

Versuche zur Herstellung eines einfachen Modellsystems

der ATP-Synthase:

Die lichtgetriebene Kondensation von Vanadaten



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

vorgelegt von
Bengt Buchheim-Stehn

Kiel 2008

Referent: Prof. Dr. R. Herges

Koreferent: Prof. Dr. U. Lüning

Tag der mündlichen Prüfung: 07.07.08

Zum Druck genehmigt: 28.08.08

gez. Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Prof. Dr. Rainer Herges

am OTTO-DIELS-Institut für organische Chemie

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

im Zeitraum von

Oktober 2004 bis April 2008

angefertigt.

Teile der Ergebnisse der Diplomarbeit wurden übernommen.

Teile dieser Arbeit entstanden unter Kooperation im SFB 677:

„Funktion durch Schalten“.

Teile dieser Arbeit wurden zur Veröffentlichung vorgeschlagen.

R. Siewertsen, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, F. Renth and F. Temps, „*Ultrafast Photo-induced Dynamics of Highly Constrained Azobenzenes by Transient Absorption and Fluorescence Up-conversion Spectroscopy*“, submitted.

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Rainer Herges, der mir mit vielen Anregungen, sowohl in theoretischer, als auch in praktischer Hinsicht geholfen hat, diese Arbeit zu realisieren.

Ich danke meinen Laborkollegen Jan Bornhöft (Bolle) und Jan Siegwarth (Clausen) für die großartige Unterstützung bei Problemen jeglicher Art und das immer lustige und verruchte Laborklima.

Außerdem danke ich meinen weiteren Arbeitskollegen Dr. Anke Krüger, Catrin Goeschen, Claudia Bornholdt, Dietmund Peters, Felix Köhler, Hannelore Pohl, Jens Walther, Kirsten Hess, Regina Meinschmidt und Dr. Thorsten Winkler für das stets angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit, die einiges leichter gemacht hat.

Bei allen Institutsangehörigen bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, das Messen zahlreicher Spektren und das Bereitstellen von Glasgeräten und Chemikalien. Dabei möchte ich besonders Holger Franzen und Marc Andreas Wilms danken, mit denen auch neben der Arbeit immer ein gutes Gespräch möglich war.

Teile dieser Arbeit wurden durch die Deutsche Forschungs Gesellschaft (DFG) im Sonderforschungsbereich SFB 677 - „Funktion durch Schalten“- gefördert.

Weiterer Dank gilt der Fa. Schering, die durch eine Spende an Cyclen einige Untersuchungen zur Reaktivität desselben möglich gemacht hat.

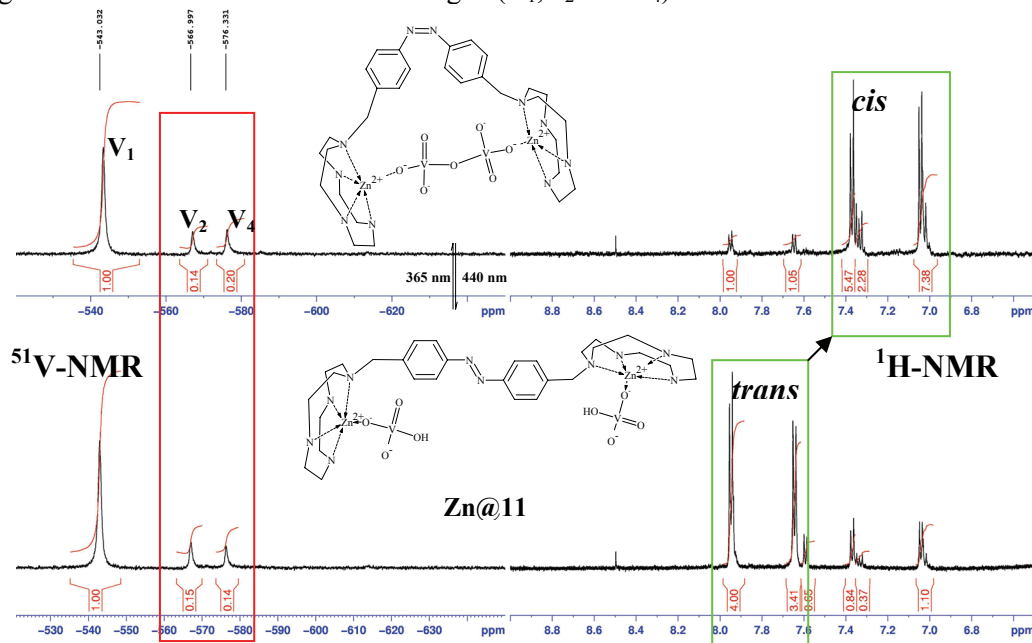
Meiner Familie danke ich für die Unterstützung in allen Bereichen und Lebenslagen. Insbesondere danke ich Inka, meiner Frau, die mir über all die Jahre auch bei Rückschlägen die nötige Stärke und den Rückhalt gegeben hat, diese Arbeit erfolgreich zum Ende zu führen.

Für

Inka

Kurzdarstellung

Durch die Darstellung der photoschaltbaren Azoverbindung 4,4'-Azo-bis(benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**11**) konnten in dieser Arbeit wichtige Etappenziele auf dem Weg zur artifiziiellen Synthese von ATP (**1**) bzw. Pyrophosphatestern durch die Verschiebung des Gleichgewichts von Oxovanadiumverbindungen (V_1 , V_2 und V_4) erreicht werden.



Vergleich der ^{51}V - und ^1H -NMR-Spektren vor und nach der Belichtung mit 365 nm. Oben mit 365 nm belichtet. Roter Kasten: Änderung der Verhältnisse von V_2 und V_4 . Grüne Kästen: Schaltung von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11_{\text{trans}}$ nach $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11_{\text{cis}}$. (1.29 mM Lösung von Natriumorthovanadat und 0.6 mM Lösung von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$, pH 10.93, Raumtemperatur.)

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche reversible Veränderung der Verhältnisse der Vanadatspezies durch die photochemisch induzierte Isomerisierung des Zinkperchloratkomplexes des Azobenzolderivats **11**. Dabei konnte zum ersten Mal eine Verschiebung des Gleichgewichtes von derartigen Azobenzolen zu fast 90 % auf die Seite des *cis*-Isomers erreicht werden.

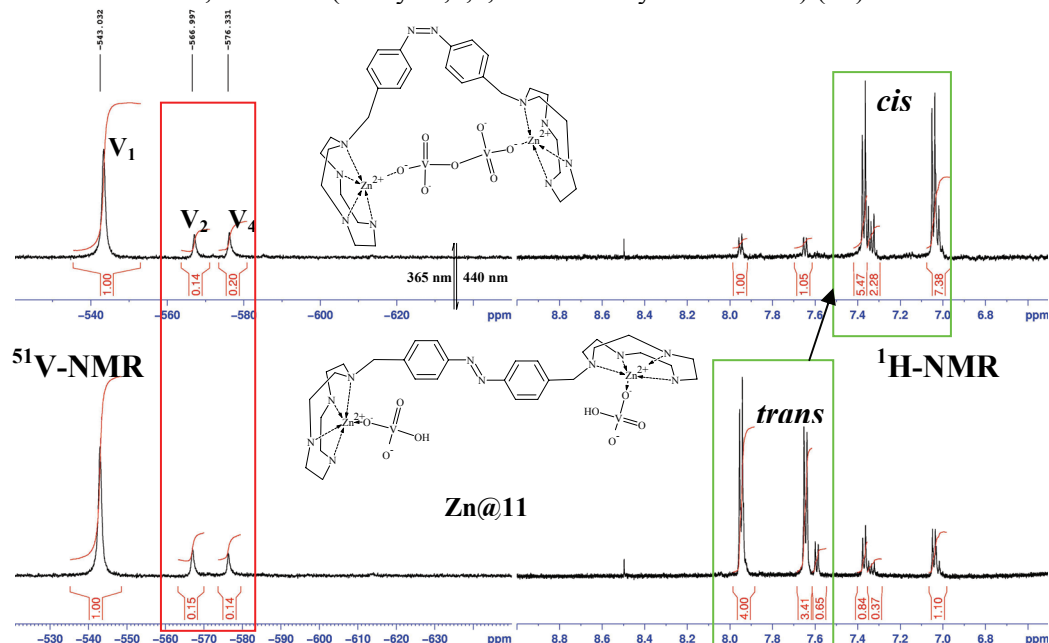
Auf dem Weg zur Synthese eines Azobenzols mit schaltbarer antiferromagnetischer Kopplung zweier gebundener Übergangsmetallzentren wurden grundlegende Untersuchungen zur Komplexierung von Nickel(II)-Salzen mit Cyclen (**10**) durchgeführt. Dabei wurde der noch unbekannte paramagnetische sandwichartige Komplex von Nickel(II) mit zwei Cycleneinheiten dargestellt. Der Nickelkomplex des azoverbrückten Cyclens **11**, bildet in Lösung allerdings keine solche Struktur, weder in der *cis*-, noch in der *trans*-Konfiguration.

Des Weiteren wurden die nicht cyclischen Liganden *N,N*-Di(2-pyridylmethyl)-4-aminoanilin (**117**), 4-Nitro-2-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (**129**) und 4-Nitro-*N,N'*-di(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (**120**) als Precursor für eine Azokupplung für die Komplexierung von Nickel(II) und Zink(II) synthetisiert und an ihnen erste Messungen zur Bestimmung der Komplexstöchiometrie und Komplexassoziationskonstanten gemacht. Die viel versprechenden Ergebnisse für **120** und **129** können für weitere Untersuchungen genutzt werden.

Die Untersuchungen zur Bestimmung des Isomerisierungsmechanismus von Azobenzolen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Temps* wurden an Verbindung 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**12**) durchgeführt. Ein konzertierter Inversions- oder ein Rotationsmechanismus sind durch die Molekülgeometrie auszuschließen. Die bei den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen bestimmten sehr kurzen Abklingzeiten und die geringe Fluoreszenzquantenausbeute deuten darauf hin, dass der Pfad der Isomerisierung über eine konische Durchschneidung der Potentialflächen des S_0 - und S_1 -Zustandes abläuft. Daher kann bis jetzt keine weitere Aussage über den Mechanismus gemacht werden. In der nächsten Zukunft werden Transientenmessungen durchgeführt, die weiteren Aufschluss geben werden.

Abstract

The project was aimed at designing a simple model system for the light-driven artificial dimerisation of ATP (**1**) and pyrophosphate, respectively. As first step towards this goal the equilibrium between different oxovanadium species (V_1 , V_2 and V_4) should be shifted by photoinduced switching of the azobenzene derivative 4,4'-azo-bis(benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane) (**11**).



Comparison of the irradiated and unexposed sample by ^{51}V - and ^1H -NMR-spectra. Top: after irradiation with UV-light (365 nm). Red box: change in equilibrium of V_1 to V_2 and V_4 . Green box: change of proton resonance of the protons of the aryl ring upon irradiation (*trans*→*cis*-isomerisation of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11_{\text{trans}}$ to $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11_{\text{cis}}$).

The figure clearly illustrates the reversible and effective switching of the ratio of the different species (V_1 , V_2 and V_4) (left hand side). For the first time we could switch the photostationary equilibrium of such azobenzenes to nearly 90 % of *cis*-isomer (right hand side).

In the attempt to photochemically switch the magnetic moments of transition metal ions we investigated basic properties of the complexation of nickel(II) with cyclen (**10**). Preliminary experiments with nickel(II) and cyclen (**10**) furnished a paramagnetic sandwich-like complex with octahedral coordination of nickel(II). An analogous structure for a complex with the azobridged cyclen **11** could not be isolated.

To optimize the the antiferromagnetic coupling between the two metal centers we synthesized non-cyclic ligands *N,N*-di(2-pyridylmethyl)-*p*-aminoaniline (**117**), 4-nitro-2-*N*-(pyridine-2-ylmethyl)benzene-1,2-diamine (**129**) and 4-nitro-*N,N'*-di(pyridine-2-ylmethyl)benzene-1,2-diamine (**120**) as precursors for azocoupling and for further complexation of nickel(II) and zinc(II). By measuring association constants and complex-stoichiometry of complexes of **120** and **129** we gained useful results for further investigations.

In collaboration with the workgroup of Prof. *Temps* the mechanism of the isomerisation of azobenzene was investigated. The ultrafast spectroscopy experiments on 11,12-dihydro-dibenzo [*c,g*][1,2]diazocine (**12**), for which the rotational and concerted inversion path is restricted, exhibited very low quantum yields of fluorescence and a short decay time by the up-converting fluorescence measurements. This leads to the conclusion of a conical transection of the two potential surfaces S_0 and S_1 . Thus the detailed isomerisation mechanism is still unclear. However measurements are in progress and we are hopeful to reveal the nature of the isomerisation pathway - "Hula-twist" or a normal-inversion mechanism.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Biologisches Vorbild	1
1.1.1	ATP - der universelle Treibstoff in biologischen Systemen.....	1
1.1.2	ATP-Synthase - Aufbau und Funktionsweise	3
1.1.3	Nachweis der aktiven Drehung von ATPase.....	6
1.1.4	Die Geschichte der Entdeckung von ATP und der ATPase	7
1.1.5	Literaturbekannte Systeme zur artifiziellen Phosphorylierung	8
1.2	Photoschaltbare Moleküle	10
1.2.1	Allgemeines	10
1.2.2	Azobenzole	12
1.3	Kronenether	14
1.3.1	Allgemeines	14
1.3.2	Natur der Bindung bei Komplexen.....	15
1.3.3	Podanden, Coronanden und Cryptanden	15
1.4	Phosphate und Vanadate.....	16
1.4.1	Allgemeines	16
1.4.2	Kernresonanzspektroskopie als Messmethode	18
1.4.3	Abhängigkeiten der Gleichgewichte	18
1.5	Molekulare Maschine zur artifiziellen Dimerisierung von Vanadaten - Wahl der Zielverbindung	20
1.5.1	Anforderungen an eine geeignete Verbindung.....	20
1.5.2	Realisierung der Voraussetzungen	20
2	Aufgabenstellung.....	23
3	Hauptteil	27
3.1	Vorbemerkung	27
3.2	Allgemeines	27
3.3	Aza-Kronenether-Systeme.....	28
3.3.1	Eigenschaften von Kronenether-Verbindungen und deren Hetero-Atom-Analoga	28
3.3.2	Der Chelat- und der makrocyclische Effekt	30
3.3.3	Photosensible Wirt/Gast - Systeme	31
3.3.4	Die Azakronen Cyclen (10) und TACN (15)	32
3.3.4.1	Allgemeines	32
3.3.4.2	Darstellung von Cyclen (10).....	33
3.3.4.3	Darstellung von 1,4,7-Triazacyclononan (15) oder TACN.....	37
3.3.4.4	Schützungen der Azakronen 10 und 15	37
3.3.4.5	Derivatisierung von Cyclen (10)	39
3.4	Azobenzol-Derivate.....	41
3.4.1	Allgemeines und die Isomerisierung der Azobenzole.....	41
3.4.2	Allgemeine Darstellungsmethoden	46
3.4.3	Reduktive Darstellungen von <i>p</i> -Azotoluol (48)	50
3.4.3.1	Allgemeines	50
3.4.3.2	<i>p</i> -Azotoluol (48)	50
3.4.4	Oxidative Darstellung von <i>p</i> -Azotoluol (48).....	53
3.4.4.1	Allgemeines	53
3.4.4.2	Durchführung der Synthese am Beispiel von Toluidin (53).....	54
3.5	Funktionalisierung von Azobenzol-Derivaten und ihren Vorläufern.....	55
3.5.1	Bromierungen der Azoverbindung 48	55

3.5.2	Alternative Darstellungsversuche von 37	58
3.5.2.1	Allgemeines	58
3.5.2.2	Darstellung von 37 über <i>p</i> -Nitrobenzylbromid (38)	58
3.5.2.3	Darstellung von 37 über <i>p</i> -Aminobenzylbromid (74) nach <i>Han</i>	59
3.5.2.4	Darstellung von <i>O,O'</i> -Ditosyl-4,4'-azo-bis(benzylalkohol) (77) über <i>p</i> -Nitrobenzylalkohol (75)	60
3.5.2.5	Darstellung von <i>O,O'</i> -Ditosyl-4,4'-azo-bis(benzylalkohol) (77) über <i>p</i> -Aminobenzylalkohol (58)	61
3.6	Darstellung von 4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7,10-tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan] (80)	62
3.6.1.1	Darstellung von 11 über 4,4'-Azo-bis[benzoyl-1-(4,7,10-tri- <i>tert</i> -butyloxycarbonyl)1,4,7,10-tetraazacyclododecan] (82)	67
3.6.1.2	Darstellung von 80 über 1-[4-Nitrobenzyl-(4,7,10-tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl))]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (83)	69
3.6.1.3	Synthese von 4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7-di(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan] (85)	70
3.6.1.4	Darstellung der entschützten Kronen	70
3.6.1.5	Synthese von funktionalisierten Derivaten von 11	71
3.7	Synthese phenyl-verknüpfter Kavitäten an Azobenzol-Derivaten	73
3.7.1	Allgemeines	73
3.7.2	Darstellung von Azo-bisbenzo-azakronen 91a,b	74
3.7.2.1	Darstellung von Benzoazakronen	74
3.7.2.2	Versuche zur Nitrierung von 94 und 95	75
3.7.2.3	Darstellung der Nitrobenzoazakronen aus 101a und 101b	78
3.7.3	Darstellung picolylsubstituierter Systeme vom Typ Diaminobenzol und <i>p</i> -Azoanilin 116	79
3.7.3.1	Darstellung von Picolyl-Derivaten zur Umsetzung mit Diaminobenzolen und <i>p</i> -Azoanilin (102)	80
3.7.3.2	Darstellung von <i>N,N,N',N'</i> -Tetrakispicolyl- <i>p</i> -azoanilin 87	81
3.7.4	Darstellung von 4,4'-Azo-bis(phenylendiamin)-Derivaten	87
3.7.4.1	Synthese von 4,4'-Azo-bis(phenylendiamin) (119)	88
3.7.4.2	Darstellung Picolyl-substituierter Nitrophenylendiamine	90
3.8	Darstellung der Komplexe von 11 mit verschiedenen Metallsalzen	93
3.9	Messung der Komplexzusammensetzung	98
3.9.1	Allgemeines	98
3.9.2	Grundlagen zur Bestimmung einer Assoziationskonstanten	99
3.9.2.1	Grundlagen für die UV-Titration	100
3.9.2.2	Grundlagen für die NMR-Titration	102
3.9.3	Bestimmung der Assoziationskonstanten über UV-Messungen	104
3.9.4	Bestimmung der Assoziationskonstanten per NMR-Messung	106
3.9.4.1	Durchführung der Messung	106
3.9.5	Ergebnisse der Bestimmung von K_{Ass}	108
3.10	Versuche zur Komplexierung von Vanadaten	109
3.10.1	Aufbau und Vorbereitung	109
3.10.2	⁵¹ V-NMR Messreihen der verschiedenen Spezies von Vanadaten - Bestimmung des optimalen pH-Werts und der Konzentration	112
3.10.2.1	Durchführung der Messungen	113
3.11	Versuche zur antiferromagnetischen Kopplung	121
3.11.1	Allgemeines	121
3.11.2	Durchführung und Ergebnisse	124
3.12	Isomerisierung von Azobenzolen	131

3.12.1	Synthese von 11,12-Dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocin (12)	135
3.12.2	Messungen zur Erklärung des <i>cis</i> → <i>trans</i> - und <i>trans</i> → <i>cis</i> - Isomerisierungsmechanismus	142
3.12.2.1	Allgemeines	142
3.12.2.2	UV-Vis-Spektren von 12_{cis} und 12_{trans}	144
3.12.2.3	Fluoreszenzzeit aufgelöste Messungen	145
4	Zusammenfassung und Ausblick	149
4.1	Allgemeines	149
4.2	Lichtgetriebene Kondensation bzw. Dimerisierung von Vanadaten	150
4.3	Antiferromagnetische Kopplung	153
4.4	Isomerisierungsmechanismus von Azobenzol und seinen Derivaten	155
5	Experimenteller Teil	159
5.1	Hinweise zum Experimentellen Teil	159
5.1.1	Geräte	159
5.1.1.1	Schmelzpunkte	159
5.1.1.2	IR-Spektren	159
5.1.1.3	UV-Vis-Spektren	159
5.1.1.4	Massenspektren	159
5.1.1.5	NMR-Spektren	160
5.1.1.6	Elementaranalysen	161
5.1.1.7	Röntgenstrukturanalysen	161
5.1.1.8	pH-Wert-Messung	161
5.1.1.9	Verwendete Lampen und Filter zur Belichtung und Schaltung der Azobenzole	161
5.1.1.10	HPLC-Systeme	162
5.1.2	Verwendete Chemikalien	163
5.1.2.1	Lösungsmittel	163
5.1.2.2	Absorbentien für Chromatographie und Filtration	164
5.1.2.3	Trockenmittel	164
5.1.2.4	Herstellung der Peroxodisulfat Oxidationslösung	165
5.1.2.5	Herstellung des Kupfer(I)-Chlorid Katalysators	165
5.1.3	Verwendete Software	165
5.2	Synthese von Cyclen (10) und TACN (15)	166
5.2.1	Darstellung nach der Templatmethode	166
5.2.1.1	2,2'-Bisimidazolidin (19) nach Rezende	166
5.2.1.2	Decahydrodiimidazo[1,2- <i>a</i> :2',1'- <i>c</i>]pyrazin (20) nach Hervé	167
5.2.1.3	Decahydrodiimidazo[1,2- <i>a</i> :2',1'- <i>c</i>]pyrazin (20) nach Sandnes et al.	168
5.2.1.4	Decahydro-2a,4a,6a,8a-tetraaza-cyclopenta[<i>f,g</i>]acenaphthen (21) nach Hervé	169
5.2.1.5	Decahydro-2a,4a,6a,8a-tetraaza-cyclopenta[<i>f,g</i>]acenaphthen (21) nach Sandnes et al.	170
5.2.1.6	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (10) nach Hervé	170
5.2.1.7	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (10)	171
5.2.1.8	Hexahydro-1H,8H-diimidazo[1,2- <i>a</i> :2',1'- <i>b</i>]imidazol (142) nach Undheim	172
5.2.1.9	Umsetzung von Molydänhexacarbonyl und Diethylentriamin	172
5.2.1.10	Darstellung von 25	173
5.2.2	Darstellung von Azakronen durch Ringschluss	174
5.2.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Tosylierung von Aminen und Alkoholen mit Natronlauge	174
5.2.2.2	<i>N,N',O,O'</i> -Tetratosyl- <i>N,N'</i> -diethanolethylendiamin (33)	174
5.2.2.3	<i>N,O,O'</i> -Tritosyldiethanolamin (34)	175

5.2.2.4	<i>N,N'</i> -Ethylendi(4-methylbenzolsulfonamid) (30).....	175
5.2.2.5	<i>N,N',N''</i> -Tritosyl-diethylentriamin (31)	176
5.2.2.6	<i>N,N',N'',N'''</i> -Tetratosyl-triethylentetramin (32).....	176
5.2.2.7	<i>O,O'</i> -Ditosyl-ethylenglycol (29).....	177
5.2.2.8	Allgemeine Vorschrift zur Finkelsteinreaktion.....	177
5.2.2.9	<i>N,N'</i> -bis(2-iodoethyl)bis(tosyl)-ethan-1,2-diamin (33a).....	177
5.2.2.10	<i>N</i> -Bis(2-iodoethyl)- <i>N</i> -tosylamin (34a)	178
5.2.2.11	1,4,7-Tritosyl-1,4,7-triazacyclononan (15a) nach White und Koyama	179
5.2.2.12	1,4,7,10-Tetratosyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (10a)	179
5.2.2.13	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der tosylierten Azakronen zu den Hydrobromiden bzw. -chloriden nach Stetter oder Richman.....	180
5.2.2.14	Triazacyclonantrihydrobromid (15·HBr)	180
5.2.2.15	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan Hydrochlorid (10·HCl)	181
5.2.2.16	Allgemeine Vorschrift zur Freisetzung der Azakronen aus den Hydrochloriden und -bromiden nach Koyama.....	181
5.2.2.17	1,4,7-Triazacyclononan (15)	182
5.2.2.18	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (10).....	182
5.2.3	Umsetzungen der Azakronen zu mehrfachgeschützten Derivaten	183
5.2.3.1	1,4-Di(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan (36).....	183
5.2.3.2	1,4,7-Tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (35)	183
5.2.3.3	1,4,7-Tris[(ethoxycarbonyl)methyl]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (41)	184
5.2.3.4	(4,10-Bis(di- <i>iso</i> -propylaminocarbonylmethyl)-1,4,7,10-tetraaza-cyclododec-1-yl)-essigsäure- <i>iso</i> -propylamid (40).....	185
5.2.3.5	2-Bromo- <i>N,N</i> -diethylacetamid (42)	186
5.2.3.6	2-Bromo- <i>N,N</i> -di- <i>iso</i> -propylacetamid (43)	187
5.3	Azokupplungen	188
5.3.1	Reduktive Methoden	188
5.3.1.1	<i>p</i> -Azotoluol (48) durch Reduktion mit Pd/C und Wasserstoff	188
5.3.1.2	4,4'-Azo-bis(benzyl-1,1'methylbenzolsulfonat) (77) nach einer Variation von Paudler ^[140]	189
5.3.1.3	4,4'-Azo-bis(benzyl-1,1'methylbenzolsulfonat) (77) mit der Kugelmühle	189
5.3.1.4	Darstellung von 77 durch Tosylierung von 79	190
5.3.1.5	<i>p'</i> -Nitrobenzyl- <i>p</i> -methylbenzolsulfonat (76).....	190
5.3.1.6	<i>p</i> -Azo-bis(benzylbromid) (37) durch Reduktion mit Zink und Bariumhydroxid nach einer Variation von Paudler	191
5.3.1.7	Allgemeine Vorschrift zur reduktiven Azokupplung in der Kugelmühle nach Wada ^[134]	192
5.3.1.8	<i>p</i> -Azotoluol (48).....	192
5.3.1.9	4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (37).....	193
5.3.1.10	<i>p</i> -Azobenzoessäure (56) nach Gosh	193
5.3.1.11	<i>p</i> -Azobenzoessäurechlorid (143).....	194
5.3.1.12	4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7,10-tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan)] (80) durch Vermahlung von 83 mit Blei	195
5.3.2	Oxidative Methoden.....	195
5.3.2.1	Durchführung der Azokupplung mit dem Kupfer(I)chlorid Katalysator:..	195
5.3.2.2	<i>p</i> -Azotoluol (48).....	196
5.3.2.3	<i>m</i> -Azotoluol (59a).....	196
5.3.2.4	4,4'-Hydroxymethyl-azobenzol oder 4,4'-Azo-bis(benzylalkohol) (79)... ..	197
5.3.2.5	<i>p</i> -Azoanilin (102).....	198
5.3.2.6	<i>p</i> -Azobrombenzol (60a).....	198
5.3.2.7	<i>p</i> -Azoiodbenzol (61a)	199

5.3.2.8	Ethyl-3-[(4-methylphenyl)diazenyl]benzoat (63a).....	200
5.3.2.9	Ethyl 4-[(4-methylphenyl)diazenyl]benzoat (64a).....	200
5.3.2.10	4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7,10-tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan)] (80) durch Umsetzung von 84	201
5.3.2.11	1-[4-Aminobenzyl(4,7,10-tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl))-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (84)	202
5.3.2.12	<i>p</i> -Azoanilin (102)	203
5.3.3	Darstellung von 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (37).....	203
5.3.3.1	Azo-bis(benzylbromid) (37)	203
5.3.3.2	1-[4-((4'-Methylphenyl)diazenyl)benzyl]-Bromid (70)	204
5.3.3.3	α,α -Dibrom- <i>p</i> -azotoluol (67)	205
5.3.3.4	α,α,α' -Tribrom- <i>p</i> -azotoluol (68).....	205
5.3.3.5	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom- <i>p</i> -azotoluol (69).....	206
5.3.3.6	4-Nitrobenzylbromid (38) in Festphasensynthese.....	206
5.3.3.7	4-Nitrobenzylbromid (38)	207
5.3.3.8	<i>N</i> -(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-toluidin (71)	207
5.3.3.9	<i>N,N</i> -Bis(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-toluidin (72).....	208
5.3.3.10	Darstellung von Azo-bis(benzylbromid) (37) nach Maie.....	209
5.3.3.11	<i>N,N</i> -Bis(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-4-aminobenzylbromid (73).....	210
5.4	Darstellung der azoverbrückten Kavitäten	210
5.4.1	Darstellung der azoverbrückten Azakronen	210
5.4.1.1	1-[4-((4'-Methylphenyl)diazenyl)benzyl]-(4,7,10-tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (81).....	210
5.4.1.2	4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7,10-tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan)] (80).....	211
5.4.1.3	4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7-di(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan)] (85).....	213
5.4.1.4	4,4'-Azo-bis[1-(benzoyl)-1,4,7-tris[(ethoxycarbonyl)methyl]-1,4,7,10-tetraaza-cyclododecan)] (144)	214
5.4.1.5	1-[4-Nitrobenzyl-(4,7,10-tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl))-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (83)	215
5.4.1.6	4,4'-Azo-bis[benzoyl-(4,7,10-tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan)] (82).....	216
5.4.1.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung von Boc-geschützten cyclischen-Azaverbindungen:	217
5.4.1.8	1-[4-((4'-Methylphenyl)diazenyl)benzyl]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (81a)	217
5.4.1.9	4,4'-Azo-bis(benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (10).....	218
5.4.1.10	4,4'-Azo-bis[benzoyl-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan)] (82a)	219
5.4.1.11	Azo-bis(benzyl 1,4,7-triaza-cyclononan) (85a)	220
5.4.2	Darstellung von 87 und 88	221
5.4.2.1	4,4'-Bis[bis(pyridin-2-yl-methyl)-amino]-azobenzol (87).....	221
5.4.2.2	4,4'-(Diazenyl- <i>N</i> -(pyridin-2-ylmethyl)anilin (114).....	222
5.4.2.3	<i>N</i> -[4-[Bis(pyridin-2-ylmethyl)-amino]phenyl]acetamide (117a)	223
5.4.2.4	<i>N</i> -[4-[Bis(pyridin-2-ylmethyl)-amino]phenyl]amin-Hydrochlorid (117·HCl)	224
5.4.2.5	4-Nitro- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (120)	225
5.4.2.6	4-Nitro-2- <i>N</i> -(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (129).....	226
5.4.2.7	4,4'-Azo-bis(benzylpicolylamin) (145).....	228
5.4.2.8	4-Amino-(<i>N,N'</i> dipicolyl)phenylendiamin (131)	229
5.4.2.9	Pyridin-2-ylmethyltrifluoroacetat (107)	229

5.4.2.10	4-Nitro- <i>N,N'</i> -diacetyl-1,2-phenylendiamin (126).....	230
5.4.2.11	<i>N,N'</i> -(4-Amino-1,2-phenylen)diacetamid (128)	231
5.4.3	Darstellung benzylischer Azakronen und ihrer Nitroanaloga.....	231
5.4.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von benzylischen Azakronen	231
5.4.3.2	1,4,7-Benzotriazacycloundecan (94).....	232
5.4.3.3	1,4,7,10-Benzotetraazacyclotetradecan (95).....	232
5.4.3.4	(3'- und 4'-Nitrobenzo)-1,4,7-triazacycloundecan (99a,b)	233
5.4.3.5	(3'- und 4'-Nitrobenzo)-1,4,7,10-tetraazacyclotetradecan (100a,b).....	234
5.4.3.6	1,4,7,10-Benzotetraazacyclotetradecan·Tetrahydrobromid (95a·HBr)	234
5.4.3.7	3- und 4-Nitro- α,α' -1,2-dichlorxylol (101a,b).....	235
5.4.3.8	(1,4,7-tritosyl)-4'-Nitrobenzo-1,4,7-triazacycloundecan (99)	237
5.4.4	Darstellung der Komplexverbindungen.....	238
5.4.4.1	Darstellung von $[\text{Zn}_2(11)]\text{Cl}_4$ (ZnCl₂@11)	238
5.4.4.2	Darstellung von $[\text{Zn}_2(11)(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_4$ (Zn(ClO₄)₂@11)	239
5.4.4.3	Darstellung von Bis(aza-12-Krone-4)-nickel(II)-bis(acetonitril)-bis(tetrafluoroborat) (Ni(BF₄)₂@10₂)	240
5.4.4.4	Darstellung von $[\text{Ni}_2(11)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_4$ (Ni(BF₄)₂@11)	241
5.4.4.5	Zink-Komplex von 4-Nitro- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (Zn(ClO₄)₂@120).....	242
5.5	Darstellung von 11,12-Dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocin (12)	243
5.5.1	Darstellung nach einer Variation von <i>Paudler</i>	243
5.5.1.1	11,12-Dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocin (12) nach einer Variation von <i>Paudler</i>	243
5.5.1.2	Umsetzung zu der Mischung aus 136 und 12 zu 12	243
5.5.1.3	11,12-dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocin-1-oxid (136).....	244
5.5.2	Darstellung von 12 nach <i>Hopf</i> und <i>Bagdar</i>	245
5.5.2.1	11,12-Dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocin (12) nach einer allgemeinen Methode von Hopf.....	245
5.5.2.2	2,2'-Diaminodibenzyl (137).....	246
5.5.2.3	Darstellung von 12 nach <i>Bagdar</i>	247
5.6	Durchführung der Messungen.....	248
5.6.1	Bestimmung der Halbwertszeiten der Azobenzolderivate.....	248
5.6.2	Messung der Komplexassoziationskonstanten.....	248
5.6.2.1	Vorbereitung und Durchführung.....	248
5.6.3	Messungen zur photoinduzierten Dimerisierung der Vanadate.....	249
5.6.3.1	Vorbereitung und Durchführung.....	249
6	Anhang.....	250
6.1	Komplexassoziationskonstanten	250
6.1.1	Titrationen.....	250
6.1.2	Herleitung der maximal bestimmbaren Assoziationskonstanten	250
6.2	Abbildungen zu den Messungen der Halbwertszeiten.....	251
6.2.1	ZnCl₂@11 in Wasser bei pH 9.0	251
6.2.2	Zn(ClO₄)₂(VO₄)@11 in Wasser bei pH 10	252
6.2.3	Zn(ClO₄)₂@11 in Wasser bei pH 10	252
6.2.4	11 in Wasser bei pH 9.0	252
6.3	Spektren der UV-Lampen und Durchlässigkeit der UV-Bandpassfilter.....	253
6.3.1	Abstrahlspektrum von ES270UV-C Hg vom Hersteller.....	253
6.3.2	Spektren zur Durchlässigkeit der Bandpassfilter vom Hersteller	253
6.4	Tabellen zu den Röntgenstrukturanalysenmessungen	254

6.4.1	Bis(aza-12-crown-4)-nickel(II)-bis(acetonitril)-bis(tetrafluoroborat) Ni(BF₄)₂@10₂	254
6.4.2	4-Nitro- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (129)	260
6.4.3	11,12-Dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocin-1-oxid (136).....	263
6.4.4	11,12-Dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocin (12)	266
6.4.5	4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (37)	269
6.4.6	<i>N,N</i> -Bis(picoly)-1,4-diaminobenzoltrihydrochlorid (117·HCl).....	272
6.5	Abkürzungsverzeichnis	279
7	Literatur	281

Einleitung
und
Aufgabenstellung

1 Einleitung

1.1 Biologisches Vorbild

Die belebte Welt braucht Energie! Dies bezieht sich nicht nur auf unser alltägliches Leben, wie z.B. das Heizen, sondern auch auf die meisten elementaren biochemischen Prozesse.

Viele biochemisch wichtige Prozesse sind endergonisch und verlaufen über eine Aktivierungsbarriere. In der Natur werden solche Reaktionen getrieben, indem sie gleichzeitig katalysiert und indirekt an eine externe Energiequelle gekoppelt werden. Das wohl beeindruckendste Beispiel ist die ATP-Synthase, die die endergonische Reaktion $\text{ADP} + \text{P}_i \rightarrow \text{ATP} + \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta_{\text{R}}G^\circ = + 30.6 \text{ kJ / mol}$ bei pH 7) katalysiert. Die Reaktion wird durch die Kopplung an eine externe Energiequelle (Protonengradient an einer Membran) getrieben und von der ATP-Synthase im aktiven Zentrum katalysiert.

1.1.1 ATP - der universelle Treibstoff in biologischen Systemen

ATP (**1**) gilt als universeller Energiespeicher und als Energiequelle in biologischen Zellen: Es ist zudem der Treibstoff zur Ausführung von mechanischer Arbeit, als Muskelkontraktion oder anderer Zellbewegungen, für den aktiven Transport von Molekülen und Ionen und zur Synthese von Makromolekülen aus einfachen Vorläufern.

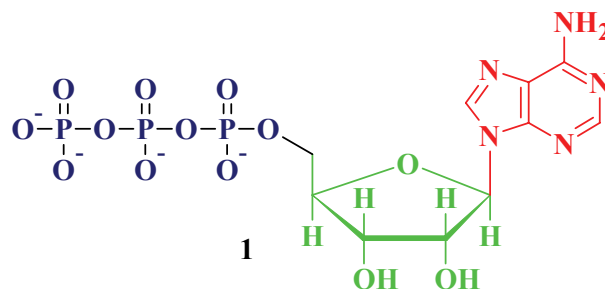


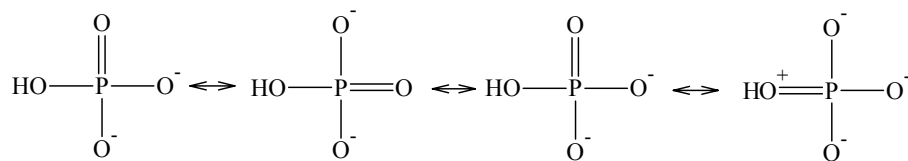
Abb. 1: Formel bzw. Struktur von ATP (**1**): Adenin (rot), Desoxyribose (grün) und Triphosphat (blau).

Dabei wird ATP (**1**) sowohl von chemotrophen als auch von phototrophen Organismen in Flora und Fauna genutzt. Chemotrophe Organismen gewinnen ihre Energie durch Oxidation

von Nahrung mit dem eingeatmeten Sauerstoff, während phototrophe diese durch Einfang von Lichtenergie erhalten.^[1]

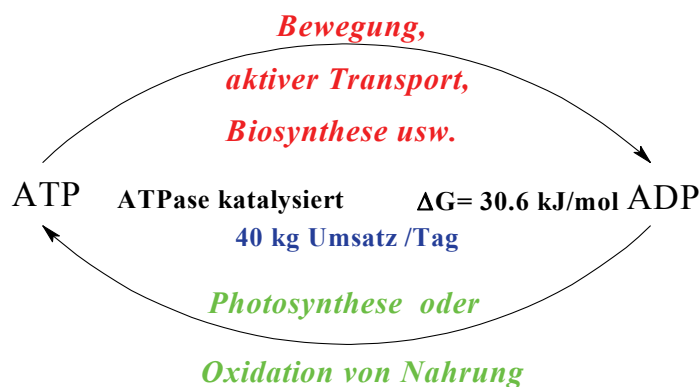
In Zeiten der Suche nach innovativen Methoden der Energiegewinnung und der Erschließung neuer Nutzungsmöglichkeiten erneuerbarer Energien liegt es nahe, dieses Beispiel der Natur zur Energiespeicherung aufzunehmen und zu versuchen, eine Molekulare Maschine zu schaffen, die z.B. Sonnenergie in chemische Energie umwandelt und diese dadurch speichert. Die gespeicherte Energie könnte dann an jedem beliebigen Reaktionsort, durch eine entsprechend komplementär konstruierte Molekulare Maschine wieder zur Verfügung gestellt werden.

Die freie Enthalpie, die durch Spaltung des Phosphatesters unter Bildung von Adenosindiphosphat (ADP **2**) und Phosphat frei wird, ist mit 30.6 kJ / mol ganz erheblich.^[1] Dabei ergibt sich der große Energiegewinn aus der starken elektrostatischen Abstoßung der negativen Ladung im ATP (**1**) (s. Abb. 1) und der besseren Resonanz-Stabilisierung des ADPs und Phosphats (Schema 1).



Schema 1: Resonanzformeln mit gleicher Energie von *ortho*-Phosphat bei neutralem pH, ein Effekt für den großen Energiegewinn aus der Hydrolyse von ATP (**1**).

Dabei wird ATP (**1**) als schneller Donor für Energie schon spätestens eine Minute nach der Bildung im menschlichen Körper wieder umgesetzt. Außerdem ist der Gesamtumsatz von ATP (**1**) sehr hoch. Als Beispiel: Ein ruhender Mensch verbraucht am Tag ca. 40 kg des Treibstoffs. Bei Anstrengung kann der Verbrauch von ATP (**1**) auf 0.5 kg pro Minute steigen.



Schema 2: Der ATP-ADP-Zyklus, der fundamentale Mechanismus des Energie-Austauschs in biologischen Systemen.^[1]

Dabei liegen nur etwa 25 g unseres Körpergewichtes als ATP (**1**) vor. Bewegung, aktiver Transport, Reiz-Übermittlung wie auch Biosynthese können nur durchgeführt werden, wenn ATP (**1**) ständig aus ADP (**2**) regeneriert wird (Schema 2).

1.1.2 ATP-Synthase - Aufbau und Funktionsweise

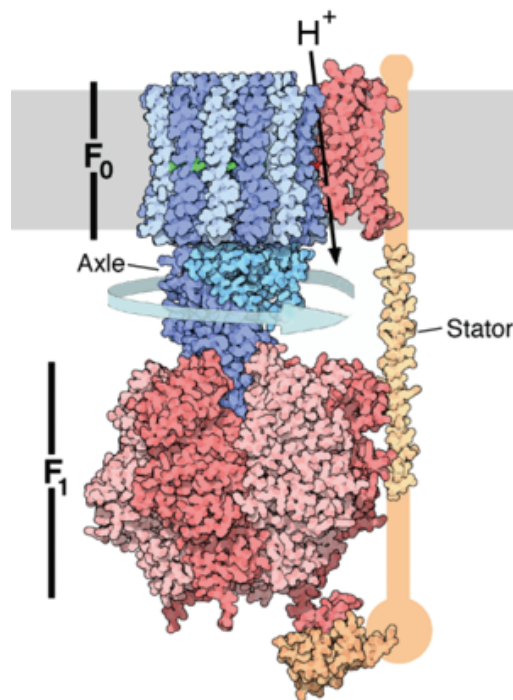


Abb. 2: Die ATP-Synthase, in vereinfachter Darstellung, mit der in die Membran eingelassenen F₀-Domäne, in der sich gegen den Uhrzeigersinn die F₁-Domäne dreht, diese wird durch den Stator an der Membran verankert. ©^[2]

Die Struktur dieses Enzyms ist ziemlich kompliziert (Abb. 2). Sie besteht aus einem asymmetrischen Proteinkomplex mit mehreren Untereinheiten und einer ungefähren Gesamt molekularmasse von 500.000 Da. Funktionell und strukturell kann dieses Enzym in zwei unterschiedliche Domänen eingeteilt werden. Der hydrophobe F₀-Teil ist in die Membran von Mitochondrien eingebettet und führt eine Protonenverschiebung durch einen Protonenkanal im Inneren durch. Dies ist die treibende Kraft zur Drehung der zweiten, hydrophilen F₁-Domäne. Sie ragt in den intrazellulären Raum hinein. Hier ist die eigentliche Bindestelle für ADP (**2**) und Phosphat. Die F₁-Einheit besteht aus drei miteinander kooperierenden Katalysezentren. Die ganze katalytische Einheit ist bei der ATPase wie sie in Chloroplasten zu finden ist aus neun Proteinmolekülen mit einem Gesamtdurchmesser von 10 nm und einer Höhe von 8 nm zusammengesetzt (α , β , γ , δ , ϵ in Abb. 3). Die Bewegung

von Protonen durch den o.g. Protonenkanal in F_0 bewirkt ein Drehmoment, welches über γ und ϵ , eine unsymmetrische Welle, auf F_1 übertragen wird (Abb. 3).

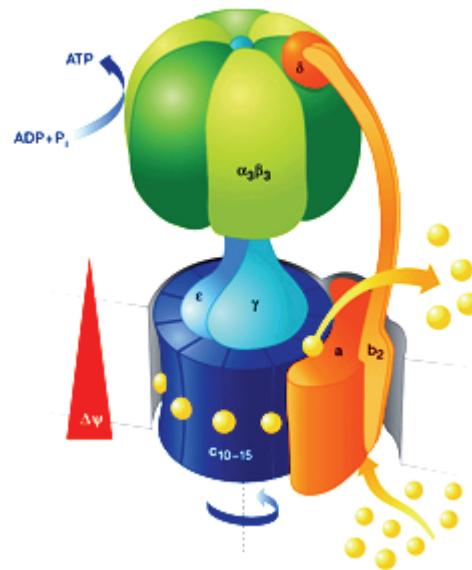


Abb. 3: Schematische Darstellung der ATPase mit farblicher Kodierung der einzelnen Untereinheiten (α , β , γ , δ , ϵ). Der Protonengradient vermittelt die Drehung der Achse (γ , ϵ). ©^[3]

Für eine ganze Drehung werden 12 Protonen benötigt, die die F_0 -Einheit durchqueren und dabei werden drei Moleküle ATP (**1**) in der F_1 -Einheit gebildet. Dabei arbeitet die F_0F_1 -ATP-Synthase reversibel. Sie kann sowohl ATP (**1**) synthetisieren als auch hydrolysieren. So wird der Protonengradient aus dem oxidativen Stoffwechsel (bei Tieren) direkt an die endergonische Synthese von ATP (**1**) gekoppelt. Umgekehrt können durch den Abbau von ATP (**1**) auch gegen einen hohen osmotischen Druck, also ein Konzentrationsgefälle, Protonen und Kationen wie Na^+ und K^+ aktiv transportiert werden. Während der Katalyse rotiert ein Komplex aus einigen Untereinheiten des F_1 -Teils im Verhältnis zum Rest des Enzyms. Diese Eigenschaft macht die ATP-Synthase zum wohl kleinsten bekannten biologischen Drehmotor überhaupt.

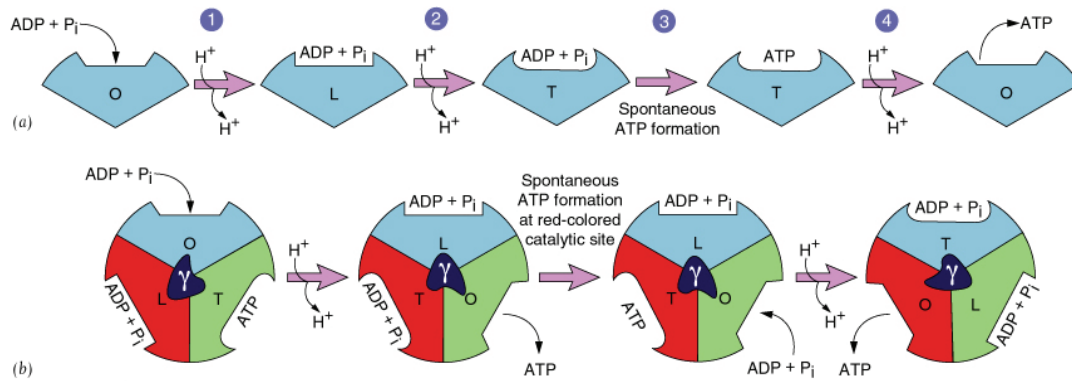


Abb. 4: Funktionsweise der kooperierenden Untereinheiten (b) am Beispiel einer Untereinheit (a).^[4]

- (a)** Die offene Form (O) erlaubt die Anlagerung von ADP (2) und P_i (anorganisches Phosphat) in eine der Taschen des αβ-Komplexes. Durch den Fluss eines Protons dreht sich die Struktur und wird so umgeformt (1), dass sich eine leichte Bindung ausbildet (L). Ein weiteres Proton passiert den Kanal (2), und die festgebundene Form (T) bildet sich - es kommt zu der spontanen Bildung von ATP (1) (3). Dieses wird durch einen weiteren Protonenfluss wieder freigesetzt (4), was den energiereichsten Schritt der Synthese ausmacht. Eine weitere Drehung in Ausgangsposition erfordert noch eine Protonenpassage.
- (b)** Man sieht drei Untereinheiten der ATPase (αβ-Komplexe) zu der Obereinheit der F₁-Einheit zusammengesetzt, in deren Mitte die unsymmetrische γ-Welle eingelassen ist. Das Zusammenwirken ist wie bei den Einzelschritten unter (a) erklärt, es werden pro zwölf passierenden Protonen und die dadurch ausgelöste Drehung der γ-Welle drei ATP-Einheiten freigesetzt.

1.1.3 Nachweis der aktiven Drehung von ATPase

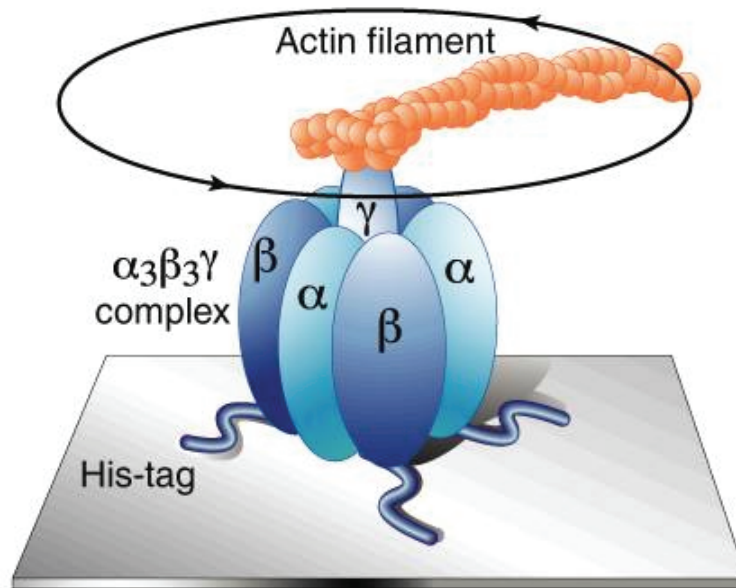


Abb. 5: Nachweis der Drehung der γ -Komponente in der F_1 -Domäne durch Kopplung an ein fluoreszierendes Actin-Filament. Die F_1 -Domäne ist auf Ni-NTA über Histidin-Einheiten fixiert. Die Drehung wurde mit einer Kamera, die an ein Mikroskop angeschlossen war, aufgenommen. ©^[5]

Zellen weisen eine Vielzahl von linearen Motoren auf (Myosin, Kinesin, RNA-Polymerase usw.)^[6]. **1997** konnte zum ersten Mal die Bewegung der F_1 -Domäne der ATPase als eine Rotation der γ -Untereinheit von *Noji et al.* am Einzelmolekül nachgewiesen werden. Hierzu wurde an die Spitze der γ -Untereinheit ein fluoreszierendes Actin-Filament als Marker angebracht. So konnte die Bewegung, oder besser Drehung der ATPase bei Anwesenheit von ATP (**1**) als Drehung gegen den Uhrzeigersinn mit einem Drehmoment von 40 pN/nm unter Vollast nachgewiesen werden (Abb. 6).^[7]

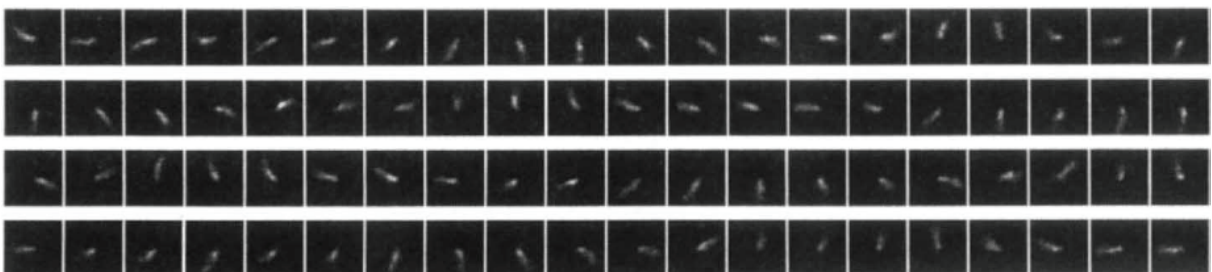


Abb. 6: Aufnahme der Drehung der ATPase, die an ein fluoreszierendes Actinfilament gekoppelt ist (von *Noji et al.* unter einem Mikroskop aufgenommen). Der helle Streifen auf den Einzelaufnahmen ist das sich drehende Actinfilament.^[7]

1.1.4 Die Geschichte der Entdeckung von ATP und der ATPase^[8]

Die Geschichte der Entdeckung von ATP (1) und der Aufklärung der Funktion hat erst am Ende des letzten Jahrhunderts ihren Höhepunkt erreicht. Angefangen hat sie im Jahre **1929**, als der deutsche Chemiker *Lohmann* das ATP (1) entdeckte. **1935** beobachtete *Engelhart*, dass Muskelkontraktionen ATP (1) erfordern. *Kalckar* stellte **1937** fest, dass die ATP-Synthese mit der Zellatmung verbunden ist. Daraufhin wurde ATP (1) als das abschließende Produkt der katabolischen Reaktionen betrachtet.^[9]

1941 zeigte *Lipmann*, dass ATP (1) der Hauptträger der chemischen Energie in der Zelle ist. Er führte den Begriff "energiereiche Phosphatbindungen" ein. **1948** synthetisierte *Todd* ATP (1) zum ersten Mal chemisch.

