507421133
2,1.849936139,-0.0576759538\C,-3.3695597734,-0.5926750244,-0.375234477
1\C,-2.7507258623,0.67448485,-0.1325392801\C,-2.7833142109,3.063560120
5,0.1835170521\C,-1.4283568632,3.0547208553,0.3336327209\N,-1.39294113
46,0.7082235988,0.0327863741\C,-0.6585957187,1.8383694159,0.273999913\
C,-5.3328014775,-1.9262026548,-0.7551594676\C,-4.5064929628,-3.0253013
585,-0.7980474948\C,-3.1010679176,-2.8695339514,-0.6277750295\N,-2.559
1961075,-1.6776880094,-0.4286368941\C,0.7338948501,1.8894188649,0.3848
118689\C,1.7172843211,0.8683288317,0.3498890459\C,1.5581206164,-0.5142
930641,0.7431882497\C,2.48581828,-1.5073194115,0.4519863201\C,3.668283
6478,-1.1753278407,-0.1885765792\C,3.9586295475,0.1552658169,-0.489485
6432\C,3.0343269167,1.1365446683,-0.1952861814\N,3.4800628789,2.497585
8355,-0.5419680827\N,0.4870199326,-0.9535587555,1.6490155472\N,4.63827
92051,-2.2155621743,-0.5007125485\O,3.0978982328,3.44013578,0.15587135
73\O,4.2486182739,2.6157187027,-1.4963189751\O,0.252609391,-2.16588119
11,1.718897662\O,-0.1033516446,-0.1040638848,2.3179120982\O,5.70211531
73,-1.8664590052,-1.0168546729\O,4.3333571237,-3.380323574,-0.23438643
91\H,-6.6178603488,0.515024762,-0.5778818495\H,-5.5043138849,2.6823954
727,-0.1665068766\H,-3.3312645545,3.9997005636,0.2487907585\H,-0.88552
97648,3.975385042,0.5165272034\H,-6.4072601942,-2.0327791545,-0.882814
1688\H,-4.9151809105,-4.0185579917,-0.9589851594\C,-2.1759770061,-4.05
6619505,-0.6784116386\H,1.1219918409,2.8963058021,0.3670520748\H,2.298
1903612,-2.5253810077,0.7639989023\H,4.8977543551,0.4165508935,-0.9581
593981\H,-0.9556800877,-0.2023482104,-0.0819376351\H,-2.0213124746,-4.
3856803568,-1.7145247355\H,-2.5907169064,-4.9068453579,-0.1259845852\H
,-1.2074622335,-3.7899792235,-0.2503376219\ \Version=AM64L-G03RevD.02\ S
tate=1-A \HF=-1494.7778354\RMSD=7.448e-09\RMSF=4.576e-06\Thermal=0.\ Dip
ole=-4.4284587,0.3404151,-0.5831254\PG=C01 [X(C20H13N5O6)]\ \@

6.3.40 *trans*-NH-73

```
1\1\GINC-ACID5\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C20H13N5O6\GOESCHEN\05-Nov-2008\0\
\#B3LYP/6-31G* freq opt\ \Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catrin
/Doktorarbeit_O/Rechnungen/PSS/CG PSS 5B-1/CGPSS5B1_NH_trans.hin\ \0,1\
C,-5.5205214672,-0.3852330703,-0.315013797\C,-5.4546213886,-1.68285725
09,-0.9061741077\C,-4.2428873134,-2.2733754128,-1.1569464421\C,-3.0216
272149,-1.6126800312,-0.8365074113\C,-4.3231867912,0.302965753,0.01488
63103\C,-3.0709966019,-0.3372576689,-0.2575900233\C,-1.7178148049,-2.1
557114114,-1.0785128808\C,-0.585972928,-1.4734863251,-0.7432573055\N,-
1.9151193784,0.3135456201,0.0636776947\C,-0.6403522851,-0.1710684311,-
0.1308510786\C,-6.729452472,0.2937039623,-0.020580919\C,-6.6863571386,
1.5427554182,0.5516636661\C,-5.4312657028,2.1483552254,0.8452072225\N,
-4.2869244172,1.5368066713,0.5800958116\C,0.4201354109,0.6772966571,0.
1896534387\C,1.8123783953,0.4025029957,0.2138829262\C,2.4031539594,-0.
8848046292,0.4772311685\C,3.744998547,-1.1751672502,0.3046967427\C,4.6
160988945,-0.1582549355,-0.0721551812\C,4.1499530217,1.1402139151,-0.2
447048361\C,2.8022455513,1.4140866158,-0.0824596917\N,2.4476267101,2.8
248140858,-0.2979479908\N,1.6390012564,-1.9762665914,1.1121991919\N,6.
0319778921,-0.4484345722,-0.2466251084\O,1.4577882538,3.2849727449,0.2
789463106\O,3.1819705362,3.4906080318,-1.0292586521\O,1.9382358178,-3.
1302162141,0.7931369742\O,0.7840086855,-1.6875034754,1.9450125097\O,6.
7771717076,0.4908660473,-0.5332112087\O,6.3965828665,-1.6175480912,-0.
1000105368\H,-6.380098955,-2.1951694768,-1.1535859863\H,-4.1948042412,
-3.2612995905,-1.60651411\H,-1.6360383454,-3.1298347796,-1.5531284407\
H,0.3806559274,-1.9005113415,-0.9751512641\H,-7.6801453984,-0.18126838
48,-0.2497924527\H,-7.6028676502,2.0770761777,0.7849990606\C,-5.370856
6965,3.5163928508,1.4736766599\H,0.1509266708,1.7087807033,0.367807575
7\H,4.1185821239,-2.1707987985,0.5037936719\H,4.832900758,1.9329219369
,-0.5180359366\H,-2.0487667184,1.2273071197,0.492880632\H,-5.885025481
6,3.5266952535,2.4425879183\H,-5.8638275541,4.263095625,0.8391148259\H
,-4.3314140411,3.8143333219,1.6241350498\ \Version=AM64L-G03RevD.02\Sta
te=1-A\HF=-1494.777126\RMSD=5.569e-09\RMSF=5.671e-05\Thermal=0.\Dipole
=-5.2198825,-0.2460328,-0.4133583\PG=C01 [X(C20H13N5O6)]\ \@
```