Slater formulierte **1953** ein Schema, das unter Einbeziehung chemischer Intermediate den Mechanismus der oxidativen Phosphorylierung erklärt.^[10] **1960** wurde die Adenosintriphosphatase (ATPase) entdeckt und gezeigt, dass diese an der oxidativen Phosphorylierung beteiligt ist.^[11]

Willams schlug **1961** vor, dass kein energiereiches Intermediat existiert, sondern die Protonen aus den Atmungskettenenzymen und aus den photosynthetischen Reaktionsketten die Energie für die ATP-Synthese liefern.^[12] Daraufhin stellte *Mitchell* seine chemiosmotische Hypothese vor. Er schlug die Primärrolle der Membranen vor, deren Aufgabe es ist, zwei unterschiedliche Kompartimente getrennt zu halten, und den für die ATP-Synthase notwendigen Gradienten der Protonen, der durch die Atmungskettenenzyme erzeugt worden ist, beizubehalten.^[13]



Paul D. Boyer



John E. Walker



Jens C. Skou

Abb. 7: Die drei Nobelpreisträger von 1997 für „ihre Erklärung des enzymatischen Mechanismus, der der Synthese von Adenosintriphosphat (ATP (1)) zu Grunde liegt“.

1964 postulierte *Boyer*, dass ATP (**1**) durch Strukturänderungen in der ATP-Synthase synthetisiert wird, und **1973** entdeckte er, dass der energieerfordernde Schritt in der ATP-Synthase die Freisetzung von ATP (**1**) aus dem Enzym ist. Erst **1977** wurde dann der „Binding Change Mechanism“ von seiner Arbeitsgruppe vorgeschlagen.

Das Labor von *Walker* identifizierte **1981** die DNA-Sequenz der Gene, welche die Proteine der ATP-Synthase kodieren, und veröffentlichte **1994** die erste Röntgenstruktur des F₁-Teils (ohne die Untereinheiten δ , ϵ und Teile von γ), die einzelne Aminosäuren auflöst.

1997 wurde der Nobelpreis für Chemie an *Boyer* und *Walker* (Abb. 7) „für ihre Aufklärung des enzymatischen Mechanismus, welcher der Synthese von Adenosintriphosphat (ATP) zu Grunde liegt“ und an *Skou* „für die erste Entdeckung eines ionentransportierenden Enzyms, nämlich die Na⁺, K⁺-ATPase“, verliehen.

Mit der Verleihung des Nobelpreises endete die Erforschung der Beteiligung von ATPasen und deren Mechanismen im menschlichen Körper aber nicht, und man forscht weiter auf diesem Gebiet. Immer neue durch die ATPase vermittelte Transporte und andere biochemische Prozesse werden nachgewiesen.^[14]

1.1.5 Literaturbekannte Systeme zur artifiziellen Phosphorylierung

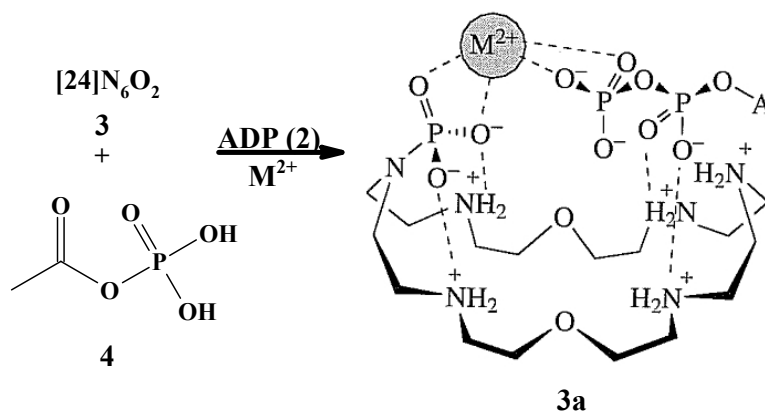


Abb. 8: Der binäre Komplex aus dem von *Lehn et al.* synthetisierten Kronenether [24]N₆O₂ (**3**), ADP (**2**) und Magnesium, der zur Hydrolyse und Kondensation von ATP (**1**) aus Acetylphosphat (**4**) und ADP (**2**) eingesetzt wurde.^[15] (A= Adenindesoxyribose).

Im Jahre **1991** haben *Hosseini und Lehn*^[16] einen Azakronenether **3** (Abb. 8) benutzt, um chemisch ATP durch einen Katalysezyklus zu synthetisieren. Sie bedienten sich dabei des sehr energiereichen Acetylphosphats (**4**) als Phosphorylierungsmittel. Dieses substituiert den

Kronenether an einem der Stickstoffatome und wird in dessen Bindungstasche durch Wasserstoffbrückenbindungen eingelagert. Zusätzlich wurde ein überbrückendes zweiwertiges Kation (Magnesium bzw. Calcium) beigemischt, welches nach dem Anlagern des zugesetzten ADPs in den zweiten Teil der Bindungstasche die Phosphatreste verbindet.

ATP wird generiert und als Salzpaar mit dem Kation abgespalten. Ein weiteres Molekül Acetylphosphat (4) wird angelagert und der Zyklus beginnt von vorn (Abb. 9). Die Synthese von ATP funktioniert allerdings nur mit einem 30-fachen Überschuss an 4. Außerdem werden bis zu 35 % des ATPs wieder hydrolysiert. Eine wirkliche Steuerung der Kondensation, direkt oder extern, ist hier also nicht möglich.

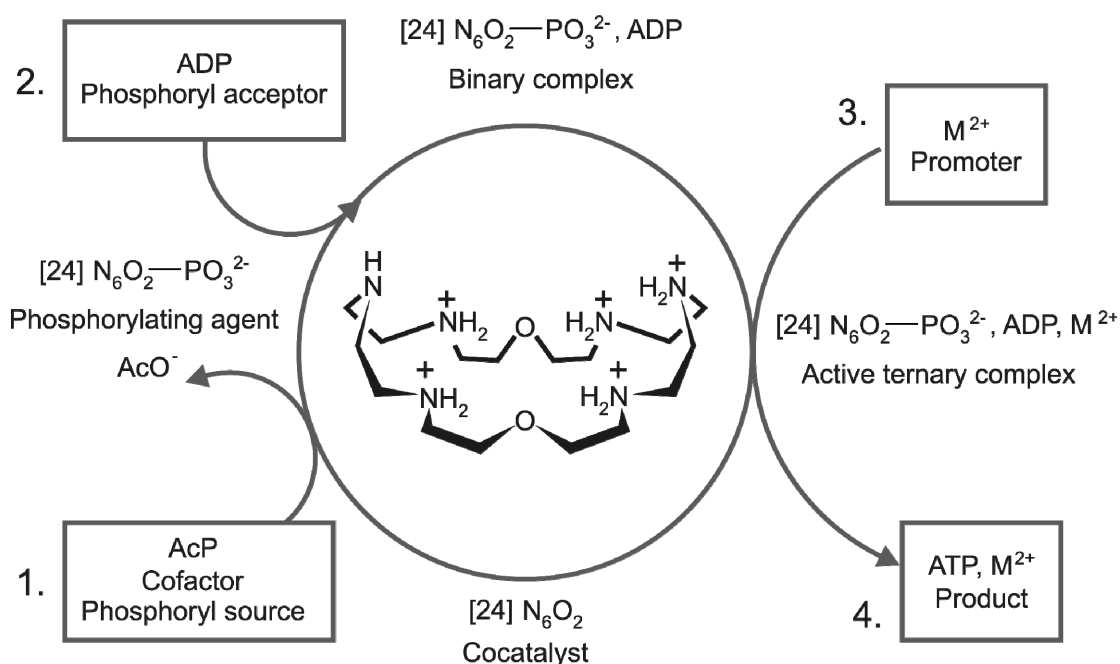
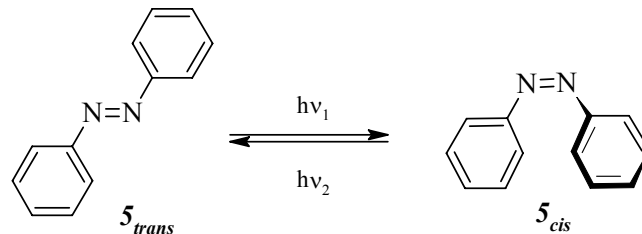


Abb. 9: Der Katalyse-Zyklus von Lehn et al.. Unter Verwendung des Kronenethers [24]N₆O₂ (3) und Acetylphosphat (4) wurde ADP (2) unter Einflussnahme eines „Promoters“ (z.B. Mg²⁺ oder Ca²⁺) zu ATP (1) kondensiert. Der bei pH 4 protonierte Kronenether liegt in einer spangartigen Konformation vor, die eine Präorganisation der anzulagernden Moleküle ermöglicht. Nach der Kondensation zu 1 wird dieses als Komplex mit dem jeweiligen Kation wieder freigesetzt.^[17]

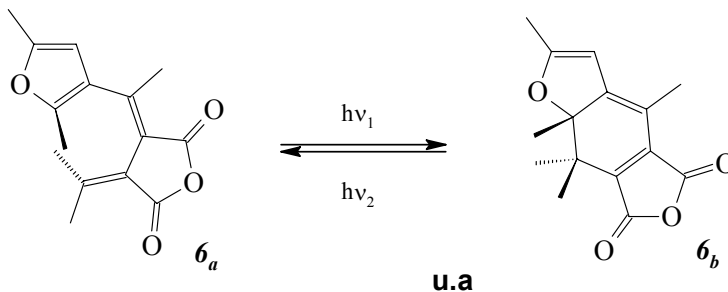
1.2 Photoschaltbare Moleküle

1.2.1 Allgemeines

1. *cis-trans* Isomerisierung



2. Elektrocyclische Reaktionen



Schema 3: Azobenzol (**5**) und ein Fulgid **6** als Beispiele für photochrome Verbindungen.^[18]

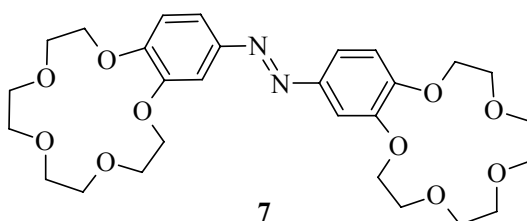
Der Kronenether **3** wirkt nur als Katalysator und beschleunigt lediglich die Gleichgewichtseinstellung, der Phosphorylierung bzw. Dephosphorylierung. Um wie die ATP-Synthase das Gleichgewicht gegen die thermodynamische Triebkraft der Reaktion zu verschieben und dazu externe Energiequellen zu nutzen, müssen weitere deutlich schwieriger beherrschbare Funktionen in eine entsprechende Molekulare Maschine implementiert werden. Als Energiequelle zum Treiben der endergonen Reaktionen können Redox-, Konzentrationsgradienten, insbesondere pH-Gradienten an einer Membran oder Lichtenergie verwendet werden.^[19] In der vorliegenden Arbeit haben wir uns für die Nutzung von Lichtenergie entschieden, da wir davon ausgehen, dass solche Systeme an einem einfachen molekularen Modell am leichtesten zu realisieren sind.

Als Moleküle zur Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie bieten sich photochrome Verbindungen an (siehe Schema 3)^[18, 20], die bei Bestrahlung mit geeigneter Wellenlänge eine reversible Geometrieänderung eingehen, die sich dann in einem sorgfältig designten System in chemische Energie umwandeln lässt. D.h. Licht wird zunächst in mechanische und dann in chemische Energie umgewandelt.

Um ein für diese Aufgabe optimal geeignetes Molekül zu entwerfen, müssen allerdings erst alle Mechanismen der photochromen Reaktion verstanden werden. Aus diesem Verständnis können dann auch Rückschlüsse auf natürliche Systeme, die diese „saubere Form“ der Energie nutzen, gezogen werden. Hier seien die Photosynthese,^[21, 22] der Phototropismus^[23, 24] und auch der Sehprozess^[25] als wichtige Vertreter genannt.

In eigenen Vorarbeiten wurde bereits eine photoschaltbare Azoverbindung nach *Shinkai et al.*^[20] mit einem Benzokronenether **7** auf Sauerstoff-Basis als Kavität für die Komplexierung von Magnesium synthetisiert (Schema 4). Hier sollte durch Photoschaltung als externe Energiequelle ebenfalls die Kondensation von Phosphaten bzw. die Verschiebung des Gleichgewichtes von Sulfiten erreicht werden.

Der für unsere Systeme wichtige photosensitive Mechanismus, also der für die *cis-trans*-Isomerisierung der Stickstoff-Doppelbindung der Azobenzole, ist auch noch nicht vollständig verstanden. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Temps* sollte dieser durch Femto-Sekunden-Laserspektroskopie jedoch weiter aufgeklärt werden.^[26]

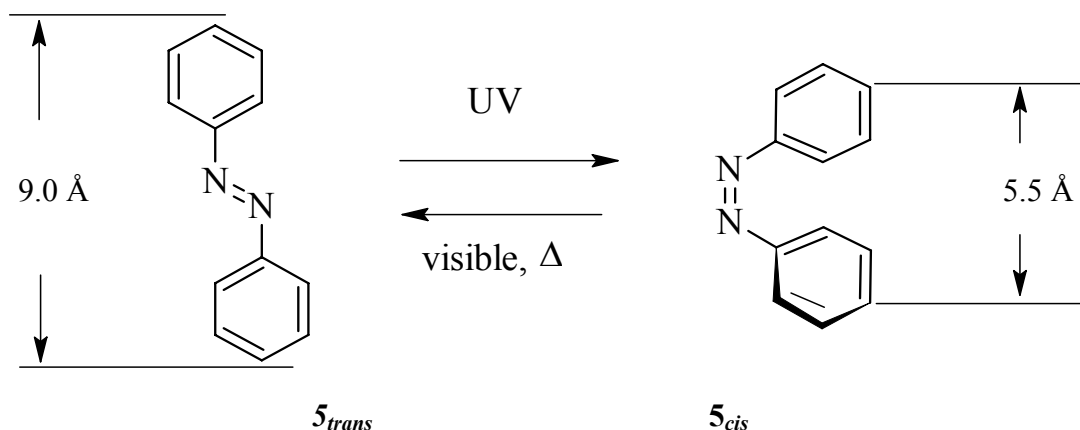


Schema 4: Azo-bis(benzokronenether) **7**.

Bei dem in meiner Diplomarbeit schon hergestellten Azo-bis(benzokronenether) **7** stellte sich heraus, dass dieser „Schalter“ in Wasser keine ausreichenden Bindungseigenschaften für anorganische Anionen besitzt. Außerdem konnte das Gleichgewicht der Sulfiten nur sehr schlecht beobachtet werden, was zu dem Schluss führte, ein neues und besseres System zur Komplexierung und Kondensation darzustellen, welches auch besser zu untersuchen ist.^[27] Dabei sollte wieder ein Azobenzol als schaltbare Einheit, aber diesmal ein abgewandelter Kronenether, zum Einsatz kommen.

1.2.2 Azobenzole

Azo-bis(benzol)-derivate liegen, wie auch die aliphatischen Vertreter der Substanzklasse der Azoverbindungen, in beiden Konfigurationsisomeren, *cis* und *trans*, vor.



Schema 5: Photoisomerisierung bzw. thermische Rückisomerisierung von Azobenzol (5), die dadurch bedingte Geometrieänderung und die unterschiedlichen Abstände der *para*-C-Atome in den beiden Isomeren.^[7]

Dabei ist das *trans*-Isomer aufgrund der Planarität und somit besseren Überlappung der π -Orbitale thermodynamisch stabiler als das *cis*-Isomer. Das *trans*-Isomer hat C_{2h} -Symmetrie, wobei die beiden *para*-Kohlenstoffatome der Benzolringe einen Abstand von etwa 9.0 Å zueinander aufweisen. Beim *cis*-Isomer ist einer der Benzolringe um 56° zur Ebene des anderen Benzolringes verdreht. Hier haben die *para*-C-Atome einen Abstand von etwa 5.5 Å (s. Schema 5).

Zwischen diesen beiden Isomeren besteht bei Einstrahlung von Licht ein photostationäres Gleichgewicht, welches sich durch Einstrahlen einer bestimmten Wellenlänge auf die Seite eines Isomeren verschieben lässt. Dies ist wohl einer der Gründe dafür, dass das *cis*-Isomer erst deutlich später als das *trans*-Isomer von Hartley^[28] entdeckt worden ist.

Die Isomerisierung von *trans* nach *cis* ist mit 47.8 kJ / mol^[29] endotherm. Für das *trans*-Isomer wird je nach Substitutionsmuster am Benzolring ein Absorptionsmaximum zwischen 320 und 390 nm gefunden, welches durch einen π - π^* -Übergang hervorgerufen wird. Für das *cis*-Isomer wird eine weniger intensive π - π^* Bande bei etwas kürzerer Wellenlänge beobachtet, dafür aber zusätzlich auch ein Maximum mit kleinerer Extinktion zwischen 400 und 460 nm gemessen, welches sich auf einen n - π^* -Übergang zurückführen lässt, welcher durch die unsymmetrische Konformation des *cis*-Isomeren nicht mehr streng verboten ist. Dieser n - π^* Übergang ist beim *trans*-Isomer von sehr viel geringerer Intensität, da er dort streng symmetrieverboten ist.

Die Messung eines Gemisches beider Verbindungen führt zu einem zusammengesetzten Spektrum, wobei das Spektrum des *trans*-Isomeren das des *cis*-Isomeren fast vollständig verdeckt, da die *trans*-Verbindung aufgrund des erlaubten, starken π - π^* -Übergangs einen um eine Größenordnung höheren Extinktionskoeffizienten ϵ besitzt (Abb. 10).

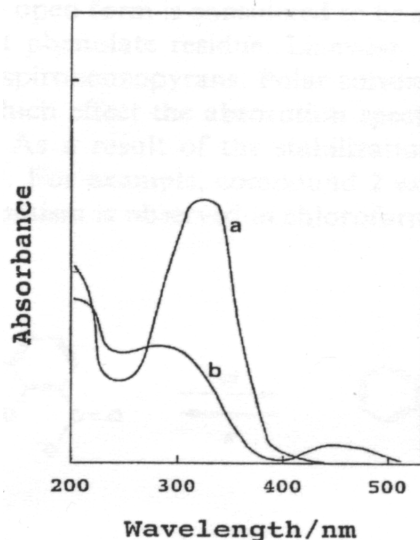


Abb. 10: Absorptionsspektrum von a) *trans*- und b) *cis*-Azobenzol **5**.^[30]

Unter Ausschluss von Licht oder beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge >430 nm kann sich das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomer zurückbilden. Für die *trans*→*cis*-Isomerisierung werden mehrere Mechanismen diskutiert, der Rotations-, der „normale“ und konzertierte Inversionsmechanismus^[31, 32] und zusätzlich auch noch der so genannte „Hula-twist“-Mechanismus. Der letztere ist postuliert worden, da ein komplexerer Verlauf der Isomerisierung für rotationsgehinderte Azobenzole (Abb. 11) festgestellt wurde (s. Kapitel 3.11). Er setzt sich aus den beiden ersten Mechanismen zusammen und erweitert diese.

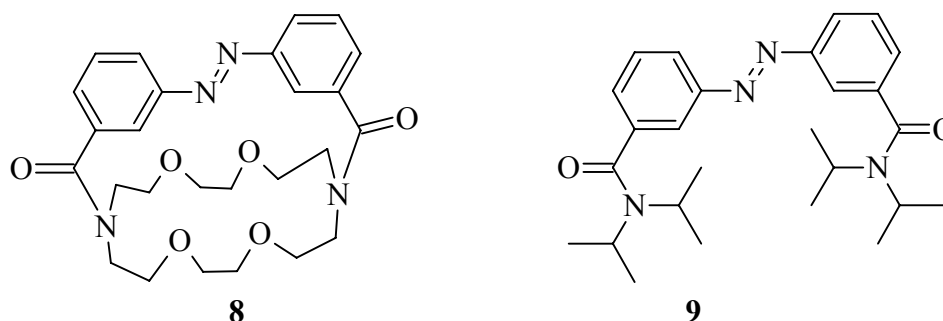


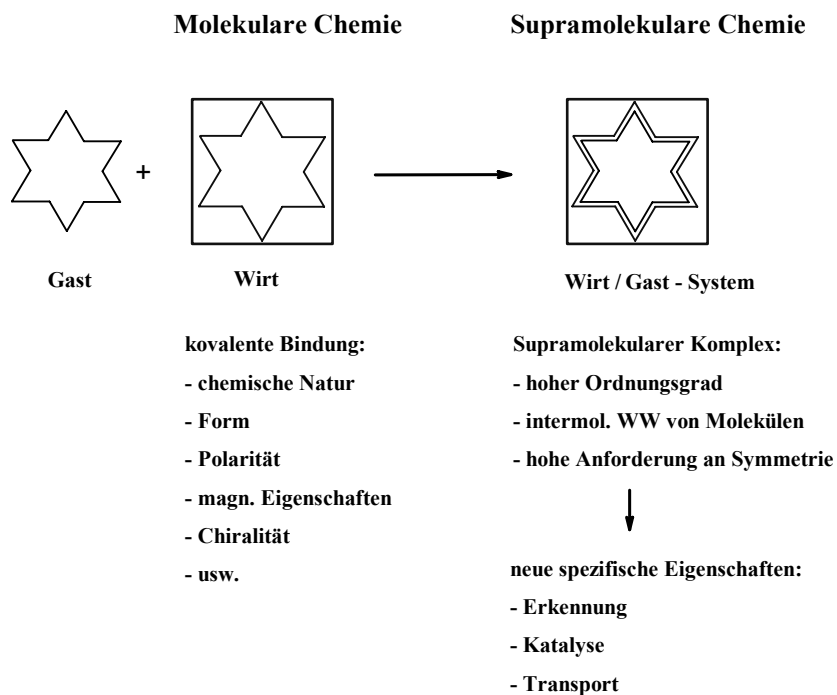
Abb. 11: Rotationsgehindertes Azobenzol-Derivat **8** und nicht gehindertes Derivat **9** für schon durchgeführte Vergleichsmessungen im Arbeitskreis von *Temps*.^[33]

1.3 Kronenether

1.3.1 Allgemeines

Kronenether-Metall-Komplexe sind Prototypen supramolekularer Systeme. Da solche Metallkomplexe später eine wichtige Rolle bei der Bindung der anorganischen Anionen (Vanadat bzw Phosphat) spielen, soll hier näher auf Details eingegangen werden.

„Supramolekulare Chemie wird als Chemie „über das Molekül hinaus“ und als Chemie der maßgeschneiderten intermolekularen Wechselwirkungen definiert. In „Supramolekülen“ ist Information in Form von strukturellen Besonderheiten gespeichert. Aber nicht nur das Zusammenwirken von Molekülen, sondern auch das von charakteristischen Molekülteilen (mit bestimmten Funktionen) wird als supramolekular angesprochen^[34] (s. Schema 6).



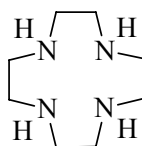
Schema 6: Verhältnis von Molekularer Chemie zu Supramolekularer Chemie nach *Lehn*.^[34] Dabei wird die Struktur des Wirtes durch die Form und Eigenschaften des Gastes geprägt.

So beschreibt *Vögtle* in seinem Buch „Supramolekulare Chemie“ das Titelthema und grenzt die Supramolekulare Chemie auf diese Weise gegenüber der Molekularen Chemie ab, denn die Molekulare Chemie beruht hauptsächlich auf der Bildung von kovalenten Bindungen zwischen Atomen, während bei der Supramolekularen Chemie andere Bindungsformen, wie Ionen-Ionen- oder koordinative Bindungen, zum Tragen kommen.

1.3.2 Natur der Bindung bei Komplexen

Da sich der Bezug dieser Dissertation zur Supramolekularen Chemie hauptsächlich auf Komplexe beschränkt, wird hier auf einige Besonderheiten der Komplex- oder auch Koordinationsbindung eingegangen. Für weiterführende Informationen wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.^[35, 36] Zur Beschreibung von koordinativen Bindungen, wie sie in Komplexen, vor allem von Übergangsmetallen, vorkommen, kann man mehrere Theorien heranziehen: Die Valence-Bond- (VB), Ligandenfeld- (LF) und die allgemeinere Molekülorbitaltheorie (MO). Bei der MO-Theorie geht man generell davon aus, dass ein Zentralatom (M^{n+}) entsprechend seiner Koordinationszahl dazu befähigt ist, zu Liganden (L) σ - und π -Bindungen auszubilden. Dabei sind die Eigenschaften σ - Donor und -Akzeptor, bzw. π -Donor und -Akzeptor zu unterscheiden. Amine können z.B. mit ihren freien Elektronenpaaren eine σ -Bindung mit einem freien s-Orbital des Metallzentrums eingehen, wobei der Stickstoff beide Elektronen zur Bindung beisteuert, also ein σ - Donor und das Metallzentrum der σ -Akzeptor ist. Zusätzlich können besetzte Orbitale von M^{n+} mit geeigneter Geometrie, meistens die der d-Reihe, eine π -Rückbindung zu den unbesetzten π -Orbitalen des Stickstoffs ausbilden, was einen weiteren Energiegewinn ausmacht. Hier ist das M^{n+} der π - Donor und der Stickstoff der π - Akzeptor. Für weiterführende Erläuterungen zu diesen Theorien sei an dieser Stelle auf die vorhandene Literatur^[37] verwiesen.

1.3.3 Podanden, Coronanden und Cryptanden



10

Schema 7: 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan oder Cyclen (10).

Seit der zufälligen Entdeckung der Kronenether durch *Pedersen*^[38] 1967 wurden immer neue Komplexbildner auf Grundlage der Kronenether dargestellt. Die Unterscheidung wird dabei durch ihre äußere Form getroffen. Sind sie offenkettig, also acyclisch, werden sie Podanden genannt. Sind sie cyclisch, werden sie als Coronanden, bicyclisch als Cryptanden bezeichnet. Auf die Nomenklatur der Kronenether^[38] nach *Pedersen* wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, da diese für die stickstoffanalogen Kronenether kaum Anwendung findet und die in dieser Arbeit verwendeten Azakronenether Trivialnamen (z.B. Cyclen (10)) besitzen.

1.4 Phosphate und Vanadate

1.4.1 Allgemeines

Wie oben erwähnt, ist die Kondensation von Phosphat zu Pyrophosphat durch eine sehr hohe Aktivierungsbarriere gekennzeichnet. Das Gleichgewicht liegt erst bei ca. 200 °C und durch Kondensation von Wasser vollständig auf der Seite des Dimers.^[39] Durch weitere Erhöhung der Temperatur auf über 300 °C werden höhere Oligomere gebildet, die sowohl offenkettige als auch cyclische Struktur haben können.^[40]

Die Katalyse einer solchen Reaktion auf Grundlage eines photoschaltbaren Systems ist sehr schwierig und erfordert vermutlich ein sehr kompliziertes hoch effizientes Ligandensystem. Als Modellsystem für die ATP-Synthase und als Einstieg in die Problematik wurde daher ein ähnliches System anorganischer Anionen gesucht, welches eine geringere Barriere zur Dimerisierung besitzt und bei dem zunächst, als Etappenziel, nur die Verschiebung des Gleichgewichtes mit äquimolaren Mengen des Liganden erreicht werden sollte. Erst nach gründlicher Untersuchung dieses vereinfachten Systems sollte im nächsten Schritt eine länger bestehende Anreicherung des Dimeren Anions mit katalytischen Mengen des schaltbaren Liganden erreicht werden. Daher könnte man zuerst versuchen, ein bestehendes Gleichgewicht in Lösung zu verschieben. Die zu untersuchende Verbindung müsste ähnliche Eigenschaften in der Bindung, Oxidationsstufe und anderen Merkmalen aufweisen, um aus den ersten Versuchen Rückschlüsse auf die Kondensation von Phosphat zu ziehen und so das System optimieren zu können.

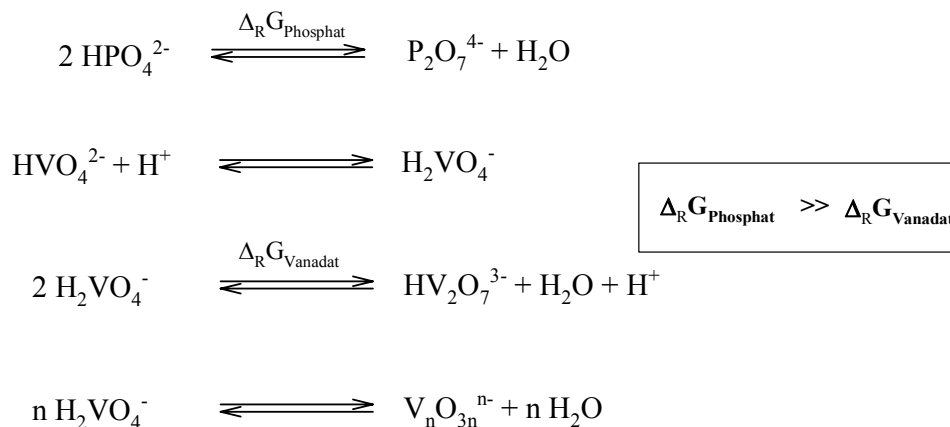
Tab. 1: Charakteristische thermodynamische Daten für ausgesuchte Hydrolysereaktionen. (a Noch nicht literaturbekannt, da die Gleichgewichtseinstellungen zu mehreren Spezies führen.)

Hydrolysereaktion	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Log K (pH)
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HPO}_4^{2-}$	127	-4	-9,22 (7) ^[41]
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HCrO}_4^-$	$\Delta G^{18^\circ\text{C}} = -5.066$ ^[42]		-14.52 (7) ^[43]
$\text{As}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HAsO}_4^{2-}$	49	-107	-1,30 (7)
$\text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HVO}_4^{2-}$	-- ^a	-- ^a	-1.68 (8-10)

Vergleichbare thermodynamische Werte im Kondensations- bzw. Hydrolyseverhalten (Tabelle 1), in der Koordination, der Form und dem Aussehen wie das Phosphat zeigen einige Vertreter, z.B. Vanadat oder Arsenat. Diese zeigen das sehr ähnliche Kondensationsverhalten dieser verschiedenen Verbindungen.

Weshalb man sich für die Vanadate entschieden hat, liegt auf der Hand. Vanadate besitzen ähnliche Ionenradien und gleiche Ladungsverteilung wie Phosphate, das gleiche gilt auch für ihre Dimere. In biologischen Tests mit Enzymen zur Regulation von Phosphatasen zeigen Vanadate sowohl Aktivator- als auch Inhibitor-Eigenschaften.^[44] Enzyme, die also Phosphat binden, akzeptieren normalerweise auch Vanadat.^[45] Dies hat Vanadium seit Kurzem noch weiter ins Interesse der Wissenschaft gerückt.^[46, 47]

Vanadium wird inzwischen als essentielles Element angesehen, und man hat seit Anfang der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts beachtliche Fortschritte in der Erforschung seiner biochemischen Eigenschaften gemacht. Diese Eigenschaften zeigen auch hervorragend, dass sich Ergebnisse von Messungen mit Vanadaten auf das System Phosphat/Diphosphat oder gar ADP (2)/ATP (1) übertragen lassen.



Schema 8: Die verschiedenen Spezies der Vanadate und das Gleichgewicht Phosphat/Pyrophosphat.

Die Aktivierungsbarriere zur Dimerisierung bzw Oligomerisierung von Vanadat ist deutlich niedriger als bei Phosphat. Darüber hinaus ist die Dimerisierung weniger endotherm. Denn Vanadat bildet in Lösung bereits bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen Monomer, Dimer, Tetramer und Pentamer. Damit ist Vanadat ein ideal geeignetes Modell- bzw. Einstiegssystem um das Prinzip der photochemisch getriebenen Kondensation zu verwirklichen (Schema 10).

1.4.2 Kernresonanzspektroskopie als Messmethode

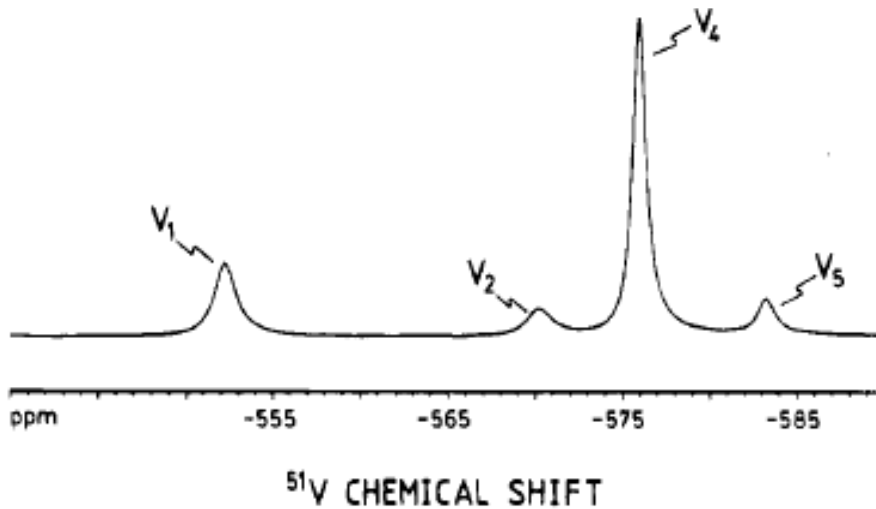


Abb. 12: ^{51}V -NMR Spektrum, welches die monomere Spezies Vanadat (V_1) und die nächst höheren Oligomere Divanadat (V_2), Tetra- bzw. Metavanadat (V_4) und Pentavanadat (V_5) bei einem pH von 8.0 in einem 20 mM HEPES-Puffer und 0.75 M KCl bei 298 °C zeigt (referenziert auf $\text{VOCl}_3 = 0$ ppm).^[48]

Den wohl wichtigsten Faktor für die Wahl der Vanadate, welcher auch für die praktische Durchführung von Untersuchungen wichtig ist, findet man in der Eigenschaft sich per NMR-Spektroskopie hervorragend und sehr schnell mit einer exzellenten Auflösung untersuchen zu lassen (Abb. 12).^[49-51] Das liegt nicht zuletzt an der modernen NMR-Technik, sondern auch daran, dass Vanadium mit seinem Hauptisotop ^{51}V zu über 99 % vorliegt. Dies besitzt einen Kernspin von $7/2$ und ein magnetogyrisches Verhältnis von $7.032 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, was es zum drittaktivsten Kern für Kernresonanz-Messungen nach Wasserstoff und Fluor macht.^[52] Außerdem besitzt es eine sehr schnelle Relaxation, die es ermöglicht deutlich schneller als bei ^1H u. ^{13}C zu scannen. Nachteil ist allerdings die Linienverbreiterung, die durch die schnelle Relaxation zu Stande kommt.

1.4.3 Abhängigkeiten der Gleichgewichte

Der Vorteil der leicht verschiebbaren Vanadat-Gleichgewichte in wässriger Lösung macht die Untersuchung aber auch schwierig. Man hat mit der Einstellung des richtigen pH-Wertes, der richtigen Ionen-Konzentration und der richtigen Konzentration der Vanadat-Lösung zu kämpfen.^[48]

Außerdem sind das Mono- und Di-Vanadat nicht die einzigen Spezies. In wässriger Lösung liegen noch weitere Vertreter vor. Auch hierbei ist genau auf den pH-Wert zu achten.^[48]

Die anderen Oligomere des Vanadats sind das Trimer, das Tetramer, das Pentamer und das Decamer bzw. höhere Poly-Vanadate. (Abbildung 13 zeigt eine Darstellung der Verhältnisse aus dem Jahr 1961.^[53] In dieser Zeit war die Zusammensetzung des Metavanadats noch nicht ganz geklärt, daher wurden die Spezies Tri-, Tetra- und Pentavanadat als Metavanadate unter dem Trimer zusammengefasst.)^[48, 54, 55]

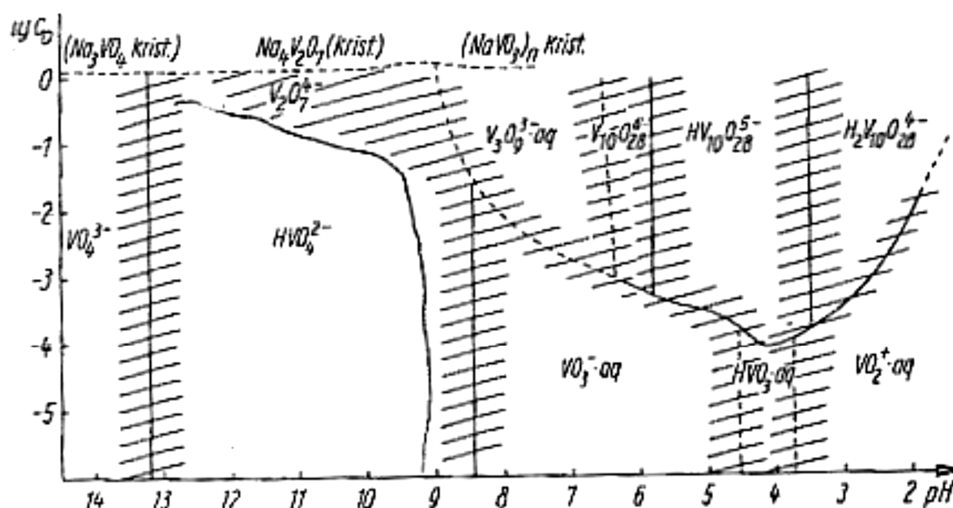
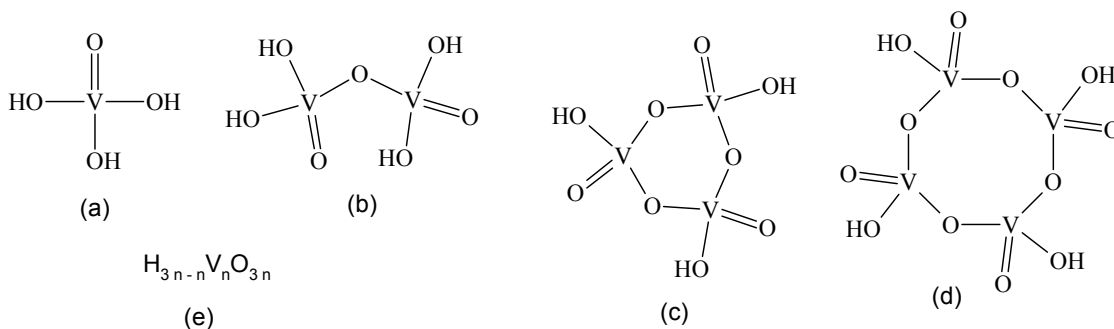


Abb. 13: Die Zusammensetzung der Gleichgewichte aus den verschiedenen Spezies der Vanadate bei verschiedenen pH-Werten als Zustandsdiagramm aus dem Jahr 1961.^[53]

Die höheren Vanadate entstehen, wenn der pH-Wert in den sauren Bereich abgesenkt wird bzw. lokal hohe Konzentrationen an Protonen auftreten (dies wird noch wichtig bei der Einstellung der pH-Werte für die Messreihen sein).^[48] Die Bildung der höheren Oligomere, besonders die des Decavanadats, kann man an der Gelb- bzw. Orange- und bisweilen auch Grünfärbung der Lösungen erkennen.^[56] Die Aufspaltung dieser zurück zu den niederen Spezies erfolgt im Basischen allerdings sehr langsam, was sich durch eine Entfärbung nach mehreren Tagen bzw. Wochen zeigt. Der Vorteil der höheren Spezies ab dem Trimer ist, dass sie meist als cyclische Verbindungen auftreten^[45] und somit wahrscheinlich schlechtere Bindungseigenschaften für die gewählten Bindungstaschen mitbringen.



Schema 9: Die verschiedenen Vanadat-Spezies: (a) Mono-Vanadat (V_1), (b) Di-Vanadat (V_2), (c) cyclisches Tri-Vanadat (V_3), (d) cyclisches Tetra-Vanadat (V_4), (e) allgemeine Formel der Poly-Vanadate.^[45]

1.5 Molekulare Maschine zur artifiziellen Dimerisierung von Vanadaten - Wahl der Zielverbindung

1.5.1 Anforderungen an eine geeignete Verbindung

Zentrale Zielsetzung dieser Arbeit war es, eine molekulare Synthese-Maschine zu entwickeln und erste Tests mit ihr durchzuführen. Es sollte die artifizielle Dimerisierung der endergonischen Bildung von Phosphat zu Diphosphat bzw. als erstes Etappenziel eine Verschiebung des Gleichgewichts einer Vanadat-Lösung erreicht werden. Sie sollte nicht wie bei der ATPase an einen Protonentransport, sondern an ein photoschaltbares Molekül gekoppelt sein, so dass die Energie zur Kondensation und Freisetzung des Produktes aus Lichtenergie bezogen würde. Hierzu sollte ein Molekül geschaffen werden, welches mehrere Funktionen erfüllen muss:

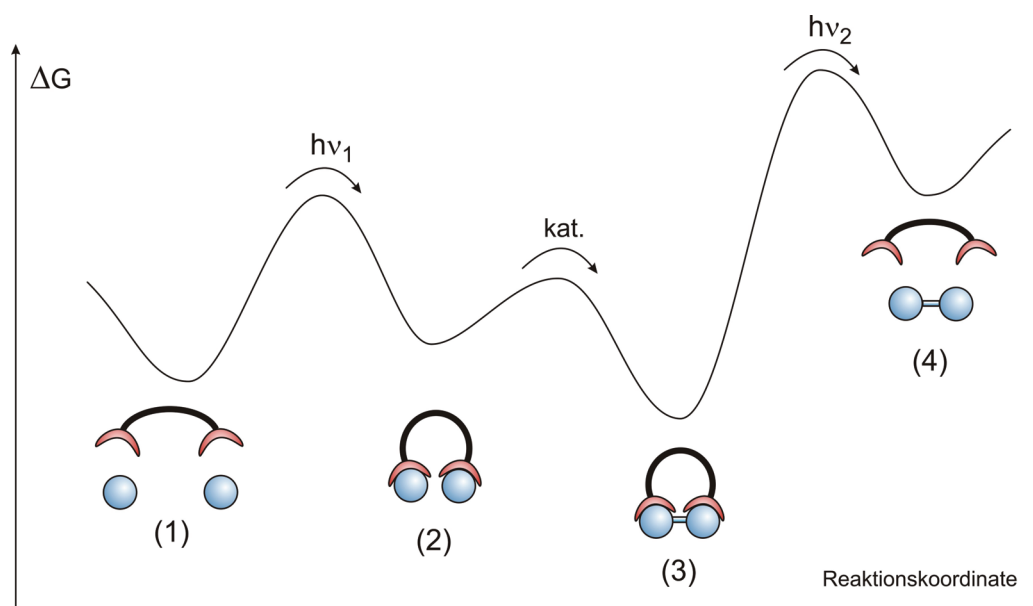
- a) Bereitstellung einer geeigneten Kavität, d.h. einer Bindungstasche für die beiden monomeren Phosphat- bzw. Vanadat-Reste in der *trans*-Konfiguration und nach der Isomerisierung bessere Bindungseigenschaften für das Dimer in der *cis*-Konfiguration,
- b) Photoschaltbarkeit zur kontrollierten Durchführung der Reaktion bzw. Katalyse,
- c) Lieferung der benötigten Energie, um die beiden negativ geladenen Reste in räumliche Nähe zu bringen und das Produkt auch wieder freizusetzen,
- d) Herabsetzung der Coulomb-Abstoßung der anionischen Reste, also eine Absenkung der Aktivierungsbarriere der Reaktion.

1.5.2 Realisierung der Voraussetzungen

- a) Bereitstellung der geeigneten Kavität: In der Literatur zur Bindung von Phosphat-Resten stößt man immer wieder auf in stickstoffhaltige Kronenether oder Pyridin-Liganden eingebettete Zink-Kationen.^[57-60] Unter den Kronenethern ist das Cyclen (**10**) der bekannteste Vertreter.^[61-64] Hier sind Bindungs- und Assoziationskonstanten von Phosphaten zu Zink von $10^{5.6}$ /M bekannt,^[65] was auf hervorragende Bindungseigenschaft schließen lässt. Mit der Bindung an ein zweiwertiges Kation wie Zink wird auch gleich Punkt d) erfüllt, da durch die Bindung die negative Ladung der Anionen zumindest teilweise, wenn nicht sogar stark kompensiert wird.

b) Die Photoschaltbarkeit kann durch ein Azobenzol-Derivat gewährleistet werden. Die Reversibilität der Schaltung von *trans* nach *cis* ist schon lange in der Literatur bekannt,^[30] allerdings ist der Mechanismus der photochemischen *cis*→*trans*-Isomerisierung für verschiedene Derivate noch unbekannt,^[18, 26, 66, 67] worauf später im Hauptteil noch genauer eingegangen wird, da in dieser Arbeit auch ein Beitrag zu dessen Aufklärung geleistet wurde.

Mit der photoschaltbaren Komponente Azobenzol (**5**) kann auch Punkt c) erfüllt werden, da die lichtinduzierte Isomerisierung der Stickstoff-Doppelbindung die nötige Energie gleich mitliefert, wie in Schema 10 gezeigt.

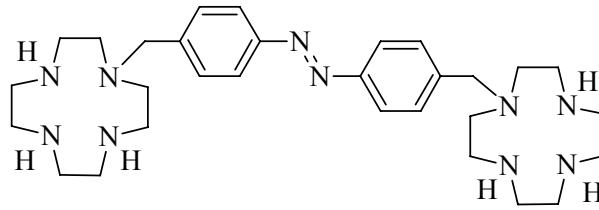


Schema 10: Energieschema für den postulierten Verlauf der Dimerisierung unter Katalyse einer geeigneten Verbindung.

Im Energieschema (Schema 10) werden noch einmal der Ablauf und die Energetik der Zwischenschritte und Übergangszustände genau erläutert.

- 1) Im ersten Schritt werden die beiden Substrate in den Bindungstaschen angelagert, dies führt zu einem ersten Energiegewinn.
- 2) Durch die Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $h\nu_1$ isomerisiert der Komplex, so dass die beiden Substrate in räumliche Nähe gebracht werden.
- 3) Unter Katalyse werden nun die beiden Substrate zu einem Dimer kondensiert.
- 4) Der energiereichste Schritt, die Freisetzung des Produktes (Dimer), wird wieder durch Einstrahlung einer bestimmten Wellenlänge, diesmal $h\nu_2$, erreicht.

Für die Durchführung der Versuche wurde die unten gezeigte Verbindung 4,4'-Azo-bis(benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**11**) vorgeschlagen, von der Zink-Komplexe hergestellt werden sollten. Sie erfüllt alle oben genannten Voraussetzungen.

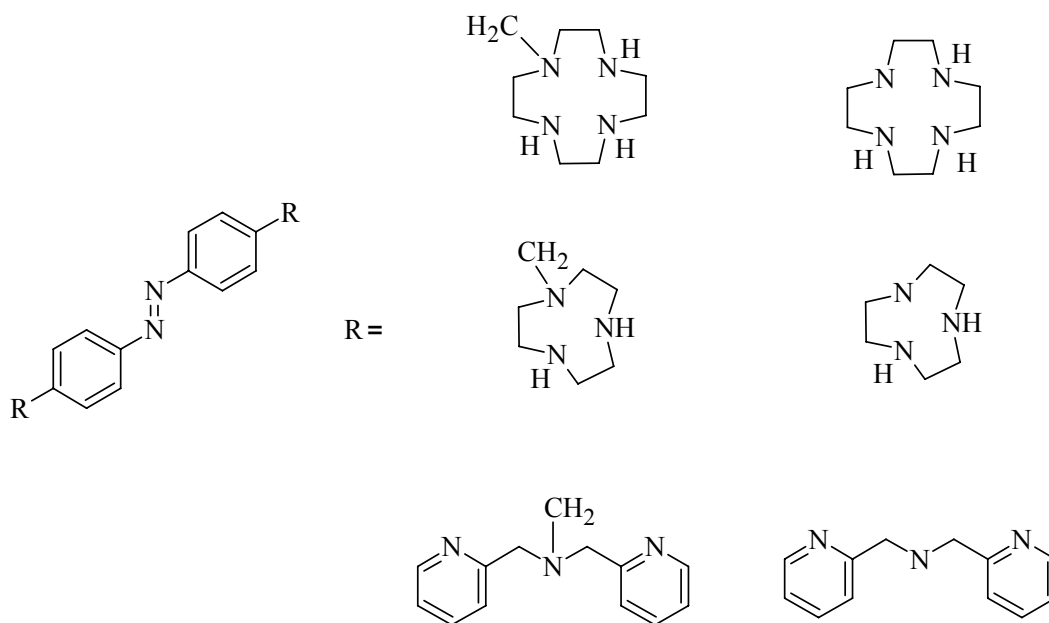
**11**

Schema 11: Die Zielverbindung 4,4'-Azo-bis(benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**11**).

2 Aufgabenstellung

Das Fernziel ist es ein artifizielles, supramolekulares System zu verwirklichen, welches Lichtenergie nutzt um endergonische Reaktionen anzutreiben. Als Vorbild aus der Natur dient die ATP-Synthase. Dazu sind mehrere sorgfältig aufeinander abgestimmte Prozesse in einem kleinen, mit herkömmlicher organischer Synthese darstellbarem molekularen System zu realisieren. Im konkreten Fall sollte in dieser Arbeit als Einstieg in die anspruchsvolle Problematik und als erstes Etappenziel ein bei Raumtemperatur bestehendes Gleichgewicht reversibel, durch Licht schaltbar verändert werden. Ausgewählt wurde dazu das Aggregationsgleichgewicht von Vanadat in Wasser (siehe Kapitel 1.4).

Um Lichtenergie an dieses Gleichgewicht zu koppeln, sollte das mit Licht reversibel isomerisierbare Azobenzol mit zwei Bindungsstellen für Vanadat ausgerüstet werden. Die in Schema 12 gezeigten Liganden sollten mit Zink komplexiert werden und Vanadat auch in wässriger Lösung binden.

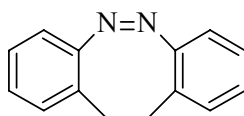


Schema 12: Modellstrukturen zur artifiziiellen Dimerisierung von Pyrophosphaten bzw. Verschiebung des Gleichgewichts von Vanadaten.

Die zur Phosphorylierung bzw. Kondensation von Vanadaten vorgeschlagenen Verbindungen sollten nicht nur zur Komplexierung von Zink, sondern auch anderer Übergangsmetallkationen verwendet werden. Diese Verbindungen sollten zur Spin-Schaltung von elektronischen Zuständen der Metallkationen benutzt werden. Damit sollten z.B. high-

spin- in low-spin-Zustände oder zwei paramagnetische Kerne durch antiferromagnetische Kopplung zu einer diamagnetischen Verbindung durch Einstrahlung von Licht geschaltet werden.

Als drittes Teilthema dieser Arbeit sollte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Temps* der noch nicht ganz verstandene Mechanismus der Rückisomerisierung von *cis*- zum *trans*-Azobenzol weiter untersucht und aufgeklärt werden. Zu diesem Zweck sollten rotationsgehinderte Azobenzole, wie z.B. 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**12**) dargestellt werden, für das auch eine konzertierte Inversion nicht möglich ist.

**12**

Schema 13: Das rotationsgehinderte Azobenzol 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**12**).

Hauptteil
und
Zusammenfassung und Ausblick

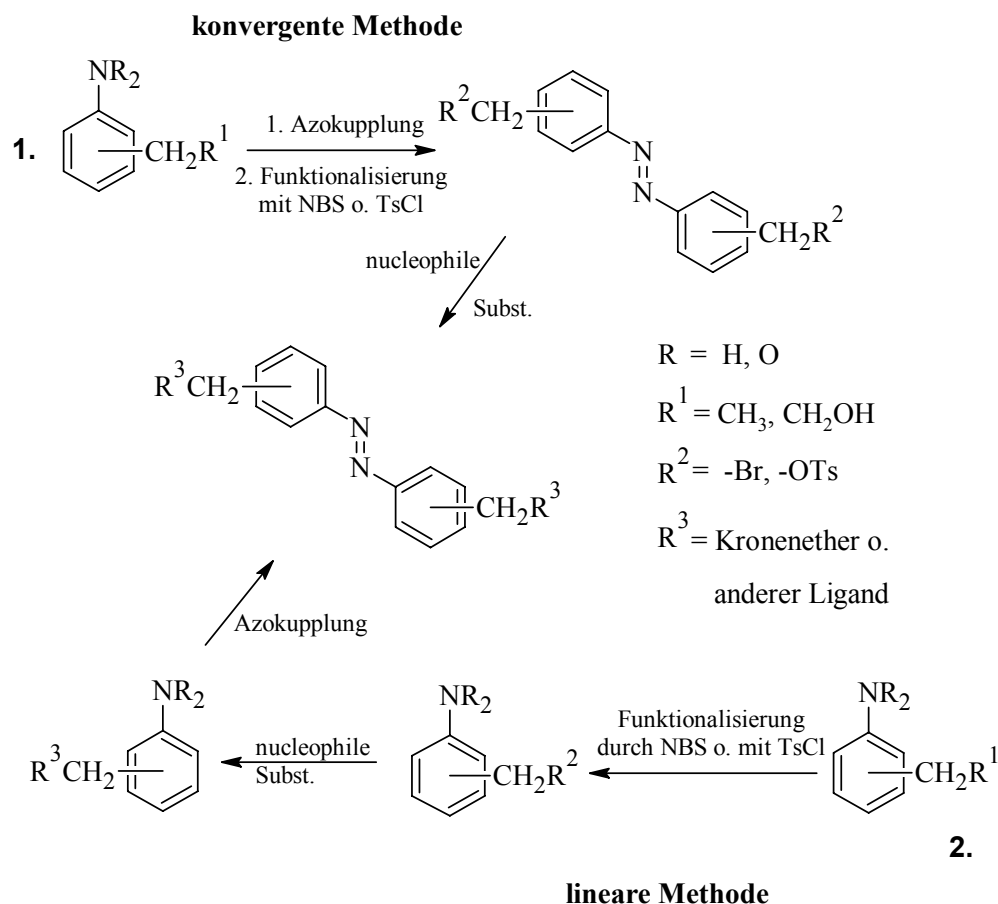
3 Hauptteil

3.1 Vorbemerkung

Durch die mannigfaltige Aufgabenstellung, die in dieser Arbeit verfolgt wurde, mussten verschiedene symmetrische Azoarylverbindungen und verschiedene Azakronenether bzw. Pyridin-Liganden zur Komplexierung von Metallkationen der Übergangsreihe hergestellt werden. Daher ergeben sich mehrere Überschneidungen bei der Vorstellung der Synthesen. Damit der Leser einen besseren thematischen Überblick über die durchgeführten Synthesen behalten kann, wurde dieser Teil in zusammenhängende Abschnitte unterteilt, die die Synthesen der Kronenether und Azobenzolderivate oder deren Kupplung wiedergeben. Daran schließen sich die Versuche zur Komplexierung, die gemessenen Halbwertszeiten und qualitativen Untersuchungen zur Komplexzusammensetzung, die ^{51}V -NMR Messungen und Versuche zur Verschiebung der Vanadat-Gleichgewichte an. Danach folgen die Ergebnisse zu den Messungen der antiferromagnetischen Kopplung und zur Aufklärung des Isomerisierungsmechanismus von Azobenzolderivaten.

3.2 Allgemeines

Die Darstellung der Zielverbindung **11** kann über verschiedene Wege erfolgen, die in Schema 13 vereinfacht vorgestellt werden. Dabei werden im ersten Teil die Synthesen zu den Azakronen vorgestellt. Danach werden die Azolinker und im Anschluss daran die Substitution der Kronen an die Azolinker, die Vorläufer der Azokupplung und deren anschließende Azokupplung diskutiert.



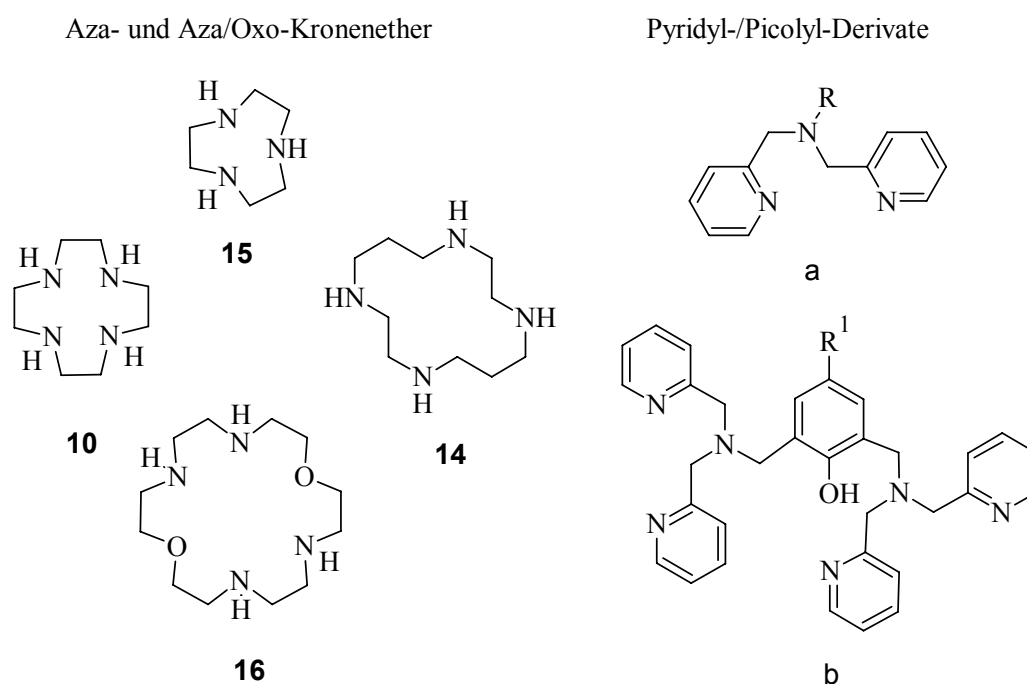
Schema 14: Vereinfachte Darstellung der möglichen Synthesewege zur vorgeschlagenen Struktur **11** mit benzylicher Verknüpfung.

3.3 Aza-Kronenether-Systeme

3.3.1 Eigenschaften von Kronenether-Verbindungen und deren Hetero-Atom-Analoga

Da auf ein meist hydrophiles Heteroatom (O, S, N) jeweils eine lipophile aliphatische Brücke (meistens Ethano, aber auch Propano) entfällt, besteht bei Kronenethern ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Bindungsmöglichkeiten und Polarität. Nach der Hansch'schen Lipophilie-Skala^[68] wird für [18]Krone-6 (**13**) gerade der Wert „0“ erhalten. Damit sind die Eigenschaften dieses Moleküls hervorragend zwischen der hydrophilen und der lipophilen Phase ausgeglichen. Die Löslichkeit der Kronen ist in verschiedenen Lösungsmitteln also relativ ähnlich. Dabei ist sie von ihrer Eigenschaft abhängig, sich in dem jeweiligen Medium durch Herauskehren des besser löslichen Parts, wie bei Micellen-

Bildung, zu stabilisieren. Dies lässt auch eine Beeinflussung der Komplexbildung durch die Wahl des Lösungsmittels zu. Je polarer das Lösungsmittel, desto weniger stark wird ein Kation vom Kronenether gebunden. Eine weitere Einflussmöglichkeit auf die Komplexbildung lässt sich durch den Einsatz verschiedener Hetero-Atome erreichen. Sind sauerstoffenthaltende Kronen eher für die Komplexierung von Alkali- und Erdalkalimetallionen geeignet, so sind die Stickstoff-Analoga hervorragend geeignet, um Metalle der Übergangsreihe zu binden. Dies beruht im Falle der Übergangsmetalle auf dem o.g. Effekt der möglichen Rückbindung durch das Metallzentrum (s. Kapitel 1.3.2). Besonders haben sich dabei die Kronen Cyclen (**10**) (1,4,7,10-Tetraazacyclododecan), Cyclam **14** (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan) und TACN (**15**) (1,4,7-Triazacyclononan) als gute Komplexbildner in der Literatur hervorgeraten, diese werden auch im Folgenden mit dieser Abkürzung benannt.^[57, 69-76] Des Weiteren finden auch Pyridin- und Picolin-Liganden^[77] sehr oft Verwendung zur Komplexierung der Metalle der Übergangsreihe (Schema 14).



Schema 15: Liganden der Aza- und Aza/Oxo-Kronen- und Pyridin/Picolyl-Reihe: TACN (**15**), Cyclen (**10**), Cyclam **14**, 1,10-Dioxa-4,7,13,16-tetraazacyclooctadecan **16**, (a) Dipicolyl-amin-Derivat, (b) 2,6-Bis[bis(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-methyl-phenol-Derivat.^[78]

3.3.2 Der Chelat- und der makrocyclische Effekt

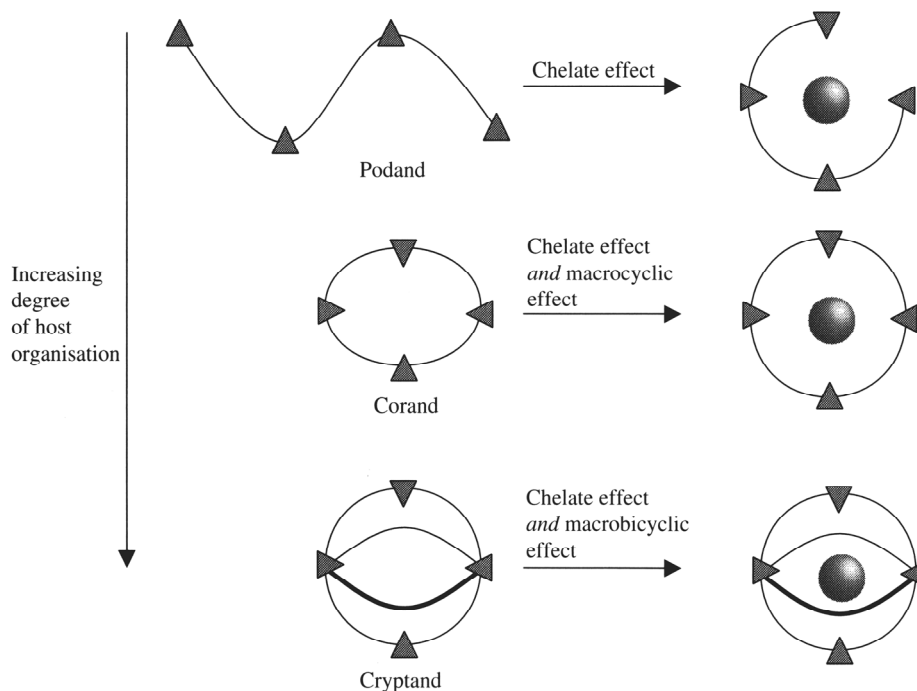


Abb. 14: Zusammenhang der Ligandenform mit den verschiedenen Komplexierungseffekten: Chelat-, makrocyclischer und makrobicyclischer Effekt.^[79]

Die meisten Wirt-/ Gast-Systeme profitieren nicht allein von der einzelnen Bindung, die zu einem Gast ausgebildet wird, sondern meistens von den summierten bzw. multiplikativen Effekten, die bei der Ausbildung mehrerer Bindungen entstehen. Dabei ergeben sich Synergieeffekte aus den Einzelbeiträgen.^[80] Eine weitere Stabilisierung erhält das System deshalb durch den so genannten Chelat- und den makrocyclischen Effekt (Abb. 14).

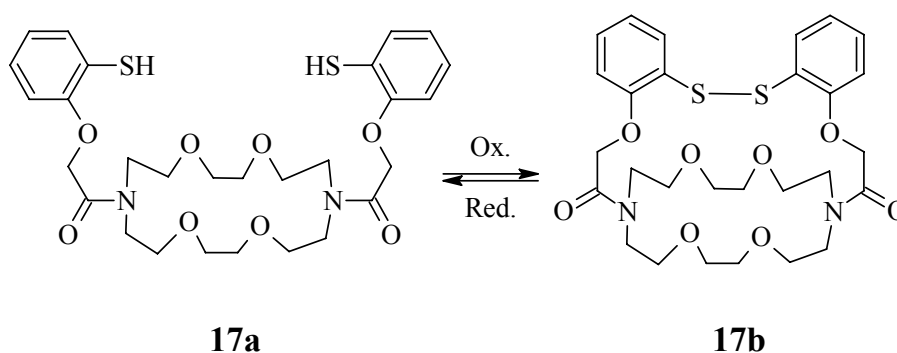
Der Chelateffekt^[81] (von griech. Krebschere) ist aus der Koordinationschemie bekannt. Er bezeichnet den stabilisierenden Effekt, den man beobachtet, wenn man z.B. die oktaedrischen Komplexe von Nickel mit derselben Anzahl von Stickstoffdonoratomen betrachtet, wobei einmal Ammoniak sechsfach an Nickel als Metallzentrum koordiniert und das andere Mal drei Ethylendiaminmoleküle koordinieren. Der Komplex von Nickel mit den drei Ethylendiaminmolekülen ist um eine Größenordnung stabiler als der Nickelhexaaminkomplex. Der Effekt lässt sich über die freie Gibbs'sche Enthalpie und über deren Entropie-Anteil erklären. Die Entropie, die ein Maß für die Unordnung in einem System ist, nimmt bei der Substitution durch ein Ethylendiaminmolekül zu, da dabei zwei Solvensmoleküle frei werden, was bei der Substitution durch je ein Ammoniakmolekül nicht

erreicht wird,^[82] denn hier werden genauso viele Solvens-Moleküle frei, wie Ammoniak gebunden wird.

Der makrocyclische Effekt beruht nicht allein auf dem Chelateffekt, sondern ist auch auf eine Präorganisation des Wirts in Bezug auf den Gast zurückzuführen. Ist eine geeignete Kavität für die Größe und Absättigung der Bindungsstellen des Gastes vorhanden, ist die Bindung um ein vielfaches stärker, als wenn der Wirt sich erst verdrillen, also Energie aufwenden müsste, um den Gast zu binden. Daher bilden auch cyclische Wirte, also Coronanden, wie z.B. Kronenether, wesentlich stabilere Komplexe zu ihren Gästen aus als offenkettige (Podanden). Noch stabilere Verbindungen werden durch den makrobicyclischen Effekt, der bei Cryptanden auftritt, ausgebildet. Auf diese soll aber nicht weiter eingegangen werden.^[79]

3.3.3 Photosensible Wirt/Gast - Systeme

Die Supramolekulare Chemie hat sich seit ihren Anfängen hauptsächlich mit der Darstellung neuer Verbindungen mit immer größer werdenden Komplexkonstanten und Gastselektivitäten beschäftigt.^[19] Wendet man diese Erkenntnisse an, um Systeme zu synthetisieren, die durch äußere Einflüsse ihre Bindungseigenschaften ändern, erhält man einen chemischen Schalter. Diese Einflüsse können z.B. pH-Wertänderungen oder Redoxvorgänge sein (Schema 16).



Schema 16: Beispiel für eine redoxabhängige Schaltung eines Coronanden **17a**, der dadurch zu einem Cryptanden **17b** wird.^[83]

Die o.g. Änderungen der Eigenschaften können allerdings nur durch direkte und drastische Eingriffe durchgeführt werden, was auch unerwünschte Änderungen am System und der Kavität zur Folge haben kann. Ließe sich der Eingriff von außen durchführen, könnten unerwünschte Nebeneffekte vermieden werden.

Eine solche „saubere“ Variante ist der Einsatz von Licht als indirekte Quelle der Eigenschaftsänderung. Licht verschiedener Wellenlängen lässt sich gezielt emittieren oder durch Filter aus polychromatischen Quellen selektieren. Mit Licht geeigneter Wellenlänge lassen sich z.B. die o.g. Azobenzolderivate von *trans* nach *cis* und wieder zurück nach *trans* isomerisieren (s. Schema 5). In der Literatur gibt es bereits verschiedenste Beispiele für Azophane, -Kronen, -Cryptanden, -Cyclodextrine und -Porphyrine, die schon erfolgreich z.B. für die Ionenextraktion genutzt wurden,^[84-86] hierbei sei auch auf einschlägige Lehrbücher zu diesem Thema hingewiesen.^[19, 80, 87]

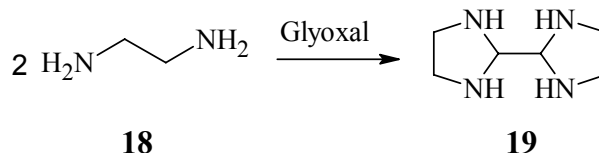
3.3.4 Die Azakronen Cyclen (10) und TACN (15)

3.3.4.1 Allgemeines

Für die Darstellung von 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (**10**), oder im folgenden auch Cyclen genannt, sind die verschiedensten Methoden bekannt.^[88-93] Diese Vielzahl ist damit zu begründen, dass Cyclen (**10**) ein hervorragender Komplexbildner für Metalle der Übergangsreihe ist.^[70, 94, 95] Sehr wichtig ist **10** mit seinen Derivaten auch für medizinische Anwendungen. **10** kann an den Stickstoffatomen weiter funktionalisiert werden, um z.B. mit Methylencarbonsäureamiden als Substituenten Metalle der Lanthanoid-Reihe zu komplexieren. Diese Komplexe, vor allem von Gadolinium, werden dann als Kontrastmittel für die MRT (Magnetresonanztomographie) genutzt. Sie beeinflussen die Relaxation der Protonen von Wasser im menschlichen Gewebe aufgrund des lokal veränderten Magnetfeldes in der Nähe der Komplexe. Da sich das Kontrastmittel lokal im Körper an krankem Gewebe durch die größere Durchblutung geschädigten Zellmaterials anreichert, ist z.B. ein Tumor im Körper, durch ein andersartiges Signal als bei gesundem Gewebe sichtbar zu machen. Der Komplex ist so stabil, dass praktisch keine Austauschreaktionen bzw. Umkomplexierungen stattfinden und er durch den Urin wieder ausgeschieden wird. Die Darstellung so wie die Anwendung und Nachfrage als Kontrastmittel in der Medizin macht Cyclen (**10**) wahrscheinlich auch sehr teuer: 109 € für 250 mg.^[96]

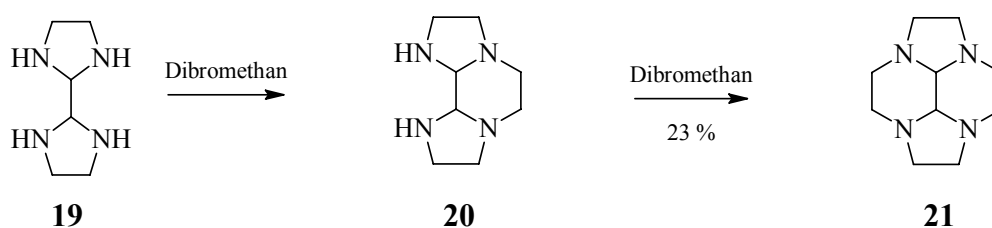
3.3.4.2 Darstellung von Cyclen (10)

Die Darstellung eines Makrozyklus wie **10** kann auf zweierlei Weisen durchgeführt werden: Man kann ein Templat benutzen, um das herum der Zyklus aufgebaut wird, oder man kann ihn durch Ringschluss unter Hochverdünnung darstellen. Für die eigene Synthese von Cyclen (**10**) wurde versucht, das Molekül aus möglichst kostengünstigen Substraten darzustellen, da dieser Zyklus als essentieller Baustein für die Synthese zum Zielmolekül dienen sollte. Daher wurde versucht, die Synthese ausgehend vom günstigen Ethylendiamin **18** zu starten, welches dann mit einer 40 proz. Glyoxal-Lösung in Wasser als Templat zum Bisaminal **19** umgesetzt wurde. Diese Reaktion funktioniert wie in der Literatur nach *Rezende*^[97] beschrieben mit guten Ausbeuten von 60 %. Dabei fällt der Rest als Polymer an und wird durch Kristallisation abgetrennt.



Schema 16: Umsetzung von Ethylendiamin **18** und Glyoxal zum Bisaminal **19**.

Die weitere Umsetzung mit Dibrommethan über Decahydrodiimidazo[1,2-*a*:2',1'-*c*]pyrazin (**20**) und dann weiter zum Decahydro-2a,4a,6a,8a-tetraaza-cyclopenta[*f,g*]acenaphthen (**21**) waren allerdings nicht von den in der Literatur beschriebenen guten bis quantitativen Ausbeuten gekrönt.

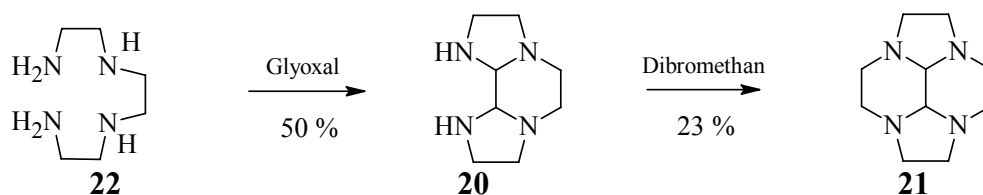


Schema 17: Umsetzung von **19** mit Dibrommethan zu **21** über die Zwischenstufe **20**.

Die Ausbeute konnte auch nach weiteren Versuchen nicht verbessert werden. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass **19** vier gleichwertige Stickstoffe besitzt, die alle reagieren können. Hieraus ergeben sich sehr viele Möglichkeiten zur Polymer- und Oligomerbildung und nicht nur zur Zyklisierung.

Sandnes^[98] und *Hervé*^[99] setzen bei der Synthese auf ein längerkettiges Aminoethylenglykol. Sie nutzen Triethylentetramin (**22**). Dieses wird ebenfalls mit 40 proz. Glyoxal-Lösung in Wasser umgesetzt, und man erhält wieder das Hydropyrazin **20**. Dieses

kann als Isomerengemisch säulenchromatographisch an Kieselgel mit Acetonitril und konz. wässrigem Ammoniak als Eluent gereinigt werden.



Schema 18: Syntheseschritte zur Darstellung von Decahydro-2a,4a,6a,8a-tetraaza-cyclopenta[*f,g*]acenaphthen (**21**) nach Sandnes.

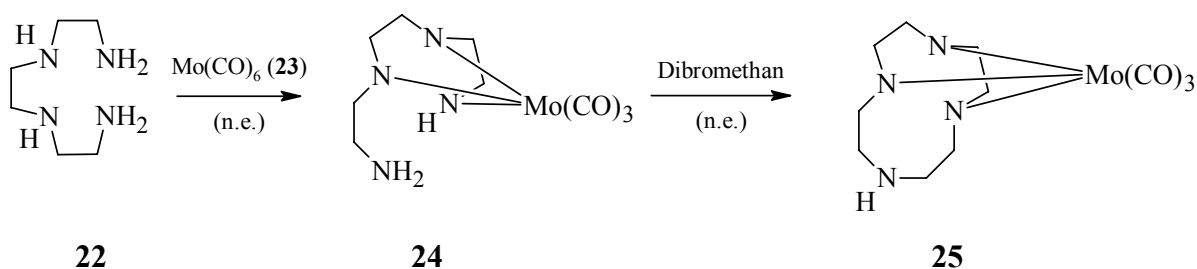
Die Reaktionen konnten erfolgreich durchgeführt werden, obwohl allerdings nicht die Ausbeuten von Sandnes erreicht wurden. Man erhält aus dieser Synthese im letzten Schritt etwa die gleiche Ausbeute wie bei der vorher beschriebenen Methode.

Der letzte Schritt bei dieser, wie auch allen anderen Varianten mit Glyoxal als Templat, ist die Freisetzung von Cyclen aus **21**. Hier sind einige Reaktionen beschrieben, die alle getestet wurden und von denen nur eine zu sehr mäßigem Erfolg geführt hat.

Tab. 2: Vergleich der Reagenzien zur Freisetzung von **10** aus **21** zu den isolierten Ausbeuten.

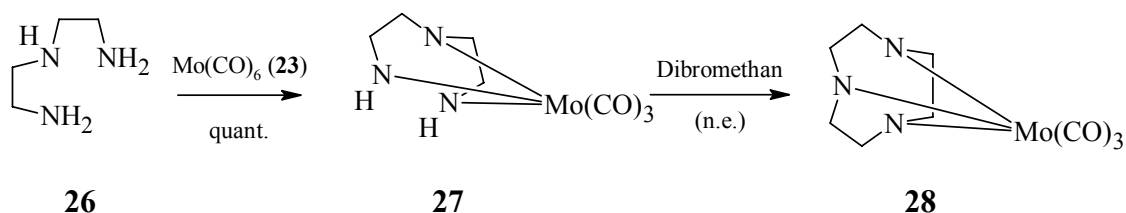
Reagenz	Isolierte Ausbeute
KOH	0 %
Hydrazinmonohydrat	0 %
Hydrazinmonohydrat/HCl	0 %
Hydrazinmonohydrat/KOH	22 %

Eine weitere Art von Templaten sind Metalle, wie z.B. Molybdän. Diese können als Hexacarbonylmolybdän (0) (**23**) erworben werden und unter Schlenkbedingungen mit dem Amin umgesetzt werden. Dies wird in der Literatur nach der Umsetzung mit Molybdän für die weitere Umsetzung nur eines Stickstoffatoms von Cyclen (**10**) angewandt.^[89, 90] Das Molybdän fungiert praktisch als Schutzgruppe für die restlichen drei Stickstoffe. Dies funktioniert nur, weil die letzten drei Carbonyleinheiten durch die starke Donorwirkung der Stickstoffatome eine so starke Rückbindung zum Metallzentrum erfahren, dass diese nicht mehr ausgetauscht werden. Die Idee war es nun, einen Komplex mit Molybdän (0) und **22** darzustellen und bei diesem dann nachträglich den Zyklus zu schließen.



Schema 19: Synthesevorschlag zur Darstellung von Cyclen (10) durch Umsetzung von 22 mit 23 und anschließender Zyklisierung zu 25 mit Dibromethan.

Der Komplex 24 konnte nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Die gleiche Umsetzung wurde auch für Diethylentriamin 26 durchgeführt. Hierfür konnte zwar der analoge Komplex 27 erhalten werden, jedoch konnte keine weitere Umsetzung zu 28 mit Dibromethan beobachtet werden. Wahrscheinlich ist dies auf den starken Elektronenzug des Metallzentrums auf die Stickstoffatome zurückzuführen. Dies setzt vielleicht die Nucleophilie des Stickstoffs soweit herab, dass er nicht mehr so leicht eine S_N -Reaktion eingehen kann. Obwohl *Hervé* und *Yaouanc* eine Umsetzung mit Formaldehyd zum Diimin an den sekundären Stickstoffatomen von 27 erreichten.^[89]



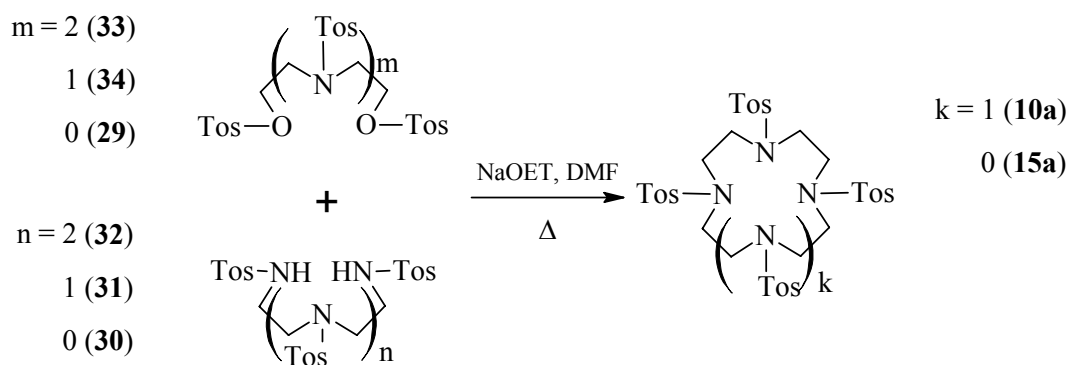
Schema 20: Synthesevorschlag zur Zyklisierung von 26 nach der Komplexierung mit 23 und Umsetzung mit Dibromethan zu 28.

Da die Versuche zur templatgestützten Synthese nicht zu den benötigten guten Ausbeuten führten, wurde die zweite Möglichkeit, die makrocyclische Ringschlussvariante, ebenfalls angewandt. Die Reaktionen, die sowohl für Cyclen (10) als auch TACN (15) recht ähnlich sind, gründen hauptsächlich auf den Arbeiten von *Stetter*^[100, 101] und *Richman* und *Atkins*^[92] aus den Jahren 1960 und danach. Hier werden Tosylate der jeweiligen Ethylenamine und Ethylenglycole und Ethylenaminoethanole eingesetzt, die durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonylchlorid (Tosylchlorid) erhalten werden.

Tab. 3: Vergleich der eigenen mit Literaturausbeuten aus den Tosylierungen von Substraten zur Darstellung von Azakronenethern.

Tosylierte Produkte	Isolierte Ausbeute : Literaturausbeute
<i>O,O'</i> -Ditosyl-ethylenglycol (29)	60 % / 75 %
<i>N,N'</i> -Ethylendi(4-methylbenzolsulfonamid) (30)	70 % / 94 %
<i>N,N',N''</i> -Tritosyl-diethylentriamin (31)	55 % / 68 %
<i>N,N',N'',N'''</i> -Tetratosyl-triethylentetramin (32)	50 % / 68 %
<i>N,N',O,O'</i> -Tetratosyl- <i>N,N'</i> -diethanolethylendiamin (33)	85 % / 90 %
<i>N,O,O'</i> -Tritosyl- <i>N</i> -diethanolamin (34)	70 % / 90 %

Die Reaktion wurde unter verschiedenen Bedingungen nach *White*,^[102] aber auch *Koyama*^[103] durchgeführt. Dies erfolgte einmal in Pyridin unter Zugabe von Tosylchlorid oder auch in einer Mischung aus Ether oder THF und konz. Natronlauge. Beide Reaktionen führten zu guten Ausbeuten, die nicht weiter optimiert wurden. Die tosylierten Amine wurden mit Natriumethanolat zu Natriumamiden deprotoniert und die Tosylate des Alkohols als Elektrophil in die Reaktion zum Ringschluss eingeführt. Die Reaktionen zur Makrozyklisierung wurden in abs. DMF unter Verdünnung in maximal 0.2 M Lösungen durchgeführt.



Schema 21: Allgemeine Synthese zur Zyklisierung von Azakronen.

Für Cyclen (**10**) konnte eine Ausbeute von 32 % durch den Ringschluss von **31** und **34** erreicht werden. Der Vorteil dieser Variante liegt darin, dass sowohl größere als auch kleinere Ringe mit verschiedenen Alkylbrücken dargestellt werden können und das in einer größeren Variabilität als bei der Synthese nach *Hervé* oder *Sandnes*, wo nur drei Ringgrößen, 12, 13 und 14 zu erhalten sind.

3.3.4.3 Darstellung von 1,4,7-Triazacyclononan (**15**) oder TACN

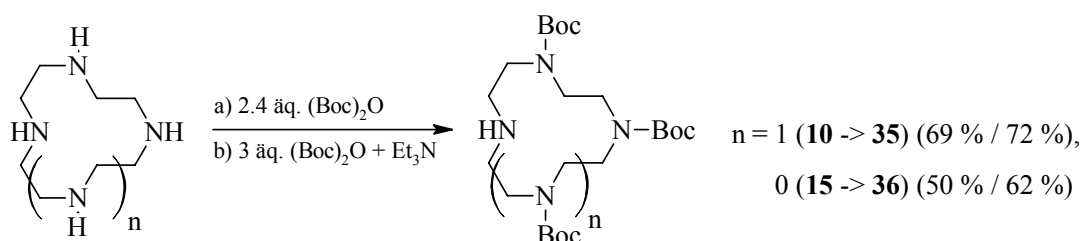
Die Synthese fußt auf der vorher beschriebenen Makrozyklisierung von Tosylamiden der Etylenamine. Bei der Synthese können zwei Wege eingeschlagen werden. Erstens kann man von **31** ausgehen, welches man in abs. DMF mit **29** umsetzt. Dabei sind dieselben Bedingungen wie bei der Synthese von **10** zu wählen. Die Ausbeute von 52 % ist allerdings besser als bei der Synthese von Cyclen (**10**) (32 %), was wohl daran liegt, dass nur eine Ethylenbrücke übertragen wird. Also stehen wesentlich weniger Freiheitsgrade zur Verfügung als bei der Substitution mit **34**.

Eine weitere Methode stammt von *Pulacchini*,^[104] der **33** mit *p*-Toluolsulfonamid in abs. Acetonitril mit Kaliumcarbonat als Base in 97 % Ausbeute umsetzt und damit einen Ringschluss durch die zweifache Substitution des Amid-Stickstoffs durchführt. Diese Synthese wurde aus Zeitgründen nicht mehr für die Darstellung von TACN durchgeführt, aber es wurde eine Substitution von anderen Aminen versucht. (s. Kapitel 3.6.3.2)

Für die Freisetzung der Base aus allen pertosylierten Verbindungen wurden viele Versuche gemacht. *Chavez* und *Sherry* z.B. haben eine 3 proz. Natriumamalgam Mischung in Methanol und Natriumdiphosphat mit Ausbeuten von bis zu 94 % genutzt.^[105] Eine etwas weniger giftige Methode ist die allgemeine Verkochung in starken Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure oder auch Bromwasserstoffsäure in Eisessig und die Bildung des jeweiligen Salzes. Diese wurde schon von *Stetter* oder *Richman* und auch heute noch von *Chadim*^[94] durchgeführt. *Chadim* hat diese Methode bei den Benzoazacyklen, die später noch vorgestellt werden, im Jahre **2003** angewandt und gute Ausbeuten von 74 % erhalten, die hier bestätigt werden konnten. Die erhaltenen Salze werden nur noch für etwa 2 Stunden mit Natriumhydroxid-Plätzchen in Benzol oder weniger giftig in Dichlormethan gerührt und nach dem Abdekantieren durch Entfernen des Lösungsmittels erhalten.

3.3.4.4 Schützung der Azakronen **10** und **15**

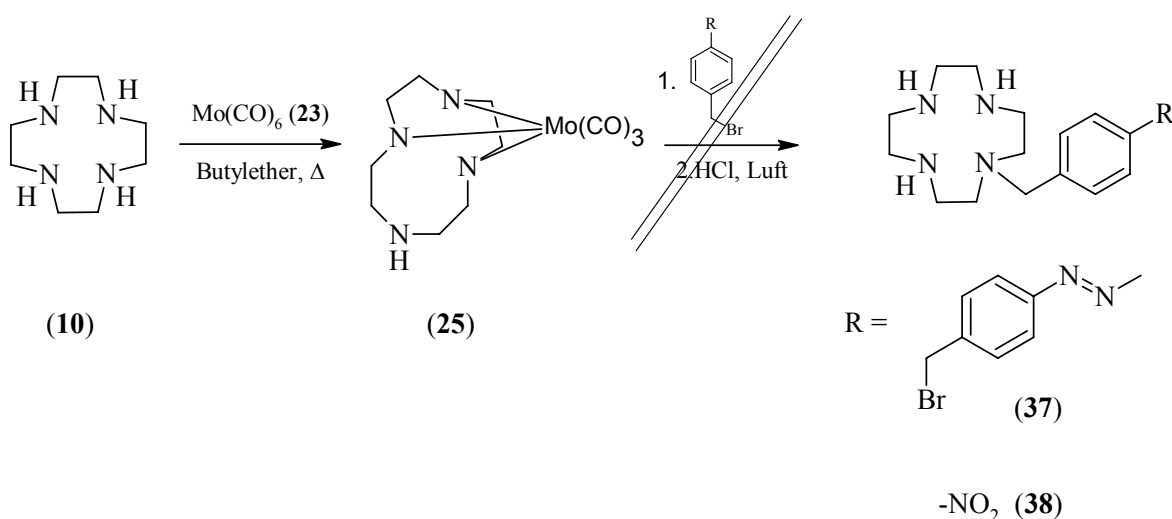
Die einfache Umsetzung aller Azakronen mit den jeweiligen Azolinkern oder den Vorstufen der Azoverbindung erforderte eine Schützung der Stickstoffatome der Azakrone, die nicht substituiert werden sollten. Hierzu wurden verschiedene Wege beschrritten.



Schema 22: Schützung der Azakronen **10** und **15** mit Di-*tert*-butyldicarbonat nach a) *Brandes et al.* und b) *Kimura et al.* bzw. *Benniston* zu den Produkten 1,4,7-Tris(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**35**)^[106] und 1,4-Di(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan (**36**)^[107].

Die Boc-Schützung, also die Umsetzung der Azakronen mit Di-*tert*-butyldicarbonat zum dreifach geschützten Produkt **35**, kann mit etwa denselben Ausbeuten wie in der Literatur von fast 70 % für **10** und für das zweifach geschützte Produkt **36** mit 50 % für TACN (**15**) durchgeführt werden. Hierzu gibt es verschiedene Vorschläge. *Kimura et al.*^[57] setzen **10** in Chloroform mit der Base Triethylamin mit drei Äquivalenten Di-*tert*-butyldicarbonat innerhalb von drei Stunden in recht konzentrierten Lösungen um, merken aber an, dass eine langsame Zugabe essentiell für gute Ausbeuten ist. Sie erhalten dabei eine Ausbeute von 72 % (**35**). *Brandes et al.*^[106] verzichten auf die Base und setzen Cyclen (**10**) direkt unter größerer Hochverdünnung in Dichlormethan mit nur 2.4 Äquivalenten Di-*tert*-butyldicarbonat um. Dabei achten sie darauf, dass Cyclen (**10**) pro Millimol in 50 mL abs. Dichlormethan vorgelegt wird und das Carbonat in 5 mL abs. Dichlormethan pro Millimol gelöst ist. Die Umsetzung dauert bei ihnen zwei Stunden, und sie erhalten 70 % 1,4,7-Tris(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**35**) nach der Aufreinigung an Kieselgel und Abtrennung der Nebenprodukte, zweifach und vierfach geschütztes Cyclen, welches bei beiden Varianten als Nebenprodukt entsteht. Die Abtrennung der Nebenprodukte gelingt recht gut mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol von 96:4. Bei diesem Verhältnis lassen sich auch größere Ansätze von 35 mmol noch gut über Flashchromatographie reinigen. Beide Vorschriften ergaben die angegebenen Ausbeuten. Allerdings wurde hauptsächlich mit der Vorschrift von *Brandes et al.* gearbeitet, da hier die Abtrennung des Triethylamins entfällt. Dieses ist, in fast jeder Fraktion der Chromatographie zu finden, und macht die Reinigung daher schwieriger. Die Synthese nach *Benniston*^[107] für **36** wird analog nach *Kimura* mit zwei Äquivalenten Di-*tert*-butyldicarbonat und unter Zugabe von Triethylamin durchgeführt. In dieser Arbeit wurde aber ebenfalls aus oben genannten Grund auf das Triethylamin verzichtet und die Variante nach *Brandes et al.* durchgeführt.

Des Weiteren wurde versucht, die schon oben erwähnte Methode mit Molybdän als „Schutzgruppe“ nach *Pulukkody et al.*^[108] bzw. *Hervé*^[89] durchzuführen. Man erhitzt die Mischung aus Molybdänhexacarbonyl (**23**) und Cyclen (**10**) in abs. *n*-Dibutylether unter Rückfluss und saugt den zitronengelben Feststoff, wie in der Literatur beschrieben, quantitativ als Produkt ab. Die Umsetzung soll dann in DMF unter Zugabe eines Alkyl- oder Benzylhalogenids erfolgen. Danach wird Molybdän durch Luftoxidation in salzsaurer Lösung freigesetzt und man erhält das einfachumgesetzte Cyclen-Derivat. Die Umsetzung mit **23** konnte hervorragend nachvollzogen werden. Die weitere Umsetzung mit 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (**37**) führte aber nicht zu dem o.g. Zielmolekül, und mit *p*-Nitrobenzylbromid (**38**) konnte ebenfalls kein Produkt nachgewiesen werden. Daher wurden hiermit keine weiteren Versuche unternommen. TACN (**15**) kann natürlich nicht mit Molybdänhexacarbonyl (**23**) als „Schutzgruppe“ umgesetzt werden, da dann kein Stickstoffatom für eine weitere Substitution mehr bereitsteht.

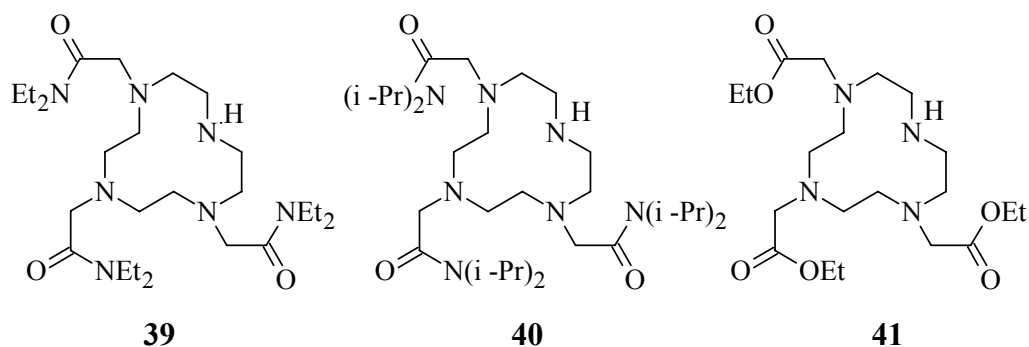


Schema 23: „Schützung“ von **10** mit **23** und dessen Umsetzung mit einem Benzylbromid-Derivat (z.B. **37** oder **38**).

3.3.4.5 Derivatisierung von Cyclen (**10**)

Zur Erhöhung der Stabilität der Komplexe für die geplante Spinschaltung und zur Lösung der Probleme bei Messungen zur Schaltung des Vanadatgleichgewichtes mit der Löslichkeit sollten auch funktionalisierte azoverbrückte Azakronen eingesetzt werden. Die Funktionalisierung der Stickstoffatome mit methylenverbrückten Säureamiden oder Estern sollte eine bessere Komplexierung und Abschirmung der Metallzentren zur Folge haben. Hierfür wurden die drei unten gezeigten Zielverbindungen vorgeschlagen, welche wie **35**

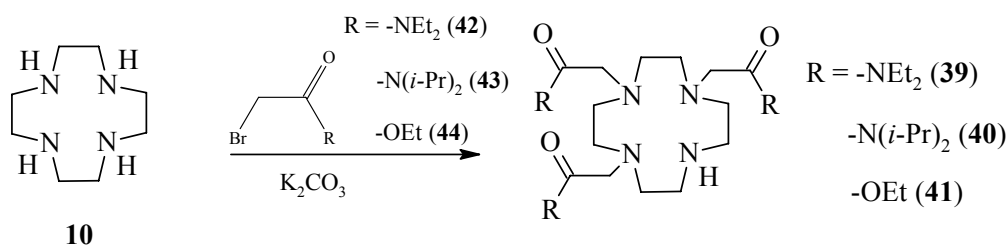
dann in einer Substitutionsreaktion mit 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (**37**) gekuppelt werden sollten.



Schema 24: Zusätzlich vorgeschlagene Cyclen-Derivate zur Komplexierung von Metallkationen für die Spinschaltung. (4,10-Bis(diethylaminocarbonylmethyl)-1,4,7,10-tetraaza-cyclododec-1-yl)-essigsäurediethyl-amid (**39**), (4,10-Bis(di-*iso*-propylaminocarbonylmethyl)-1,4,7,10-tetraaza-cyclododec-1-yl)-essigsäure-di-*iso*-propyl-amid (**40**), 1,4,7-Tris [(ethoxycarbonyl)methyl]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**41**).

Für die Synthese analog nach Roy *et al.*^[109] wurden je drei Äquivalente des jeweiligen Bromessigsäure-Derivates in Acetonitril gelöst und unter Hochverdünnung zu einer heißen Lösung von **10** in Acetonitril getropft. Als Base bzw. Säurebinder wurde Kaliumcarbonat im Überschuss hinzugefügt. Die Mischung wurde für weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt und dann säulenchromatographisch gereinigt. Dabei war die Aufreinigung der Amide nicht so leicht zu realisieren, wie die des Esters. Durch die Amidgruppen wurde die Polarität des Produktes soweit erhöht, dass das Diethylamid (**39**) durch Chromatographie nicht vollständig aufgereinigt werden konnte. **40** und **41** konnten in Ausbeuten von 53 % (**40**) und 70 % (**41**) erhalten werden.

Die zur Darstellung von **39**, **40** und **41** benötigten Bromessigsäurederivate 2-Brom-*N,N*-diethylacetamid (**42**), 2-Brom-*N,N*-di-*iso*-propylacetamid (**43**) und Bromessigsäureethylacetat (**44**) wurden im Fall von **44** käuflich erworben bzw. für **42** und **43** durch Darstellung des Säurechlorids oder Säurebromids und anschließender Umsetzung mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Amins erhalten.



Schema 25: Synthese von **39**, **40** und **41**.

Die Darstellung des Säurechlorids erfolgte nach *Becker et al.*^[110] durch Umsetzung von Bromessigsäure mit Thionylchlorid. Das Säurebromid wurde nach *Goerger*^[111] aus Essigsäure erhalten, indem diese mit rotem Phosphor und Brom unter Rückfluss für mehrere Stunden gerührt und danach das Produkt destillativ gereinigt wurde. **42**, **43** und **44** wurden durch Zugabe des Bromessigsäurebromids oder -chlorids zur doppelten Molmenge des jeweiligen Amins in abs. Dichlormethan zwischen -20 und -10 °C und anschließender Aufarbeitung erhalten.

3.4 Azobenzol-Derivate

3.4.1 Allgemeines und die Isomerisierung der Azobenzole

Azobenzole sind nicht nur hochinteressant wegen ihrer Farbigkeit, weswegen sie schon seit ihrer Entdeckung als Farbstoffe eingesetzt wurden. Eine pharmakologische Wirkung wird ihnen seit langer Zeit auch nachgesagt.^[112] Dabei wurde z.B. die toxische Wirkung auf Krebszellen getestet. Relevant sind für diese Arbeit hauptsächlich die photochemischen Eigenschaften, speziell die reversible *trans* → *cis*-Isomerisierung. Der Mechanismus hierfür wurde von *Pancur et al.*^[33] anhand der Femto-Sekunden Fluoreszenzspektroskopie, die an den Azobenzolderivaten **8** und **9** durchgeführt wurde, als eine Inversion an der Doppelbindung der Stickstoffatome gedeutet.

Das thermodynamisch stabile *trans*-Azobenzol **5_{trans}** kann, wie oben erwähnt, durch Belichtung bis zu einem photostationären Gleichgewicht in das *cis*-Isomer **5_{cis}** überführt werden. Dabei hängt die Lage des Gleichgewichtes von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes ab. Die Aktivierungsbarriere der thermischen Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer beträgt in verschiedenen Lösungsmitteln für die meisten symmetrischen Azobenzole 96-105 kJ/mol. In push-pull substituierten Azobenzolen, wie sie in den meisten Azofarbstoffen vorliegen, kann die Barriere zur Rückisomerisierung auch sehr viel niedriger liegen. Solche Systeme werden in dieser Arbeit aber nicht untersucht. Durch die dennoch geringe Barriere auch für die hier verwendeten Azobenzolderivate hat das *cis*-Isomer bei Zimmertemperatur eine Halbwertszeit von nur wenigen Stunden oder Tagen. Man kann es aber in einigen Fällen sogar als Kristall isolieren.^[30]

Die thermische Rückisomerisierung kann durch das größere Dipolmoment der *cis*-Form in polaren Lösungsmitteln verlangsamt werden, da eine bessere Stabilisierung des *cis*-

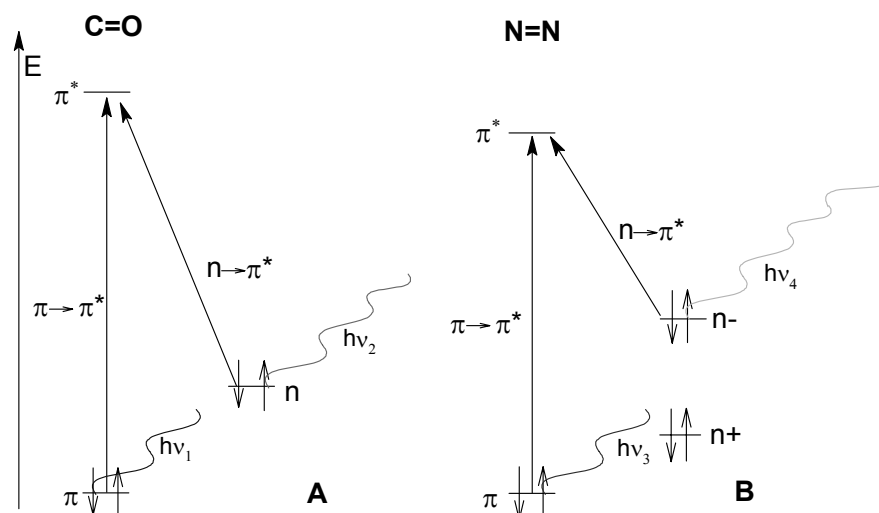
gegenüber dem *trans*-Isomeren vorliegt. Daher besitzt das *cis*-Isomer abhängig vom Substitutionsmuster in polaren Lösungsmitteln eine größere Halbwertszeit.^[113] Eine katalytische *cis* → *trans*-Isomersierung kann durch Säuren, Metallsalze oder starke Reduktionsmittel hervorgerufen werden.^[114]

Tab. 4: Vergleich der Daten für die Aktivierungsenergie (E_a), Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) bei verschiedenen Temperaturen von *cis*-Isomeren unterschiedlicher Azoaryl-Derivate gemessen in Benzol bzw. ^a in Aceton/Wasser, ^b mit Salzsäure als Katalysator.^[30, 113]

Substanz	E_a (kJ / mol)	$t_{1/2}$ (min)	Temp. (°C)
Azobenzol (5)	99.16	16	40.0
<i>p</i> -Nitro-azobenzol (45)	87.45	42.5	40.8
<i>p,p'</i> -Dinitro-azobenzol (46)	89.54	148	40.8
<i>p</i> -Methoxy-azobenzol (47)	87.86	126	49.8
<i>p,p'</i> -Dimethyl-azobenzol (48)	90.79	440	40.0
<i>p,p'</i> -Dimethoxy-azobenzol (49)	88.28	99	40.3 ^a
<i>p</i> -Nitro- <i>p'</i> -methoxy-azaobenzol (50)	86.20	4.0	40.4 ^b

Die Farbe der symmetrischen Azobenzole ohne push-pull Substitution resultiert aus dem $n-\pi^*$ -Übergang. Wegen der möglichen Linearkombination der beiden in Nachbarschaft liegenden „lone-pair“-Orbitale der Azostickstoffe kommt es zu einer Aufspaltung der nichtbindenden n -Orbitale. Daraus bilden sich zwei neue Niveaus, wobei eines deutlich höher (n^-) und eines deutlich niedriger (n^+) als die ursprünglichen liegen. Beide Niveaus besitzen zwei Elektronen und sind somit besetzt. Zur Anregung eines Elektrons aus dem oberen Niveau in das π^* -Niveau benötigt man nur relativ wenig Energie, somit erfolgt die Lichtabsorption bei größeren Wellenlängen im Vergleich zu z.B. Carbonyl $n-\pi^*$ -Übergängen (Schema 26).^[115] Bei dem ungestörten „lone-pair“ (wie es in erster Näherung an einem Sauerstoffatom einer Carbonylfunktion vorliegt) kann diese Aufspaltung nicht stattfinden.