6.3.37 CH-74

1\1\GINC-ACID2\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C26H14N8O12\GOESCHEN\04-Sep-2008\0
\ \#B3LYP/6-31G* freq opt\ \ Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catri
n/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 5B/CGPSS5B_CH_2.hin\ \0,1\C,3.5222
17184,-2.6647478726,-1.2218898383\C,3.2706134167,-4.0699150457,-1.3467
545231\C,2.1681364213,-4.6327594611,-0.7811499254\C,1.2097054571,-3.82
39701809,-0.0883899588\C,1.3882841397,-2.4126907231,0.0081452977\C,2.6
097653074,-1.8250812881,-0.5250729964\C,4.6843500821,-2.061951843,-1.7
547239423\C,4.9122607667,-0.722498801,-1.5463702218\C,3.9740862116,0.0
15309631,-0.7846731661\N,2.8575531064,-0.5098470767,-0.3124332565\N,0.
4599623525,-1.6083369341,0.5754870435\C,-0.6204340375,-2.155707075,1.1
120708719\C,-0.8513325859,-3.5511220567,1.1366548596\C,0.0615026855,-4
.3770738743,0.5183278269\C,4.3145668851,1.4570191301,-0.4322024437\C,3
.1685374324,2.286680246,0.102424477\C,2.6128392144,3.3645079548,-0.613
9253282\C,2.6143417728,2.0913686385,1.3849222945\C,1.6566871944,4.2310
517458,-0.0922598548\C,1.174916955,3.980898923,1.1799217008\C,1.623100
1247,2.9004303948,1.9240717963\N,3.0608889664,0.9968571399,2.278784354
\N,0.1386207781,4.8598877428,1.7442701454\O,4.2526676805,0.6963179982,
2.2839722626\O,2.207422651,0.4934574192,2.9994124\O,-0.2162811661,4.64
42292496,2.899741336\O,-0.2978599928,5.7526185715,1.0207899791\H,3.991
8655819,-4.6803977425,-1.8841593205\H,1.9912828652,-5.7028824406,-0.85
16940833\H,5.3924915346,-2.6680830215,-2.3144248856\H,5.8013468855,-0.
2364022774,-1.9369747977\H,-1.7308693477,-3.9552107223,1.6273070947\H,
-0.0914147146,-5.4532246989,0.4931255816\H,5.0886758404,1.4290674754,0
.3403804343\H,4.7449089171,1.9364891661,-1.3097960259\H,1.2894481061,5
.0656888337,-0.6736855135\H,1.2075253188,2.6915106389,2.8997296222\C,-
1.6582126502,-1.1825642435,1.6692374239\C,-2.5652677395,-0.7208470117,
0.5383345793\C,-2.2816380655,0.4288853438,-0.2264476911\C,-3.647793109
5,-1.4841091083,0.0480883617\C,-2.9764948238,0.7947177493,-1.373726491
9\C,-4.0357523502,-0.0020406815,-1.7800275493\C,-4.3798519148,-1.15171
22393,-1.0870513974\N,-4.0917237269,-2.7338245891,0.7119638556\N,-4.80
34810223,0.3736425948,-2.9811984006\O,-4.4895579924,-3.6334306938,-0.0
215480324\O,-4.0641119938,-2.787539081,1.9398532351\O,-4.4563108838,1.
3920570839,-3.5724774383\O,-5.7346075124,-0.3591071914,-3.3033735664\H