Da der $n-\pi^*$ -Übergang aber verboten ist,^[116] weist dieser bei Azobenzolen nur einen geringen Extinktionskoeffizienten von ca. $1500-5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf. Der $\pi-\pi^*$ -Übergang hat einen sehr viel höheren Koeffizienten, der sehr viel stärker vom Substitutionsmuster abhängig ist und meist zwischen 20000 und $40000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegt (s. auch eigene Messungen).



Schema 26: Orbitalschema zur Veranschaulichung der π - π^* - und n - π^* -Übergänge bei (A) C=O (Carbonyl) und (B) N=N (Azo), wobei der n - π^* -Übergang der N=N-Bindung schon im Sichtbaren liegt und die Farbigkeit der Azogruppe bei einfachen Azoarylen ausmacht ($h\nu_4 > h\nu_2 > h\nu_3 > h\nu_1$).^[117]

Bei den Azofarbstoffen, die in der Industrie Verwendung zur Coloration von Textilien, Fetten (auch Öle und Wachse), Stroh, Holz, Papier oder als Beschichtungsfarbstoffe für z.B. CDs finden und sogar als Lebensmittelfarbe (z.B. E122 = Azorubin)^[118] oder in der Medizin zur Anfärbung von Krebszellen benutzt werden, resultiert die sehr viel intensivere Farbe meist aus dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Dieser ist durch ein so genanntes „push-pull“-Substitutionsmuster (unsymmetrische Substitution mit (+)- und (-)-M-Substituenten), wie beispielsweise bei Methylorange, in den längerwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben. Die bathochrome Verschiebung dieses Übergangs mit einem um meistens zehnmal höheren Extinktionskoeffizienten als für den n - π^* -Übergang kann durch das Substitutionsmuster leicht beeinflusst werden.

Durch die Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge läßt sich das photostationäre Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren *trans* und *cis* einstellen (zwischen 330-390 nm Schaltung nach *cis*, 430-500 nm Schaltung nach *trans*, s. Schema 5 und Abb. 10). Dabei ist die Lage des Gleichgewichts außer von der eingestrahlteten Wellenlänge auch von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängig.^[66] Die Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer kann sowohl durch Belichtung mit Wellenlängen oberhalb von 430 nm, aber wie oben erwähnt auch unter Ausschluss von Licht, also thermisch oder katalytisch stattfinden, da das *trans*-Isomer das thermodynamisch stabilere Isomer ist.

Wird in einen Bereich eingestrahlt, in dem beide Isomere noch absorbieren, z.B. im Bereich zwischen 280 nm und 350 nm (s. Abb. 10) - in diesem Bereich besitzen beide ihren π - π^* -Übergang - kommt es zur Ausbildung eines photostationären Gleichgewichtes, in dem beide Isomere in ähnlichen Konzentrationen vorliegen. Eine selektive Anreicherung des *cis*-Isomeren ist hier nicht möglich. Um nun eine maximale Ausbeute an *cis*-Isomer durch Belichtung zu erhalten, muss man in die Seitenbande des Absorptionsmaximums des *trans*-Isomeren und nicht ins Maximum selbst (bei ca. 312 nm) einstrahlen. Bei ca. 365 nm ist der Unterschied zwischen den Absorptionen beider Isomere am größten. Für die Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer durch Belichtung kann man mit Wellenlängen oberhalb von 435 nm einstrahlen. Hier absorbiert fast ausschließlich der n - π^* -Übergang des *cis*-Isomers. Somit ist die Rückschaltung zum *trans*-Isomeren nicht so problematisch wie die Anreicherung des *cis*-Isomers.

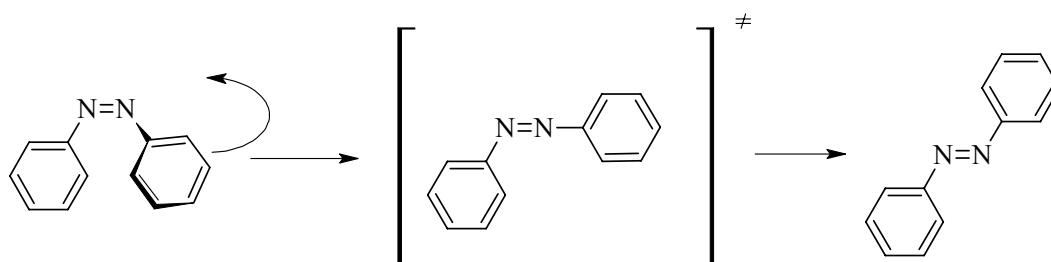
Für die praktische Durchführung der Versuche wurde eine Quecksilber-Hochdrucklampe verwendet. Das Emissionsspektrum des Quecksilbers besitzt starke Emissionslinien bei 365 nm und 435 nm, die mit geeigneten Bandpassfiltern selektiert und mit einer Quarzoptik in die Reaktionslösungen eingestrahlt werden können (s. Anhang für Spektren der Hg-Lampe und der Filter).

Die Quantenausbeute Φ für die photochemische Isomerisierung ist meist relativ groß ($\Phi \approx 0.2$)^[119], und die thermische *cis*→*trans*-Isomerisierung in Lösung folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Dabei werden bei der Isomerisierung von Azobenzolen über viele Schaltvorgänge keine Nebenreaktionen beobachtet.^[120] Daher können Derivate von Azobenzol sehr gut für Reaktionsabläufe verwendet werden, die viele aufeinanderfolgende reversible Schaltvorgänge erfordern und sowohl die *trans*- als auch die *cis*-Form benötigen.

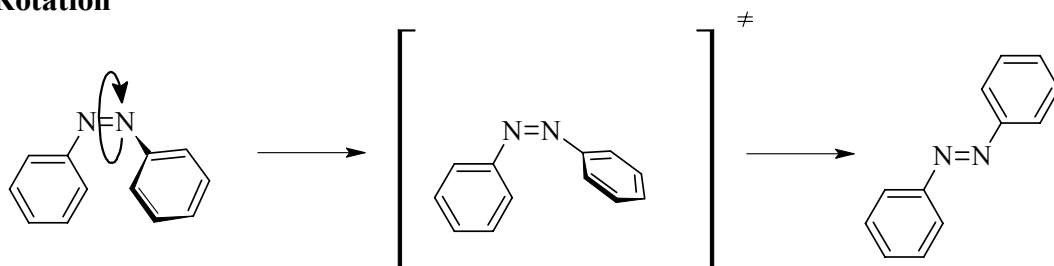
Die Diskussion um den Mechanismus der Isomerisierung zieht sich seit **1957**^[30-32, 121-126] durch die Literatur. Dabei wird, wie oben erwähnt, über drei unterschiedliche Mechanismen gestritten. Beim Inversionsmechanismus handelt es sich entweder um eine „in-plane“ Bewegung des Benzolrings, wobei das freie Elektronenpaar des Stickstoffs wie beim Ammoniak durch die Ebene schwingt oder eine konzertierte Inversion beider Stickstoffatome über einen linearen Übergangszustand. Der Rotationsmechanismus verlief über eine „out-of-plane“ Drehung um die N=N-Bindung. Der „Hula-Twist“-Mechanismus basiert auf Schlussfolgerungen, die man aus der Isomerisierung von Stilben-Systemen gezogen hat. Bei

Polyenen und Stilbenen ist bekannt, dass die *cis*→*trans*-Isomerisierungs-Koordinate wesentlich komplizierter als eine einfache Rotation mit einer großen Schwingungsamplitude zu beschreiben ist.^[127, 128] Die Isomerisierungs-Koordinate wird als ein Mix aus verschiedenen internen Koordinaten, die eine torsionale Bewegung um die CC-Bindung ausführen, beschrieben. Zusätzlich kommen noch „out-of-plane“ CH-Schwingungen und andere oszillierende Bewegungen auf der multidimensionalen Reaktionshyperfläche hinzu. Dieser zusammengesetzte Mechanismus wird dann als „Hula-Twist“ bezeichnet.^[127-130]

a) Inversion



b) Rotation



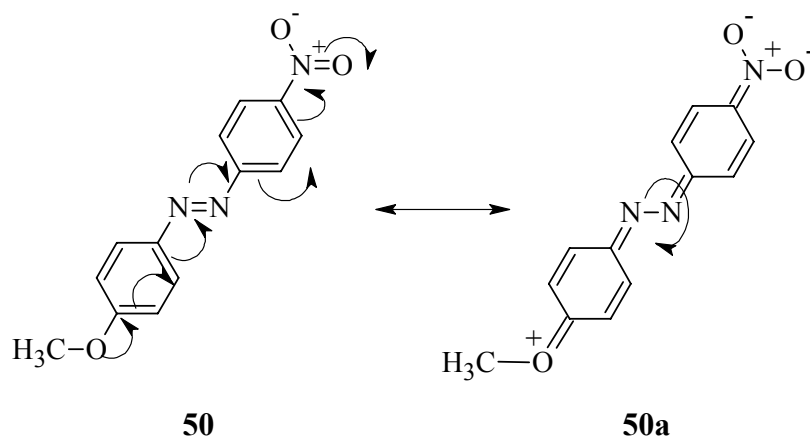
Schema 27: a) Inversions- und b) Rotationsmechanismus für die thermische *cis*→*trans* Isomerisierung von Azobenzol (**5**).

Untersuchungen zum *cis*→*trans*-Isomerisierungsmechanismus wurden in dieser Arbeit in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Temps* im Besonderen mit Dipl. Chem. *Siewertsen* an dem cyclischen Azobenzolderivat **12** durchgeführt.

Hauptsächlich werden in dieser Arbeit in 4- bzw. 4,4'-Position substituierte Azoverbindungen vorgestellt. Diese wurden gewählt, da sie, wie sich in der Literatur^[113] und verschiedenen Vorversuchen zeigte, ein gutes Schaltvermögen besitzen. Dies trifft jedenfalls zu, solange eine symmetrische Substitution gewählt wird.

Bei unsymmetrischer Substitution, insbesondere wenn ein „push-pull“-Substitutionsmuster vorliegt, wird das *cis*-Isomer fast nicht beobachtet bzw. hat es eine sehr kurze Halbwertszeit. Dies kann durch solch capto-dative Effekte wie bei 4-(2-(Nitrophenyl)diazenyl)anisol (**50**) auftreten (Schema 28), die ein ausgedehntes chinoides

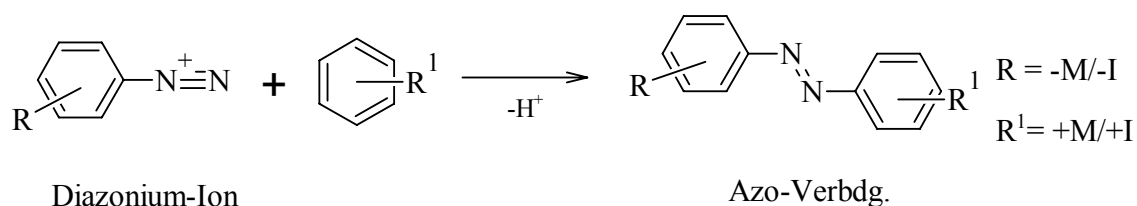
System stabilisieren. Die Anregungswellenlänge des π - π^* -Übergangs solcher Azofarbstoffe liegt sehr nahe bzw. auf dem n - π^* -Übergang. Dadurch kommt es zur Anregung beider Übergänge und möglicherweise neben der *trans*→*cis* auch gleichzeitig zur *cis*→*trans* Isomerisierung. D.h. die Bildung des *cis*-Isomeren wird zurückgedrängt und es liegt auch nach dem Belichten fast ausschließlich das *trans*-Isomer vor.



Schema 28: Resonanzstabilisierung durch capto-dative Effekte im Substitutionsmuster bei 4-(2-(4-Nitrophenyl)diazenyl)anisol (**50**). Aufgrund der mesomeren Grenzstruktur **50a** liegt ein ausgedehntes chinoides System vor. Hierdurch erfolgt eine Absorption im längerwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums und die Isomerisierung wird durch Herabsetzen der $N=N$ -Bindungsordnung erleichtert.

3.4.2 Allgemeine Darstellungsmethoden

Die klassische Diazotierung kommt wohl jedem in den Sinn, wenn man an die Bildung von Azoverbindungen (Schema 29) denkt.

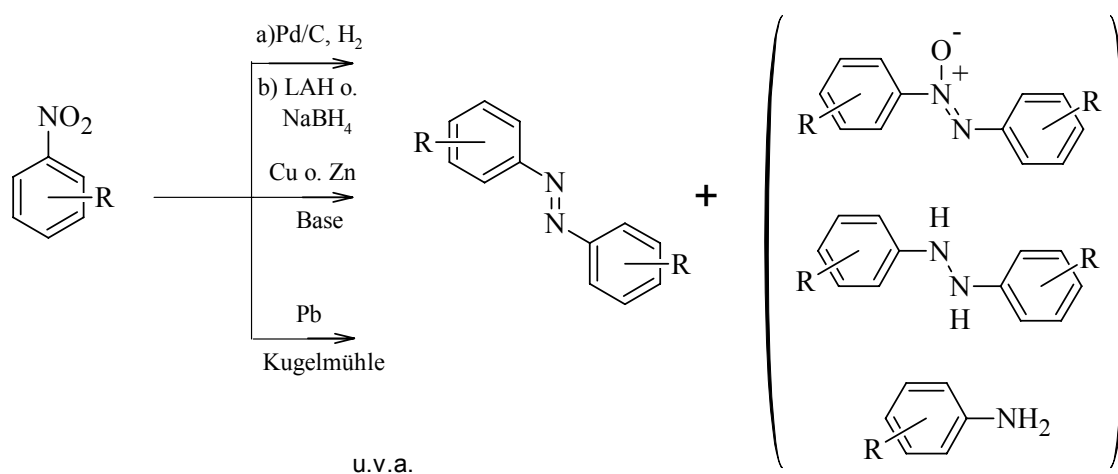


Schema 29: Mechanismus der Diazotierung.

Dies ist aber bei Weitem nicht die einzige Möglichkeit zu deren Darstellung. Das Feld der Synthesewege für Azoverbindungen erstreckt sich von reduktiven über gekreuzte bis hin zu oxidativen Kupplungen. Die reduktiven und oxidativen Kupplungen eignen sich eher für symmetrische und die gekreuzte Kupplung sowohl für symmetrische als auch für unsymmetrische Azobenzole. Die Diazotierung ist aufgrund der geringen Elektrophilie des

Diazonium-Ions nur mit stark basischen, elektronenreichen Kupplungspartnern durchzuführen, also z.B. mit Phenolen und Aminen. Dies birgt ein Problem bei der Einstellung des pH-Wertes. Bei zu basischem pH-Wert wird ein Diazonium-Hydroxid gebildet, welches deprotoniert zur stabilen Diazoxyverbindung wird. Ist der pH-Wert bei der Kupplung mit z.B. Aminobenzolderivaten nicht sauer genug eingestellt, kommt es zur Ausbildung eines 1,3-Diphenyltriazens. Ist er allerdings zu sauer, kommt es zu keiner Reaktion. Das bedeutet, die Diazotierung ist sehr selektiv, aber eben nicht breit anwendbar.^[131]

Die Kupplung kann wie o.g. auch reduktiv mit Nitroverbindungen (Schema 30) durchgeführt werden. Hier sind meist sehr harsche Bedingungen anzuwenden. Man arbeitet oft im basischen Milieu, wo das Redox-Potential von Übergangsmetallen und Metallen größer ist. Hierfür kommen elementares Zink, Kupfer, Blei usw. zum Einsatz, oder man bedient sich reduzierender Zucker, wie z.B. Glucose,^[132, 133] oder man setzt komplexe Hydride^[134] ein, wobei man bei fast allen Methode auf einen rechtzeitigen Abbruch der Reaktion achten muss, da die Azoverbindung auch weiter zur Hydrazo- und dann weiter zur Aminoverbindung reduziert werden kann. Eine schonendere Methode stützt sich auf Edelmetalle wie Palladium. Hierbei darf die Nitroverbindung aber dann keine weiteren Funktionalitäten wie Doppelbindungen oder benzyliche Gruppen tragen, da diese unter Umständen ebenfalls mit reduziert werden würden.



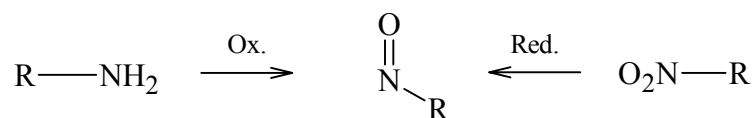
Schema 30: Verschiedene reduktive Azokupplungen von Nitroverbindungen von denen eine Vielzahl existieren.

Eine neuere Methode bedient sich der Vermahlung mit unedlen Metallen wie Bismut oder Blei. Dabei werden die Nitroverbindung und Schrot-Kugeln des jeweiligen Metalls in einer Kugelmühle für eine bestimmte Zeit mit einer Stahl-Kugel in einer Hohlkammer vermahlen.

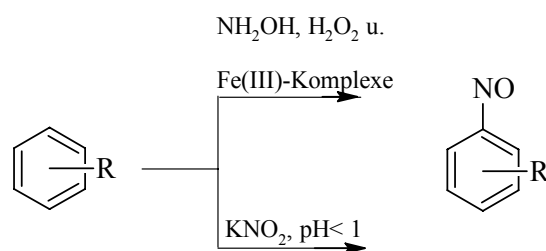
Die Ausbeuten sind sehr gut, aber diese Reaktion ist aufgrund der harschen Bedingungen nicht für alle Verbindungen geeignet. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass nicht zu lange vermahlen wird, da sonst sowohl die jeweiligen Hydrazo- als auch Aminoverbindungen entstehen. Durch die Reduktion mit Bismut bleibt die Reaktion bei vielen Derivaten auf der Stufe der Azoxyverbindung stehen, da das Redoxpotential vom Bismut ($\epsilon_0 = 0.320 \text{ V}^{[135]}$ (Normalpotential)) wahrscheinlich nicht ausreicht, um eine Nitroverbindung bis zur Azoverbindung zu reduzieren.^[136]

Die gekreuzte Kupplung wird mit einer Nitroso- und einer Aminokomponente durchgeführt. Entweder wird eine Komponente durch Oxidationsmittel (z.B. Persäuren, wie Peressigsäure oder Caro'sche Säure, oder Eisen(III)-Verbindungen) aus der Aminoverbindung, durch Nitrosierung des Aromaten oder durch Reduktion der Nitroverbindung in die Nitrosoverbindung überführt^[137] (Schema 31) und dann mit der anderen Komponente, der Aminoverbindung, gekuppelt. Dies ist zwar ein Schritt mehr, um zur Azoverbindung zu kommen, allerdings ist dies auch der beste Weg, um asymmetrische Verbindungen darzustellen.^[131, 138]

A. Darstellung der Nitrosoverbindung durch Redox-Prozesse:

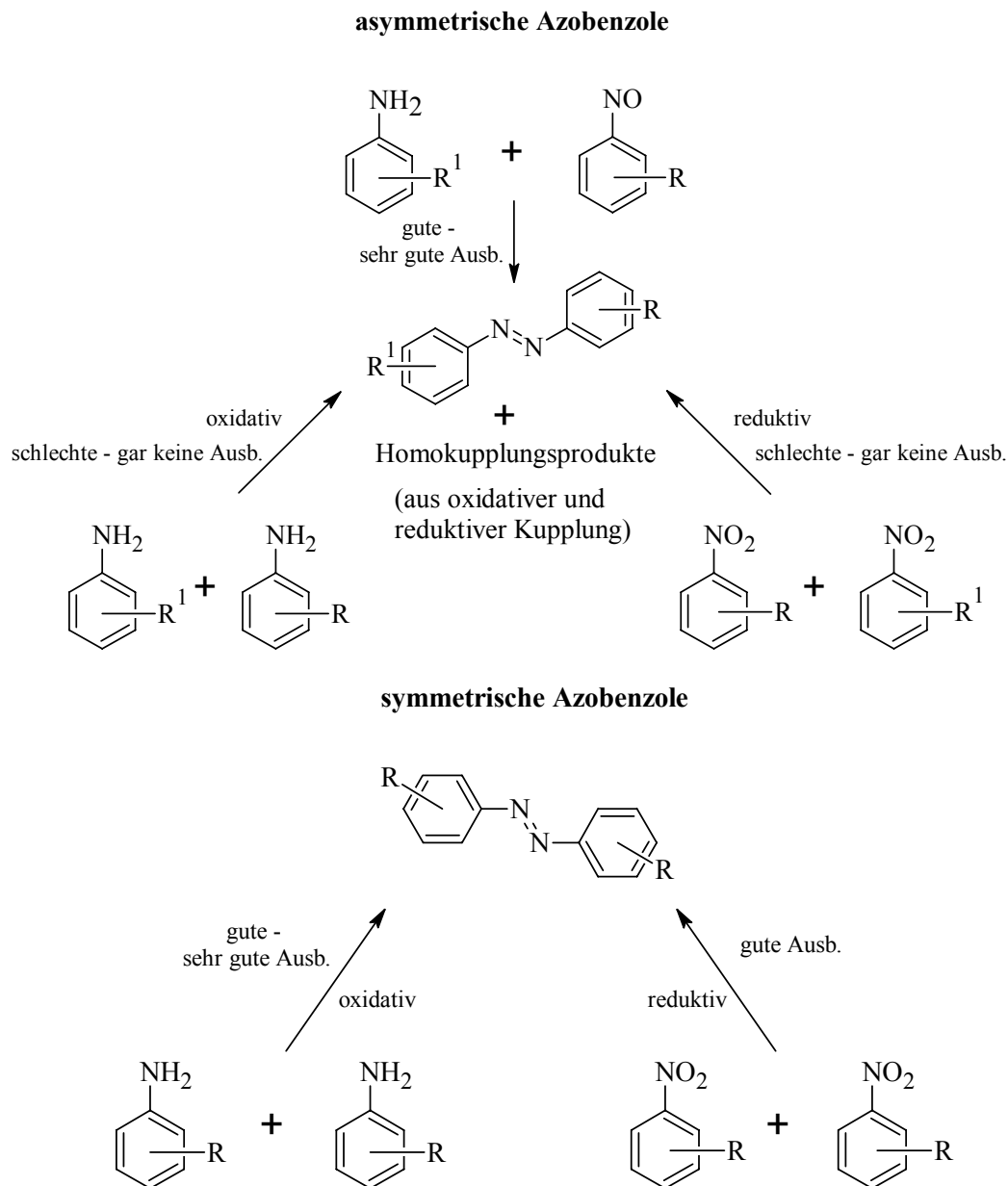


B. Darstellung der Nitrosoverbindung durch direkte Nitrosierung:



Schema 31: Zwei von sehr vielen Beispielen zur Darstellung von Nitrosoaromaten.^[137]

Die Kupplung, ausgehend von der Aminoverbindung, muss oxidativ durchgeführt werden. Man dimerisiert direkt, wie bei der reduktiven Kupplung, nur mit den geeigneten Oxidationsmitteln. Hierbei hat sich für auch wenig aktivierte Aminoverbindungen eine schon relativ lange bekannte aber in Vergessenheit geratene Kupplung mit Cu(I)-Salzen in Pyridin als sehr wertvoll herausgestellt.^[139, 140] Dies ist allerdings nicht die einzige Möglichkeit, Amine oxidativ zu kuppeln. Man sollte auch die Reaktionen mit Natriumperborat und anderen Oxidationsmittel erwähnen.^[131]



Schema 32: Darstellung von symmetrischen (unten) und asymmetrischen (oben) Azoverbindungen.^[131, 137, 138, 141]

Die reduktive wie auch die oxidative Kupplung sind nur hervorragend geeignet, um symmetrische Azoverbindungen darzustellen (Schema 32), da die Reaktion von zwei verschiedenen Komponenten statistisch zu drei Produkten führt, wobei allerdings meistens die Homokupplung einer der Verbindungen bevorzugt ist.

3.4.3 Reduktive Darstellungen von *p*-Azotoluol (**48**)

3.4.3.1 Allgemeines

Die reduktive Kupplung ist wie schon erwähnt eine sehr gut erforschte und vielfach durchgeführte Reaktion, um Azoarylverbindungen aus Nitroverbindungen darzustellen. Allerdings muss für jede Verbindung erprobt werden, ob ein bestimmtes Substrat auch zum gewünschten Produkt reagiert. Dabei müssen natürlich Seitengruppen, wie bei jeder Reaktion, auf Orthogonalität zu den gewählten Reaktionsbedingungen geprüft werden. Dies ist schon an den vielen hundert Reaktionen für die jeweiligen Substrate zu ersehen, die in den einschlägigen Literaturwerken^[131] nachzulesen sind und einen Aufschluss über die vielen Möglichkeiten der Kupplung geben.

3.4.3.2 *p*-Azotoluol (**48**)

Durch die Umsetzung von *p*-Nitrotoluol (**51**) in der Kugelmühle lässt sich **48** hochrein mit geringem Aufwand und kurzer Aufarbeitung darstellen. Hierzu wurden etwa zwanzig Versuche durchgeführt und auf eine Abhängigkeit auf die Menge der eingesetzten Stoffe und die Dauer der Vermahlung untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Reaktion von **51** mit Blei zu **48** bei 50 Hz Schwingungsfrequenz der Kugelmühle nach etwa dreißig Minuten abgeschlossen ist. Eine längere Vermahlung führte zu keiner Ausbeutenverbesserung. Bei Nitrotoluol wurde auch nach 2 h keine weitere Reduktion zu Hydrazotoluol (**52**) oder *p*-Toluidin (**53**) festgestellt. Eine Maximierung der Ausbeute, gemessen am Verhältnis Blei zu Nitrotoluol, ergibt sich bei einem Molverhältnis von etwa 3:1. Dies ist insofern wichtig, da das Nitrotoluol (**51**) sehr günstig, aber das Blei, welches in sehr hoher Reinheit von 99.999+ % benötigt wird, sehr teuer ist. *Wada* nimmt für alle seine Vermahlungsversuche einen bis zu vierzigfachen Überschuss an Blei. Hier konnte durch die systematische Untersuchung eine sehr viel günstigere Variante vorgestellt werden.

Die Nachteile dieser Reaktion sind die relativ kleinen Ansatzmengen von ca. 1 g und die Abtrennung des Bleis. Hierbei fällt giftiger Feinstaub von Blei an. Außerdem bleibt bei jedem Ansatz ein gewisser Prozentsatz, meist 5-30 %, an der Oberfläche vom Blei hängen. Dies kann durch Vervierfachung der Vermahlungszeiten auf unter 5 % reduziert werden. Dies steht dann allerdings in keinem Verhältnis zum Zeitaufwand.

Es ist auf keinen Fall nötig, bei dieser Reaktion einen vierzigfachen Überschuss zu verwenden. Ganz im Gegenteil sollte so wenig wie möglich Blei verwendet werden, da die Extraktion des Produktes aus dem überschüssigen Blei eher erschwert ist.

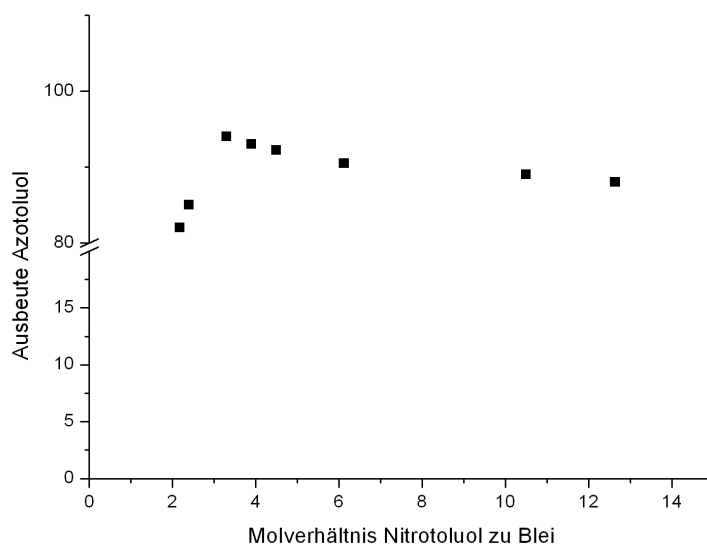
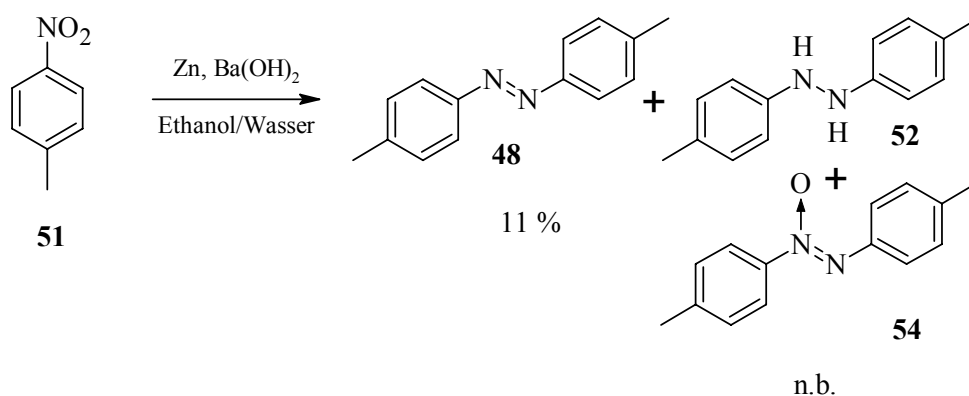


Abb. 15: Vergleich der Ausbeute an Azotoluol zum eingesetzten Molverhältnis von Nitrotoluol zu Blei aus den Kugelmühlen-Versuchen.

Die Versuche mit der Kugelmühle erbrachten hohe Ausbeuten und ein reines Produkt, allerdings sind, wie oben erwähnt, die Ansatzmengen wegen der limitierten Aufnahmekapazität der Kugelmühle gering. Dies ist sehr von Nachteil, da Azotoluol als Grundstoff für die Synthese zum Zielmolekül ein essentieller Baustein ist und durch die schlechten Ausbeuten der nachfolgenden Stufe eine große Menge dieses Substrats benötigt wird. Daher wurde versucht, andere Synthesewege einzuschlagen.

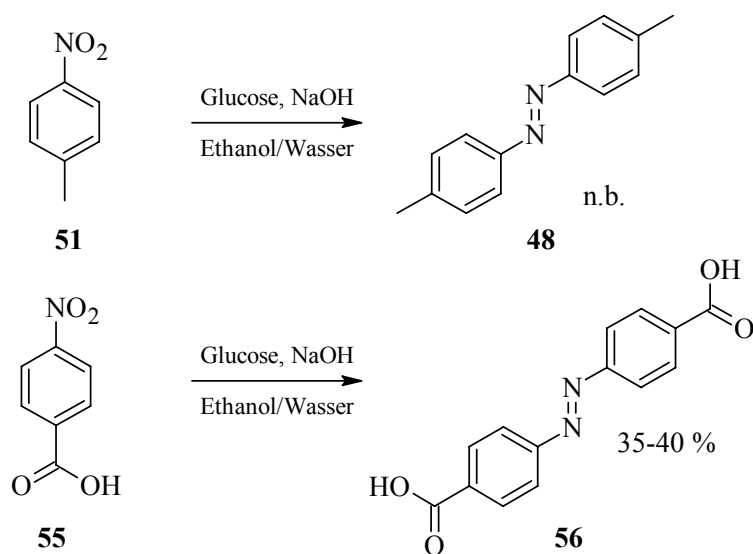
Aus den Versuchen zur Darstellung von 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**12**), diese werden später vorgestellt, war die Umsetzung einer Nitroverbindung ähnlich wie **51** mit Bariumhydroxid und Zinkstaub bekannt.^[112, 142] Hier wird das unedle Metall Zink als Reduktionsmittel zum leicht basischen Medium Bariumhydroxid in ethanolisch-wässriger Lösung bei Rückfluss gegeben und nach etwa zwei Stunden ein Überschuss von Trockeneis hinzugegeben, um das Barium als Carbonat zu fällen. Die Reaktion kann aber nur sehr schwer gesteuert werden und liefert daher für diese Reaktion ein Gemisch aus Azo- (**48**), Hydrazo- (**52**) und Azoxytoluol (**54**). In der Originalvorschrift von 1969^[142] wurde die Hydrazoverbindung von **12** mit 60 % erhalten, welches dann mit frisch vorbereitetem gelben Quecksilberoxid zur Azoverbindung oxidiert wurde.



Schema 33: Azokupplung von **51** mit Zink in wässrig-ethanolischer Lösung von Bariumhydroxid.

Die eigenen Versuche mit *p*-Nitrotoluol (**51**) lieferten nie mehr als 11 % Ausbeute an Azotoluol **48**. Allerdings wurde direkt **48** erhalten. Dies konnte jedoch nur nach schwieriger Aufarbeitung durch vielfache Extraktionen mit Dichlormethan und anschließender Filtration und Chromatographie an Kieselgel von den anderen Produkten und vor allem Polymer abgetrennt werden. **52** wurde nur marginal erhalten. Diese Variante der Darstellung von **48** ist also auch nicht zu empfehlen.

Eine ebenfalls durchgeführte Synthese, bei der größere Ansätze durchgeführt werden könnten, beruht auf der Reduktion von *p*-Nitrobenzoesäure (**55**) zu Azobenzoessäure (**56**) mit Glucose und Sauerstoff nach *Gosh*^[132] oder *Ameerunisha*^[133]. Diese wurde für die Reduktion von *p*-Nitrotoluol (**51**) adaptiert, führte aber nur zu geringer Ausbeute. Diese Art der Reaktionsführung ist eher für Nitroverbindungen mit elektronenziehenden Gruppen wie Carboxylgruppen (s. Azobenzoessäure (**56**)) geeignet.



Schema 34: Darstellung von **48** nach der Methode von *Ameerunisha*.^[133]

Als letzte reduktive Methode zur Darstellung von **48** wurde versucht, **51** mit Palladium auf Kohle in Methanol oder Essigester unter Wasserstoff-Atmosphäre in einer Hydrierungsapparatur nach *Becker, Köhler* und *Reichardt* zu **48** zu kuppeln. Aus den Versuchen hierzu ergaben sich Gemische aus Azo- **48** und Azoxyverbindung **54** und Polymer mit einer Rohausbeute von etwa 50 %. Dieses Gemisch lässt sich über Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch von Dichlormethan und Hexan (2:5) relativ gut trennen, wobei man für beide eine Ausbeute von unter 10 % - auf die Dimerisierung bezogen - erhält.

Alle reduktiven Versuche Azotoluol (**48**) in großem Maßstab mit guten Ausbeuten darzustellen, schlugen bis jetzt fehl. Durch die Reduktion in der Kugelmühle erhält man zwar gute Ausbeuten zwischen 80 und 95 %, jedoch sind hier nur kleine Ansätze von unter einem Gramm durchführbar. Die anderen Methoden sind nur eine Verschwendung an Ressourcen, da nur sehr geringe Ausbeuten erzielt wurden.

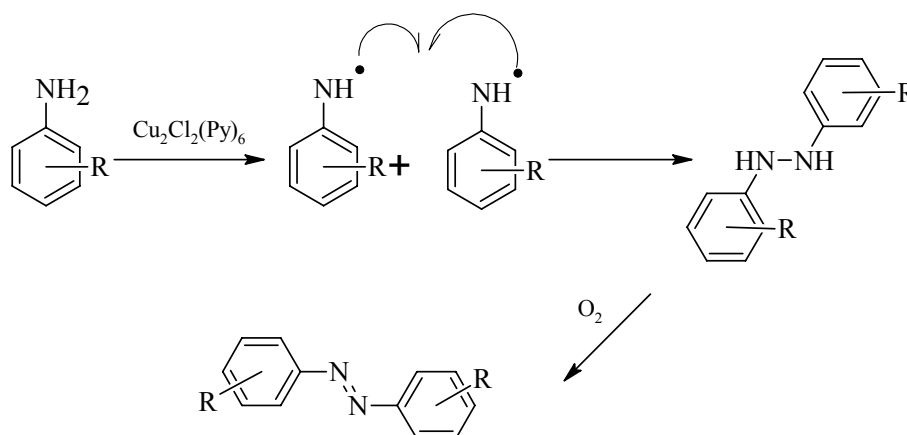
3.4.4 Oxidative Darstellung von *p*-Azotoluol (**48**)

3.4.4.1 Allgemeines

Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete oxidative Azokupplung wurde zum ersten Mal im Jahre **1920** von *Goldschmidt*^[143] vorgestellt. Er berichtete von der Reaktion von Phenyldichloramin mit Kupferpulver. Hierzu postulierte er ein radikalisches Zwischenprodukt, welches mit einem weiteren Radikal rekombiniert und somit dimerisiert. *Terent'ev et al.*^[144, 145] verbesserten die Reaktionsbedingungen und dadurch die Ausbeuten um ein Vielfaches. Aus *p*-Toluidin (**53**) lässt sich demnach, wie auch aus *p*-Anisidin (**57**), nach dieser Vorschrift mit über 90 % die entsprechende Azoverbindung darstellen. Dabei ist die Reaktion meist nach maximal 3 h abgeschlossen. Es treten bis auf wenig und leicht abtrennbares Polymer auch keine Nebenprodukte wie Azoxy- oder Hydrazoverbindung auf. Die Verbesserung der Ausbeuten konnte durch die Verwendung von Kupfer(I)chlorid in Pyridin als Lösungsmittel erreicht werden. Dabei bildet sich zu erst ein Komplex von Kupfer(I) mit Pyridin, dessen Zusammensetzung von *Terent'ev et al.* zu $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{Py}_6]$ postuliert wurde. Dieser Komplex erzeugt ein Aminradikal. Nach der Dimerisierung wird die Hydrazoverbindung dann sehr schnell durch Sauerstoff zur Azoverbindung oxidiert.

Nach den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen kann gefolgert werden, dass dies die Methode der Wahl ist, um ohne großen Aufwand oder Aufreinigung Azoverbindungen leicht

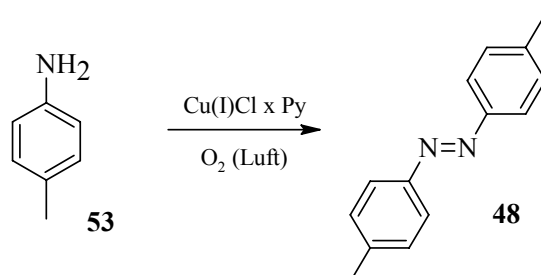
aktivierter Phenylamine, also mit +I- oder +M-Effekt, in hervorragenden Ausbeuten und weniger aktivierte immer noch in akzeptablen bis guten Ausbeuten zu erhalten.



Schema 35: Postulierter Mechanismus zur Azokupplung von Anilin-Derivaten zu ihren Azoverbindungen nach *Terent'ev et al.*. Eine Umsetzung zur Azoverbindung ist nur mit *para*- oder *meta*-substituierten Anilin-Derivaten möglich

3.4.4.2 Durchführung der Synthese am Beispiel von Toluidin (53)

Nachdem *Terent'ev et al.* die sehr guten Versuchsbedingungen für die Reaktion in Pyridin als Lösungsmittel und mit einem katalytisch wirksamen Kupfer(I)chlorid-Pyridin-Komplex gefunden haben, konnten kaum Verbesserungen vorgenommen werden. *Terent'ev et al.* haben stets reinen Sauerstoff zur Autoxidation der Phenylamine verwendet. Außerdem mussten sie erst das überschüssige Pyridin entfernen. In dieser Arbeit wurde nur Pressluft, also Luft mit nur einem Anteil von 20 % Sauerstoff, verwendet. Dies ist mit weniger Aufwand verbunden und führt zu keiner nachweisbaren Verschlechterung der Ausbeuten. Außerdem konnte die Abtrennung des Pyridins sehr vereinfacht werden, indem es mit dem Gasstrom durch eine Waschflasche, die mit verdünnter Salzsäure gefüllt war, geleitet wurde, wo es als Pyridiniumhydrochlorid verblieb.



Schema 36: Oxidative Azokupplung am Beispiel für **53** nach der Methode von *Terent'ev et al.*.

Der trockene Rückstand, der das Rohprodukt enthielt, wurde mit verdünnter Salzsäure und meistens Dichlormethan aufgenommen. Dabei verblieb möglicherweise nicht umgesetztes

Amin in der wässrigen Phase als Hydrochlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde eine einfache Filtration an Kieselgel durchgeführt. Man erhielt das sehr reine Produkt für aktivierte Amine mit Ausbeuten von über 80 %, wenn nicht sogar 94 %. Wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, wurden auch Azokupplungen mit zwei verschiedenen Aminen zu unsymmetrischen Produkten durchgeführt. Aus den Angaben zur Ausbeute wird deutlich, dass die Homo-Kupplung vor allem für die aktivierte Komponente bevorzugt ist.

Tab. 5: Vergleich der erhaltenen Ausbeuten mit Literatursausbeute für oxidative Kupplungen. ^aSo noch nicht durchgeführt.

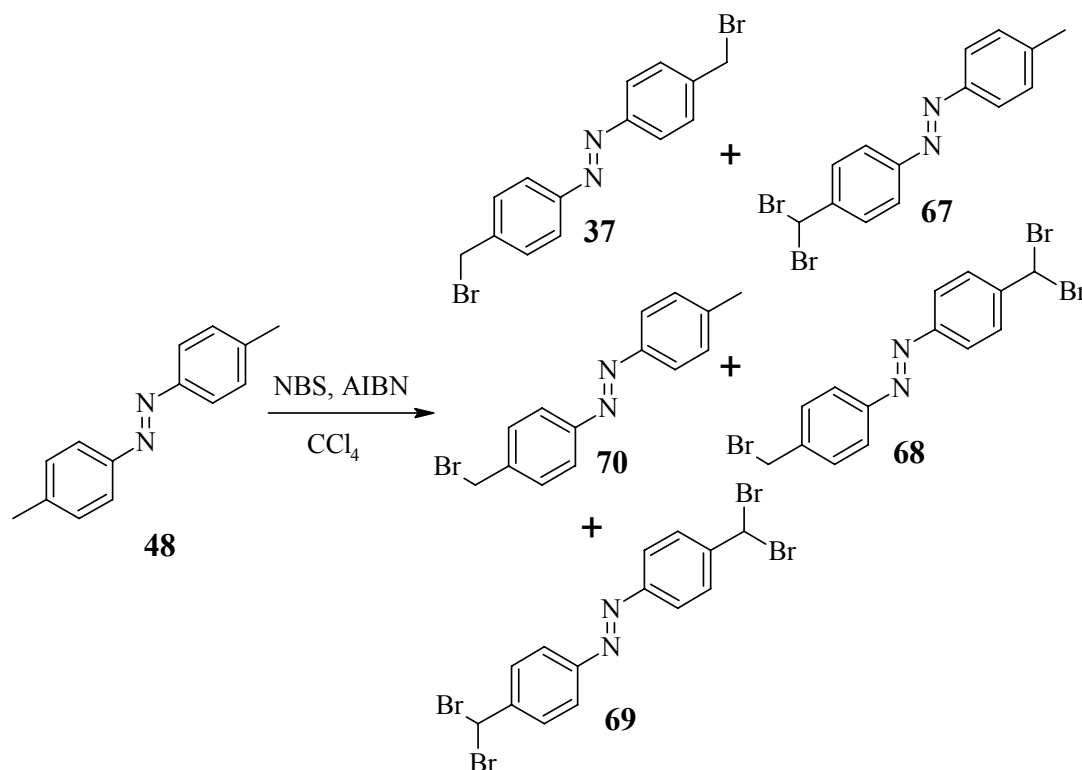
Edukte	Ausbeute an Ziel-Azoverbindung	Literatursausbeute	Ausbeute der Homo-Produkte bei gemischter Kupplung
4-Aminobenzylalkohol (58)	80 %	k.A. ^a	--
<i>p</i> -Toluidin (53)	94 %	44 % ^[139]	--
<i>m</i> -Toluidin (59)	64 %	32 % ^[139]	--
4-Amino-brombenzol (60)	56 %	k.A. ^a	--
4-Amino-jodbenzol (61)	56 %	k.A. ^a	--
4-Aminoacetanilid (62)	70 %	k.A. ^a	--
53 + 3-Amino-ethylbenzoat (63)	22 %	k.A. ^a	60 % (48); > 6 % 3,3'-Azo-bis(ethylbenzoat) (65)
53 + 4-Amino-ethylbenzoat (64)	32 %	k.A. ^a	50 % (48); > 8 % 4,4'-Azo-bis(ethylbenzoat) (66)

3.5 Funktionalisierung von Azobenzol-Derivaten und ihren Vorläufern

3.5.1 Bromierungen der Azoverbindung 48

Die radikalische Einfachbromierung von Benzyl- und Allylstellungen nach Wohl^[146] und Ziegler^[147, 148] ist lange bekannt und in den einschlägigen Lehrbüchern und Synthesvorschriften^[110] zu finden. Für nur eine Benzylstellung lässt sich diese Art der Bromierung auch elegant mit einem Äquivalent *N*-Bromsuccinimid und Radikalstarter mit guten Ausbeuten durchführen (z.B. 75 % für *p*-Nitrobenzylbromid (**38**)^[110]).

Sind aber mehrere Gruppen am Substrat durch radikalische Substitution zu funktionalisieren, treten Mehrfachsubstitutionen auf. Diese können zum gewünschten Produkt, dem Dibromid **37**, oder aber auch zu den unerwünschten Produkten, dem geminalen Bromid **67**, Tribromid **68** oder gar Tetrabromid **69** und auch dem Monobromid **70** führen (Schema 37).



Schema 37: Die verschiedenen Produkte der Bromierung von **48**: 1-[4-((4'-Methylphenyl)diazenyl)benzyl]-bromid (**70**), 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (**37**), α,α -Dibrom-*p*-azotoluol (**67**), α,α,α' -Tribrom-*p*-azotoluol (**68**), $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*p*-azotoluol (**69**).

Dies führt zu schlecht trennbaren Gemischen von mehreren Bromierungsprodukten, welche bei dem Einsatz in nucleophilen Substitutionsreaktionen zu vielen Produkten führen und eine Aufarbeitung sehr erschweren.

Daher gestaltete sich die Bromierung zum gewünschten Azobenzylbromid **37** nicht so einfach wie augenscheinlich angenommen. Die ersten Bromierungsversuche wurden noch mit geringen Mengen des Azotoluols **48** aus den Kugelmühlen-Versuchen unternommen. Diese Menge, etwa je 2-4 g, reichte nicht aus, um die geringe Ausbeute an gewünschtem, dibromiertem Produkt befriedigend aufzureinigen. Hierzu wurden verschiedene Versuche zur Umkristallisation durchgeführt (Tabelle 6).

Tab. 6: Versuche zur Reinigung des Gemisches aus den Bromiden **70** und **37** durch Umkristallisation.

Lösungsmittel	Zusammensetzung der Bromide (37 : 70)
Toluol/Ethanol (15:1)	5 : 1
Methanol	10 : 1
Hexan	wie Rohmischung
Cyclohexanon	o.E. (schwarz geworden)
Toluol	wie Rohmischung
Butanon	15 : 1

Erst die Bromierung von größeren Ansätzen führte zu verwertbaren Ausbeuten. Diese konnten allerdings auch nicht nach den allgemeinen Aufreinigungsschritten, die in der Literatur vorzufinden und beschrieben sind, erreicht werden, da diese dem Schmelzpunkt zufolge auch keine reine Verbindung dargestellt und erhalten haben. Der tatsächliche Schmelzpunkt der Verbindung muss zu 228 °C gegenüber dem Literaturwert von 218 °C^[139] korrigiert werden. Dieser wurde aus röntgenographisch reinen Einkristallen bestimmt. D.h. also die Umkristallisation allein reicht nicht zur Trennung aus bzw. ist mit einem sehr großen Verlust an Substanz verbunden. Eine bessere Methode zur Aufreinigung wurde in der kalten Soxhlet-Extraktion gefunden. Das Dibromid **37** ist in fast allen Lösungsmitteln schwerlöslich. Man braucht z.B. zum Lösen von ca. 3 g Substanz ca. 1000 mL siedendes Butanon. Daher wurden Versuche zur Extraktion durchgeführt, und Pentan erwies sich ein hierzu geeignetes Solvens. Bei der Extraktion werden die leichter löslichen Bromide **70**, **67**, **65** und nicht umgesetztes Edukt **48** aufgelöst.

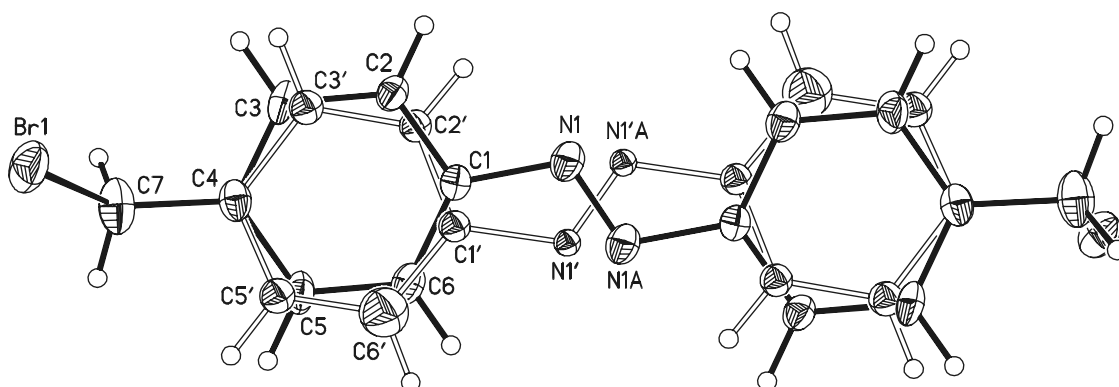


Abb. 16: Röntgenstruktur von 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (**37**) mit thermischen Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Man erkennt eine Fehlordnung im Kristall, die wahrscheinlich durch das sehr schnelle Auskristallisieren hervorgerufen wird. Die Verbindung liegt nur als *trans*-Form vor.

Danach kann das Dibromid **37** durch Umkristallisation des Rückstands aus der Hülse aus Butanon rein erhalten werden. Hier sind dann noch marginale Verunreinigungen des Monobromids **70** vorhanden. Diese lassen sich allerdings nicht immer vermeiden, da **37** so

schnell auskristallisiert, dass es teilweise **70** im Kristall einschließt. Trotzdem konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, um die noch nicht veröffentlichte Struktur von **37** zu vermessen.