, -2.2543547608, -1.6549301974, 2.4469283298 \ H, -2.7019240025, 1.6787330405
, -1.934411374 \ H, -5.1926164295, -1.7797202282, -1.4268657331 \ H, -1.1383158
229, -0.3284900911, 2.0957888181 \ N, 3.0067986525, 3.6517636204, -2.01136878
08 \ N, -1.2131578063, 1.3752483764, 0.1623425555 \ O, 3.2549086591, 2.69998883
55, -2.7491372784 \ O, 3.0251205613, 4.8317826153, -2.3521236155 \ O, -1.160231
3178, 1.7206977292, 1.3404891875 \ O, -0.4996759389, 1.8037436034, -0.7380812
937 \ \ Version=AM64L-G03RevD.02 \ State=1-A \ HF=-2339.3078111 \ RMSD=9.696e-0
9 \ RMSF=6.324e-06 \ Thermal=0. \ Dipole=1.3652362, -2.1025201, -0.2297936 \ PG=
C01 [X(C26H14N8O12)] \ \ @

6.3.41 *cis*-NH-74

1 \ 1 \ GINC-ACID3 \ FOpt \ RB3LYP \ 6-31G(d) \ C26H14N8O12 \ GOESCHEN \ 05-Sep-2008 \ 0
 \ \ #B3LYP/6-31G* freq opt \ \ Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catri
n/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 5B/CGPSS5B_NH_cis_1.hin \ \ 0,1 \ O, -0
.6407615526, -1.987911257, 1.3688016001 \ C, 0.9664673165, 4.3244037323, -0.3
495351121 \ C, 0.226612173, 5.4810577216, 0.0286120291 \ C, -0.8856491191, 5.38
81245427, 0.8247713208 \ C, -1.3411547435, 4.1151792016, 1.2755569208 \ C, 0.54
71022842, 3.0658646315, 0.1004653315 \ C, -0.6378495602, 2.935359625, 0.89591
9116 \ C, -2.4778176237, 3.9318837227, 2.0983337587 \ N, -1.0314656839, 1.68840
23626, 1.2508744657 \ C, -2.1005366658, 1.5525812655, 2.0182448955 \ C, -2.8554
586182, 2.6622835844, 2.4771126387 \ C, 2.1353058647, 4.3617109331, -1.184765
1328 \ N, 1.267131929, 1.9429781264, -0.2176080104 \ C, 2.4380894907, 1.9417417
817, -0.9474703109 \ C, 2.8211570452, 3.2259081522, -1.4807585359 \ C, 3.203846
058, 0.8152151801, -1.2166548356 \ C, 3.1298926711, -0.4928340477, -0.6470241
103 \ C, 2.7396506859, -0.7712429621, 0.7060377256 \ C, 3.4234443005, -1.686273
8059, -1.3972198155 \ C, 2.5426344452, -2.04010877, 1.2186294616 \ C, 2.7954643
241, -3.1394142449, 0.4052740014 \ C, 3.2447360323, -2.9668784581, -0.8976858
05 \ N, 3.8830349027, -1.6430913231, -2.7940362752 \ N, 2.606381639, -4.4850421
228, 0.9331093671 \ O, 4.5393257108, -0.670464311, -3.1739880157 \ O, 3.6046802
702, -2.6050620883, -3.5111186268 \ O, 2.850139823, -5.4322197395, 0.18312958
89 \ O, 2.212149224, -4.5906203167, 2.0962357626 \ H, 0.5693128347, 6.449887542
2, -0.32431805 \ H, -1.4340347149, 6.2787471355, 1.1176513949 \ H, -3.044672703
, 4.7989501418, 2.4276972295 \ H, -3.7199175828, 2.5015350544, 3.1130642718 \ H
, 2.4720363958, 5.3196713292, -1.5715249011 \ H, 0.8507253864, 1.0674915374, 0

.0908273313\H,3.7125121921,3.2582166477,-2.0974267275\H,3.9254693476,0
.9412826647,-2.0087590694\H,2.2280642338,-2.1772548897,2.2440016895\H,
3.4395754236,-3.8248091368,-1.5266387878\C,-2.5070785866,0.1234504472,
2.3611014051\C,-3.1955506293,-0.5128071193,1.163146184\C,-4.5636971911
,-0.3454419055,0.8572925513\C,-2.4613208515,-1.1925217024,0.1714776572
\C,-5.1557188241,-0.8244564612,-0.3079562433\C,-4.3634174557,-1.496273
4672,-1.2247654243\C,-3.0038133395,-1.6717455788,-1.0144593439\N,-1.01
32572224,-1.4491043887,0.333842255\N,-4.9751300974,-2.0157443222,-2.46
29241788\O,-0.2936895911,-1.1434359195,-0.6156827763\O,-6.1804248157,-
1.8362008793,-2.610132044\O,-4.2329700895,-2.5890433519,-3.2547414355\
H,-3.1730993742,0.1078330435,3.2194848097\H,-1.6105355904,-0.443190146
5,2.6074499388\H,-6.2083862474,-0.6657267841,-0.5002462606\H,-2.388887
7071,-2.169505636,-1.7536044955\N,-5.4933928395,0.3831544286,1.7577588
08\N,2.6336728679,0.3007088594,1.7164180575\O,3.4737890949,1.195165173
6,1.7109599018\O,1.7173358145,0.2059203563,2.5376227752\O,-5.313465676
,0.3170649431,2.9723205292\O,-6.4105840851,0.993377268,1.2184875506\ \ V
ersion=AM64L-G03RevD.02\State=1-A\HF=-2339.3014492\RMSD=5.422e-09\RMSF
=1.965e-06\Thermal=0.\Dipole=-1.5400059,3.709365,0.5790375\PG=C01 [X(C
26H14N8O12)]\ \@

6.3.42 *trans*-NH-74

1\1\GINC-ACID5\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C26H14N8O12\GOESCHEN\05-Sep-2008\0
\ \#B3LYP/6-31G* freq opt\ \ Created with F.K. hin2com, origin : D:/Catri
n/Doktorarbeit/Rechnungen/PSS/CG PSS 5B/CGPSS5B_NH_trans_4.hin\ \ 0,1\C,
-1.1184263851,3.8351363504,-0.6403872184\C,-2.1812878997,4.7155453609,
-0.994672973\C,-3.4908590133,4.3710458619,-0.7821044681\C,-3.820915274
,3.1039582716,-0.2145860712\C,-1.4216224535,2.600086998,-0.0489199544\
C,-2.7852367568,2.2011319789,0.1537380628\C,-5.1475946734,2.654259303,
-0.0071789307\N,-3.0201196063,0.966460865,0.6628073951\C,-4.2710842227
,0.5691211033,0.8234452196\C,-5.3763862335,1.395435161,0.5016915561\C,
0.2680776405,4.1101153473,-0.8779857316\N,-0.4150627365,1.7584928324,0
.3206122674\C,0.9356231904,1.9852695282,0.1350661327\C,1.2454824351,3.
2293087014,-0.5213784886\C,1.7863275722,0.9496761604,0.5160318246\C,3.
1988893949,0.8403961371,0.5318217973\C,4.1429769858,1.9235515363,0.638

9401998\C,3.850206139,-0.4500772702,0.4687377523\C,5.5114352359,1.7791
 695256,0.4942616781\C,6.0481955163,0.5045293706,0.3448761351\C,5.22304
 63125,-0.6137916061,0.3837003086\N,3.1049061614,-1.7246248245,0.455427
 7649\N,7.4867961021,0.3386256044,0.1972226001\O,3.6832346177,-2.714326
 9525,0.9001125261\O,1.9620419123,-1.7561454751,-0.0160084394\O,7.92222
 74257,-0.81025235,0.0969303852\O,8.1789838587,1.3591173417,0.178677100
 7\H,-1.9311481036,5.6732885411,-1.4425745412\H,-4.2933915903,5.0499552
 907,-1.0553644083\H,-5.9788511321,3.3034401522,-0.2700507554\H,-6.3861
 936494,1.0246050486,0.6404162313\H,0.5388214015,5.0383177699,-1.373859
 3435\H,-0.6995730062,0.8940737097,0.7793454441\H,2.2732738419,3.453449
 7592,-0.7705804141\H,1.2675160218,0.0314278691,0.7419818541\H,6.159689
 2893,2.6439707895,0.5459373817\H,5.6491825823,-1.6059802846,0.32647312
 72\C,-4.4790923775,-0.8291410068,1.3986472704\C,-3.5762298272,-1.84580
 01932,0.7246021789\C,-2.2381908599,-2.0334938097,1.1258469202\C,-1.336
 4589418,-2.8734352122,0.4807295014\C,-1.8107082657,-3.6319609424,-0.58
 13373561\C,-3.1219648792,-3.5351769741,-1.0157737963\C,-3.9650858328,-
 2.6268497311,-0.3807796036\N,-5.325022202,-2.5333165904,-0.9581837133\
 N,-0.8972893424,-4.5703782492,-1.2658582719\O,0.223624857,-4.704583374
 6,-0.7902491258\O,-1.3341947182,-5.148041422,-2.2582798621\O,-5.890504
 9489,-1.4409073133,-0.9307892583\O,-5.788328866,-3.5548608838,-1.45385
 39204\H,-0.2965972749,-2.9344205549,0.7826537598\H,-3.4784903592,-4.13
 92234109,-1.8394744277\H,-5.523268242,-1.1166225634,1.2898914113\H,-4.
 2508968403,-0.8107695913,2.4661941629\N,3.735196611,3.271310154,1.0681
 491262\N,-1.6950588302,-1.3263700471,2.3062983936\O,2.8432046133,3.371
 2696242,1.9070539532\O,4.3452422654,4.22832305,0.5821772406\O,-2.33661
 95017,-1.3703543202,3.3483629455\O,-0.5985041377,-0.7830431444,2.17673
 44645\ \ Version=AM64L-G03RevD.02\ State=1-A\ HF=-2339.3036962\RMSD=5.663e
 -09\RMSF=6.151e-06\ Thermal=0.\ Dipole=-4.7349208,1.8198852,-0.4120705\ P
 G=C01 [X(C26H14N8O12)]\ \@