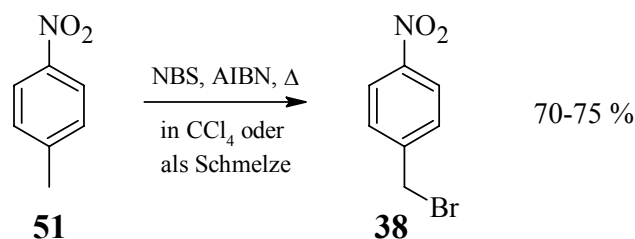
3.5.2 Alternative Darstellungsversuche von **37**

3.5.2.1 Allgemeines

Um die Darstellung des Dibromids **37** etwas zu vereinfachen und gleichzeitig die Bildung eventueller Nebenprodukte wie des Monobromids **70** zu verhindern, sollten bromierte Vorläuferverbindungen gekuppelt werden. Somit sollte auch die Bildung von Nebenprodukten durch noch vorhandene Verunreinigungen wie das Monobromid **70** aus der Kupplung von Bromiden wie **37** mit den Azakronen **35** und **36** verhindert werden. Außerdem wurde versucht, Brom durch eine andere Abgangsgruppe zu ersetzen, z.B. das Tosylat aus dem entsprechenden Alkohol. Die Synthesen zur Azokupplung solcher Verbindungen sind auf diese Weise nicht literaturbekannt und gründen auf eigenen Ideen.

3.5.2.2 Darstellung von **37** über *p*-Nitrobenzylbromid (**38**)

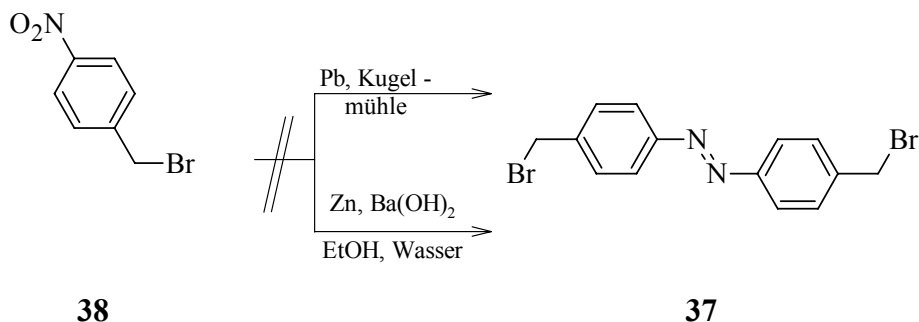
Die Bromierungen von *p*-Nitrotoluol (**51**) wurden auf zweierlei Weisen durchgeführt. Erst wurde die nasschemische Variante laut *Becker et al.*^[149] bei der man die angegebenen Ausbeuten von 70-75 % erhielt. Als weitere Methode wurde die solvensfreie Reaktion und damit umweltfreundliche Bromierung, da kein Tetrachlorkohlenstoff verwendet wird, als Schmelze nach *Hideo und Takeshi*^[150] durchgeführt, wobei dieselbe Ausbeute erhalten wurde.



Schema 38: Synthese von *p*-Nitrobenzylbromid (**38**) aus Nitrotoluol (**51**) durch radikalische Bromierung.

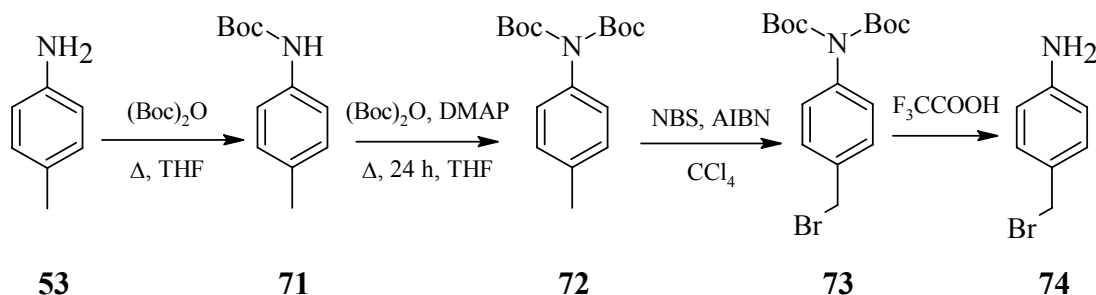
Die weiteren Umsetzungen von **38** über die bekannten oben schon diskutierten reduktiven Azokupplungen führten nicht zum gewünschten Produkt. Man erhielt allenfalls

ein Gemisch aus Azotoluol (**48**), welches wahrscheinlich durch Reduktion des Benzylbromids **38** und anschließender Kupplung zur Azoverbindung entstanden ist, dem Edukt **38**, *p*-Nitrotoluol (**51**) und Polymer. Weitere Versuche wurden nicht mehr durchgeführt.



Schema 39: Versuche zur reduktiven Azokupplung mit **38**.

3.5.2.3 Darstellung von **37** über 4-Aminobenzylbromid (**74**) nach Han^[151]



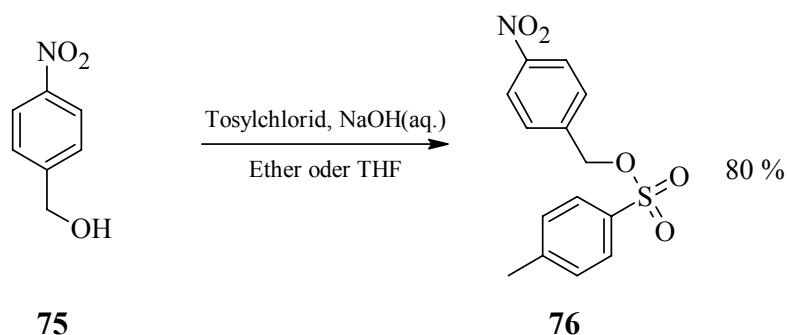
Schema 40: Synthese von 4-Aminobenzylbromid (**74**).

Die Umsetzung von **53** zu 4-Aminobenzylbromid (**74**) kann nur durchgeführt werden, wenn **53** am Stickstoff durch eine Schutzgruppe vor etwaiger Oxidation durch Brom, das aus dem NBS frei wird, geschützt wird. Dabei wurde nach der Methode von Herzig^[152] sowohl versucht, die Aminogruppe einfach zu **71** als auch zweifach zu **72** mit einer Boc-Schutzgruppe zu schützen und danach zu bromieren. Versuche, reines **73** zu erhalten, schlugen fehl. Die bromierten Ansätze verfärbten sich während der Aufarbeitung rot-braun und zersetzten sich nach und nach. Das bromierte Produkt ohne Aufreinigung einzusetzen, wie es in der Literatur beschrieben ist,^[153] hätte allerdings nicht viel Sinn, da dieses Rohprodukt auch nicht bromiertes **71** bzw. **82** enthält und somit nach einer Entschützung und anschließenden oxidativen Azokupplung ein Gemisch aus dem Monobromid **70**, unbromierten Azotoluol (**48**) und dem gewünschten Produkt **37** liefern würde, welches dann auch wieder eine schwierige Aufarbeitung und Trennung zur Folge haben würde. Da es auch

keine weiteren bekannten Erfolg versprechenden Methoden zur Darstellung von **74** gibt, wurden die Versuche hierzu eingestellt.

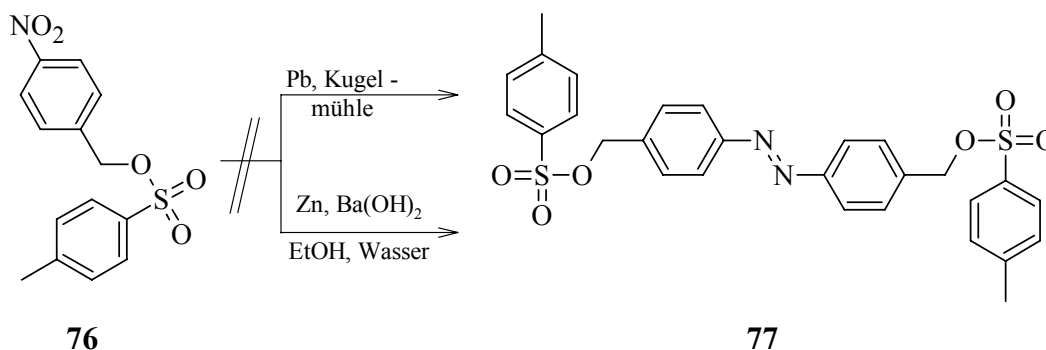
3.5.2.4 Darstellung von *O,O'*-Ditosyl-4,4'-azo-bis(benzylalkohol) (**77**) über *p*-Nitrobenzylalkohol (**75**)

Die Tosylierung von **75** nach der Standard-Methode *Snow*^[154] bzw. *Kazemi*^[155] verläuft im Vergleich zur Literatur sehr gut mit einer Ausbeute von 80 % (85 %). Dabei wird, wie bei den Versuchen zur Darstellung der Ethylenglycole und -glycolamine **29-34** und ähnlichen Verbindungen, der Benzylalkohol **75** in einem Ether-Natronlauge-Gemisch vorgelegt und unter Kühlung mit Tosylchlorid versetzt. Das Produkt 4'-Nitrobenzyl-4-methylbenzolsulfonat (**76**) wird dann aus Ethanol umkristallisiert.

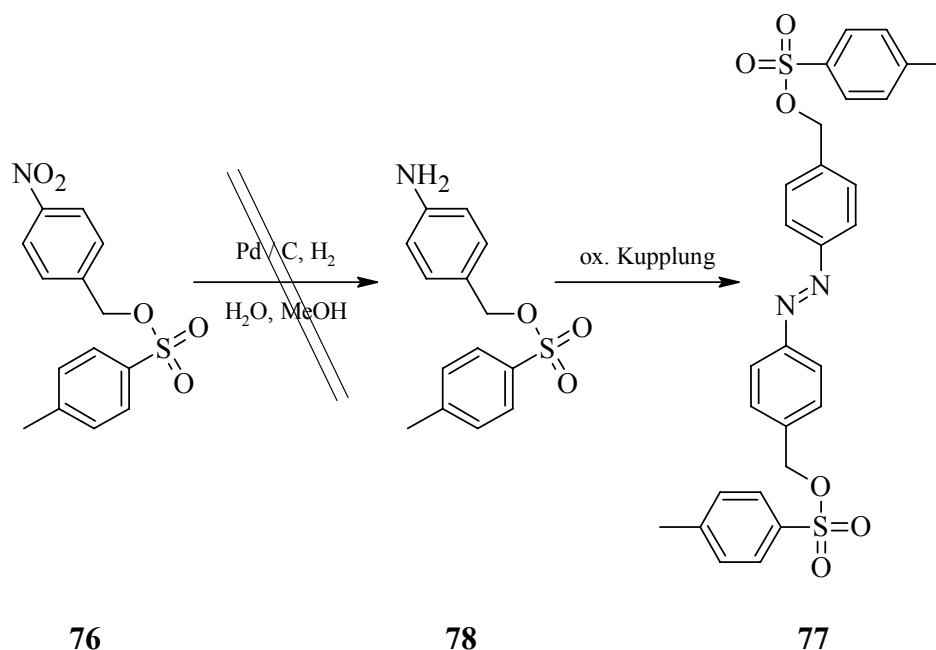


Schema 41: Tosylierung von **75** nach *Snow*^[154].

Die weiteren Umsetzungen von **76** über die bekannten oben schon diskutierten reduktiven Azokupplungen führten nicht zum gewünschten Produkt 4,4'-Azo-bis(benzyl-4-methylsulfonat) (**77**). Man erhielt nur unlöslichen Feststoff, aus dem kein Produkt isoliert werden konnte.



Schema 42: Versuche zur reduktiven Azokupplung von **76**.



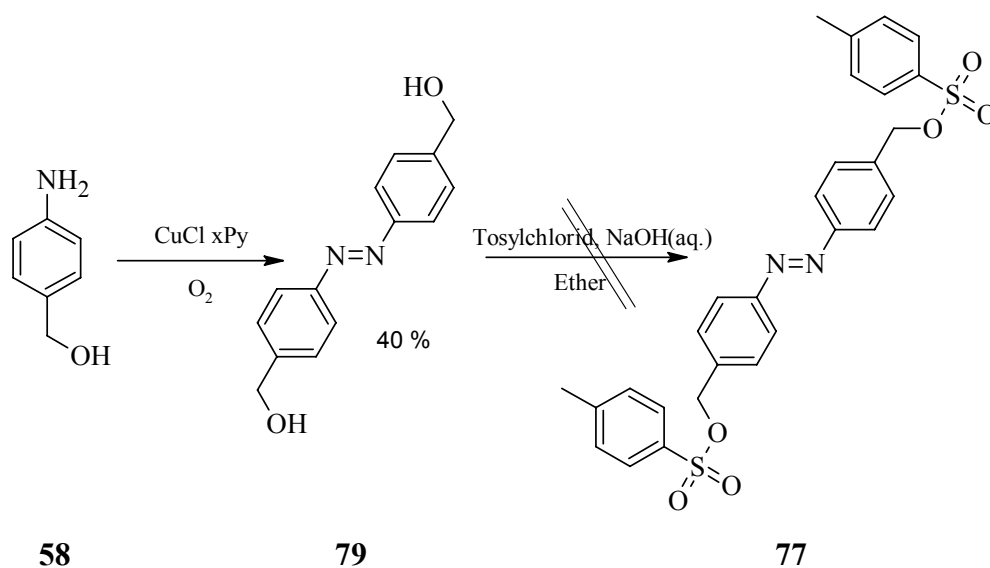
Schema 43: Versuche zur Darstellung von **78** durch Reduktion von **76** und anschließende oxidative Kupplung zu **77**.

Eine oxidative Kupplung ist auch nicht durchführbar, da die Darstellung von 4'-Aminobenzyl-4-methylbenzolsulfonat (**78**) aus der Nitroverbindung **76** durch Reduktion über Pd/C mit Wasserstoff in wässrig-methanolischer Lösung nach *Wehner*^[156], wie sie schon für Aminobenzylalkohol (**58**) aus Nitrobenzylalkohol durchgeführt wurde, nicht möglich ist. Es bildet sich hier das Salz aus der Ammoniumverbindung von Toluidin (**53**) und *p*-Toluolsulfonsäure. Das Sulfonat wird hydrogenolytisch gespalten. Die Reduktion lässt sich nicht so genau steuern, dass das gewünschte Produkt erhalten wird. Weitere Versuche mit unedlen Metallen wie Zink oder Zinn in salzsaurer Lösung wurden aufgrund der hydrolyseempfindlichen Sulfongruppe nicht unternommen.

3.5.2.5 Darstellung von *O,O'*-Ditosyl-4,4'-azo-bis(benzylalcohol) (**77**) über *p*-Aminobenzylalcohol (**58**)

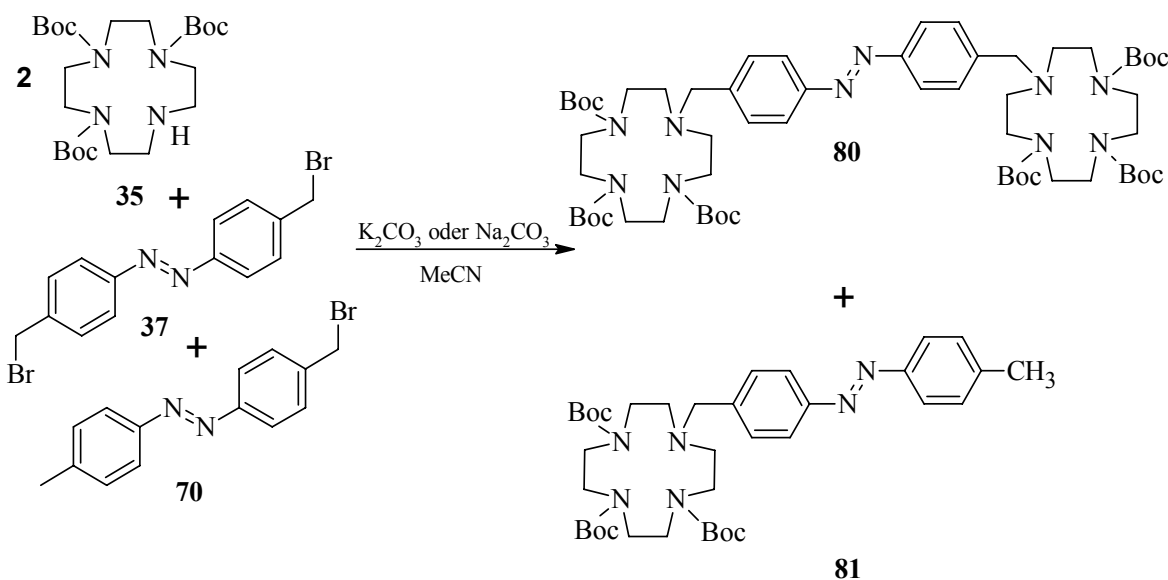
Die Darstellung von 4,4'-Azo-bis(benzylalcohol) (**79**) erfolgt nach der oxidativen Methode nach *Terent'ev* mit sehr guten Ausbeuten. Die weitere Umsetzung zum Ditosylat **77** nach der in Kapitel 3.5.2.4 genannten Methode konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Aus den Reaktionsansätzen konnte nur einfach tosyliertes Produkt isoliert werden. Dies konnte aus NMR-Spektren nicht genauer bestimmt werden, da das erhaltene Rohprodukt nicht

weiter aufgereinigt werden konnte. Für massenspektrometrische Untersuchungen war die Löslichkeit des Produktes zu gering.



Schema 44: Darstellung von **85** ausgehend von **67** durch oxidative Kupplung und anschließende Umsetzung mit Tosylchlorid.

3.6 Darstellung von 4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7,10-tris(tert-butyloxy-carbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan] (**80**)

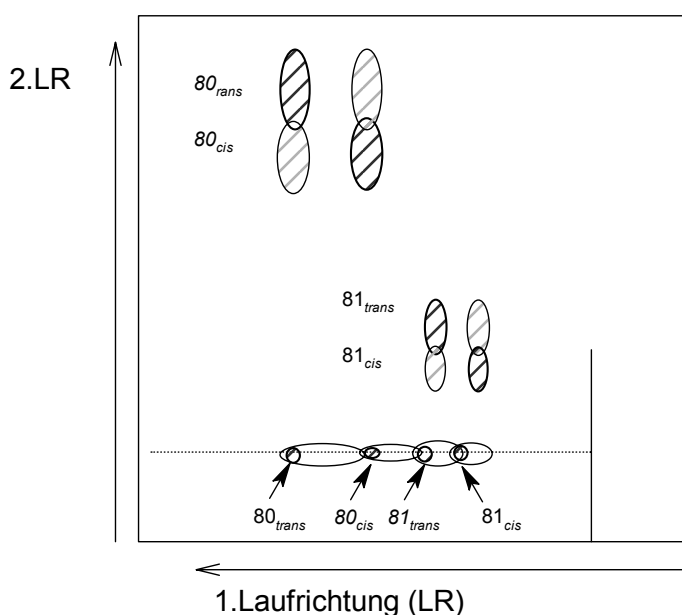


Schema 45: Kupplung der beiden Komponenten **37** und **35** zu **80**. Dabei entsteht auch **81** durch Verunreinigungen des Dibromids **37** mit Monobromid **74**.

Die beiden synthetisierten Verbindungen **37** (Dibromid) und **35** (dreifach geschützte Azakrone) wurden in verschiedenen Versuchen miteinander umgesetzt. Dabei wurde ein mehr oder minder sauberes Produkt bzw. Produktgemisch erhalten. Hierfür wurden die sehr

ähnlichen Methoden nach Chuan-Qin^[157] und Brandes^[106] verfolgt. Sie haben benzyliche Halogenide mit **35** und ähnlichen Kronen umgesetzt. Dabei werden beide Substrate in Acetonitril mit einem Überschuss an Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat für mindestens 2 d unter Rückfluss erhitzt. Es findet eine S_N2-Reaktion durch den ungeschützten Stickstoff der dreifachgeschützten Krone **35** in Benzyl-Stellung des Dibromids **37** statt. Nach der Abtrennung der Salze wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Die erhaltenen Produktgemische wurden über Säulenchromatographie aufgetrennt. Dies gestaltete sich allerdings schwieriger als angenommen. Selbst nach mehreren aufeinander folgenden Chromatographieversuchen von einzelnen Fraktionen wurden immer nur Gemische erhalten. Diese wurden durch ESI-MS als das 1-[4-((4'-Methylphenyl)diazenyl)benzyl]-(4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclodecan (**81**) und das gewünschte Produkt 4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan] (**80**) identifiziert. Aus DC-Versuchsläufen (Dünnschicht Chromatographie) war deutlich zu ersehen, dass sich eine Antrennung der beiden Produkte und sogar deren *trans*- und *cis*-Isomere mit dem gewählten Laufmittelgemisch ergab. Doch auch hier verteilten sich die Spots auf der Lauffläche der DC, was allgemein als "tailing"^[158] bezeichnet wird. So war also eine Trennung nicht möglich. Der Effekt, welcher hier zum Tragen kommt, ist derjenige, den wir uns später zu Nutze machen wollen: Die *trans* → *cis* → *trans*-Isomerisierung des Azobenzols. Anscheinend war schon durch die Bestrahlung mit Tageslicht ein Teil der Azoverbindungen **80** und **81** zur *cis*-Verbindung geworden.



Schema 46: 2D-DC-Versuch zum Nachweis der Isomerisierung von Mono- **80** und Di-umgesetzten Produkt **81** auf Kieselgel bei Lichteinstrahlung.

Durch aufeinander folgende DC-Versuche im zweidimensionalen Verfahren konnte eine Auftrennung der Isomere aus den einzelnen Spots, die schon die aufgetrennten Isomere darstellten, nachgewiesen werden.

Dabei wird die Substanz an dem einen Ende der DC-Platte aufgetragen und dann mit dem gewählten Laufmittelgemisch chromatographiert. Die DC-Platte wird dann nach dem ersten Durchlauf getrocknet, und die entsprechenden Spots durch Markierung kenntlich gemacht. Dabei trennen sich die *cis* von den *trans*-Isomeren aufgrund ihrer unterschiedlichen Größe und der verschiedenen Dipolmomente auf. Danach wird die DC-Platte um 90 ° gedreht und noch mal laufengelassen. Daraufhin ergeben sich aus jedem Spot wieder zwei Spots, die durch Markierung sichtbar gemacht werden. Diese vereinfachte Darstellung der Vorgänge auf der DC geschehen genauso bei der präparativen Auftrennung. Hier laufen die Spots jedoch durch die längere Wegstrecke immer wieder ineinander und auseinander. Die schnellere Flashchromatographie^[159] mit Drücken von 1-1.2 bar lieferte auch keine bessere Trennung. Versuche, die Trennung unter Lichtausschluss von über zwei Wochen im Dunklen stehenden Lösungen durchzuführen, führten auch nicht zu einer vollständigen Aufreinigung. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich auch eine Isomerisierung, vermittelt durch das Kieselgel, welches eine vergleichsweise riesige und auch reaktive Oberfläche aufweist, ergibt.

Die Reinigung von **80** wurde daraufhin über HPLC (**H**igh-**P**erformance-**L**iquid-**C**hromatography) an Kieselgel (Säule A) mit Heptan und Dichlormethan in verschiedenen Verhältnissen versucht. Dabei ergab sich keine ausreichende Trennung der Peaks voneinander, um eine präparative Auftrennung durchzuführen. Daher wurde die Trennung über Umkehrphase (RP) mit Acetonitril als Eluent getestet. Hier ergab sich eine hervorragende Trennung der beiden Substanzen und sogar eine sehr gute Auftrennung ihrer Isomere voneinander. Die unterschiedlichen Retentionszeiten ließen auch eine präparative Trennung über HPLC zu.

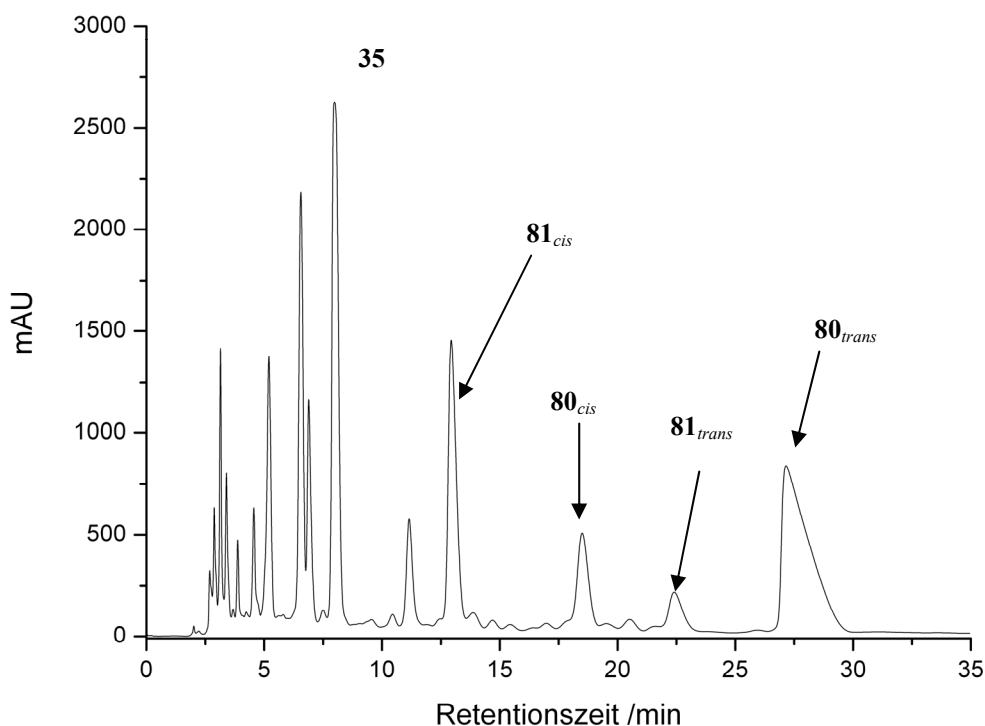
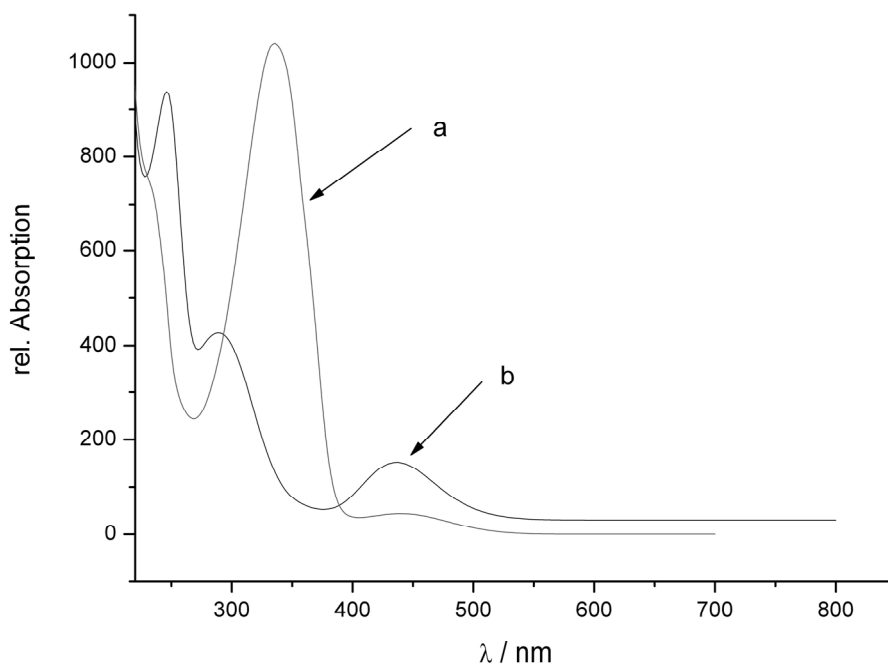


Abb. 17: HPLC-Chromatogramm der Rohmischung von ($80_{cis/trans}$) und ($81_{cis/trans}$), restlichem **35** und weiteren Verunreinigungen. (Kromasil RP-C18, 250x10 mm, 10 μ m, 100 % MeCN, 5 mL/min, 254 nm referenziert auf 365 nm).

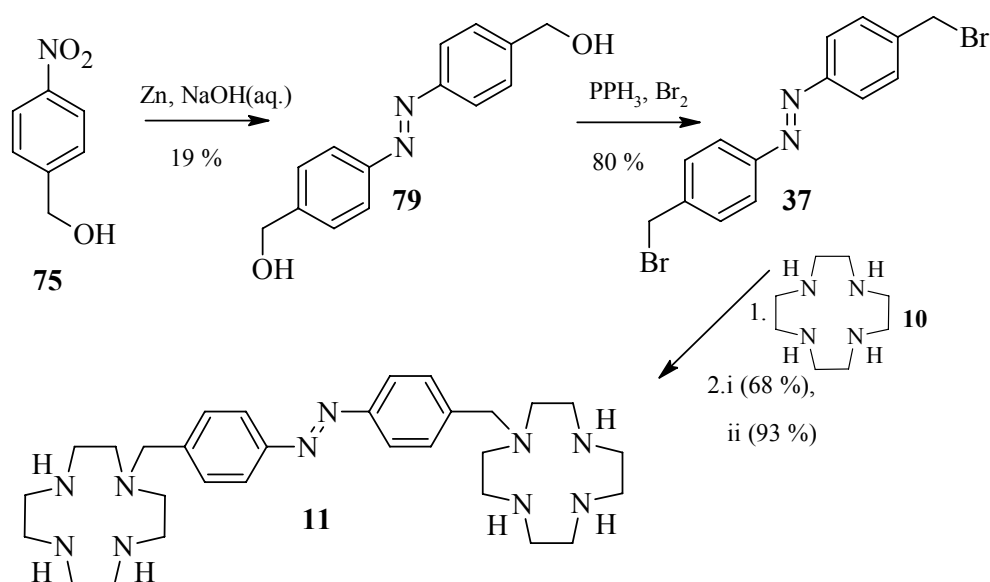
Aus der Auftrennung über die semipräparative HPLC konnten die UV/Vis-Spektren sowohl von *cis*-**80** (b) als auch *trans*-**80** (a) erhalten werden. Diese ähneln denen der ungeschützten Verbindung **11** sehr stark.



Schema 47: Die UV/Vis-Spektren, der beiden Isomere der Boc-geschützten Zielverbindung (a) 80_{trans} und (b) 80_{cis} in Acetonitril. (Die Spektren wurden direkt aus den UV-Vis-Spektren des HPLC-UV-Vis-Detektors übernommen. Sie wurden nicht normiert und sind ohne Konzentrationsangabe.)

Nach der Reinigung des Produktes wurde die ungeschützte Zielverbindung **11** erhalten, indem **80** nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Entschützung von Boc-geschützten Aminen,^[160] die weiter unten genauer diskutiert wird, mit einem Überschuss an Trifluoressigsäure in Dichlormethan umgesetzt wurde. Nach zwei Stunden wurde die Reaktionsmischung mit Natriumhydroxid-Plätzchen und wenig dest. Wasser versetzt, woraufhin man **11** nach der Aufarbeitung quantitativ erhielt.

Die Darstellung der Zielverbindung **11** über eine andere Variante wurde dann im Jahre 2006 von *Maie et al.*^[161] veröffentlicht. Er hat dabei die Konformationsänderung von DNS-Strängen untersucht, die sich bei Komplexen von **11** mit Zink ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$) und der DNS bei der *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung von **11** ergeben. An die Komplexe von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ binden hauptsächlich die Nucleobasen Adenin und Thymin.



Schema 48: Darstellung von **11** nach *Maie*.^[161] (i. HBr, ii. Ionentauscher)

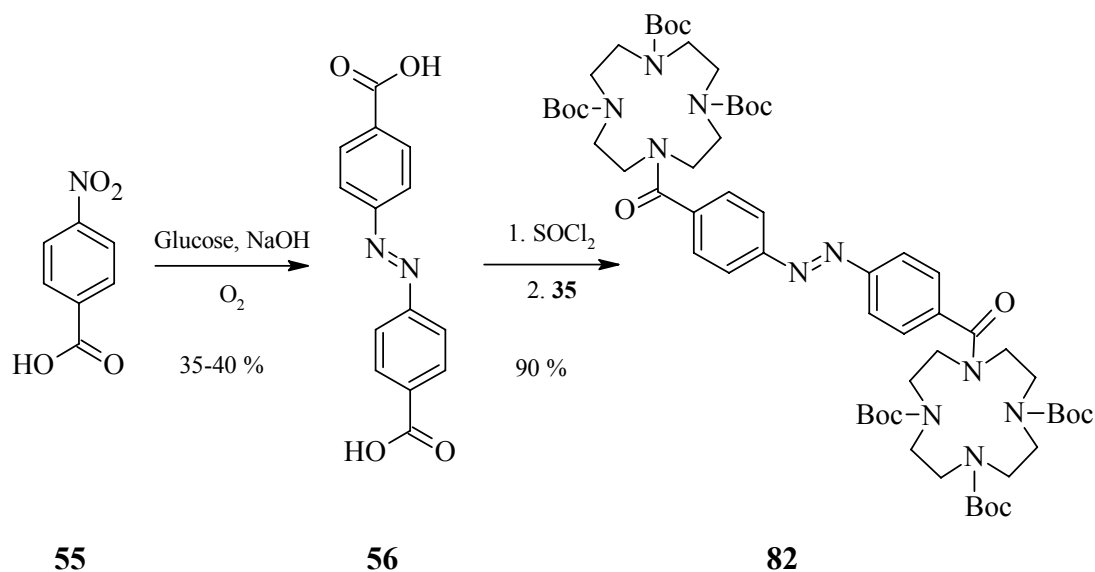
Die dort vorgestellte Synthese unterscheidet sich in wichtigen Punkten von der hier vorgestellten. Sie geht von *p*-Nitrobenzylalkohol (**75**) aus, welches in einer reduktiven Kupplung mit Zink in einer Lösung von Natriumhydroxid in Ethanol umgesetzt wird. Mit einer Ausbeute von 19 % erhält er 4,4'-Azo-bis(benzylalkohol) (**79**). Diese wird in einer Bromierung mit Triphenylphosphin und elementarem Brom in abs. Acetonitril zum Dibromid **37** umgesetzt. Nach mehreren eigenen Versuchen, bei denen sowohl bei der angegebenen Temperatur von 60 °C als auch unter Rückfluss oder bei Raumtemp. über Nacht gerührt wurde, konnte die Ausbeute von 80 % von *Maie* nicht bestätigt werden. Es ergaben sich allerhöchstens Ausbeuten im einstelligen bis zweistelligen Prozentbereich von **37**. Die eigenen Versuche die Darstellung des Dibromids **37** durch eine Substitution mit Bromoform

unter Aktivierung des Alkohols mit Triphenylphosphin nach *Axelrod*^[162] oder *Verheyden*^[163] durchzuführen, ergab kein Produkt.

Die Umsetzung von **37** mit Cyclen (**10**) erfolgt bei *Maie et al.* ohne eine Schützung der Stickstoffatome. Dabei wird **10** in Chloroform vorgelegt, das Dibromid **37** bei Raumtemp. zugetropft und für 12 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abtrennen von Edukten erhält er durch Zugabe von 40 proz. Bromwasserstoffsäure das Octahydrobromid mit 68 %. Dieses befreit er über eine Ionentauschersäule vom Hydrobromid (93 %). Die Gesamtausbeute dieser Variante beträgt 9 %. Die in dieser Arbeit vorgestellte Synthese verläuft mit einer Gesamtausbeute von 8 %. Sie ist also vergleichbar mit der von *Maie*, wobei die Darstellung vom Dibromid **37** nach seiner Methode nicht zur angegebenen Ausbeute führte und auf diese Weise nicht empfohlen werden kann. Die direkte Umsetzung der Azakrone **10** mit dem Dibromid **37** wurde nicht nach der Methode von *Maie et al.* versucht, da eine solche Umsetzung aufgrund der vielen möglichen Nebenprodukte für nicht sinnvoll erachtet wurde.

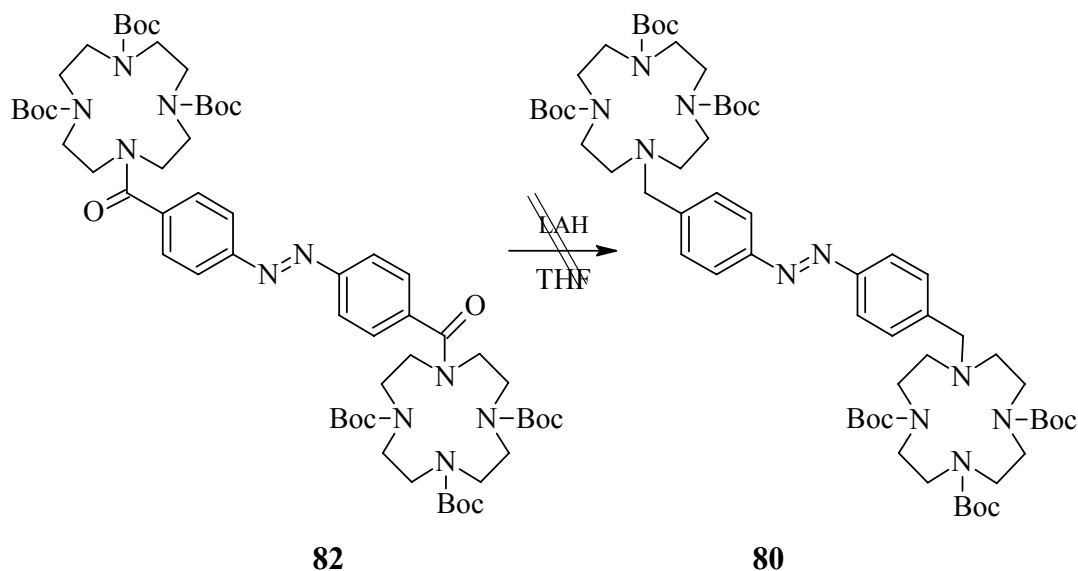
3.6.1.1 Darstellung von **11** über 4,4'-Azo-bis[benzoyl-1[(4,7,10-tris-(tert-butyl)oxycarbonyl)1,4,7,10-tetraazacyclododecan] (**82**)

Die schon oben angeführte, reduktive Kupplung nach *Ghosh*^[132] oder *Ameerunisha*^[133] mit Glucose in basischem Medium zur Hydrazoverbindung und anschließende Oxidation durch Luftsauerstoff ist hervorragend geeignet, um z.B. *p*-Azobenzoesäure (**56**) mit sehr guten Ausbeuten von 40 % darzustellen. Die Funktionalisierung durch die Umsetzung zum Säurechlorid mit Thionylchlorid verläuft quantitativ. Danach erfolgt die Substitution durch die geschützte Azakrone **35** glatt zu **82**. In diesem Produkt **82** aus beiden hat man in nur drei Schritten eine zur Zielverbindung **11** bzw. der geschützten Form **80** ähnliche Verbindung. Diese hat nur einen Nachteil, sie lässt sich nur mit geringerer Effektivität zur *cis*-Verbindung schalten (dies liegt an den o.g. Gründen (s. Kapitel 3.3.5) und besitzt schlechtere Löslichkeitseigenschaften. Trotzdem wurde, allerdings ohne Erfolg, versucht ein Zinkkomplex der entschützten Verbindung von **82** darzustellen. Sowohl mit Zinkchlorid als auch Zinkperchlorat konnte kein Komplex erhalten werden.



Schema 49: Darstellung von **82** ausgehend von **55** durch eine reduktive Kupplung mit Glucose, anschließender Darstellung des Säurechlorids von **56** und die Umsetzung mit **35**.

Da **82** so leicht und ohne Nebenprodukte darstellbar ist, wurde versucht, **11** bzw. **80** durch Reduktion von **82** mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) zu erhalten. Unter diesen Bedingungen kann es nur zu einer Reduktion bis zum Amin und somit **11** kommen.

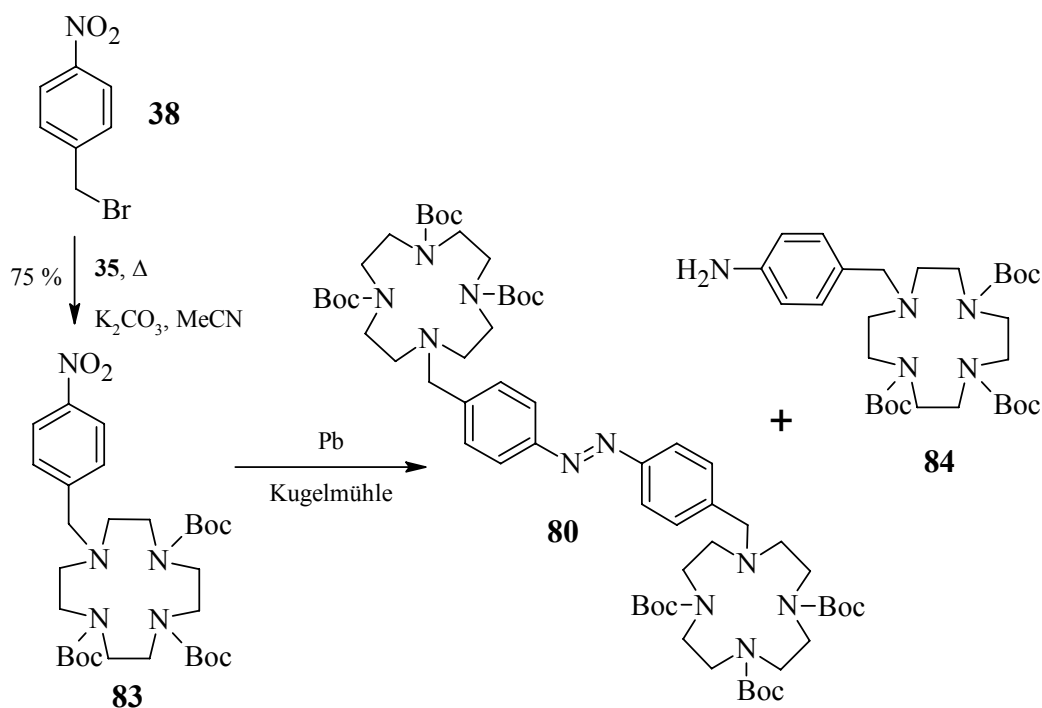


Schema 50: Die Reduktion mit LAH sollte **82** zu **80** reduzieren.

Dies konnte nicht bestätigt werden. Man erhielt aus den Versuchen aus ungeklärten Gründen Azotoluol **48** und die geschützte Krone **35**, daher wurden weitere Versuche unterlassen.

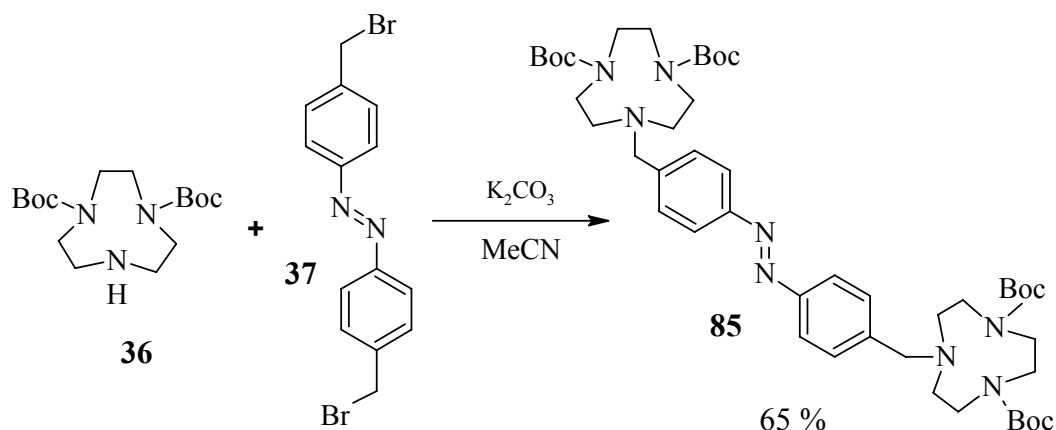
3.6.1.2 Darstellung von **80** über 1-[4-Nitrobenzyl-(4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl))]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**83**)

Die Darstellung der geschützten Zielverbindung **80** über die reduktive Kupplung von 1-[4-Nitrobenzyl-(4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl))]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**83**) in der Kugelmühle führte meist zu Produktgemischen aus 1-[4-Aminobenzyl-(4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl))]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**84**) und **80**. Die Reduktion ging also gleich bis zur Aminoverbindung durch. Auch kürzere Vermahlungszeiten konnte keine Änderung des Produktgemisches herbeiführen. Das Gemisch konnte auch über präparative DC nicht aufgetrennt werden. Daher wurde auch dieser Syntheseweg verworfen.



Schema 51: Reduktive Kupplung von **83** in der Kugelmühle zu **80** und dem Nebenprodukt **84**.

3.6.1.3 Synthese von 4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7-di(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan)] (**85**)

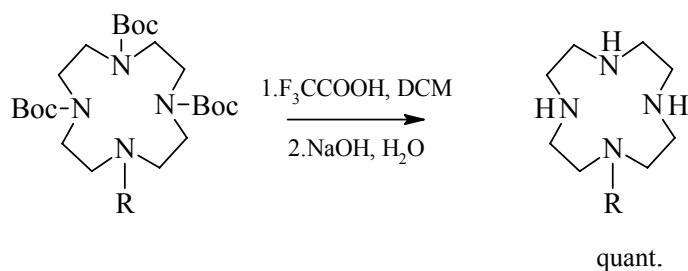


Schema 52: Synthese von 4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7-di(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan)] **85** unter denselben Bedingungen, wie zur Synthese der geschützten Zielverbindung (**80**).

Die Synthese von **85** verläuft nach derselben Methode wie die zur Synthese von **11**, nur das hier zweifach-geschütztes Triazacyclononan **36** verwendet wird. Man erhält **85** in etwa der gleichen Ausbeute (65 %) wie **80**. Die Auftrennung des Produktgemisches kann allerdings auch nur per präparativer HPLC (RP-Säule F) erfolgen.

3.6.1.4 Darstellung der entschützten Kronen

Alle Produkte, die aus den Umsetzungen mit Boc-geschützten Azakronen erhalten wurden, mussten zur Entschützung mit einer entsprechenden Säure behandelt werden. *Brandes et al.* bedienen sich dabei 5 N Salzsäure. Die noch geschützte Substanz wird für eine Stunde mit der Säure bei 80 °C gerührt. Sie erhalten dabei nach Neutralisation und Aufarbeitung eine Ausbeute von nur ca. 85 %. Zur Entschützung der Verbindungen Azo-bis(benzyl-azakronen) **80**, **85** und der Azo-bis(benzoyl-azakrone) **82** wurde daher eine allgemeine Methode zur Abspaltung von Boc-geschützten Aminen aus der Naturstoffsynthese verwendet.^[160] Dabei wird die geschützte Verbindung in Dichlormethan aufgenommen und mit einem Überschuss an Trifluoressigsäure versetzt. Die Mischung wird für 2-3 h bei Raumtemp. unter Schutzgas-Atmosphäre gerührt. Danach werden Natriumhydroxid-Plätzchen und wenig Wasser hinzugegeben und man erhält nach der Aufarbeitung quantitativ die entschützten Produkte.

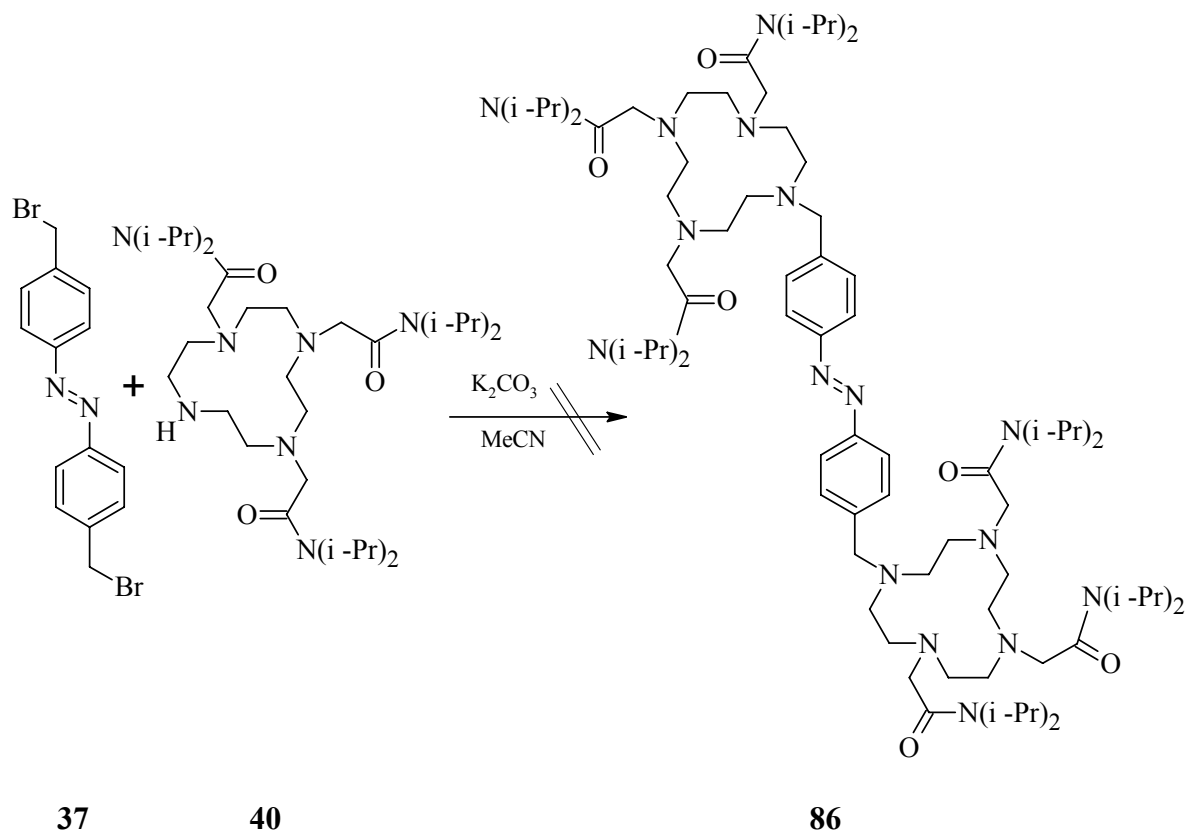


Schema 53: Allgemeine Darstellung zur Boc-Entschützung von Azakronen am Beispiel von Cyclenderivaten.

3.6.1.5 *Synthese von funktionalisierten Derivaten von 11*

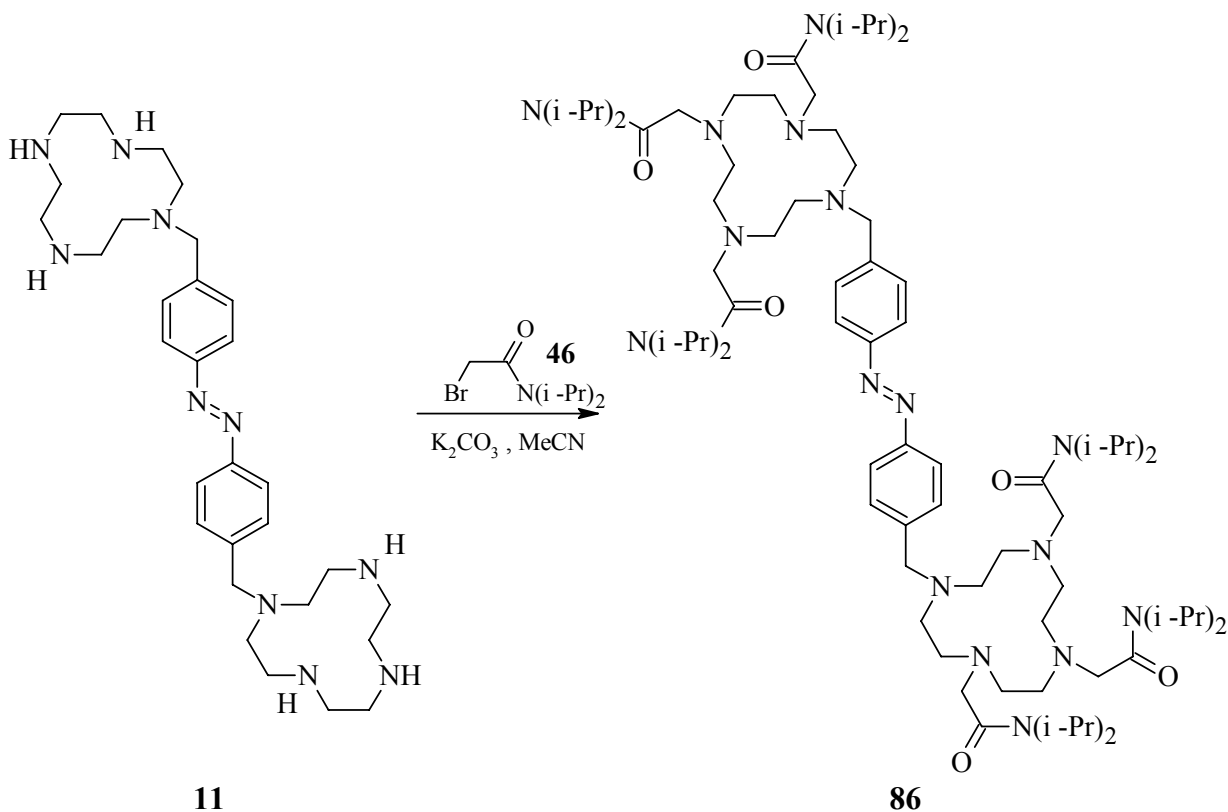
Da sich bei den ersten Messungen zur Schaltung des Vanadat-Divanadat-Gleichgewichtes (s. Kapitel 3.9.1) Löslichkeitsprobleme ergaben, wurde versucht, die Löslichkeit der Krone durch Substitution am Amin-Stickstoff in den zur Messung verwendeten Lösungsmitteln zu verbessern. Gleichzeitig sollte eine weitere sterische Abschirmung erreicht werden, so dass keine Oligomerenbildung mehr möglich sein sollte. Hierfür wurden Essigsäureamide vorgeschlagen, die über das α -C-Atom der Essigsäure an den Stickstoff des Cyclens gebunden sind. Diese wurden schon oben zur Komplexierung von Lanthaniden für die Anwendung in der Magnetresonanztomographie erwähnt. Die Synthese solcher Liganden wurde durch konvergente, wie auch lineare Methoden versucht, wie sie in Schema 13 gezeigt sind.