6.3.43 Übergangszustand von 11

1\1\GINC-CIP06\FTS\RB3LYP\6-31G(d)\C12H9N3O4\USER\22-Sep-2008\0\ \#B3LY
 P/6-31G* OPT=(TS, CALCFC, NOEIGEN) FREQ\ \erstellt mit Florian Rubach h
 in2com aus "TS-1A_trans.hin" \ \0,1\C,1.4261111491,-3.3908223257,2.92573

27053\C,1.0388666227,-2.1365808157,2.4535351995\C,1.5178269452,-1.7235
243987,1.2084667377\C,2.2821268636,-4.207278486,2.1720324062\C,2.71905
95417,-3.7590023947,0.9317526743\N,2.2965471683,-2.5665289263,0.480845
5616\C,1.4957572912,-0.4831538939,0.3969868278\C,0.2779908105,0.138699
1317,-0.0415084561\C,0.1637586826,1.4466132868,-0.6158612648\C,-0.9514
605807,-0.5870555075,0.0351851746\C,-2.1577522973,-0.0860007528,-0.396
2861212\C,-2.2041937749,1.2042295252,-0.9470964322\C,-1.0542584943,1.9
65737279,-1.0550438548\N,1.3119301914,2.3399429835,-0.7800736688\N,-3.
4731996036,1.7476522655,-1.4095896123\O,2.4472405787,1.8995131502,-0.5
626358234\O,1.0973988339,3.5000626971,-1.1408126667\O,-3.4774000033,2.
8798097283,-1.8977078688\O,-4.4765816417,1.0380465284,-1.2839356459\H,
1.0781954229,-3.7328045882,3.8965738442\H,0.4044138959,-1.4826812811,3
.0416770343\H,2.5897845566,-5.1812334294,2.5373276827\H,3.367962341,-4
.3358698184,0.2816334401\H,2.3143998088,-1.6217699209,-0.3712997687\H,
2.3371857866,0.1718940995,0.6013266578\H,-0.9251267053,-1.5906220342,0
.4477672591\H,-3.0699421756,-0.6658181095,-0.324392779\H,-1.0920759213
,2.9608201054,-1.4755268741\ \ Version=x86-Linux-G03RevB.04\State=1-A\HF
=-927.5588405\RMSD=4.479e-09\RMSF=4.055e-06\Dipole=1.8194202,-4.205874
8,2.3045557\PG=C01 [X(C12H9N3O4)]\ \@

6.4 Abkürzungsverzeichnis

A	Absorption	DMS	Dimethylsulfat
Å	Angström	DMSO	Dimethylsulfoxid
Abb.	Abbildung	ϵ	Extinktionskoeffizient
α -DNBP	2-(2,4- Dinitrobenzyl pyridin)	EI	Elektronenstoß-Ionisation
Äq.	Äquivalent	engl.	englisch
Ausb.	Ausbeute	ESI	Elektrospray-Ionisation
ber.	berechnet	ET	Elektronentransfer
BuLi	Butyllithium	Et	Ethyl
c	Konzentration	Fa.	Firma
CI	Chemische Ionisation	FT	Fourier-Transform
COSY	engl. Correlation Spectroscopy	g	Gramm
C _p (NMR)	primäres C-Atom	gef.	gefunden
C _q (NMR)	quartäres C-Atom	ges.	gesättigt
C _s (NMR)	sekundäres C-Atom	h	Stunde
C _t (NMR)	tertiäres C-Atom	HMBC	engl. Heteronuclear Multiple Bond Coherence
d	Tag	HR-MS	High Resolution Mass Spectrometry
d (NMR)	dublett	HSQC	engl. Heteronuclear Single Quantum Coherence
DAST	Diethylaminschwefeltri fluorid	Hz	Hertz
dba	Dibenzylidenaceton	i. Vak.	im Vakuum
DBPO	Dibenzoylperoxid	IR	Infrarot
DC	Dünnschichtchromato graphie	IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
DME	Dimethoxyethan		
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid		

k	Ratenkonstante	NOESY	engl. Nuclear Overhauser
K	Kelvin		Enhancement
kJ	Kilojoule		Spectroscopy
konz.	konzentriert	org.	organisch
λ_{\max}	maximale Absorption	ORTEP	engl. Oak Ridge Thermal-
L	Liter		Ellipsoid Plot Program
LDA	Lithiumdiisopropylamid	q (NMR)	quartett
Lit.	Literatur	Raumtemp.	Raumtemperatur
M	Molarität	R _f	Retentionsfaktor
Me	Methyl	RF	Rückfluss
MeLi	Methylithium	RT	Raumtemperatur
mg	Milligramm	s	Sekunde
MHz	Megahertz	s (NMR)	Singulett
min	Minuten	Schmp.	Schmelzpunkt
mL	Milliliter	t	Zeit
mmol	Millimol	t (NMR)	Triplett
mol	Mol	$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
MS	Massenspektrum	TES-Cl	Triethylsilylchlorid
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid	TFA	Trifluoressigsäure
nm	Nanometer	TMS	Tetramethylsilan
NMR	engl. Nuclear Magnetic Resonance	UV	Ultraviolett
NOE	engl. Nuclear Overhauser Effect	UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar
		wässr.	wässrig

6.5 Literaturverzeichnis

- [1] F. Hucho, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1518.
- [2] G. Büldt, *Bio. Unserer Zeit* **2000**, *30*, 308.
- [3] F. Zemlin, E. Beckmann, K. H. Downing, *J. Mol. Biol.* **1990**, *213*, 899.
- [4] D. Oesterhelt, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 16; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 17.
- [5] M. Eisenbach, S. R. Caplan, *Trends Biochem. Sci.* **1977**, 245.
- [6] W. Stoeckenius, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *13*, 337.
- [7] V. Balzani, A. Credi, F.M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.
- [8] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72.
- [9] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [10] M. C. JimWnez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284.
- [11] M. C. JimWnez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2003**, 1613.
- [12] M. C. Jimwnez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1456.
- [13] J. D. Badjic, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A.Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1489.
- [14] W. B. Sherman, N. C. Seeman, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1203.
- [15] J.-S. Shin, N. A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10834.
- [16] G. Schill, H. Zollenkopf, *Nachr. Chem. Techn.* **1967**, *15*, 149.
- [17] A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133.
- [18] S. Altobello, K. Nikitin, J. K. Stolarczyk, E. Lestini, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1107.

- [19] K. Nikitin, E. Lestini, J. K. Stolarczyk, H. Müller-Bunz, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1117.
- [20] W. Zhou, J. Li, X. He, C. Li, J. Lv, Y. Li, S. Wang, H. Liu, D. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 754.
- [21] N.-C. Chen, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-H. Chiu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2904.
- [22] A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel, *Science* **2001**, *291*, 2124.
- [23] W. Zhou, D. Chen, J. LI J. Lv, H. Liu, Y. Li, *Org. Lett.* **2007**, *9*(20), 2929.
- [24] S. Silvi, A. Arduini, A. Pochini, A. Secci, M. Tomasulo, F. M. Raymo, M. Barconici, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13378.
- [25] W. Abraham, K. Buck, M. Orda-Zagdzaj, S. Schmidt-Schäffer, U.-W. Grummt, *Chem. Commun.* **2007**, 3094.
- [26] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steurman, J. R. Heath, *Science* **2004**, *306*, 2055.
- [27] G. Bottari, D. A. Leigh, E. M. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13360.
- [28] E. M. Perez, D. T. F. Dryden, D. A. Leigh, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12210.
- [29] Q.-C. Wang, D.-H. Qu, J. Ren, K. Chen, H. Tian, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2661.
- [30] D.-H. Qu, Q.-C. Wang, J. Ren, H. Tian, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2085.
- [31] T. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, *54*, 42.
- [32] P. Haberfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6177.
- [33] R. Herges, W. Reif, *Liebigs Ann.* **1996**, 761.
- [34] S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2359.
- [35] Y. Odo, K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4283.
- [36] H. Dürr, *Angew. Chem* **2004**, *116*, 3404; *Angew. Chem. Int. Ed* **2004**, *43*, 3362.