Die in Schema 24 gezeigten derivatisierten Aza-Kronen (**39** und **40**) wurden mit dem Dibromid **37** umgesetzt. Dabei konnte kein Produkt nach der Aufarbeitung isoliert werden. Dies lässt sich wahrscheinlich mit der sehr guten Löslichkeit der Amide in fast allen relativ polaren Solventien begründen. Schon die Reinigung durch Waschen mit Wasser hat wahrscheinlich einen großen Teil in die wässrige Phase überführt. Aber auch eine direkte säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes konnte nicht durchgeführt werden, da sich das Produkt nicht mehr von der stationären Phase entfernen ließ (weder von Kieselgel NP oder RP, noch von basischem Alox).



Schema 54: Synthese eines an den Cycleneinheiten derivatisierten Azobenzols **86** nach einer konvergenten Methode.

Die zweite, konvergente Methode geht von **11** aus, welches mit einem Überschuss an dem Bromessigsäure-di-*iso*-propylamid (**43**) in siedendem Acetonitril für 3 d mit Kaliumcarbonat als Base gerührt wurde. Auch hierbei konnte kein sauberes Produkt isoliert werden. Ein Problem stellt auch die Abtrennung des Überschusses an **43** dar. Aus Vorsicht vor der möglichen Zersetzung des Produktes wurde keine destillative Abtrennung des überschüssigen Amids durchgeführt. Außerdem ist die Verbindung so polar, dass eine Reinigung über Säulenchromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid, wie oben schon erwähnt, ebenfalls ausscheidet, da es vollständig darauf haften bleibt und nicht mehr davon entfernt werden kann. Versuche die Verbindung über HPLC an Normal- wie auch Umkehrphase zu reinigen, verliefen erfolglos.

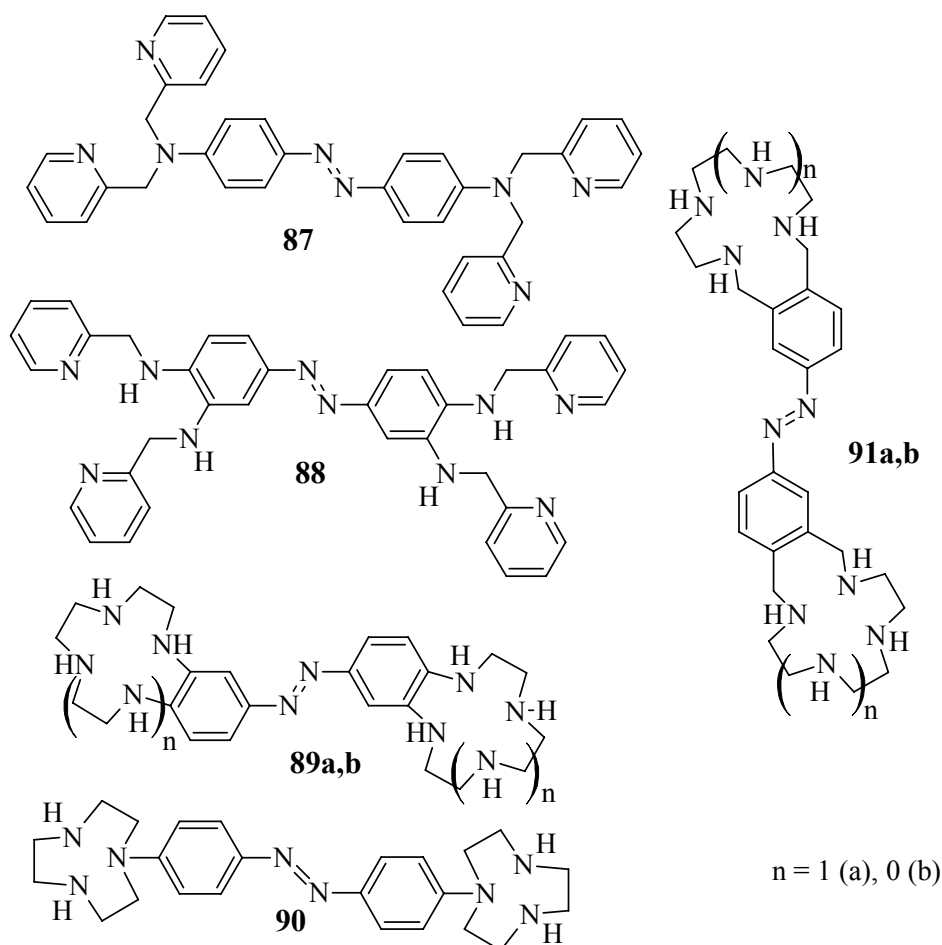


Schema 55: Synthese von **86** nach der linearen Methode. (Das Produkt konnte nicht isoliert werden.)

3.7 Synthese phenyl-verknüpfter Kavitäten an Azobenzol-Derivaten

3.7.1 Allgemeines

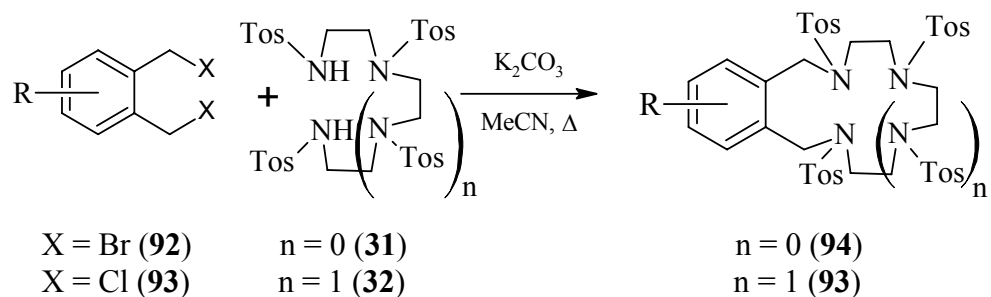
Da für die Kronen der o.g. Zielverbindung **11** durch die benzyliche Verbrückung eine Drehung um diese Achse möglich ist und die Kronen durch Rotation um diese Bindung keine gute Vororientierung zur selektiven Bindung der Vanadate oder Phosphate besitzen, sollten zusätzlich starrere und damit direkt an den Benzolring gebundene Systeme dargestellt werden. Diese würden für den Typ der Aminobenzole auch eine bessere Konjugation über das π -System des Aromaten für etwaige magnetische Kopplungen von Übergangsmetallen vermitteln. In Schema 56 sind einige Modellverbindungen gezeigt.



Schema 56: Phenyl- und Benzyl-verknüpfte Azakronen **89a,b**, **90** und **91a,b** und Picolyl-Derivate **87** und **88**.

3.7.2 Darstellung von Azo-bis(benzo-azakronen) **91a,b**

3.7.2.1 Darstellung von Benzoazakronen



Schema 57: Allgemeine Darstellung von Benzoazakronen aus α,α' -Dihalogenxylole (**92** oder **93**) und dem jeweiligen tosylgeschützten Ethylenamin (**31** oder **32**).

Die Durchführung ist seit den späten 80ern des letzten Jahrhunderts bekannt und wurde zum ersten Mal von *Chavez* und *Sherry*^[105] vorgestellt. Im Grunde ist der Syntheseweg dem der aliphatischen Polyazazyklen durch makrocyclischen Ringschluss sehr ähnlich. Allerdings wird hier kein ionisches Amid durch Einsatz einer starken Base gebildet, wie bei der Synthese nach *Koyama*^[103] oder *White*^[102]. Die nucleophile Substitution erfolgt einfach in dem polaren Lösungsmittel Acetonitril mit Kaliumcarbonat als Base. Als Elektrophil wird von *Chavez* und *Sherry* α,α' -Dibromxylyl (**92**) verwendet, welches hier durch das Dichlor-Derivat **93** mit nicht schlechteren Ausbeuten ersetzt wurde. Sie erhalten für eine Vielzahl an Polyazazyklen in Ausbeuten zwischen 50 und 85 %. Dabei ist vor allem wichtig, dass nicht erst der aufwendige Schritt der Amid-Herstellung durchgeführt werden muss. Man tropft einfach im 1.4-fachen Überschuss eine Lösung des Dichlorxylyls **93** zu einer heißen Lösung des jeweiligen Tosylamids, welche Kaliumcarbonat enthält, und lässt die Reaktion über Nacht nachrühren. Dabei entsteht z.B. für **94** zu 85 % das Produkt. Der Rest stellt Polymer dar, der sich hervorragend nach Umkristallisation aus Ethanol und einer anschließenden Säulenfiltration an Kieselgel abtrennen lässt. Der Überschuss an der Chlor- oder Brom-Komponente ist wichtig, um nicht abreagiertes Produkt abzufangen und zu den Polymeren zu formen. Diese Art der Reaktionsführung wäre laut *Chavez* und *Sherry* auch für die aliphatischen Zyklen möglich, dies wurde an dieser Stelle aber nicht mehr untersucht.

In dieser Arbeit wurden die zwei in Schema 57 aufgeführten Zyklen dargestellt, das 12,13-Benzo-1,4,7,10-tetra-*N*-tosyl-1,4,7,10-tetraazacyclotetradecan (**95**) und 9,10-Benzo-1,4,7-tris-*N*-tosyl-1,4,7-triazacycloundecan (**94**). Beide wurden in sehr guten Ausbeuten im Vergleich zur Literatur erhalten (s. Tab. 7). Die Entschützung und Darstellung des Hydrobromids verläuft, wie in Kapitel 3.3.4.3 beschrieben, mit guten Ausbeuten von 75 % (**91a**).

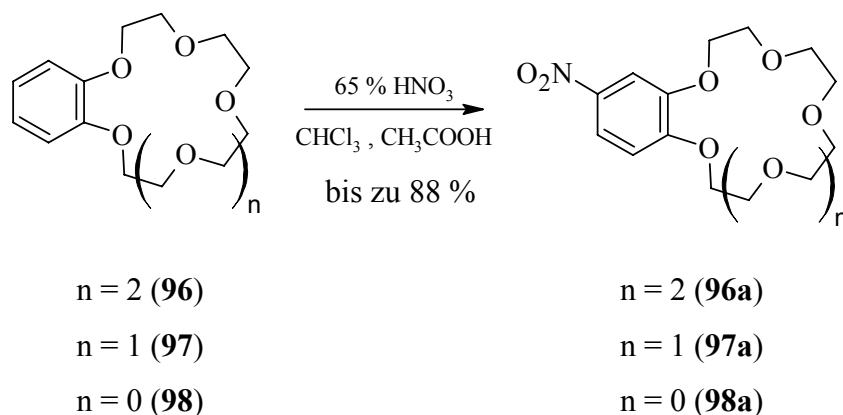
Tab. 7: Isolierte Ausbeuten im Vergleich zu den von *Chavez* und *Sherry* für die tosylierten Polyazabenzozyklen **94** und **95**. ^a von *Chavez* und *Sherry* erhaltene Ausbeute.

Polyazazyklus	Isolierte Ausbeute
9,10-Benzo-1,4,7-tris- <i>N</i> -tosyl-1,4,7-triazacycloundecan (94)	80 % : 85 % ^a
12,13-Benzo-1,4,7,10-tetra- <i>N</i> -tosyl-1,4,7,10-tetraazacyclotetradecan (95)	62 % : 65 % ^a

3.7.2.2 Versuche zur Nitrierung von **94** und **95**

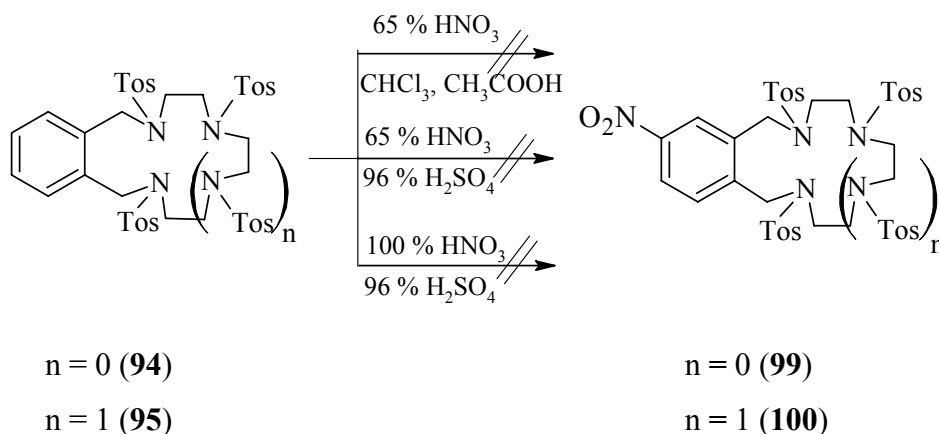
Die synthetisierten Benzoazakronenether **94** und **95** sollten später auch zu Azoverbindungen gekuppelt werden. Dazu müssen sie am Aromaten mit einer Amino- oder

Nitrogruppe funktionalisiert werden. Aminoverbindungen werden, wie bekannt, durch Reduktion aus den Nitroverbindungen dargestellt, so dass sich eine Nitrierung des Ringes anbot. Hierzu existiert allerdings keine Literaturpräzedenz. Um die Azakronen nicht zu stark in Mitleidenschaft zu ziehen, wurde versucht, die Nitrierung erst unter milden Bedingungen durchzuführen. Zuerst wurde eine Variante, die auch schon in der selbst erstellten Diplomarbeit Anwendung gefunden hatte, ausprobiert. Diese war für die Nitrierung von Benzo[15]Krone-5 (**97**) und ihre Homologe [12]Krone-4 (**98**) und [18]Krone-6 (**96**) erfolgreich angewandt worden. Die Synthese nach *Ciminelli*^[164] verläuft in Chloroform unter saurer Katalyse von Eisessig. Die zu nitrierende Verbindung wird darin vorgelegt und dann mit 65 proz. Salpetersäure versetzt. Die Reaktion verläuft mit bis zu 88 % Ausbeute.



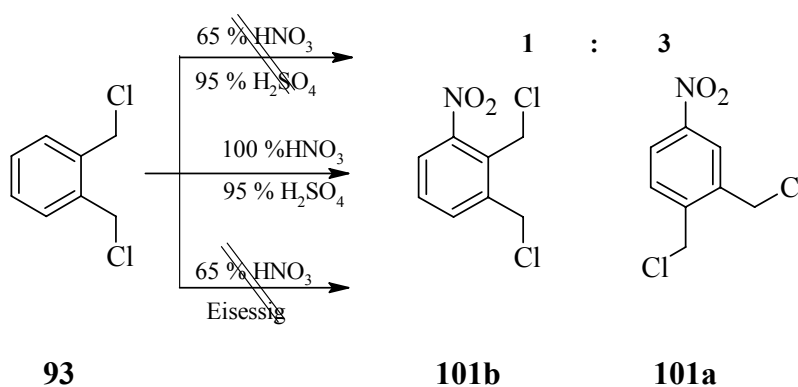
Schema 58: Nitrierung von Benzokronenethern wie **96**, **97** und **98** nach *Ciminelli*.

Bei **94** und **95** lieferte sie nur die Edukte. Der Aromat ist allerdings auch nicht so stark aktiviert, wie bei den Kronen **96**, **97** und **98**. Danach wurde eine etwas härtere Methode angewandt. Zu **94** oder **95** wurde frischbereitete Nitriersäure-Lösung aus 95 proz. Schwefelsäure und 65 proz. Salpetersäure unter Eiskühlung getropft. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, wobei sich die Lösung auf Raumtemp. erwärmte. Auch hier konnten kein *p*-Nitrobenzo-1,4,7-triazacyclotridecan (**99**) oder *p*-Nitrobenzo-1,4,7,10-tetraazacyclotetradecan (**100**) erhalten werden. Als nun dieselbe Methode, allerdings mit 100 proz. rauchender Salpetersäure, angewandt wurde, konnte nur undefiniertes Produkt erhalten werden.



Schema 59: Die verschiedenen Versuche zur Nitrierung der tosylierten Benzoazakronen **94** und **95**.

Da die Nitrierung der schon gebildeten Benzoazakronen nicht erfolgreich abgeschlossen werden konnte und auch keine Literatur hierzu bekannt ist, wurde die Synthese umgestellt. Das Dichlorxylyl **93** musste folglich nitriert werden. Hierzu ist allerdings, keine literaturbekannte Vorschrift zu finden. Trotzdem wurde der Versuch unternommen, **101** über eine Nitrierung von **93** darzustellen. Dies gelang auch nach den Nitrierungsversuchen, die schon oben angeführt wurden, durch die Methode mit 100 proz. rauchender Salpetersäure. Die Reaktion wurde wie vorher über Nacht auf Raumtemp. erwärmt. Hierbei entstand dann allerdings ein Gemisch aus *p*- (**101a**) und *m*-nitrierten Produkt (**101b**), welches im NMR zu einem Verhältnis von 3:1 bestimmt werden konnte.

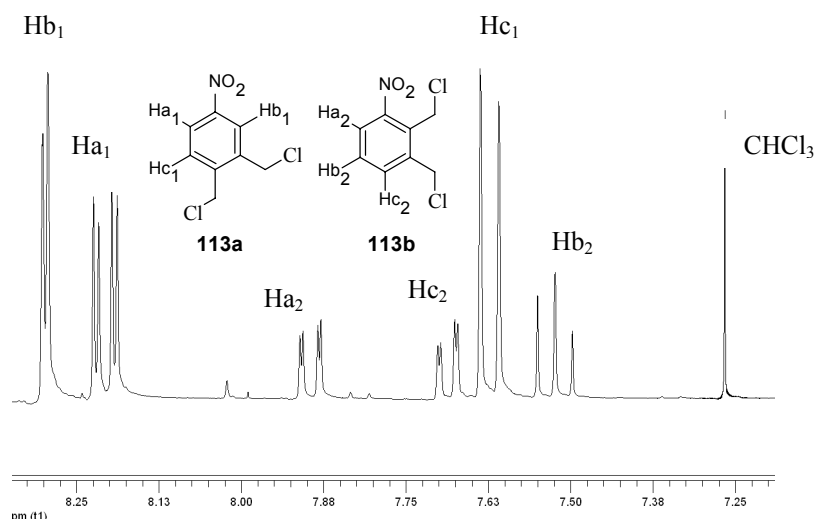


Schema 60: Versuche zur Nitrierung von α,α' -Dichlor-*o*-Xylol **93**.

Die Bildung eines Gemisches dieser Zusammensetzung lässt sich wahrscheinlich damit erklären, dass die *para*-Position für die Nitrierung gegenüber der *ortho*-Position aus sterischen Gründen bevorzugt ist. Die Chlor-Substituenten sind mäßig sperrig. Das sich trotzdem **101b** bildet, ist damit zu begründen, dass sich das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemp. erwärmt und somit der sterische Effekt, der bei Kälte mehr zum Tragen kommt,

aufgehoben wurde. Die Versuche zur Reindarstellung nur eines Isomers und hauptsächlich des *para*-Produktes müssen in Zukunft noch fortgeführt werden.

Die beiden Konstitutionsisomere konnten aufgrund ihrer sehr ähnlichen Struktur auch über HPLC nicht getrennt werden. Eine Mischung sollte erst einmal nicht weiter von Nachteil sein, da es vornehmlich darum ging, überhaupt eine Nitrobenzoazakrone darzustellen. Daher wurden **101a** und **101b** als Gemisch zur Bildung der Kronen eingesetzt.



Schema 61: Der Aromatenbereich des ¹H-NMR vom nicht auftrennbaren Gemisch aus **101a** und **101b**.

3.7.2.3 Darstellung der Nitrobenzoazakronen aus **101a** und **101b**

Die Mischung der beiden Nitroverbindungen **101a** und **101b** wurde mit den Tosylethylenaminen **31** und **32** in dem gleichen Reaktionsaufbau wie für die unnitrierten Benzoazakronen **94** und **95** eingesetzt. Dabei ergaben sich schlechtere Ausbeuten als für die Darstellung von **94** und **95**. 9,10-(3',4'-Nitrobenzo)-1,4,7-triazacycloundecan (**99a,b**) konnte nur mit 76 % als rohes Isomerengemisch dargestellt werden, während das Isomerengemisch von 12,13-(3',4'-Nitrobenzo)-1,4,7,10-tetraazacyclotetradecan (**100a,b**) gar nicht isoliert werden konnte. Die Aufreinigung durch Aufkochen in Ethanol gelang für **100a,b** nicht, da der Schmelzpunkt des Gemisches wohl unterhalb des Siedepunkts von Ethanol liegt und daher eine Umkristallisation aus siedendem Ethanol nur zum Ausölen des Gemisches führte. Weitere Versuche, nur bis 60°C zu erhitzen, ergaben auch keine Reinigung, wie auch das Rühren in 50 °C warmem Methanol als nächst niedriger siedendem Alkohol. Nach dem erfolglosen Versuch, **100a,b** über Kieselgel säulenchromatographisch zu trennen, wurde die Aufreinigung über HPLC getestet. Hierbei konnte über RP-Kieselgel allerdings auch keine

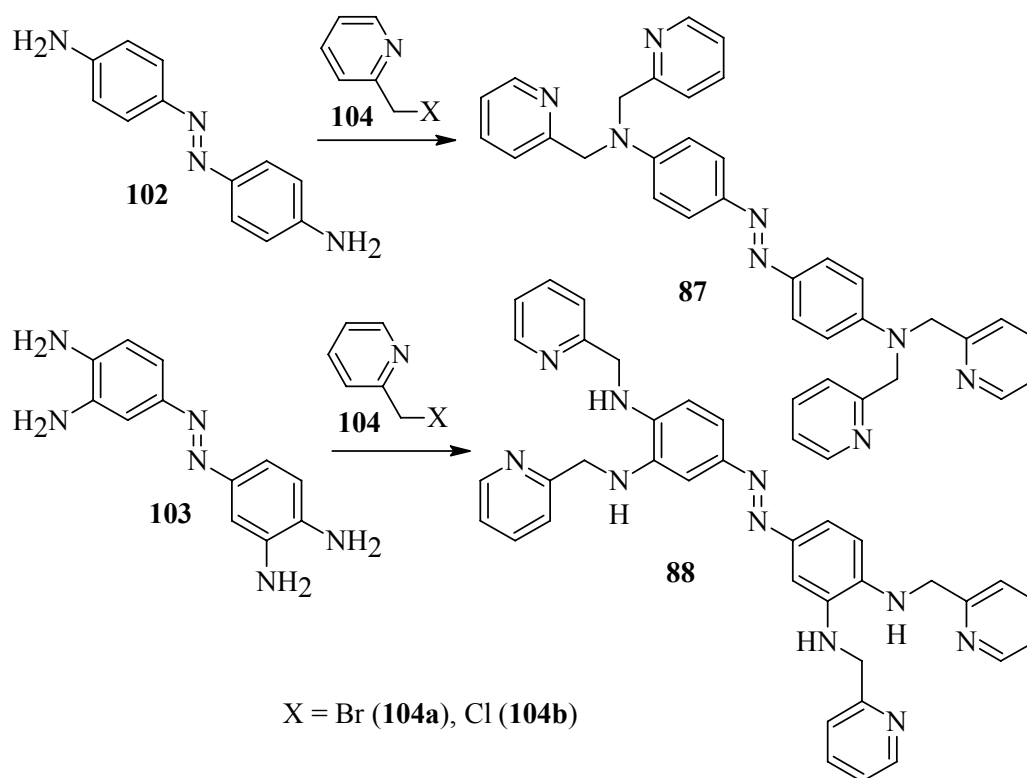
ausreichende Trennung erreicht werden. Über NP-Kieselgel wäre nur eine Antrennung möglich gewesen. Dies wäre aber für 15 g Rohprodukt ein zu langwieriges Verfahren gewesen. Es müssen weitere Versuche unternommen werden **99** und **100** rein darzustellen. Versuche zur Azokupplung konnten bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht durchgeführt werden.

Tab. 8: Ausbeuten für die Polyazabenzocyklen **99a,b** und **100a,b**.

Polyazazyklus	Isolierte Rohausbeute
9,10-(3'- und 4'-Nitrobenzo)-1,4,7-triazacycloundecan (99a,b)	76 % ^{a,b} : k.A.
12,13-(3'- und 4'-Nitrobenzo)-1,4,7,10-tetrazacycloundecan (100a,b)	n.e. : k.A.

^a Isomerengemisch von *m*- und *p*-Produkt. ^b Rohausbeute.

3.7.3 Darstellung picolylysubstituierter Systeme vom Typ Diaminobenzol und *p*-Azoanilin (**102**)



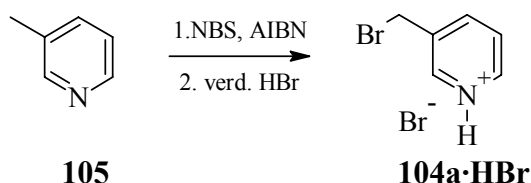
Schema 62: Darstellung von **87** und **88** durch Substitution von **102** bzw. **103** mit z.B. **104a,b**.

Die schon in Schema 56 gezeigten Verbindungen **87** und **88** sollten durch Substitution an den Aminstickstoffatomen von *p*-Azoanilin (**102**) bzw. 4,4'-Azo-bis(1,2-phenyldiamin) (**103**) durch Picolyly-Derivate dargestellt werden.

3.7.3.1 Darstellung von Picolyl-Derivaten zur Umsetzung mit Diaminobenzolen und Azoanilin 102

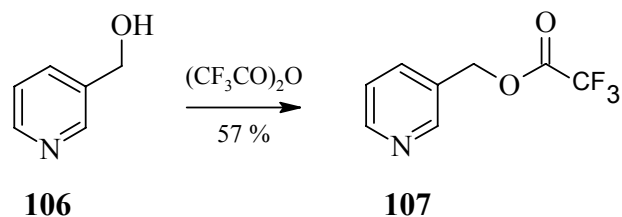
Das Reagenz der Wahl zur Darstellung von Picolylaminobenzolen ist Picolylbromid (**104a**) bzw. das Chlorid (**104b**). Diese sind käuflich als Hydrohalogenide oder freie Base zu erwerben. Das Picolylhalogenid kann durch Ausschütteln mit Basen aus den Salzen **104a·HBr** und **104b·HCl** freigesetzt werden. Man sollte aber möglichst das Hydrobromid erwerben und kurz vor Gebrauch als Base freisetzen oder diese *in situ* erzeugen, da sie nicht über lange Zeit stabil ist.

Die eigene Darstellung von 2-Picolylbromid (**104a**) ist wegen der Aufreinigungsschritte sehr aufwendig. Nach der radikalischen Bromierung von 2-Picolin (**105**) mit NBS und AIBN bleibt ein Gemisch aus Edukt, Produkt und Polymer zurück. Dieses kann sinnvoll nur in großen Ansätzen aufgearbeitet werden, indem man das Gemisch erst filtriert, dann säulenchromatographisch reinigt und aus verd. Bromwasserstoffsäure umkristallisiert.



Schema 63: Darstellung von Picolylbromid Hydrobromid (**104a·HBr**).

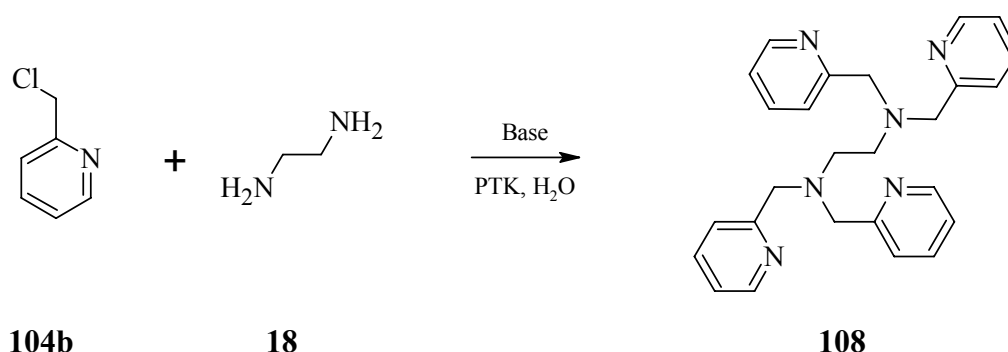
Die Darstellung anderer reaktivere Derivate, wie des Pyridin-2-ylmethyltrifluoroacetats (**17**), kann nach König^[165] mit guten Ausbeuten von 57 % aus 2-Pyridylmethanol (**106**) und Trifluoressigsäureanhydrid in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt werden. Problematisch ist auch hier die Aufreinigung. Man sollte die sehr labile Verbindung nicht, wie in der Literatur beschrieben, mit Sodalösung waschen, da sie verständlicherweise sofort in die Säure und den Alkohol zerfällt. Vielmehr sollte die Reaktionsmischung direkt destilliert werden und dann binnen weniger Tage weiterverarbeitet werden, da die Verbindung sehr labil und hochreaktiv ist. Eine Lagerung im Eisfach unter Luftausschluss und Schutzgas ist notwendig.



Schema 64: Synthese von Pyridin-2-ylmethyltrifluoroacetat (**107**) analog nach König^[165].

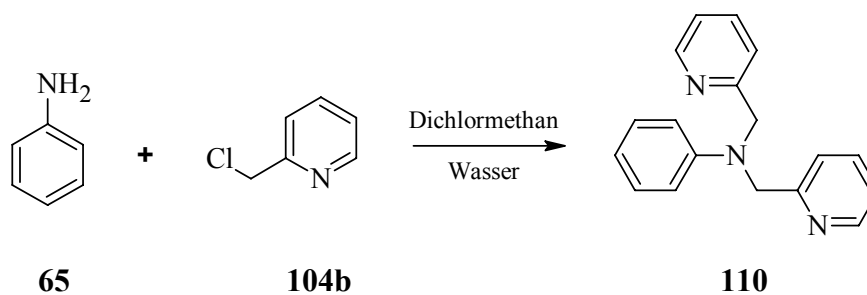
3.7.3.2 Darstellung von *N,N,N',N'*-Tetrakispicolyl-Azoanilin (**87**)

Für die Umsetzungen mit den Hydrohalogenid-Salzen von Picolylhalogeniden wird die Base meist *in situ* freigesetzt. So beschreiben sowohl *Sato*,^[166] als auch *Hazell*^[167] oder *Buchen*^[168] die Reaktionen mit ähnlichen Aminoverbindungen. *Sato* setzt dem Hydrochlorid von Picolylchlorid (**104b·HCl**) in Wasser Natronlauge zu, unter Phasentransferkatalyse (PTK) von Hexadecyltrimethylammoniumchlorid reagiert Ethylendiamin (**18**) zum *N,N,N',N'*-Tetrakis(2-pyridylmethyl)ethyldiamin (**108**).



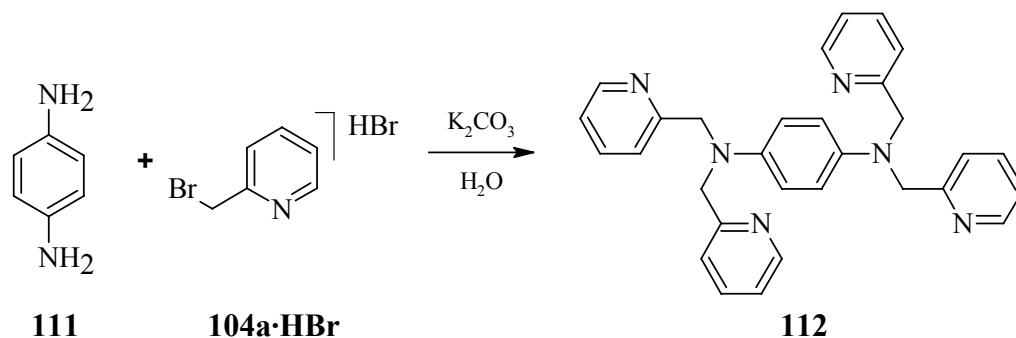
Schema 65: Phasentransferkatalysierte Substitution von z.B. **18** oder anderen Substraten zum Tetrakispyridylmethyl-Derivat **108**.

Hazell setzt keinen Phasentransferkatalysator ein, sondern benutzt nur ein Zweiphasen-Gemisch aus Dichlormethan und Wasser. Hierin lässt er z.B. Anilin (**124**) mit **104b** reagieren.



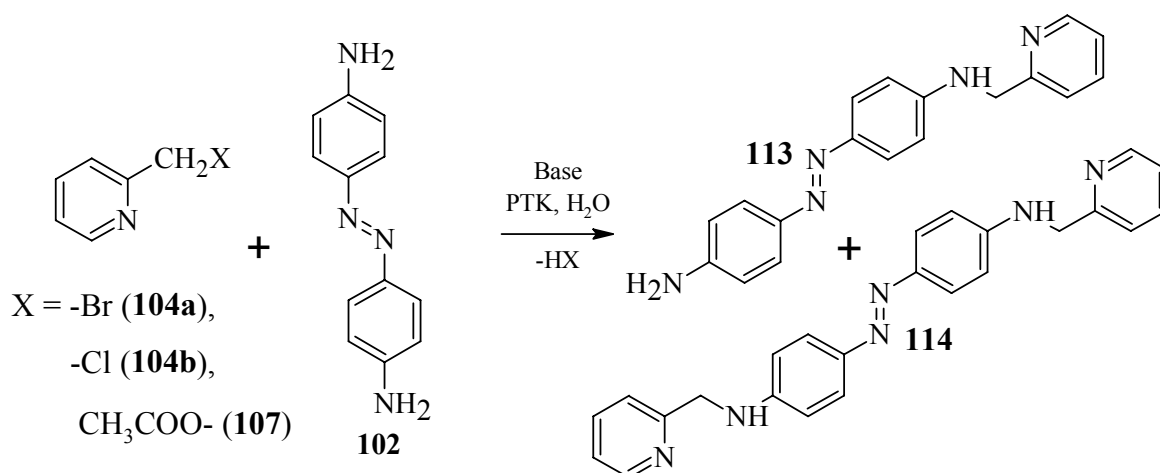
Schema 66: Synthese von **110** nach *Hazell*^[167] aus Anilin (**65**) und Picolylchlorid **104b**.

Buchen verwendet Kaliumcarbonat als Base in Wasser und lässt *p*-Phenylendiamin (**111**) mit Picolylbromidhydrobromid (**104a·HBr**) reagieren.



Schema 67: Synthese von Tetrakispicoly-*o*-phenyldiamin **112** nach *Buchen*^[168] aus *p*-Phenyldiamin (**111**) und **104a·HBr**.

Bis auf die Reaktion von *Sato*, die nur 24 h rührt, benötigen die sonstigen Reaktionen mindestens sieben, wenn nicht sogar vierzehn Tage. Sie laufen zumindest für *N,N,N',N'*-Tetrakis(2-pyridylmethyl)-benzol-1,4-diamin (**112**) mit moderaten Ausbeuten von 44 %, wobei eine Angabe zur Ausbeute nur bei *Buchen* gemacht wurde, alle anderen verzichteten auf eine Aussage dazu.



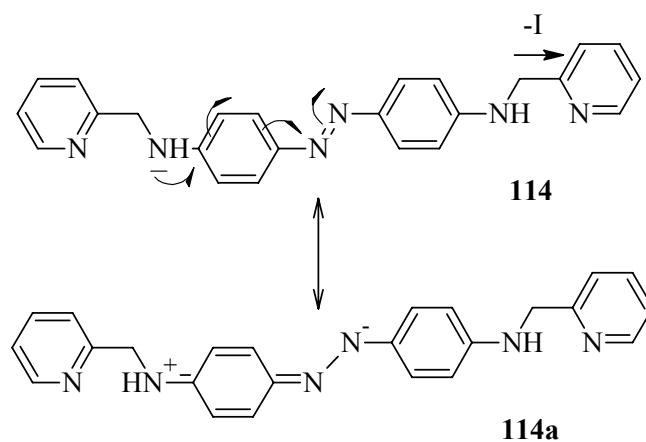
Schema 68: Darstellungsbedingungen zur Synthese von **87**, wobei nur **113** und **114** entstehen.

Zur Darstellung von *N,N,N',N'*-Tetrakispyridin-2-ylmethyl-azobenzol-4,4'-diamin (**87**) wurden die genannten Vorschriften angewandt. Alle haben eins gemein, sie sind nicht zur Synthese für dieses Produkt geeignet. Sie führen mit besseren oder schlechteren Ausbeuten abhängig von den Reaktionszeiten zum nur mono-umgesetzten Produkt **113** oder dem beidseitig einfach umgesetzten Produkt, also dem *N,N'*-(Pyridin-2-ylmethyl)-4,4'-azoanilin (**114**) eine weitere Reaktion mit Picolylbromid (**104a**) zum gesuchten vierfach picolyloxy-substituierten Produkt **87** findet nicht statt. Die Reaktionszeiten wurden in den durchgeführten Versuchen variiert, aber auch das lieferte nicht das gewünschte Produkt. Es wurden auch drastischere Reaktionsbedingungen versucht, z.B. wurden die Reaktionspartner in Acetonitril mit Kaliumcarbonat im Ultraschallbad für mehrere Tage behandelt oder für

mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt. Zusätzlich wurde das wesentlich reaktivere Pyridin-2-ylmethyltrifluoroacetat (**107**) eingesetzt. Doch alle Versuche lieferten allenfalls **114** als höchst-substituiertes Produkt.

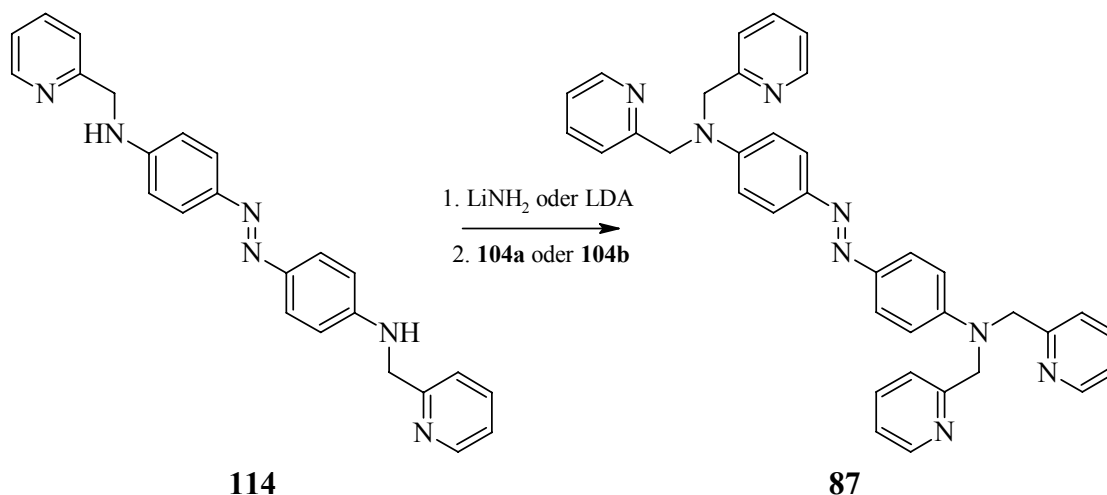
Wie ist die mangelnde Nucleophilie des sekundärenamins zu erklären? Normalerweise ist ein sekundäres Amin reaktiver gegenüber einer Alkylierung, als ein primäres Amin. Bis jetzt können nur Mutmaßungen dazu getroffen werden. Vielleicht ist **114** als Zwischenprodukt so schwerlöslich, dass es aus dem Reaktionsgleichgewicht gezogen wird. Andererseits wird auch kein *N,N*-Dipyridin-2-ylmethylazoanilin gefunden. Das Amin ist anscheinend nach der Substitution durch ein Molekül **104** nicht mehr nucleophil genug, um weiter substituiert zu werden. Dieser Effekt könnte durchaus auf das ausgedehntere System der Azoverbindung zurückzuführen sein, da das tetrapicolylsubstituierte Produkt *N,N,N',N'*-Tetrakis(pyridin-2-ylmethyl)-benzol-1,4-diamin (**112**) ja existiert und durch diese Methode dargestellt werden kann.

Wie in Kapitel 3.3.5 gezeigt, kann man die mangelnde Nucleophilie des Aminstickstoffes über die chinoide Grenzstruktur unter Beteiligung des freien Elektronenpaares erklären. Die chinoide Struktur bleibt in den mesomeren Grenzstrukturen des Aromaten oder an den Azostickstoffatomen bestehen und verhindert eine Weiterreaktion am Amino-Stickstoffatom. Die Azogruppe scheint also auch einen ungünstigen Einfluss auf die Basizität des Aminstickstoffes zu haben. Azogruppen besitzen einen (-M)-Effekt, der allerdings nicht so stark ausgeprägt ist wie der von Nitrogruppen, wohl aber ausreicht, um die Nucleophilie desamins soweit herabzusetzen, dass es nicht weiter reagieren kann. Zusätzlich könnte auch der elektronenarme Pyridin-Rest die Nucleophilie des Amin-Stickstoffatoms erniedrigen.



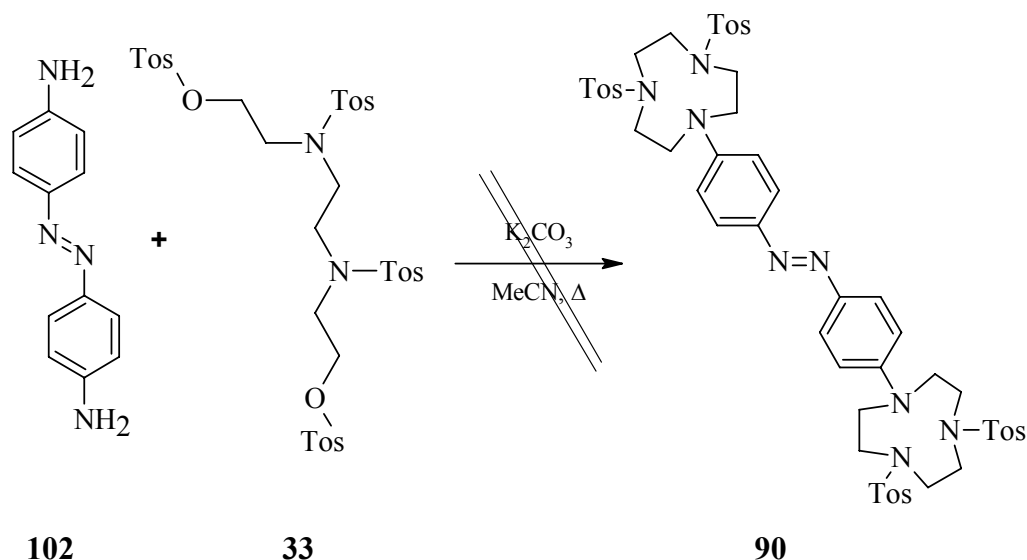
Schema 69: Der Abzug von Elektronendichte vom Amin-Stickstoff durch negativ-mesomere Effekte, hervorgerufen durch die Azogruppe beim erhaltenen Produkt **114**.

Möglicherweise kann man **114** mit einer starken Base, wie Lithiumamid oder Di-*iso*-propylamid, zum Amid deprotonieren und weiter mit einem Picolylhalogenid **104** umsetzen, dann würde man wahrscheinlich **87** erhalten. Die Versuche hierzu wurden noch nicht durchgeführt, werden aber noch weiterverfolgt.



Schema 70: Mögliche Darstellung von **87** durch Deprotonierung des Amins und weitere Umsetzung mit einem Picolylhalogenid **104a** oder **104b**.

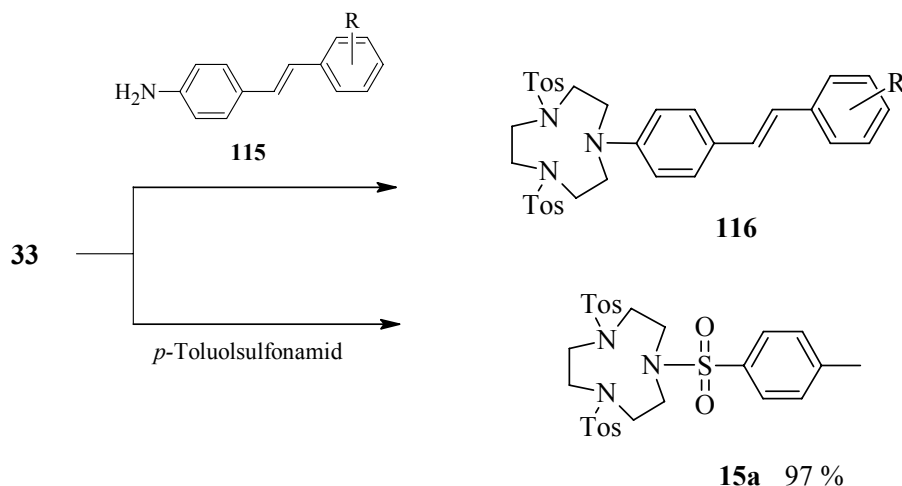
Die oben erhaltenen Ergebnisse zur Substitution von *p*-Azoanilin (**102**) konnten durch die Versuche die Azobenzoazakrone **90** aus der Umsetzung von Azoanilin **102** mit *O,O',N,N'*-Tetratosyl-*N,N'*-diethanolethylendiamin (**33**) und anschließender Freisetzung der Base zu erhalten, bestätigt werden.



Schema 71: Synthese von der Azobenzo-azakrone **90** aus Azoanilin **102** und dem Ethylendiamin-Derivat **33**.

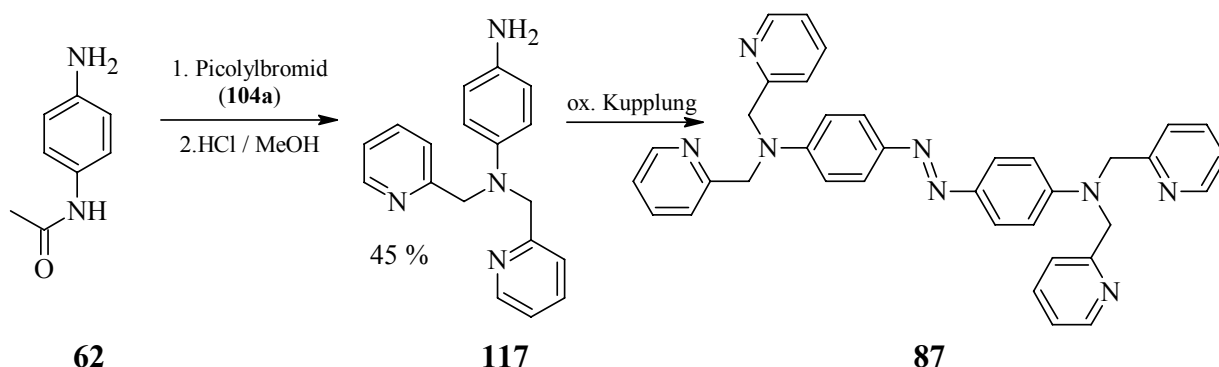
Man erhält bei dieser Umsetzung mit **102** nur untrennbare Substanzgemische und wahrscheinlich hauptsächlich Polymer, aber keinen zweifach substituierten Amin-

Stickstoffatom, obwohl die Umsetzung mit konjugierten Anilinsystemen nach *Still et al.*^[159] zu der Krone **102** und sogar mit dem sehr desaktiviertem Stickstoff von Tosylamid nach *Pulaccini*^[104] zu Tritosyltriazacyclononan **15a** führt (s. Schema 72). Also ist die Desaktivierung des Amin-Stickstoffatoms von **102** sehr wahrscheinlich auf den negativen mesomeren Effekt der Azogruppe zurückzuführen.



Schema 72: Literaturbekannte Darstellung von **116** und **15a** durch Umsetzung von **33** mit **115** oder *p*-Toluolsulfonamid.

Eine weitere Möglichkeit das Tetrapicolylanilin **87** darzustellen, verlief über *N,N*-Di(pyridin-2-ylmethyl)-4-aminoanilin (**117**), welches dann für eine oxidative Azokupplung zur Verfügung steht.



Schema 73: Darstellung von **87** von **62** ausgehend über **117**.

Die ersten Schritte hierzu wurden auf Grundlage der vorherigen Versuche nach *Buchen* schon bis zu **117** mit guten Ausbeuten durchgeführt. Allerdings stehen die Versuche zur Kupplung der Azoverbindung noch aus.

Aus den Synthesen von **117** konnten Kristalle von **117·HCl** erhalten werden, die sich für eine Einkristallstrukturanalyse eignen. Die Struktur ist in Abb. 18 gezeigt.