- [37] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam **1990**, 685 ff.
- [38] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam **1990**, 654 ff.
- [39] M. D. Cohen, Y. Hirshberg, G. M. J. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **1964**, 2051.
- [40] M. D. Cohen, S. Flavian, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 334.
- [41] A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi, S. W. Benewolenskaja, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 1580.
- [42] E. Klemm, D. Klemm, *J. Prakt. Chem.* **1979**, 321, 407.
- [43] A. Corval, K. Kuldova, Y. Eichen, Z. Pikramenou, J. M. Lehn, H. P. Trommsdorf, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19315.
- [44] H. Takahashi, S. Hitukawa, S. Suzuki, Y. Torii, H. Isaka, *J. Mol. Struct.* **1986**, 146, 91.
- [45] K. Yokoyama, T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 85, 175.
- [46] P. Naumov, A. Sekine, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8540.
- [47] M. Schwörer, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 1441.
- [48] M. A. Schwörer, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4581.
- [49] E. Klemm, D. Klemm, A. Graness, J. Kleinschmidt, *Chem. Phys. Lett* **1978**, 55, 113.
- [50] W. C. Clark, G. F. Lothian, *Trans. Farady Soc.* **1958**, 54, 1790.
- [51] H. Sixl, R. Warta, *Chem. Phys.* **1985**, 94, 147.
- [52] G. Kortum, M. Kortum-Seiler, S. D. Bailey, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 2439.
- [53] Y. Eichen, J.-M. Lehn, M. Scherl, D. Haarer, R. Casalegno, A. Corval, K. Kuldova, H. P. Trommsdorf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 713.
- [54] R. Hardwick, H. S. Mosher P. Passailaigue, *Trans. Faraday Soc.* **1960**, 56, 44.
- [55] a) G. Wettermak, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3658. b) G. Wettermark, *Nature* **1962**, 194, 677. c) G. Wettermark, E. Black, L. Dogliotti, *Photochem. Photobiol.* **1965**, 4, 299. d) R. More O'Ferrall, A. P. Quirke, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4885.

- [56] P. Naumov, K. Sakurai, T. Ishikawa, J. Takashi, S.-Y. Koshihara, Y. Ohashi, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7264.
- [57] K. Yokoyama, T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *85*, 175.
- [58] unveröffentlicht, J. Wirz, Basel.
- [59] D. Klemm, E. Klemm, S. Winkelmann, H.-H. Hörhold, *J. Prakt. Chem.* **1975**, *317(5)*, 761.
- [60] E. Klemm, D. Klemm, J. Reichardt, H.-H. Hörhold, *Z. Chem.* **1973**, *13*, 375.
- [61] E. Klemm, D. Klemm, H.-H. Hörhold, *Synthesis* **1977**, 342.
- [62] S.Khatib, S. Tal, O. Godsi, U.Peskin, Y. Eichen, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6753.
- [63] J. Lewis, T. D. O'Donoghue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 736.
- [64] M. Yamada, Y. Nakamura, S. Kuroda, I. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2710.
- [65] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318.
- [66] S. Tripett, *Quart. Rev. Chem. Soc. London*, **1963**, 406.
- [67] J. P. Eggert, J. Harrowfield, U. Lüning, B. W. Skelton, A. H. White, F. Löffler, S. Konrad, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *7*, 1348.
- [68] <http://www.bmu.de/chemikalien/rechtsvorschriften/doc/36573.php>
- [69] A. G. Caldwell, L. P. Walls, *J. Chem. Soc.* **1948**, 188.
- [70] H. G. O. Becker *et al.*, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH Verlag Weinheim, **2001**, 626.
- [71] G. Bartoli, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 109.
- [72] F. Kienzle, *Helv. Chem. Acta* **1978**, *61*, 449.
- [73] G. Bartoli, E. Marcantoni, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29(18)*, 2251.
- [74] D. A. Widdowson, R. Wilhelm, *Chem. Commun.* **2003**, 578.
- [75] H. G. O. Becker *et al.*, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH Verlag Weinheim, **2001**, 406 ff.
- [76] J. Vergnaud, T. Ayed, K. Hussein, L. Vendier, M.Grellier, G. Bouhadir, J.-C. Barthelat, *Dalton Trans.* **2007**, 2370.

- [77] C. Metallinos, F. B. Barret, Y. Wang, S. Xu, N. J. Taylor, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11145.
- [78] U. Lüning, U. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 643.
- [79] G. T. Morgan, L. P. Walls, *J. Chem. Soc.* **1931**, 2447.
- [80] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, Berlin **1996**, 193.
- [81] W. Walther, W. Francke, *Bayer Walter Lehrbuch der organischen Chemie*, 24. Aufl., S. Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig **2004**, 949.
- [82] a) D. L. Boger, J. Zhou, R. M. Borzilleri, S. Nukui, S. L. Castle, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2054. b) D. L. Boger, S. Miyazaki, S. H. Kim, J. H. Wu, S. L. Castle, O. Loiseleur, Q. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10004. c) K. Burgess, D. Lim, M. Bois-Choussy, J. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38(19)*, 3345. d) D. L. Boger, S. H. Kim, Y. Mori, J.-H. Weng, O. Rogel, S. L. Castle, J. J. McAtee, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1862. f) J. Zhu, *Synlett* **1997**, 133.
- [83] a) S. Raepfel, F. Raepfel, J. Suffert, *Synlett* **1998**, 794. b) T. F. Woiwode, C. Rose, T. J. Wandless, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9594. c) J. Suffert, S. Raepfel, F. Raepfel, B. Didier, *Synlett* **2000**, *6*, 874.
- [84] R. A. Bunce, K. M. Easton, *Org. Prep. Proced. Int.* **2004**, *36(1)*, 75.
- [85] H. Böhme, P. Plappert, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3574.
- [86] J. Deutsch, H.-J. Niclas, *J. Prakt. Chem.* **1993**, *335*, 69.
- [87] M. Chaykovsky, H. G. Adolph, *Synthetic Commun.* **1986**, *16*, 205.
- [88] G. A. Artamkina, S. V. Kovalenko, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 139.
- [89] R. E. Parker, T. O. Read, *J. Chem. Soc.* **1962**, 9-18.
- [90] S. J. Kuhn, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4564.
- [91] M. L. Sinnott, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 966.
- [92] J. M. Dust, R. A. Manderville, *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, *24(1)*, 55.

- [93] H. G. O. Becker *et al.*, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH Verlag Weinheim, **2001**, 626.
- [94] S. Rozen, Y. Faust, H. Ben-Yakov, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20(20), 1823.
- [95] T. J. Tewson, M. J. Welch, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1090.
- [96] J. R. McCarthy, N. P. Peet, M. E. LeTourneau, M. J. Inbaskaren, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 735.
- [97] R. A. Manderville, J. M. Dust, E. Buncl, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, 9(8), 515.
- [98] R. Boyer, E. Y. Spencer and G. F. Wright, *Can. J. Res.* **1946**, 24, 200.
- [99] N. N. Vorozhtsov Jr., G. G. Yakobson, *Zh. Obshch. Khim.* **1961**, 31, 3705.
- [100] M. R. Crampton, A. B. Davis, C. Greenhalg, J. A. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 675.
- [101] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [102] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1998**, 37, 785.
- [103] I. Frank, S. Grimme, S. D. Peyerimhoff, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16187.
- [104] Fluorescent chemosensors for cations, anions, and neutral analytes, A. W. Czarnik, In *Topics in Fluorescence Spectroscopy, Vol. 4: Probe Design and Chemical Sensing*, Lakowicz, J., Ed. Plenum NY **1994**, pp. 49-70.
- [105] The Exiplex, ed. M. Gordon, W. R. Ware, Academic Press, New York **1975**.
- [106] E. Campaigne, W. L. Archer, *J. Chem. Soc.* **1953**, 75, 989.
- [107] A. P. Venkov, D. M. Vodenicharov, *Synthesis* **1990**, 253-255.
- [108] A. V. Panfilov, Y. D. Markovich, A. A. Zhironov, I. P. Ivaskey, A. T. Kirsanov, V. B. Kondrat, *Pharm. Chem. J.* **2000**, 34(7), 371-373.
- [109] R. C. Dorey, W. R. Carper, *J. Chem. Eng. Data* **1984**, 29(1), 93.
- [110] W. H. Dennis Jr., D. H. Rosenblatt, W. G. Blucher, C. L. Coon, *J. Chem. Eng. Data* **1975**, 20(2), 202.
- [111] H. A. Bruson, G.B. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2348.
- [112] W. O. Kermack, W. Muir, *J. Chem. Soc.* **1933**, 300-302.

- [113] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [114] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [115] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [116] HYPERCHEM *Professional 7.5*, Hypercube Inc., Gainesville, Florida, **2002**.
- [117] J. Lewis, T. D. O'Donoghue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 736.
- [118] M. Yamada, Y. Nakamura, S. Kuroda, I. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2710.
- [119] R. C. Dorey, W. R. Carper, *J. Chem. Eng. Data* **1984**, *29(1)*, 93.
- [120] W. H. Dennis Jr., D. H. Rosenblatt, W. G. Blucher, C. L. Coon, *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20(2)*, 202.
- [121] A. P. Venkov, D. M. Vodenicharov, *Synthesis* **1990**, 253-255.

-
- [122] A. V. Panfilov, Y. D. Markovich, A. A. Zhirov, I. P. Ivaskey, A. T. Kirsanov, V. B. Kondrat, *Pharm. Chem. J.* **2000**, 34(7), 371-373.