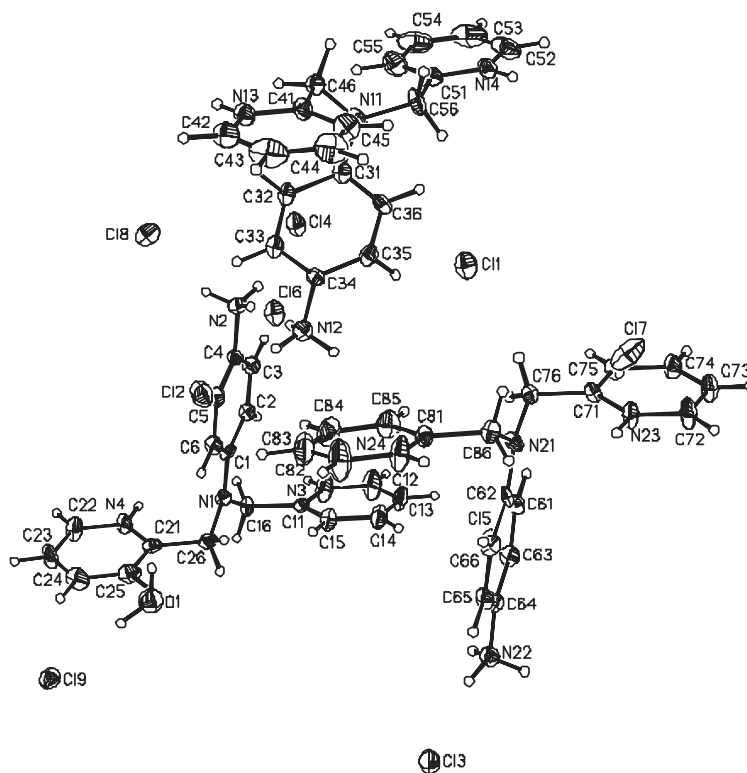
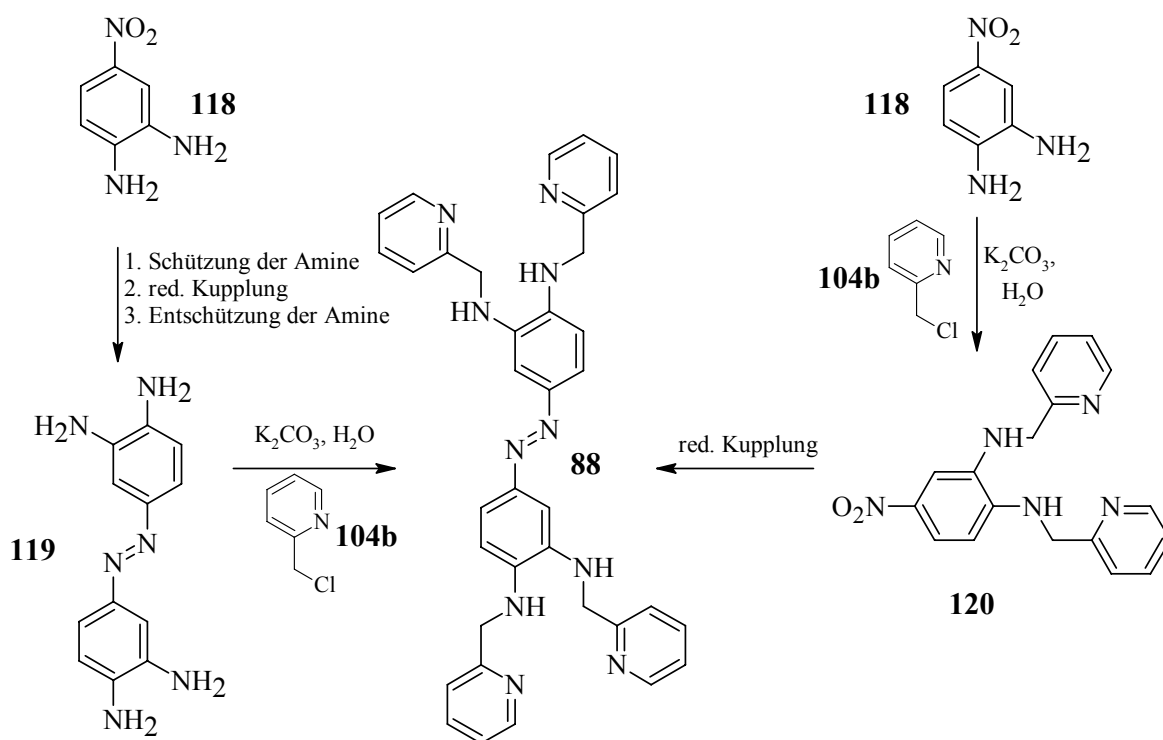


Abb. 18: Röntgenstruktur von **117·HCl** mit thermischen Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In der Elementarzelle liegen drei Moleküle **117** als Trihydrochloride vor. Die 1,4-Diamino-Einheiten stehen jeweils senkrecht auf einer Ebene, die von den zwei Picolyl-Einheiten aufgespannt wird. Die Struktur sieht wie eine Art Propeller aus.

3.7.4 Darstellung von 4,4'-Azo-bis(phenylendiamin)-Derivaten



Schema 74: Synthesemöglichkeiten zur Darstellung von *N,N',N'',N'''*-tetrasubstituierten 4,4'-Azo-bis(phenylendiamin)-Derivaten.

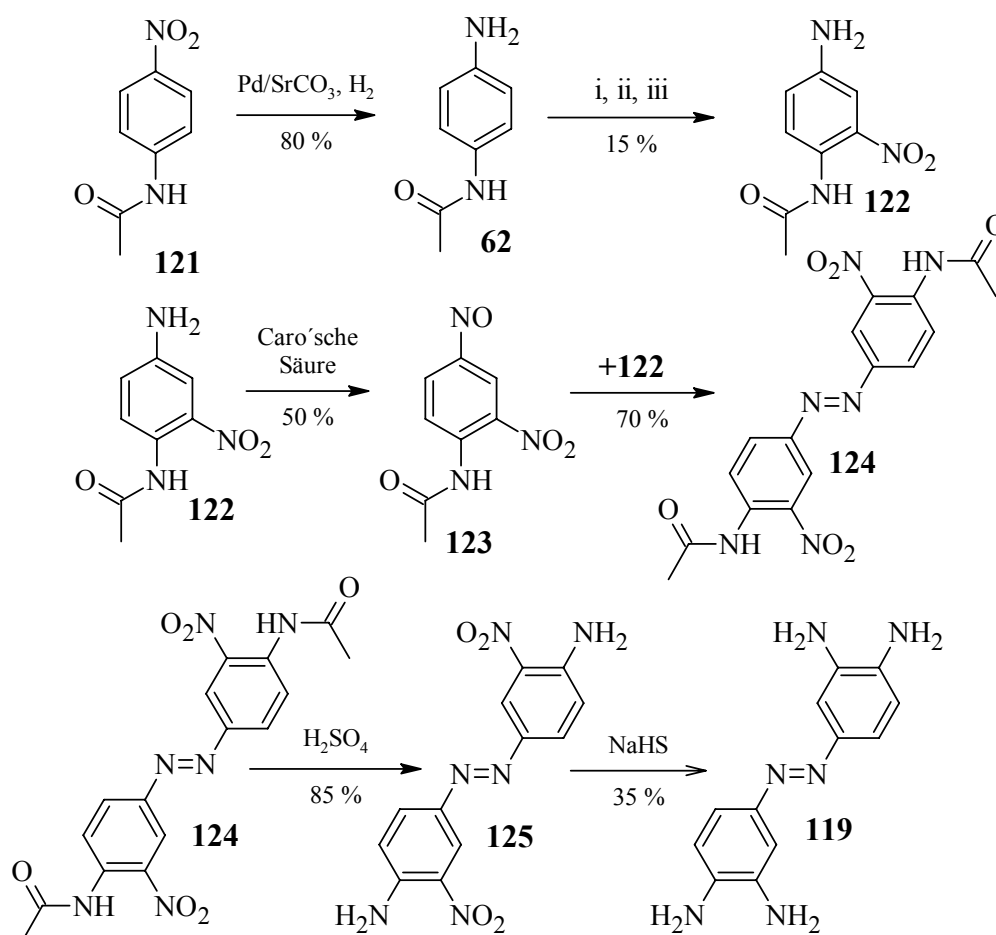
Nachdem die Versuche zur Darstellung vom Tetrapicolylazoanilin (**87**) nur zum beidseitig einfach Picolyl-substituierten Produkt führten, wuchs die Idee die jeweils einfache Substitution der Aminstickstoffatome an *o*-Phenylendiamin-Derivaten durchzuführen. Hier ergäbe sich sogar eine Kavität für Metallzentren, die nicht nur drei, wie beim Azoanilin-Derivat **87**, sondern vier Koordinationsstellen absättigen würde. Am besten wären hierfür solche Derivate geeignet, die schon eine Möglichkeit besäßen, sie weiter zu funktionalisieren bzw. schon die Azoverbindung darstellen.

Als schon funktionalisiertes Derivat bot sich 4-Nitrophenylendiamin (**118**) an. Dies ist eine kostengünstig zu erwerbende Chemikalie, welche die gewünschten Voraussetzungen erfüllt. In *p*-Stellung existiert eine Nitrogruppe, die eventuell reduktiv, oder nach der Reduktion zum Amin auch oxidativ, für eine Azokupplung eingesetzt werden kann (s. Abschnitt Allgemeines zu Azokupplungen Kapitel 3.4.2).

Die Darstellung von *N,N',N'',N'''*-Tetrakis(pyridin-2-ylmethyl)azobenzol-3,3',4,4'-tetramin (**88**) kann wieder auf zweierlei Wegen erfolgen. Entweder wird zuerst die Azoverbindung **119** dargestellt und diese dann mit Picolyl-Derivaten wie **104a/b** umgesetzt oder es erfolgt zuerst die Umsetzung einer Vorläuferverbindung wie dem Nitrophenylendiamin **118** mit z.B. **104a,b**. Die erhaltene Verbindung kann dann durch eine Azokupplung verknüpft werden. Im Nachfolgenden werden beide Wege beschrieben.

3.7.4.1 Synthese von 4,4'-Azo-bis(phenylendiamin) (**119**)

Die Darstellung der Azoverbindung **119** ist nur von *Atkinson et al.*^[170] im Jahre **1959** beschrieben worden. Die Gesamtausbeute der acht Stufen umfassenden Synthese beträgt etwa 1.5%. Dabei wird der in Schema 75 beschriebene Syntheseweg ausgehend von *p*-Nitroacetanilid (**121**) verfolgt.

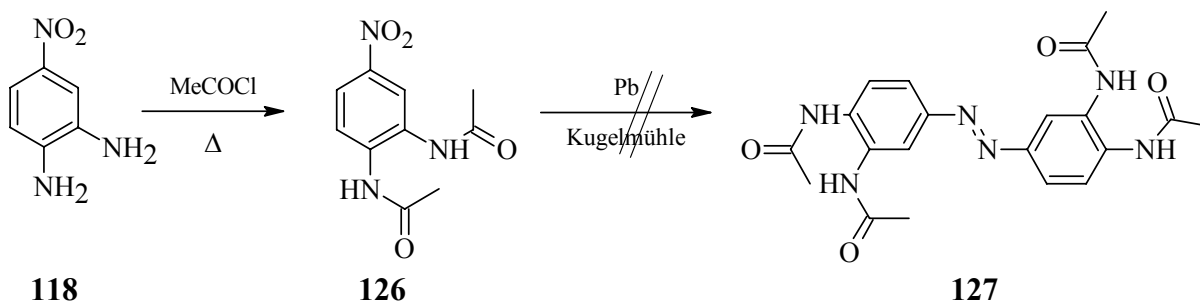


Schema 75: Synthese von 4,4'-Azo-bis(phenylendiamin) (**119**) nach *Atkinson et al.*^[170] mit 1.5% Ausbeute. (i) Phthalsäureanhydrid, (ii) HNO₃/H₂SO₄, (iii) NH₃(aq.), Δ.

Der von *Atkinson et al.* beschrittene Weg sollte wegen der schlechten Gesamtausbeute nicht nachvollzogen werden. Vielmehr sollte in dieser Arbeit die Synthese wesentlich verkürzt werden.

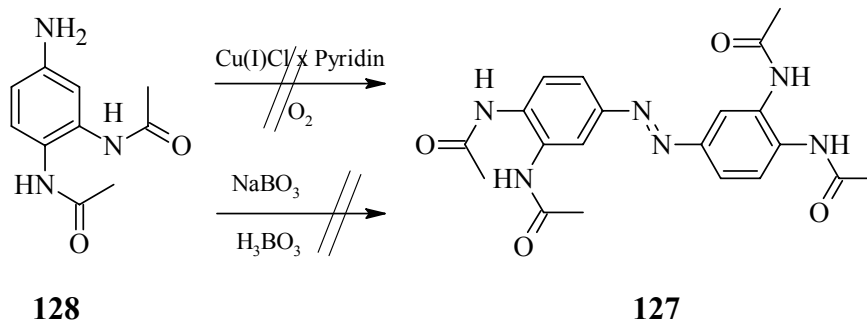
Hierzu bot sich das Nitrophenylendiamin **118** an. Dieses sollte mit Acetylchlorid zum 4-Nitro-*N,N'*-diacetyl-1,2-phenylendiamin (**126**) nach *X.-X. Lu*^[171] umgesetzt werden, welches dann unter Katalyse von Palladium auf Kohle mit Wasserstoff nach *Becker, Köhler* und *Reichardt* quantitativ zum 4-Amino-1,2-phenylendiacetamid (**128**) reduziert wurde. Die von *X.-X. Lu* vorgeschlagene Reduktion mit Ruthenium konnte nicht mit der von ihm erhaltenen Ausbeute nachvollzogen werden.

Zur Darstellung von 4,4'-Azo-bis[*N,N'*-diacetyl-1,2-phenylendiamin] (**127**) wurde sowohl eine reduktive, als auch eine oxidative Methode ausprobiert. Hier kam für die reduktive Methode die altbewährte Vermahlung in der Kugelmühle zum Einsatz, was allerdings nicht zum Produkt führte. Man erhielt nur ein Gemisch aus Edukt und undefiniertem Polymer.



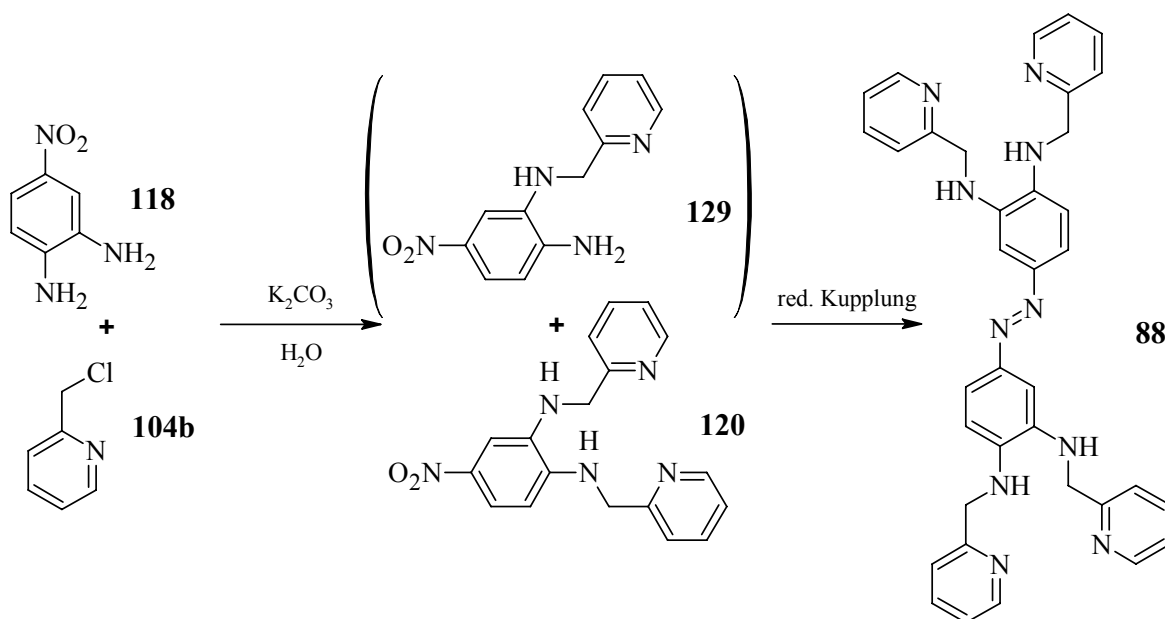
Schema 76: Darstellung von 4-Nitro-1,2-phenyldiacetamid (**118**) und anschließende Reduktion in der Kugelmühle zur Azoverbindung **127**.

Für die oxidative Kupplung wurden sowohl die Kupfer(I)chlorid- als auch die Natriumperborat-Methode angewendet. Auch diese beiden Methoden führten nicht zum gewünschten Produkt. Andere basisch katalysierte Reduktionen wurden wegen der möglichen Verseifung der Essigsäureamide nicht durchgeführt.



Schema 77: Syntheseversuch von **127** über die Kupfer(I)chlorid-Methode und Natriumperborat-Methode.

3.7.4.2 Darstellung Picolyl-substituierter Nitrophenylendiamine



Schema 78: Darstellung von 4-Nitro-*N,N'*-di(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (**120**) bzw. 4-Nitro-*N*-di(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (**129**) und mögliche reduktive Azokupplung zum 4,4'-Azo-bis(phenylendiamin)-Derivat (**88**).

Da die Darstellung von **127** und damit von 4,4'-Azo-bis(1,2-phenylendiamin) (**119**) nicht durchführbar war, sollte die zweite mögliche Synthesestrategie zum Tragen kommen. Das Nitrophenylendiamin **118** wurde also nach der Vorschrift von *Buchen* mit Picolylbromid Hydrobromid (**104a·HBr**) umgesetzt.

Dabei ergaben sich zwei noch nicht literaturbekannte Produkte 4-Nitro-2-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (**129**) und 4-Nitro-*N,N'*-di(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (**120**). Die Amino-Gruppe in 1-Position ist weniger nucleophil als die in 2-Position und wird daher erst als zweite Aminogruppe vom Picolylhalogenid **104** substituiert. Dies wurde festgestellt, als die Reaktion zum doppelt umgesetzten Produkt frühzeitig abgebrochen und fast nur **129** erhalten wurde. Von **129** wurden auch Kristalle erhalten, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. An der Struktur ist sehr gut ersichtlich, wie die Stickstoffe einen Halbkreis bilden. Hier könnten Metallzentren angelagert bzw. komplexiert werden.

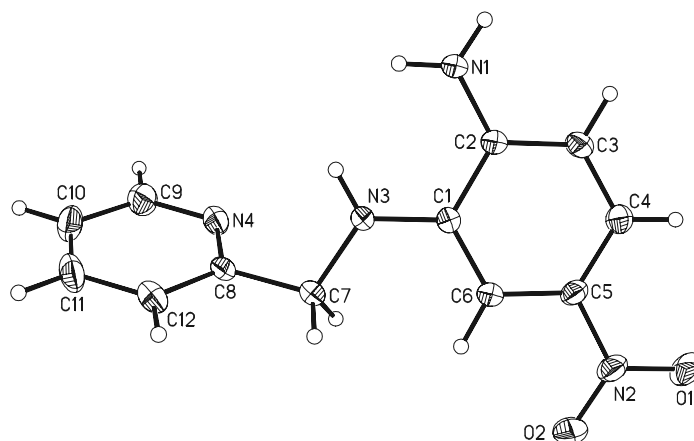
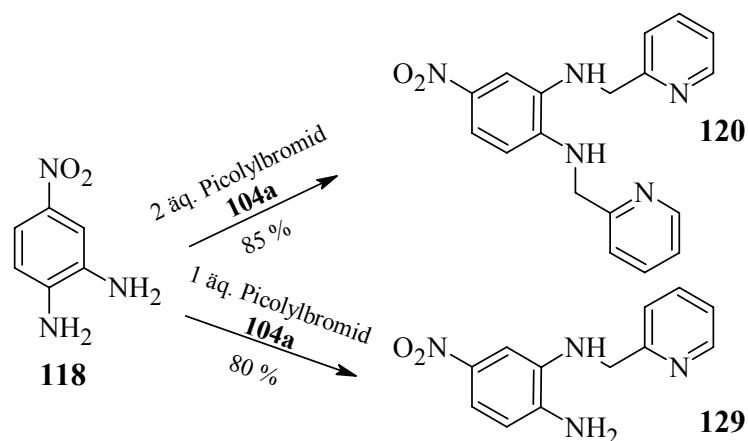


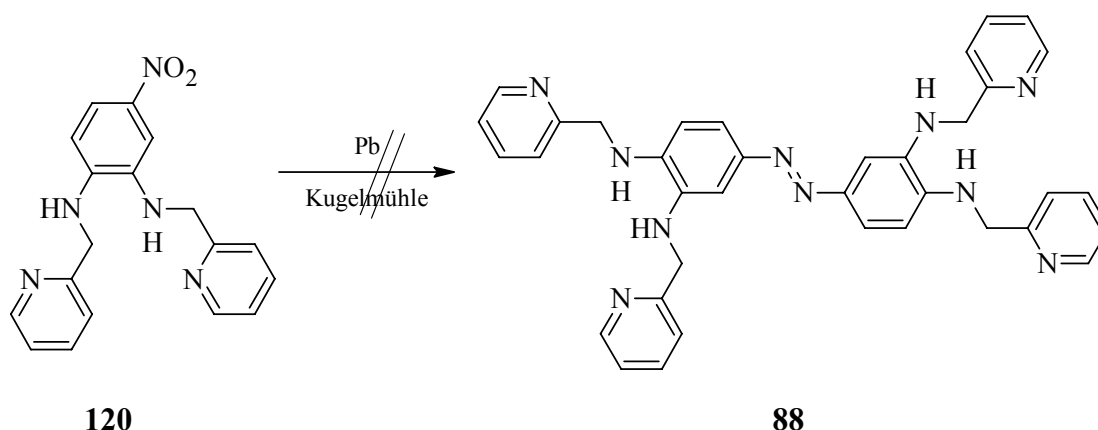
Abb. 19: Röntgenkristallstruktur von 4-Nitro-2-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (**129**) mit thermischen Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Verbindung 4-Nitro-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (**120**), die nach denselben Versuchsbedingungen, nur mit längerer Reaktionszeit, synthetisiert wurde, konnte auch nach mehreren Kristallisationsversuchen, z.B. aus Ethanol, Acetonitril u.a. oder nach der Diffusions-Kristallisationsmethode, nur als amorpher Feststoff erhalten werden.



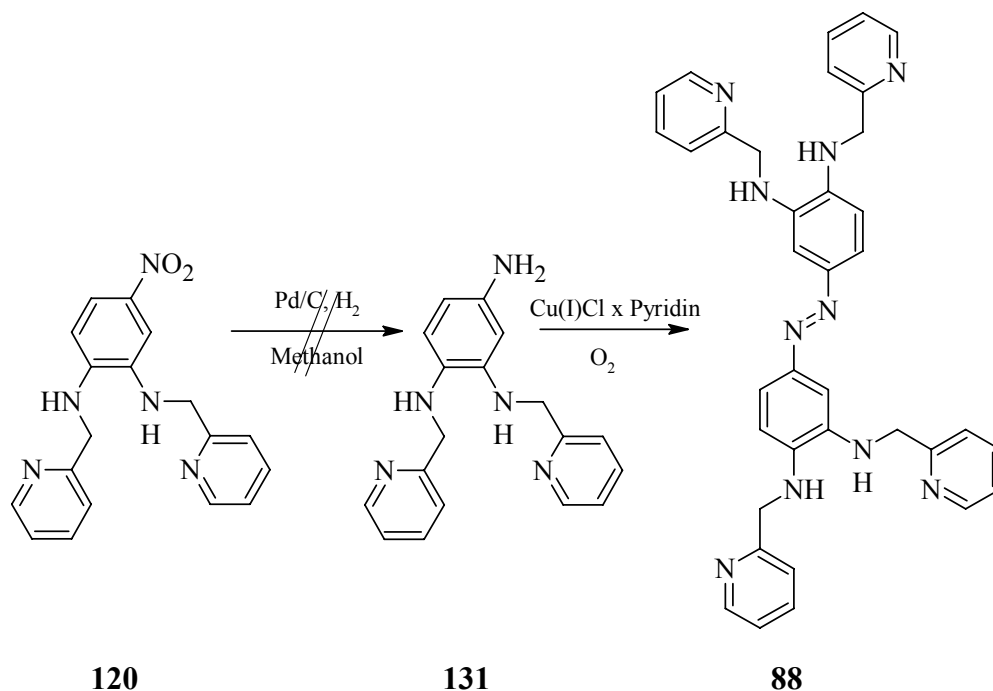
Schema 79: Darstellung von **120** und **129**.

Die Durchführung der Azokupplung über die Vermahlung mit Blei in der Kugelmühle lieferte kein 4,4'-Azo-bis[*N,N'*-di(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin] (**88**). Man erhielt das Nitrophenylendiamin **118**, 2-Picolin (**105**) und Polymer. Die benzyliche Bindung wird also reaktiv gespalten und das bevor eine Azoverbindung gebildet werden kann.



Schema 80: Reduktive Azokupplung durch Vermahlung in der Kugelmühle von **120** zu **88**.

Die oxidative Azokupplung konnte aber auch nicht angewandt werden, da die Reduktion mit Palladium auf Kohle unter Wasserstoff-Atmosphäre, nicht nur bis zum *p*-Amino-*N,N'*-di(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (**131**) führte, sondern auch die benzylicischen Gruppen reaktiv entfernt wurden. Man erhielt also 4-Amino-*o*-Phenylendiamin. Eine Reduktion mit Zink oder Zinn unter saurer Katalyse muss noch durchgeführt werden.

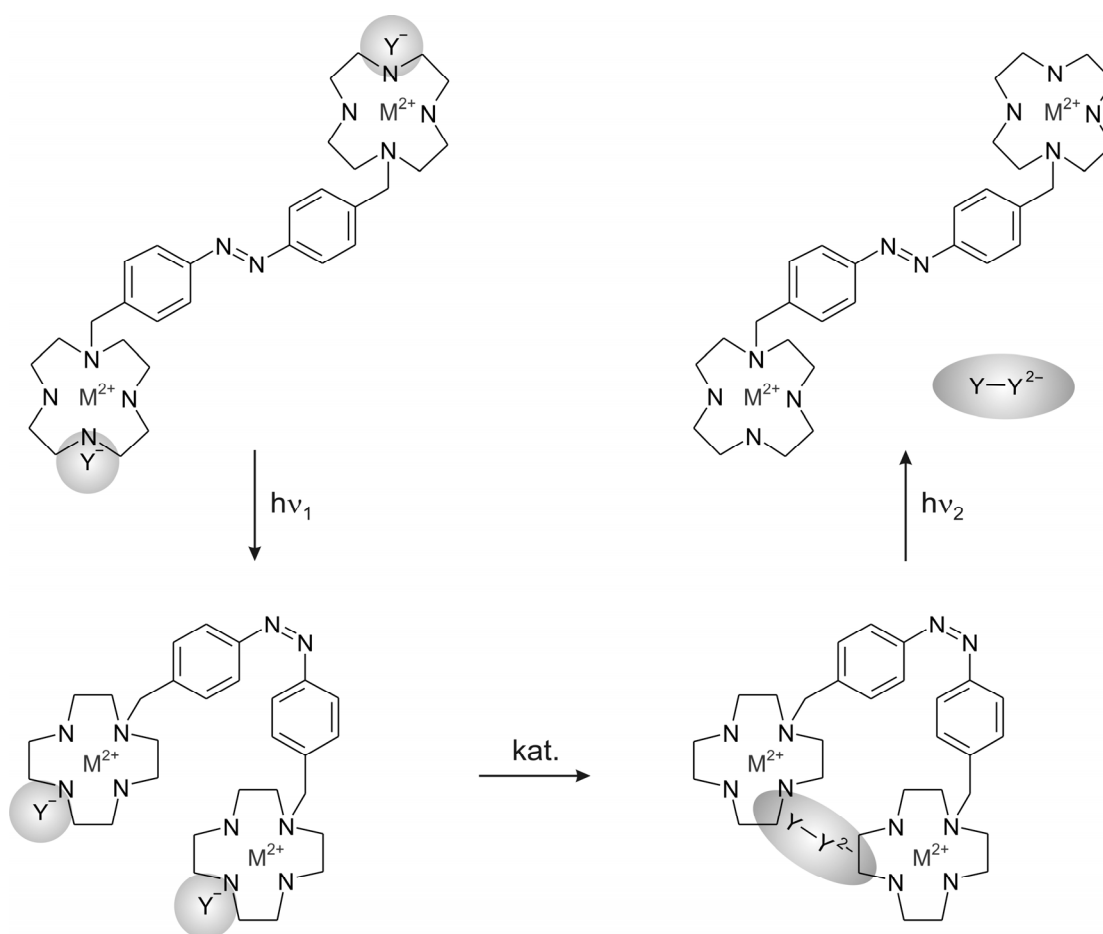


Schema 81: Versuch der Reduktion von **120** zu **131** und anschließende oxidative Azokupplung zu **88**.

Da bis jetzt alle Versuche **88** darzustellen gescheitert sind, müssen hierfür in der Zukunft weitere Untersuchungen zur Synthese unternommen werden. Vorschläge hierfür werden im Ausblick diskutiert.

3.8 Darstellung der Komplexe von **11** mit verschiedenen Metallsalzen

Die Darstellung von Komplexverbindungen ist für diese Arbeit von essentiellm Interesse. Bei der artifiziellen, lichtgetriebenen Kondensation von Pyrophosphat bzw. Divanadat wird der Komplex **11** mit einem Zinksalz $\text{ZnX}_2@11$ benötigt. Das Zink erfüllt dabei zwei Aufgaben. Erstens soll eine starke Bindung des Phosphats bzw. Vanadats erreicht werden und zweitens soll es die negative Ladung herabsetzen, die beim Phosphat über das gesamte Molekül auf die Sauerstoffatome verteilt ist. Dies kann über mesomere Grenzformeln erklärt werden, wie sie in Schema 1 gezeigt sind. Ist nun eines der Sauerstoffatome des Phosphats koordinativ an Zink gebunden, wird negative Ladung aus dem Phosphat abgezogen, da die σ -Bindung zum Zink durch ein freies Elektronenpaar des Liganden ausgebildet wird. Durch die Absenkung der negativen Ladung können die Phosphateinheiten nun besser in räumliche Nähe gebracht werden, da die Coulomb-Abstoßung zwischen zwei Einheiten geringer ist (s. Schema 82).



Schema 82: Schematische Darstellung zur Komplexierung und Dimerisierung von negativ geladenen Ionen (Y^-) wie Phosphat oder Vanadat durch Komplexe von **11** mit z.B. Zinkionen ($\text{ZnX}_2@11$).

Zur Darstellung des Komplexes von **11** mit Zinkchlorid wie auch mit Zinkperchlorat wurde **11** in wenig Methanol gelöst (etwa 10 mL Methanol pro 300 mg **11**). Hierzu wurde die doppelte Molmenge Zinksalz, welches in 10 mL dest. Wasser gelöst war, unter Rühren zugetropft. Nach 10 min wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und dann getrocknet. Die Mutterlauge wurde weiter eingengt und daraus weiteres Produkt erhalten. Man erhielt $\text{ZnX}_2@11$ aus den jeweiligen Ansätzen mit mindestens 85 % Ausbeute als orangefarbenen, amorphen Feststoff. Interessant ist, dass die massenspektrometrische Untersuchung im ESI-MS für $\text{ZnCl}_2@11$ einen Peak bei 376 m/z ergibt. Dies ist der Wert, den man für den zweifach positiv geladenen Zinkkomplex mit nur je einem Chloridion an den Zinkatomen errechnet. Das deutet auf die Struktur hin, die in Abbildung 20 gezeigt ist. Hier ist jedes Zinkatom quadratisch-pyramidal von der Krone Cyclen (**10**) und einem Chloridion komplexiert.

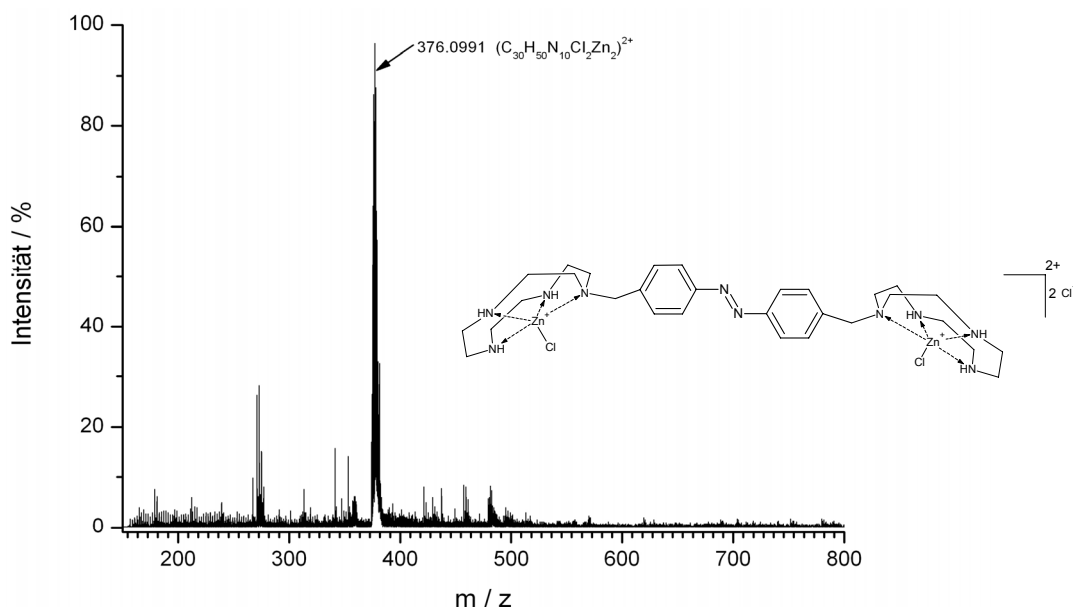


Abb. 20: ESI-MS-Spektrum von $\text{ZnCl}_2@11$ mit einem m/z-Wert von 376, was der Masse vom zweifach positiv geladenen $\text{ZnCl}_2@11$ mit nur zwei Chlorid-Ionen entspricht.

Diese Struktur steht im Einklang mit der Röntgenstruktur, die *Chadim*^[94] von Kristallen des Komplexes von 1,4,8,11-Benzotetraazacyclopentadecan (**132**) mit Zinkchlorid erhalten hat. Diese wird in Abb. 21 gezeigt.

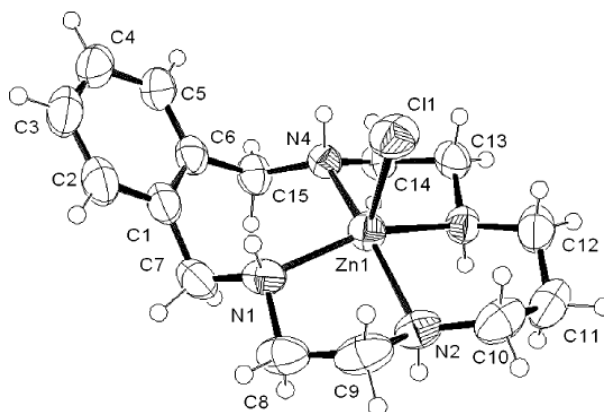


Abb. 21: ORTEP-Diagramm von $\text{ZnCl}_2@132$ von *Chadim*^[94] mit thermischen Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Man sieht hervorragend die Einbettung des Zinkions in die Krone **132** und die Komplexbildung nur eines Chloridions, was zu einer quadratisch pyramidalen Struktur führt, obwohl für Zink eher eine oktaedrische erwartet wird.

Die Darstellung der Komplexe von **11** mit Nickelperchlorat wurde auf dieselbe Weise durchgeführt. Daraus konnten aber keine schlüssigen Ergebnisse erhalten werden. Weder durch NMR-Spektroskopie noch Massenspektrometrie konnten Signale zugeordnet werden, die auf den Komplex $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@11$ hinweisen würden.

Die Darstellung von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@11$ konnte also mit dem käuflich erwerbbaaren Hexaaquaperchloratsalz nicht durchgeführt werden. Daher wurde versucht den Komplex $\text{NiX}_2@11$ durch Umkomplexierung aus dem Komplex Nickel(II)hexaacetonitril-tetrafluoroborat zu erhalten. Dieser wird im Arbeitskreis von Prof. *Tuczek* am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel verwendet, um die Metallionen auch durch schwache Liganden zu komplexieren. Acetonitril ist ein sehr schwacher Ligand, der sehr schnell durch fast jeden anderen Liganden ausgetauscht wird. Außerdem wurde die Synthese nun unter „open-bench“-Schlenktechnik^[172] durchgeführt. Dies ist vor allem nötig, um den sehr labilen Hexaacetonitrilkomplex vor Feuchtigkeit zu schützen. Jegliches Wasser würde die Komplexe in die stabileren Aquakomplexe überführen, die schwieriger substituiert werden könnten. Der Komplex konnte im ESI-MS nachgewiesen werden.

Zum besseren Verständnis der Bindungseigenschaften und der magnetischen Momente, die in den Komplexen auftreten können, sollten auch die Komplexe von Cyclen (**10**) mit Nickel(II)-Salzen dargestellt werden. Dies sollte ebenfalls durch die Umsetzung mit dem Hexaacetonitrilkomplex erfolgen.

Zur Darstellung der Komplexe wurden nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift aus dem Arbeitskreis *Tuczek* insbesondere von *Stephan* ca. 0.5 mmol der Liganden Cyclen (**10**) bzw. **11** in ca. 15 mL abs. entgastem Acetonitril unter Stickstoff-Atmosphäre vorgelegt und mit einer Lösung vom Hexaacetonitrilkomplex in 10 mL desselben Lösungsmittels versetzt. Die Mischung von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@10$ verfärbte sich sofort von hellblau zu violett. Diese Farbe wurde auch für einen oktaedrischen Komplex erwartet, für einen ebenfalls möglichen quadratisch-planaren Komplex würde man eine gelbe oder orange Farbe erwarten. Aus dieser Lösung fielen durch Kühlung rund geschliffene, blaue Kristalle aus. Diese eigneten sich hervorragend für die Röntgenstrukturanalyse. Hierbei ergab sich ein überraschendes Ergebnis. Die aus der Farbe abgeleitete Struktur eines oktaedrischen Komplexes konnte zwar bestätigt werden, es wurde allerdings die in Abbildung 22 gezeigte Struktur erhalten, in der Nickel von zwei Molekülen Cyclen (**10**) komplexiert wird und nicht von nur einem Molekül **10** und zwei weiteren Lösungsmittelmolekülen. Dabei nehmen nur jeweils drei Stickstoffatome von **10** an der Koordination teil. Das letzte Stickstoffatom (N4 und N13, s. Abb. 22) komplexiert nicht. Die Bildung dieses Komplexes überrascht, da schon *Antunes et al.*^[71] Komplexierungskonstanten solcher Komplexe bestimmt haben und feststellten, dass sich in Lösung nur 1 : 1-Komplexe ausbilden. Dies spricht dafür, dass dies nur die vorherrschende Struktur im Kristall ist. Eine ähnliche oktaedrische Struktur ist allerdings von Triazaacyclononan (**15**)^[173] mit Nickel bekannt. Hier bildet sich ebenfalls eine Sandwichstruktur wie die unten gezeigte aus.

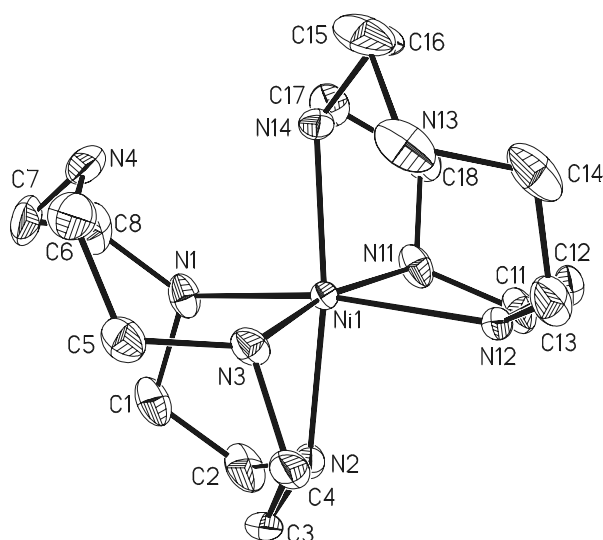


Abb. 22: Röntgenstruktur von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@(\mathbf{10})_2$ mit thermischen Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Nickel-Kation ist oktaedrisch von den Cyclenmolekülen komplexiert und je ein Stickstoffatom der Krone nimmt nicht an der Komplexierung Teil. Anionen und in den Kristall eingeschlossenes Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Für die Zielverbindung **11** konnten auch nach mehreren Versuchen keine Kristalle, sondern nur ein amorphes Pulver mit Nickelsalzen erhalten werden, dass dies schwierig ist, ist allerdings für verbrückte Doppelkomplexe von Cyclen-Derivaten und seinen Homologen mit Metallsalzen bekannt.^[174] Die Verbrückung mit einem photoschaltbaren Element wie **11**, welches zusätzlich isomerisieren kann, macht die Kristallisation nicht einfacher. Die magnetischen Eigenschaften der Komplexe werden in Kapitel 3.11 diskutiert.

3.9 Messung der Komplexzusammensetzung

3.9.1 Allgemeines

Um eine Abschätzung der Komplex-Stabilität und Stöchiometrie der geplanten azoverbrückten Komplexe zu erhalten, wurden UV-Titrationsmessungen mit den noch nicht zur Azoverbindung gekuppelten Verbindungen **129** und **120** durchgeführt. Die Messung einiger Liganden wie Cyclen (**10**), TACN (**15**) oder **11** konnte nicht durchgeführt werden, die erwarteten signifikanten Änderungen im Spektrum durch Zugabe von Metallsalzen wie Nickel(II) oder Zink(II) konnten bei den geringen Konzentrationen nicht beobachtet werden. Die Gründe hierfür liegen auf der Hand. Durch die fehlende Konjugation zu einer chromophoren Gruppe ergibt sich durch die Wechselwirkung von Ligand und Metallsalz, im Falle von Zink, nur eine Verschiebung im fernen UV. Hier allerdings kann aufgrund der Eigenabsorption des Lösungsmittels keine Aussage über eine Änderung in der Absorption des möglicherweise gebildeten Komplexes gemacht werden. Dieser Effekt wäre einfach zu klein gegenüber der Absorption des Lösungsmittels. Die Detektion möglicher Absorptionen von Nickelsalzen konnte ebenfalls nicht durchgeführt werden, da im beobachteten Bereich auch der Hexaaquanickel(II)-Komplex absorbiert und eine Auswertung der Zunahme an Absorption nicht eindeutig auf den sich bildenden Komplex (z.B. $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@10_2$) zurückgeführt werden konnte.

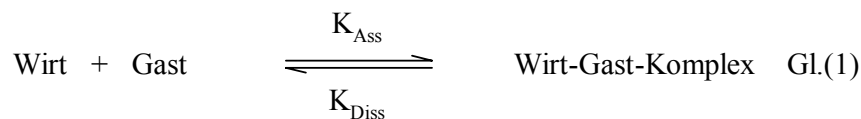
Für eine NMR-Titration mit Zink als Metallion liegen die signifikanten Signale, z.B. der NH-Protonen für **10**, **11** und **15** zu eng beieinander, so dass hier keine direkte Messung möglich ist. Allerdings ergibt sich bei **11** für die Methylenbrücke zwischen Aromat und Cyclen (**10**) eine Änderung der chemischen Verschiebung. Die Titration wurde daher auf Grundlage dieses Signals durchgeführt. In Zukunft müssen hierfür zusätzlich noch calorimetrische Messungen durchgeführt werden.

In dieser Arbeit wurde versucht, die Komplexassoziationskonstanten von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@120$, $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@129$ und $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@120$ über UV-Titrationsmessungen und von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ über NMR-Titrationsmessungen zu bestimmen.

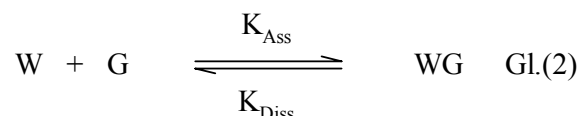
Im Folgenden wird kurz auf die Grundlagen zur Messung der Assoziationskonstanten eingegangen.

3.9.2 Grundlagen zur Bestimmung einer Assoziationskonstanten

Die Bildung des Wirt-Gast-Komplexes unterliegt folgender Gleichgewichtsreaktion:



Oder in abgekürzter Schreibweise :



Das Massenwirkungsgesetz liefert für die Assoziationskonstante K_{Ass} für einen 1 : 1-Komplex:

$$K_{\text{Ass}} = \frac{[\text{WG}]}{[\text{W}] \cdot [\text{G}]} \quad \text{Gl.(3)}$$

und für einen 2 : 1-Komplex:

$$K_{\text{Ass}} = \frac{[\text{WG}]}{[\text{W}]^2 \cdot [\text{G}]} \quad \text{Gl.(4)}$$

Die Wirt- bzw. Gastkonzentrationen sind direkt mit den entsprechenden Anfangskonzentrationen verknüpft:

$$[\text{W}] = [\text{W}]_0 - [\text{WG}] \quad \text{bzw.} \quad [\text{G}] = [\text{G}]_0 - [\text{WG}] \quad \text{Gl.(5)}$$

Also erhält man aus Gleichung (3):

$$K_{\text{Ass}} = \frac{[\text{WG}]}{([\text{W}]_0 - [\text{WG}]) \cdot ([\text{G}]_0 - [\text{WG}])} \quad \text{Gl.(6)}$$

Gleichung (6) stellt einen Ausdruck für die Assoziationskonstante in Abhängigkeit von der Wirt-Gast-Komplex-Konzentration im Gleichgewicht dar.

3.9.2.1 Grundlagen für die UV-Titration

Die Absorption (Extinktion) einer Lösung lässt sich durch das *Lambert-Beersche* Gesetz beschreiben:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl.(7)}$$

A = Absorption

I_0 = Intensität des einfallenden Lichts

I = Intensität des austretenden Lichts

ε = molarer Extinktionskoeffizient ($100 \text{ cm}^2 / \text{mol}$)

c = Konzentration (mol / L)

d = Schichtdicke der Lösung (1 cm)

Werden die Spektren immer in der gleichen Küvette mit einer Schichtdicke von 1 cm aufgenommen, ist (d) konstant und Gl. 7 lässt sich zu Gl. 8 vereinfachen:

$$\frac{A}{d} = A' = \varepsilon \cdot c \quad \text{Gl.(8)}$$

Die Absorption ist in verdünnter Lösung eine additive Eigenschaft, so dass für n absorbierende Spezies in der Lösung gilt:

$$A'_{ges} = \sum_n A'_n = \sum_n \varepsilon_n \cdot c_n \quad \text{Gl.(9)}$$

Unterscheidet sich der Extinktionskoeffizient von Komplex und Ausgangssubstanzen, folgt für die Änderung der Konzentration einer absorbierenden Spezies in der Lösung auch eine Änderung der Gesamtabsorption. Erfolgt die Metallsalzzugabe bei der titrimetrischen Bestimmung der Assoziationskonstante (K_{Ass}) zu einer definierten Menge an freiem Liganden in kleinen Schritten, liegen drei unterschiedliche Spezies in der Lösung vor (Metallsalz, freier Ligand und Komplex). Für die Gesamttextinktion ergibt sich somit aus Gl. 7 und Gl. 8:

$$A'_{ges} = A'_M + A'_L + A'_{ML} \quad \text{Gl.(9)}$$

$$A'_{ges} = \varepsilon_M \cdot c_M + \varepsilon_L \cdot c_L + \varepsilon_{ML} \cdot c_{ML} \quad \text{Gl.(10)}$$

Bei einer Komplexstöchiometrie von 1 : 1 (Metall : Ligand) kann die Konzentration des Metallions und des freien Liganden durch $c_M = c_{M0} - c_{ML}$ bzw. $c_L = c_{L0} - c_{ML}$ ersetzt werden (c_{M0} , c_{L0} = eingesetzte Konzentration des Metallsalzes bzw. des freien Liganden). Damit wird aus Gl. 10:

$$A'_{ges} = \varepsilon_M \cdot (c_{M0} - c_{ML}) + \varepsilon_L \cdot (c_{L0} - c_{ML}) + \varepsilon_{ML} \cdot c_{ML} \quad \text{Gl.(11)}$$

Nach der Konzentration des Komplexes (c_{ML}) aufgelöst:

$$c_{ML} = \frac{A'_{ges} - \varepsilon_L \cdot c_{L_0} - \varepsilon_M \cdot c_{M_0}}{(\varepsilon_{ML} - \varepsilon_L - \varepsilon_M)} \quad \text{Gl.(12)}$$

Der Extinktionskoeffizient des Komplexes (ε_{ML}) ist durch Zugabe eines großen Überschusses an Metallion zu dem vorgelegten Liganden bestimmbar. Unter der Annahme, dass der Ligand vollständig komplexiert vorliegt, entspricht die Konzentration des Komplexes (c_{ML}) der des eingesetzten Liganden (c_{L_0}). Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes erhält man:

$$c_{ML} = \frac{\frac{A'_{ges}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{L_0}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{M_0}}{c_{M_0}}}{\frac{A'_{ges}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{L_0}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{M_0}}{c_{M_0}}} \quad \text{Gl.(13)}$$

Da die verwendeten Metallsalze nicht in dem untersuchten Wellenlängenbereich absorbieren ($A'_{M_0} = 0$), folgt:

$$c_{ML} = \frac{\frac{A'_{ges}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{L_0}}{c_{L_0}}}{\frac{A'_{max}}{c_{L_0}} - \frac{A'_{L_0}}{c_{L_0}}} \quad \text{Gl.(14)}$$

$$= \frac{A'_{ges} - A'_{L_0}}{A'_{max} - A'_{L_0}} \cdot c_{L_0} \quad \text{Gl.(15)}$$

Durch Einsetzen in die Gleichung 6 kann man K_{Ass} nun durch Messung der Absorptionen und Umrechnung in die Konzentrationen bestimmen.

$$K_{Ass}(1:1) = \frac{c_{ML}}{(c_{M_0} - c_{ML})(c_{L_0} - c_{ML})} \quad \text{Gl.(16)}$$

Diese Gleichung gilt streng genommen nur für 1:1-Komplexe. Eine analoge mathematische Betrachtung liefert allerdings auch für einen 2:1-Komplex ein gutes Ergebnis, wenn wir davon ausgehen, dass der gebildete Komplex die einzige vorliegende Spezies am Äquivalenzpunkt ist. Dies ist bei sehr großen Assoziationskonstanten, wie sie von ähnlichen Komplexen schon gemessen wurden,^[175] näherungsweise anzunehmen. Dazu muss in der Gleichung für das Massenwirkungsgesetz der Term für die Konzentration des Liganden geändert werden:

$$K_{Ass}(2:1) = \frac{c_{ML_2}}{(c_{M_0} - c_{ML_2})(c_{L_0} - c_{ML_2})^2} \quad \text{Gl.(17)}$$

3.9.2.2 Grundlagen für die NMR-Titration

Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man für die Wasserstoffatome an der Methylenbrücke von **11** eine chemische Verschiebung der Signale, die direkt proportional zur Bildung des Komplexes ist. Die beobachtete chemische Verschiebung gehorcht folgendem Zusammenhang:

$$\delta_{beob} = \frac{[W]}{[W]_0} \cdot \delta_W + \frac{[WG]}{[W]_0} \cdot \delta_{WG} \quad \text{Gl.(18)}$$

mit: δ_W : chemische Verschiebung der Wasserstoffatome im freien Wirtsmolekül

δ_{WG} : chemische Verschiebung der Wasserstoffatome im Wirt-Gast-Komplex

Je nachdem, wie viel Wirt komplexiert bzw. unkomplexiert vorliegt, dominiert die chemische Verschiebung des freien Wirtes bzw. die des Wirt-Gast-Komplexes.

Man betrachtet experimentell die Änderung der chemischen Verschiebungen. Sie sei wie folgt definiert:

$$\Delta\delta_{beob} = |\delta_{beob} - \delta_W| \quad \text{Gl.(19)}$$

Die maximale Änderung der chemischen Verschiebung liegt vor, wenn der Wirt vollständig mit Gastmolekülen komplexiert ist. Die chemische Verschiebung δ_{beob} entspricht dann genau der des Wirt-Gast-Komplexes.

$$\Delta\delta_{max} = |\delta_{WG} - \delta_W| \quad \text{Gl.(20)}$$

Für die beobachtete chemische Verschiebung gilt mit den Gleichungen (18) und (20):

$$\Delta\delta_{beob} = \frac{[WG]}{[W]_0} \cdot \Delta\delta_{WG} \quad \text{Gl.(21)}$$

Für die Wirt-Gast-Konzentration in Abhängigkeit zur Änderung der chemischen Verschiebung gilt also:

$$[WG] = [W]_0 \cdot \frac{\Delta\delta_{beob}}{\Delta\delta_{WG}} \quad \text{Gl.(22)}$$

Bezieht man Gleichung (22) in Gleichung (6) mit ein, so erhält man einen Zusammenhang zwischen der Assoziationskonstanten K_{Ass} und der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{beob}$:

$$K_{Ass} = \frac{\Delta\delta_{beob} / \Delta\delta_{max}}{\left(1 - \Delta\delta_{beob} / \Delta\delta_{max}\right) \cdot \left([G]_0 - [W]_0 \cdot \Delta\delta_{beob} / \Delta\delta_{max}\right)} \quad \text{Gl.(23)}$$

Umstellen nach der Änderung der chemischen Verschiebung liefert Gleichung (24):

$$\Delta\delta_{beob} = \frac{\Delta\delta_{max}}{2 \cdot [W]_0} \cdot \left[\left([G]_0 + [W]_0 + \frac{1}{K_{Ass}} \right) - \sqrt{([G]_0 + [W]_0)^2 + 2[W]_0 / K_{Ass} + 2[G]_0 / K_{Ass} + 1 / K_{Ass}^2} \right]$$

3.9.3 Bestimmung der Assoziationskonstanten über UV-Messungen

Die Stöchiometrie des Komplexes wurde aus der Titrationskurve erhalten, indem das Verhältnis Gast zu Wirt gegen die Absorption einer signifikanten Wellenlänge aufgetragen wurde (407 nm für $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@120$, 443 nm für $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@120$ und 411 nm für $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@129$ s. Abb. 23. Die anderen Graphen sind im Anhang hinterlegt.).

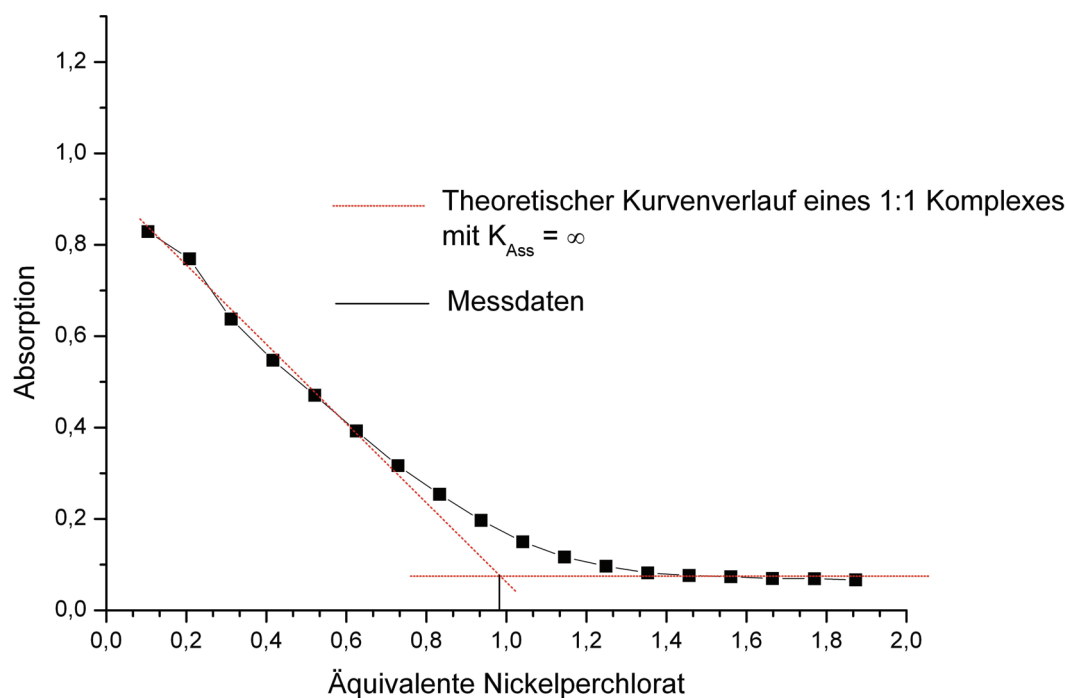


Abb. 23: Titrationskurve von **129** und Nickelperchlorat. Man erkennt einen 1:1-Komplex. (Acetonitril, 25 °C, $1.97 \cdot 10^{-4}$ mol / L)

Qualitativ kann aus den Titrationskurven geschlossen werden, dass es sich für die Komplexe von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@129$, $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@120$ und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@120$ um 1:1-Komplexe handelt, wobei die restlichen Koordinationsstellen an den Metallzentren durch Lösungsmittelmoleküle abgesättigt sein müssen

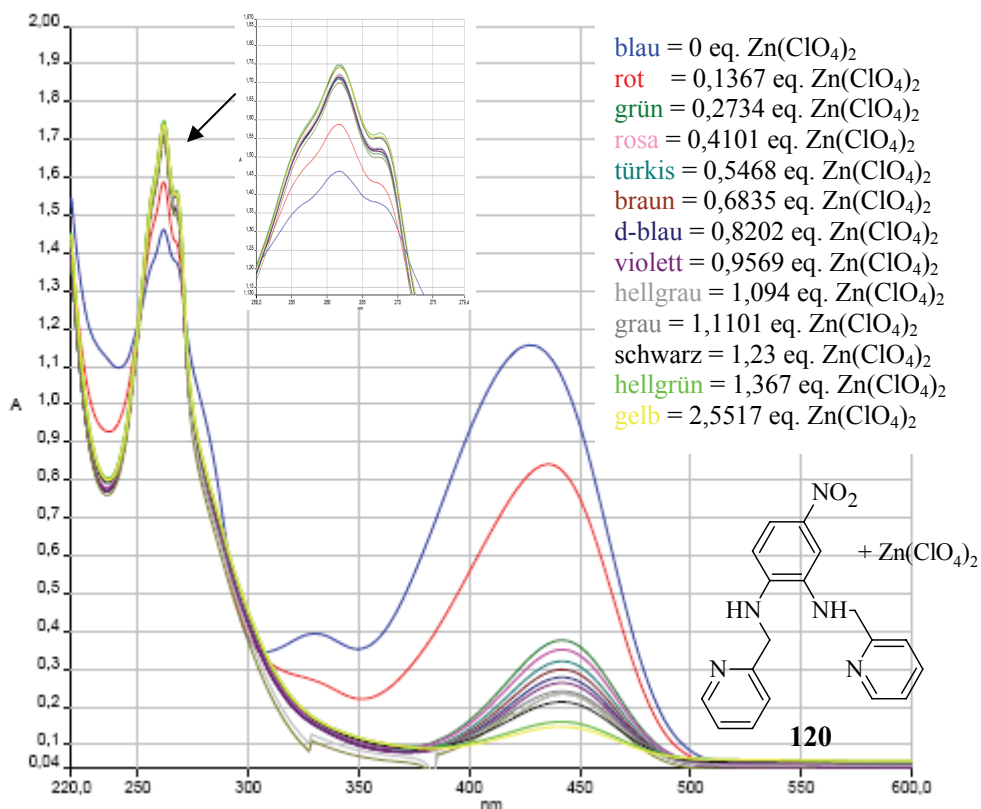


Abb. 24: Exemplarischer Graph für die Titration von **120** mit $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$. (Acetonitril, 25 °C, $2,63 \cdot 10^{-4}$ mol / L).

Für die Titration von **120** mit Nickelperchlorat konnte aus den UV-Spektren im Bereich von 250-280 nm ein Signal für die Bildung des Komplexes gefunden werden, welches sich für die Bestimmung der Komplexbildungskonstante durch UV-Titration eignet. Für die anderen Komplexe mit Nickel(II)-Salzen von **120** und **129** konnte dies nicht beobachtet werden. Man konnte nur die Abnahme der Intensität des Signals bei 411 (**120**) bzw. 407 nm (**129**) beobachten. Die Berechnung der Komplexbildungskonstanten aus den bestimmten Absorptionen führte zu schwankenden Werten, so dass diese gemittelt wurden. In Tabelle 9 sind die gemittelten Daten für K_{Ass} angegeben.

Tab. 9: Gemittelte Werte der Assoziationskonstanten von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@129$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@120$ und $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@120$ aus den UV-Vis-Titrationen in Acetonitril bei 25 °C)

Verbindung	$\Delta K_{\text{Ass}} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\log K_{\text{Ass}}$	$\log K_{\text{Ass}}$ (von bekannten Komplexen mit Cyclen (10)) ^[71]
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@129$	56200	4.75	--
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@120$	54600	4.74	5.68
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@120$	136958	5.13	5.78

Die Konstanten für die beiden Komplexe $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@129$ und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@120$ zeigen einen großen Wert. Der Wert für $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@120$ ist noch einmal fast doppelt so groß. Dies zeigt deutlich die stärkeren Bindungseigenschaften von Nickel zum tetravalenten **120** gegenüber Zink. Beide Metallionen werden aber stark komplexiert, dies deutet auf sehr gute Bindungseigenschaften für die azogekuppelten Verbindungen hin. Im Vergleich mit anderen Komplexen, wie z.B. von Nickel mit Cyclen (**10**) ($\log K_{\text{Ass}} = 5.78$) bei dem ebenfalls vier Stickstoffatome zur Komplexierung vorhanden sind, liegt er allerdings ein wenig niedriger. Bei **10** kommt zusätzlich auch noch der Coronandeneffekt durch dessen cyclische Struktur hinzu, der den Wert für die Assoziationskonstante erhöht. Das gleiche gilt auch für den Komplex von Zink mit **10**. Hier ist allerdings der Unterschied zu den Literaturwerten wesentlich größer ($\log K_{\text{Ass}} = 5.68$). Der Coronandeneffekt scheint sich hier wesentlich größer auszuwirken. Dies liegt sehr wahrscheinlich auch an der sehr guten Passform von **10** für Zink.^[71]

3.9.4 Bestimmung der Assoziationskonstanten per NMR-Messung

3.9.4.1 Durchführung der Messung

10.2 mg des Wirts Azocyclen **11** wurden in einem NMR-Röhrchen vorgelegt und in 0.6 mL Deuterodimethylsulfoxid gelöst. Zuerst wurde ein Spektrum des reinen Wirts aufgenommen und die Signale zugeordnet. Anschließend wurden in mehreren Schritten kleine

Mengen des Gastes Zinkperchlorat als Feststoff zugegeben und jeweils ein weiteres NMR-Spektrum aufgenommen.

Die Wirkkonzentration ergibt sich aus dem Molekulargewicht des Wirts und den entsprechenden Mengenangaben:

$$c(11) = \frac{10.2 \text{ mg (Wirt)} / 550.4 \text{ g/mol}}{0.6 \text{ mL (DMSO}_{d6})} = 30.88 \text{ mmol/L}$$

Da jede Krone von **11** je ein Zinkkation komplexieren kann, muss der Wert für die Konzentration von **11** und somit für die maximal mögliche Konzentration des Komplexes in diesem Fall verdoppelt werden. Man erhält also 61.77 mmol / L.

Alle NMR-Spektren wurden an einem 300 MHz Gerät mit DMSO-*d*₆ als Lösungsmittel aufgenommen, wobei nur das Signal zwischen 3.6 und 4.1 ppm für den Komplex und den freien Wirt untersucht wurde

Die Gastkonzentration wurde durch möglichst genaues Abwiegen und Differenzwägung der zugegebenen Menge bestimmt. Da sich für Zinkperchlorat kein Signal im ¹H-NMR ergibt, kann die Konzentration davon nicht aus dem NMR-Spektrum entnommen werden. Mit Hilfe von Gleichung (23) kann nun die Assoziationskonstante bestimmt werden.

In diesem Fall ist dies aber nicht möglich, da man für eine aussagekräftige Bestimmung von K_{Ass} im Bereich des Äquivalenzpunktes genaue Messdaten benötigt. Aus Abbildung 25 ist zu ersehen, dass das beobachtete Signal in genau diesem Bereich verschwindet bzw. von anderen Signalen überlagert wird. Versuche aus der Integration der einzelnen Signale eine Assoziationskonstante zu ermitteln schlugen auch fehl, da die Integration nicht genau genug von Hand vollzogen werden konnte.

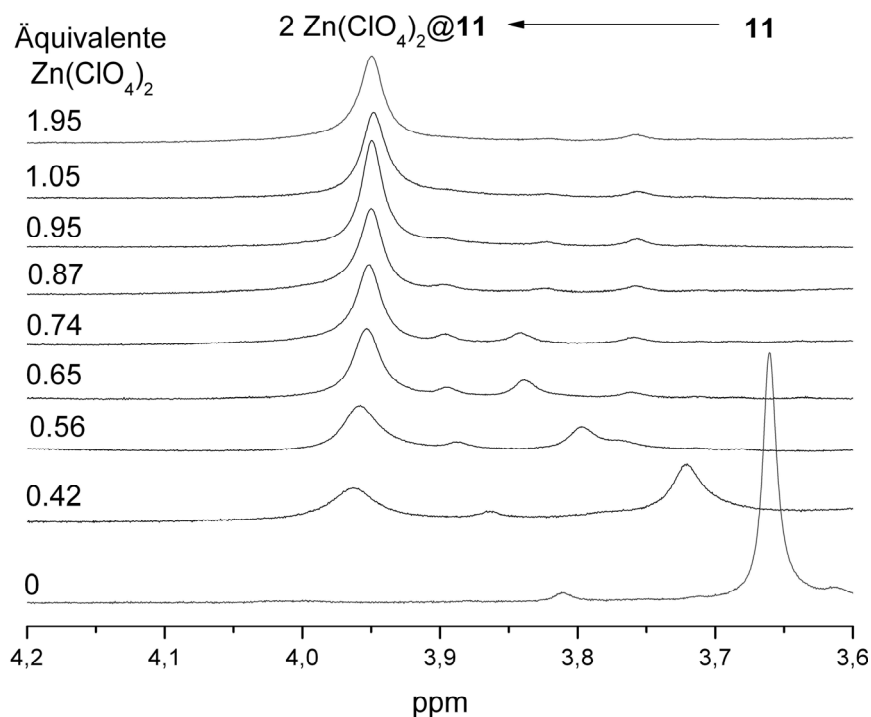


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektren der Titration von **11** mit $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$. (DMSO- d_6 , 25 °C)

Für die NMR-Titration mit Nickel als Metallion ergäbe sich eine durch das Quadrupolmoment des Nickels hervorgerufene Verbreiterung der Signale, was die Messung eines einzelnen Signals sehr erschwert. Daher wurden hierzu keine NMR-Messungen durchgeführt.

3.9.5 Ergebnisse der Bestimmung von K_{Ass}

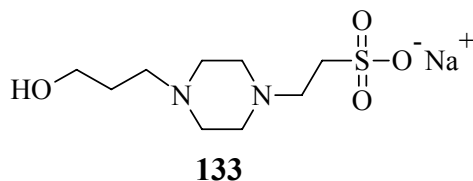
Wie aus Abbildung 25 zu ersehen ist, geht das Signal für die Methylenprotonen genau im Bereich des Äquivalenzpunktes verloren bzw. mischt sich mit anderen Signalen. Für die Bestimmung eines verlässlichen Wertes der Assoziationskonstanten ist dieser Bereich aber der wichtigste. Alle anderen Daten lassen nur sehr ungenaue Aussagen über K_{Ass} zu und wurden daher nicht zur Bestimmung des Wertes herangezogen.

Eine dritte Möglichkeit Assoziationskonstanten zu bestimmen, ist die Mikrokalorimetrie, die aber aus Zeitgründen an den vorliegenden Komplexen nicht mehr durchgeführt wurde. So könnte auch der Wert von K_{Ass} für $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@120$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@129$ und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@120$ verifiziert werden. Diese Messungen sollen später noch durchgeführt werden.

3.10 Versuche zur Komplexierung von Vanadaten

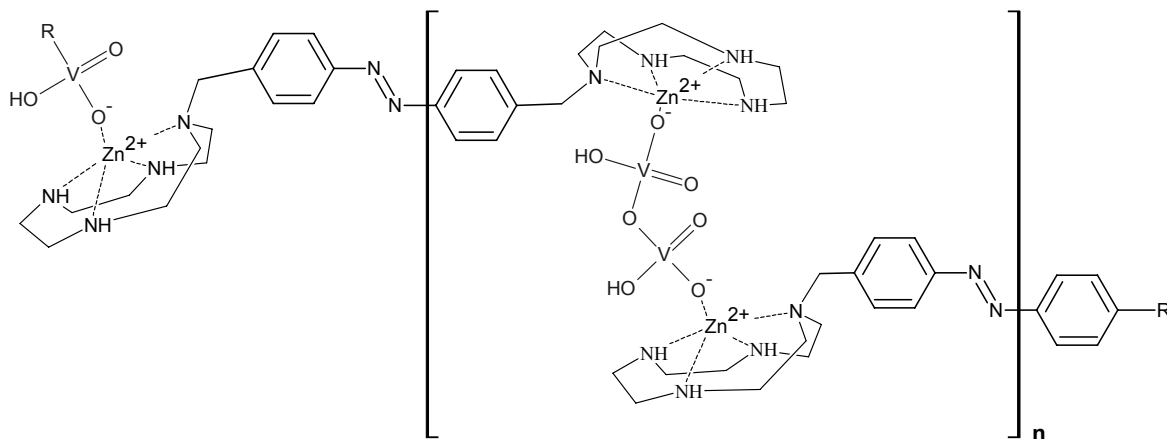
3.10.1 Aufbau und Vorbereitung

Die fünfwertigen Vanadiumoxoverbindungen lassen sich hervorragend durch ^{51}V -NMR beobachten und quantifizieren. Die Aggregationsgleichgewichte des Monomers und der niederen Oligomere des Vanadats bei $\text{pH} > 7$ sind gut untersucht. Die einzelnen Oligomere sind diskreten Peaks im ^{51}V -NMR zuzuordnen, deren Integration die relative Konzentration dieser Spezies liefert. Als Standard in der ^{51}V -NMR Spektroskopie dient Vandadiumoxotrichlorid,^[176] ihm wird eine chemische Verschiebung von Null zugewiesen. Die relative Konzentration der Oligomere im Gleichgewicht ist pH-Wert abhängig.^[51, 53, 55, 177-179] Deshalb wurden systematische Untersuchungen bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt und ein HEPES-Puffer [(2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazin]ethansulfonsäure-Natriumsalz) (**133**)] zur Stabilisierung des pH-Wertes von Vanadaten in der ^{51}V -NMR-Spektroskopie verwendet, dieser findet auch in der einschlägigen Literatur Verwendung.^[180]



Schema 83: 2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazin]ethansulfonsäure Natriumsalz (HEPES) (**133**). Für den pH-Bereich von 7.5-9.0.

Die ersten Messungen zur Kondensation der Vanadate wurden mit der Zielverbindung **11** und $\text{ZnCl}_2@11$ bei einem pH-Wert von ca. 8.5 in Acetonitril-Wasser-Mischungen aufgenommen. Man erhielt hieraus allerdings keine aussagekräftigen Ergebnisse, da sich anscheinend Koordinationspolymere ausbildeten (s. Schema 84).



Schema 84: Mögliches Koordinationspolymer von $\text{ZnCl}_2@11$ mit Divanadat.

Diese führten zu einem schwerlöslichen, gelartigen Niederschlag in den Messröhrchen. Diese konnten nur durch Zugabe von Säure oder Base wieder aufgelöst werden. Der pH-Wert, der sich daraufhin einstellte, war aber vollkommen außerhalb des Bereichs, in dem die beiden Spezies Mono- und Divanadat im Gleichgewicht vorliegen (s. Abb. 13). Im Sauren bei pH 1-2 liegt das Vanadylkation (VO_2^+) neben dem Decavanadat als Hauptspezies, im Basischen bei pH 12-14 vor allem Monovanadat vor.^[53] Dies kann nicht mehr zu einem Dimeren kondensieren, da die Konzentration an Protonen zur Bildung von Monohydrogenvanadat zu niedrig und damit die Abspaltung von Wasser fast unmöglich ist. D.h. bei den extremen pH-Werten von 1-2 und 12-14 können keine Messungen zur Schaltung des Gleichgewichtes durchgeführt werden. Also musste versucht werden, eine Lösung für das Problem der Agglomeration zu finden, ohne auf extreme pH-Werte auszuweichen.

Die Verwendung anderer reiner Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid, Wasser oder ihre Gemische führte zu keiner Verbesserung der Löslichkeit bzw. Stabilisierung der Lösungen.

Die Komplexe von **11** mit Zink-Ionen und Chlorid als Gegenion sind anscheinend nicht sehr gut geeignet, stabile und messbare Lösungen zu bilden.

Durch die Wahl eines anderen Gegenions, nämlich Perchlorat, konnte die Löslichkeit verbessert und über mehr als einen Tag stabile Lösungen des Komplexes mit Vanadat im gewünschten pH-Bereich erhalten werden. Wahrscheinlich schirmt Perchlorat als Gegenion den Komplex gegenüber der Agglomeration ab.

Die ersten Messungen, sowohl von $\text{ZnCl}_2@11$ als auch von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$, wurden an einem AV 400 der Fa. Bruker durchgeführt. Die relativ kleine Messfrequenz von 105 MHz für ^{51}V führte trotz des für die Kernresonanz sehr empfindlichen Kerns zu langen Messzeiten verdünnter Lösungen. Außerdem wurde hier noch der gesamte Bereich von 1000-(-1000) ppm gegen den Standard Vanadiumoxotrichlorid vermessen. Um die Messzeiten ausreichend kurz zu halten, mussten die Lösungen daher relativ konzentriert gehalten werden (10 mg

$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ pro 0.5 mL D_2O , $c \approx 1.68 \cdot 10^{-2}$ mol / L). Dies führte dazu, dass die Lösungen von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ zwar langsamer aber dennoch agglomerierten. Aus den ersten Messungen mit **11** und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ ergaben sich daher auch keine schlüssigen und eindeutigen Ergebnisse. Man konnte aus allen Messungen (**11**, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ und $\text{ZnCl}_2@11$ mit äquimolaren Lösungen von Natriumvanadat) nur die Bildung von Mono- und Divanadat auf Kosten vom Tetra- und Pentavanadat beobachten. Allerdings kann dazu wie schon erwähnt keine genaue Aussage gemacht werden, da dies auch durch die Agglomeration hervorgerufen worden sein könnte (Abb. 26 und 27).

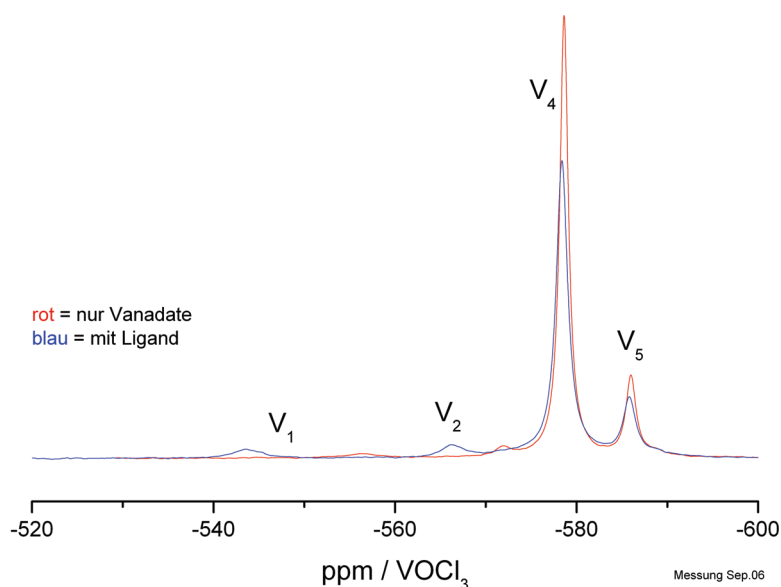


Abb. 26: ^{51}V -NMR Spektren der ersten Messungen mit **11** ($c \approx 1.3 \cdot 10^{-2}$ mol / L) bei pH 8.5 und 25 °C in Wasser am AV 400 (Ausschnitt aus Gesamtspektrum vergrößert).

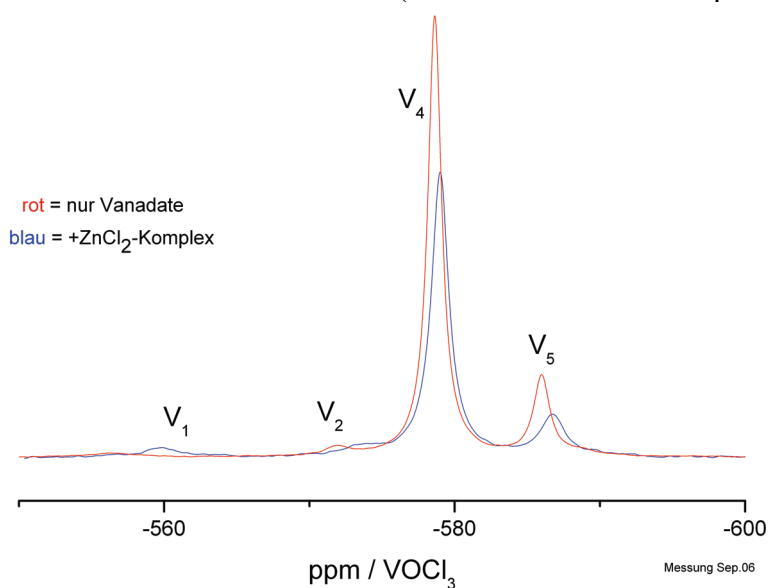


Abb. 27: ^{51}V -NMR Spektren der ersten Messungen mit $\text{ZnCl}_2@11$ ($c \approx 1.68 \cdot 10^{-2}$ mol / L) bei pH 8.5 und 25 °C in Wasser am AV 400 (Ausschnitt aus Gesamtspektrum vergrößert).

Dies bestätigte als erstes Ergebnis zumindest die Komplexierung von Mono- und Divanadat mit $\text{ZnCl}_2@11$ und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ und stellte somit einen Teilerfolg dar, da sich die Vanadate anscheinend tatsächlich an die synthetisierten Verbindungen **11** und $\text{ZnX}_2@11$ anlagerten. Eine quantitative Schaltung der Azobenzole und somit des Gleichgewichtes konnte bei den gezeigten Messungen noch nicht durchgeführt werden, da das entsprechende Equipment zur Emittierung von nur 365 nm noch nicht vorhanden war. Die Filterung des Lichtes oberhalb von 400 nm ist immens wichtig, um das photostationäre Gleichgewicht vom *trans*-Isomer so weit wie möglich zum *cis*-Isomer zu verschieben. Ansonsten kann auch keine Verschiebung des Gleichgewichtes der Vanadate erwartet werden.

Um brauchbare Ergebnisse zu bekommen, mussten die Messzeiten also deutlich verkürzt und die Konzentrationen verringert werden. Dies hätte voraussichtlich zwei Effekte zur Folge. Erstens würde die Agglomeration verlangsamt oder völlig verhindert. Zweitens könnte das Gleichgewicht der Vanadate von den höheren Oligomeren zu den beiden für uns interessanten Spezies Vanadat und Divanadat verschoben werden. Je weniger Spezies und Effekte bei den Messungen zu berücksichtigen sind, desto besser könnte man den gewünschten Effekt der Dimerisierung quantifizieren.

Dies sollte möglich werden, als ein neues Kernresonanzspektrometer für die Messung herangezogen werden konnte. Durch das AV 600 der Fa. Bruker mit der höheren Messfrequenz von 157 MHz und die Beschränkung des Messbereichs auf (-400) -(-600) ppm gegen den externen Standard bei 0 ppm konnte die Messzeit von vorher 30 - 60 min pro Probe auf ungefähr 5-10 min pro Probe verkürzt werden. Dies könnte in Zukunft mögliche „schnelle“ Effekte bei der Gleichgewichtseinstellung sichtbar machen, somit wäre eine effizientere Messung möglich. Durch die schnellere Aufnahme der Spektren im eigenen Haus und Routinemessmethoden konnten nun eine Vielzahl an Experimenten durchgeführt werden, um eine Konzentration zu finden, bei der noch eine aussagekräftige Messung möglich ist. Die Ergebnisse hierzu schließen sich im nächsten Kapitel an.

3.10.2 ^{51}V -NMR Messreihen der verschiedenen Spezies von Vandaten - Bestimmung des optimalen pH-Werts und der Konzentration

Für die Zusammensetzung der Vanadate bei verschiedenen pH-Werten und einigen Konzentrationen sind schon hinreichende Untersuchungen durchgeführt worden.^[51, 181] Allerdings wurden noch keine sehr verdünnten Lösungen per NMR-Spektroskopie untersucht. Man kann also aus der Literatur einen relativ genauen pH-Bereich für die beste Chance einer

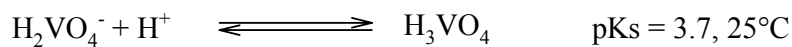
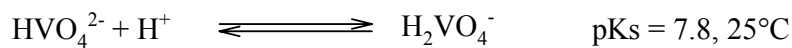
Gleichgewichtsverschiebung der Vanadate durch die Koordination dieser an die Komplexe von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ und anschließender *trans*→*cis*-Isomerisierung ermitteln, wo fast nur Monomer und Dimer vorhanden sind. Allerdings hat die Konzentration der Lösung darauf einen ebenso starken Einfluss wie der pH-Wert. Daher wurden in dieser Arbeit selbst mehrere Messreihen bei verschiedenen pH-Werten und Konzentrationen im verdünnten Bereich durchgeführt. Diese sollten die Literaturwerte bestätigen und genauere Daten für ein geeignetes Milieu zur Dimerisierung ermitteln. Der in der Literatur^[53] gefundene Bereich zwischen pH = 8.0 und 11 (Abb.13) wurde auch für die eigenen Messungen verwendet und darüber hinaus auch eine Messung bei pH < 8 (s.Tabellen 10, 11 und 12) durchgeführt.

3.10.2.1 Durchführung der Messungen

Die Lösungen wurden aus einer Stammlösung von dreibasigem Natrium-*ortho*-Vanadat hergestellt. Die Stammlösung wurde mit einer 75 mM HEPES-Pufferlösung in deuteriertem Wasser bereitet, indem hierzu Natriumvanadat als Feststoff gegeben wurde und sich eine Konzentration von $2.16 \cdot 10^{-2}$ mol / L ergab. Die Mischung wurde 30 min gerührt, so dass man eine klare Lösung erhielt. Der pH-Wert der Stammlösung wurde zu 9.35 bestimmt. Hiervon wurden die entsprechenden Mengen mit Standard-Messpipetten abgenommen und in standardisierten Messkolben entsprechend verdünnt. Diese Lösungen wurden mit 1 N Salzsäure oder Natriumhydroxid-Plätzchen auf den gewünschten pH-Wert gebracht. Dabei war auf eine gute Durchmischung der Lösung zu achten, da sich sonst bei lokal erhöhter Protonenkonzentration die höheren Oligomere, die an einer gelben Färbung zu erkennen sind, verstärkt bilden. Von den frisch hergestellten Lösungen wurden sofort NMR-Spektren aufgenommen.

Um die Oligomere wieder in die niederen Spezies zu überführen, wurden die Lösungen über Nacht oder mehrere Tage auf 50 °C erwärmt, bis die gelbe Färbung verschwunden war. Nach sieben Tagen wurde eine weitere NMR-Messung durchgeführt. Dabei wurde angenommen, dass sich die Spezies in der Lösung völlig im Gleichgewicht befunden haben. Die vollständige Rückbildung der höheren Oligomere zu den niederen kann vor allem bei niedrigen pH-Werten nicht beobachtet werden. Das Decavanadat bildet sich z.B. bei pH-Werten von unter 8 auch schon von allein.^[55, 182] Dies ist umso stabiler je niedriger der pH-Wert ist, wie es auch von Chromaten und Arsenaten bekannt ist.^[183] Die Deaggregation des Tetra- und Pentavanadats gelingt nur bei höheren pH-Werten ab 8.5 und in sehr verdünnten Lösungen. In den unten gezeigten Tabellen ist der prozentuale Anteil jeder Spezies am

Gesamtintegral der Messung angegeben. In den Abbildungen 28, 29 und 30 sind die Verläufe der Deaggregation der höheren Spezies zu Gunsten des Mono- und Divanadats gezeigt. Durch die Verdünnung mit deuteriertem Wasser wird der pH-Wert vor allem im Bereich von $\text{pH} > 9$ trotz des Puffers erniedrigt. Der Puffer hat seine größte Wirkung unterhalb von $\text{pH} 9$. Durch die Erniedrigung des pH-Wertes werden in diesem pH-Wertbereich hauptsächlich die offenkettigen Spezies protoniert.



Schema 85: Ausgesuchte Protonierungsgleichgewichte und dazugehörige pKs-Werte verschiedener Vanadat-Spezies. (¹ Aufgrund der sehr komplizierten Gleichgewichtseinstellungen sind keine genauen Aussagen aus pH- und Titrationsmessungen möglich, allerdings konnte aus den Messungen, die von *Schwarzenbach* durchgeführt wurden, gedeutet werden, dass V_2 ein besserer Protonenakzeptor als V_1 ist. Ähnliches ist von Phosphat und Diphosphat bekannt.^[182]), (² Wurde von *Schwarzenbach* auf der Annahme berechnet, dass Metavanadat V_4 die Formel $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ besitzt.)^[182]

Da der ^{51}V -NMR-Shift vom jeweiligen Protonierungsgrad abhängt, wird die Signallage des Monovanadats (V_1) am stärksten vom pH-Wert beeinflusst (s. Schema 85). Das Signal des Divanadats (V_2) verschiebt sich mit steigendem pH-Wert ebenfalls Hochfeld. Im Tetravanadat ist die vierfache negative Ladung über zwölf Sauerstoffatome verteilt - im Gegensatz zu sieben Sauerstoffatomen beim Divanadat - damit ist die Protonierung erschwert und das entsprechende ^{51}V -NMR-Signal verschiebt sich kaum mit Änderung des pH-Wertes.

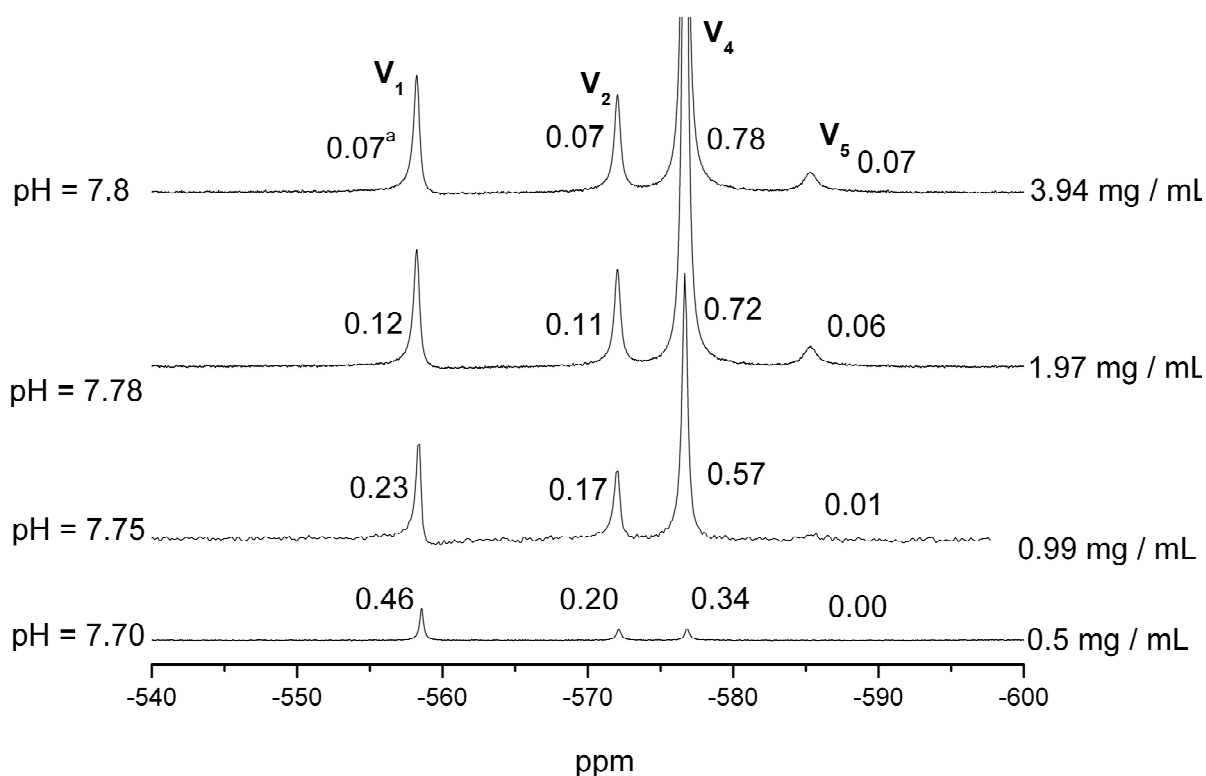


Abb. 28: ^{51}V -NMR zur Veranschaulichung der Prozesse bei Verdünnung der Vanadat-Lösungen im pH-Bereich 7.8-7.7 und der damit einhergehenden geringen pH-Wert-Änderung. 0.5 mg / mL entsprechen einer Konzentration von $2.7 \cdot 10^{-3}$ mol / L. V_1 = Monovanadat, V_2 = Divanadat, V_4 = Tetravanadat, V_5 = Pentavanadat. (^aProzentualer Wert der jeweiligen Vanadatspezies am Gesamtintegral. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Signal von V_4 abgeschnitten. Bei Summen > 1 liegen Rundungsfehler vor.)

Tab. 10: Messung der Effekte bei Verdünnung von Vanadat-Lösungen bei pH 7.7-7.8.

Menge Na_3VO_4 mg / mL	V_1^a (537-558ppm)	V_2^a (565-573 ppm)	V_4^a (576-578 ppm)	V_5^a (586 ppm)	$\text{V}_{\text{oligomere}}^a$ (420, 496, 510, 513 ppm)
3.94	0.07	0.07	0.53	0.04	0.29
3.94	0.07	0.07	0.78	0.07	0
1.97	0.13	0.11	0.42	0.02	0.32
1.97	0.12	0.11	0.72	0.06	0
0.99	0.23	0.16	0.40	0.02	0.19
0.99	0.23	0.19	0.57	0.01	0
0.50	0.46	0.18	0.20	0.01	0.16
0.50	0.46	0.20	0.34	0	0

^a Bei Summen > 1 liegen Rundungsfehler vor.

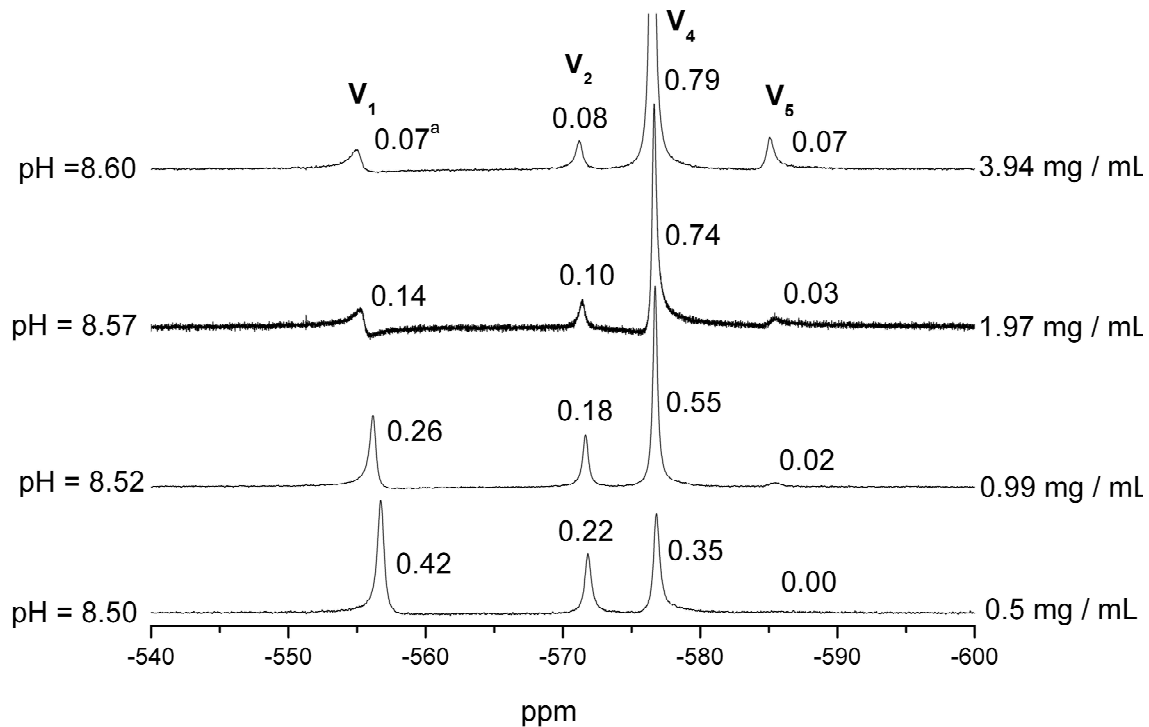


Abb. 29: ^{51}V -NMR zur Veranschaulichung der Prozesse bei Verdünnung der Vanadat-Lösungen im pH-Bereich von 8.6-8.5 und der damit einhergehenden geringen pH-Wert-Änderung. 0.5 mg/mL entsprechen einer Konzentration von $2.7 \cdot 10^{-3}$ mol/L. V_1 = Monovanadat, V_2 = Divanadat, V_4 = Tetravanadat, V_5 = Pentavanadat. (^aProzentualer Wert der jeweiligen Vanadatspezies am Gesamtintegral. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Signal von V_4 abgeschnitten. Bei Summen > 1 liegen Rundungsfehler vor.)

Tab. 11: Messung der Effekte bei Verdünnung von Vanadat-Lösungen bei pH 8.5-8.6.

Menge Na_3VO_4 mg/mL	V_1^a (537-558ppm)	V_2^a (565-573 ppm)	V_4^a (576-578 ppm)	V_5^a (586 ppm)	$V_{\text{oligomere}}^a$ (420, 496, 510, 513 ppm)
3.94	0.08	0.07	0.7	0.05	0.11
3.94	0.07	0.08	0.79	0.07	0
1.97	0.15	0.11	0.6	0.02	0.2
1.97	0.14	0.10	0.74	0.03	0
0.99	0.29	0.16	0.45	0.02	0.09
0.99	0.26	0.18	0.55	0.02	0
0.50	0.42	0.21	0.27	0	0.1
0.50	0.42	0.22	0.35	0	0

^a Bei Summen > 1 liegen Rundungsfehler vor.

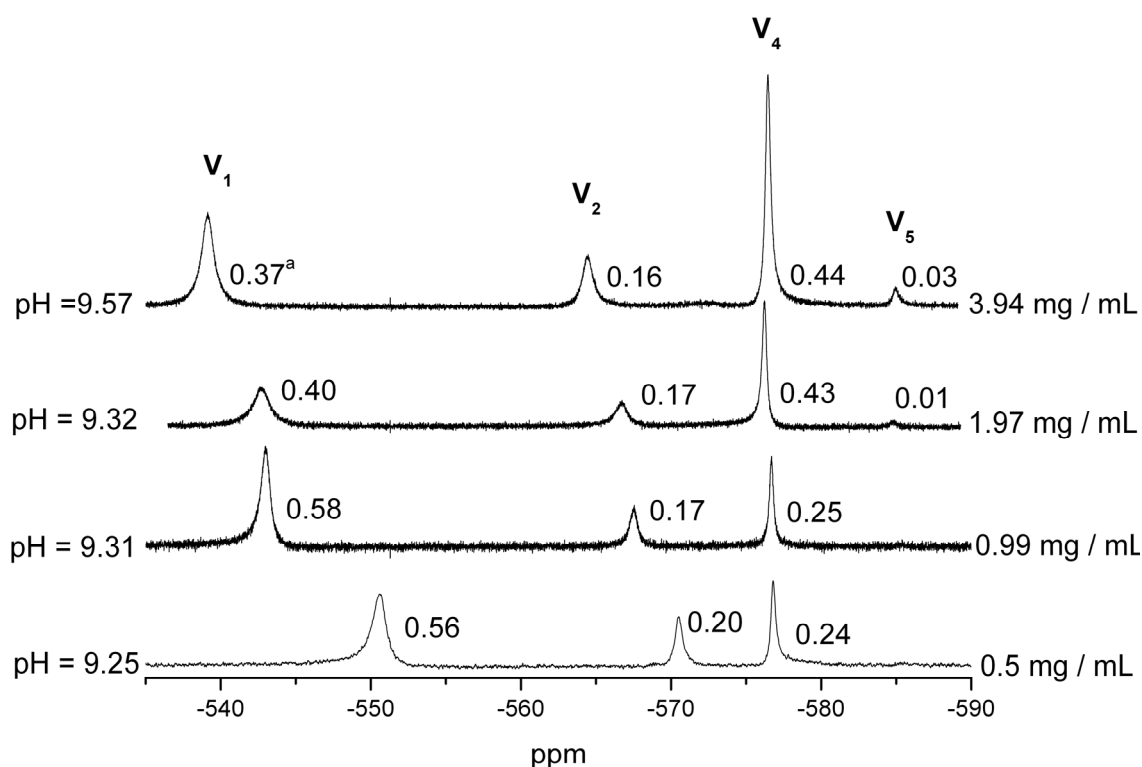


Abb. 30: ⁵¹V-NMR zur Veranschaulichung der Prozesse bei Verdünnung der Vanadat-Lösungen bei pH 9.57 und der damit einhergehenden geringen pH-Wert-Änderung zu pH 9.25 (1/8 der Anfangskonzentration). 0.5 mg / mL entsprechen einer Konzentration von $2.7 \cdot 10^{-3}$ mol / L. V₁ = Monovanadat, V₂ = Divanadat, V₄ = Tetravanadat, V₅ = Pentavanadat. (^aProzentualer Wert der jeweiligen Vanadatspezies am Gesamtintegral. ^aBei Summen > 1 liegen Rundungsfehler vor.)

Tab. 12: Messung der Effekte bei Verdünnung von Vanadat-Lösungen bei pH 9.25-9.57.

Menge Na ₃ VO ₄ mg / mL	V ₁ ^a (537-558ppm)	V ₂ ^a (565-573 ppm)	V ₄ ^a (576-578 ppm)	V ₅ ^a (586 ppm)	V _{oligomere} ^a (420, 496, 510, 513 ppm)
3.94	0.39	0.15	0.44	0.03	0
3.94	0.37	0.16	0.44	0.03	
1.97	0.49	0.16	0.33	0.01	0
1.97	0.40	0.17	0.43	0.01	0
0.99	0.58	0.17	0.25	0	0
0.99	0.58	0.17	0.25	0	0
0.50	0.73	0.16	0.11	0	0
0.50	0.56	0.20	0.24	0	0

^a Bei Summen > 1 liegen Rundungsfehler vor.

Die größte Deaggregation der niederen Oligomere (V_4 und V_5) gelang bei einer Konzentration von $2.7 \cdot 10^{-3}$ mol/L und dem hohen pH-Wert 9.25. Hier sind fast nur das Monomer ($V_1 = 56\%$), Dimer ($V_2 = 20\%$) und Tetramer ($V_4 = 24\%$) vorhanden. Da nun eine Konzentration und ein pH-Wert-Bereich ermittelt wurde, bei denen man noch per NMR-Messung die verschiedenen Spezies nachweisen kann und ein sehr großer Anteil nur aus V_1 und V_2 besteht, konnten weitere Messungen durchgeführt werden. Mit $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ wurde nach obiger Vorschrift eine äquimolare Lösung (auf die Kronen bezogen) mit Natriumvanadat (1.29 mM) hergestellt. Die Lösungen, die erhalten wurden, waren so verdünnt, dass keine Agglomeration mehr stattfand. Ein weiterer Effekt der hohen Verdünnung ist die bessere und schnellere Verschiebung des photostationären Gleichgewichts des Azobenzols **11** auf die Seite des *cis*-Isomers durch Bestrahlung mit 365 nm. Denn wie sich schon in Vorversuchen an **11** gezeigt hatte, liegt nach konstanter Bestrahlungszeit von 20 min umso mehr *cis*-Isomer vor je verdünnter die Lösung ist. Dies verwundert nicht, da bei gleicher Lichtleistung auch die gleiche Anzahl an Molekülen isomerisieren kann (Quantenausbeute bleibt annähernd gleich). Ist aber die Konzentration der Moleküle kleiner durch Verdünnung der Lösung, ist der prozentuale Anteil der isomerisierten Moleküle größer.

Für die Messungen wurde der pH-Wert noch einmal erhöht und auf 10.93 und das andere Mal auf 13.22 eingestellt. In diesem Bereich zeigt der Hepespuffer allerdings gar keine Pufferwirkung mehr. Trotzdem wurde aus Gründen der Reproduzier- und Vergleichbarkeit die Hepes-Salzlösung weiterhin verwendet.

Die Lösungen wurden wieder per ^{51}V - und diesmal auch per ^1H -NMR vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 und Tabelle 14 dargestellt.

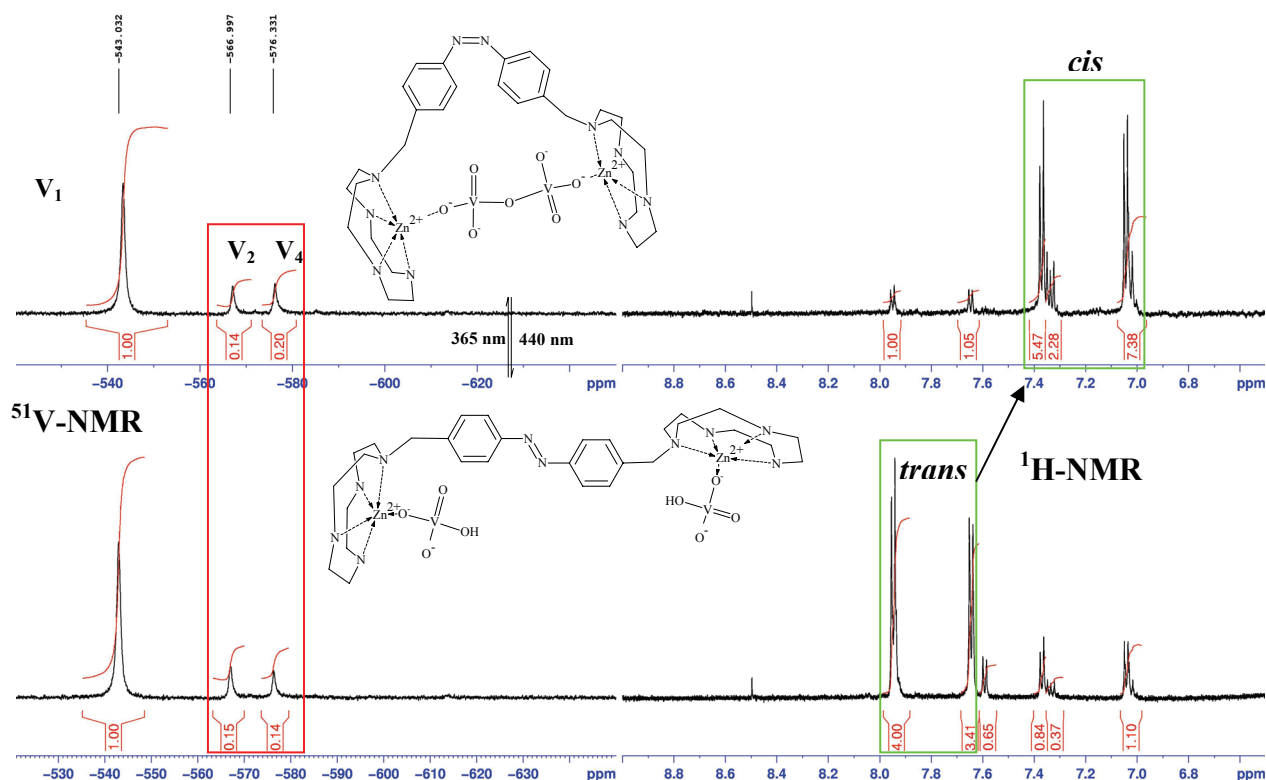


Abb. 31: Vergleich der ^{51}V - und ^1H -NMR-Spektren vor und nach der Belichtung mit 365 nm. Oben mit 365 nm belichtet. Roter Kasten: Änderung der Verhältnisse von V_2 und V_4 . Grüne Kästen: Schaltung von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11_{\text{trans}}$ (unten) nach $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11_{\text{cis}}$ (oben). (1.29 mM Lösung von Natriumorthovanadat und $0.65 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$, pH 10.93, Raumtemperatur.)

Tab. 13: Prozentuelle Zusammensetzung der Vanadatspezies vor und nach der Belichtung einer 0.65 mM Lösung von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ und 1.29 mM Lösung Natriumvanadat bei Raumtemperatur in Wasser mit 365 nm.

pH	%-cis	V_1 (%)	V_2 (%)	V_4 (%)	V_{oligomer} (%)
10.93	23	80	10	9	0
-- ^a	87	74	11	15	0
13.22	25	98	0.78	0	0.5
-- ^a	75 ^b	98	0.96	0	1.3

^a Keine Messung des pH-Wertes im NMR-Rohr möglich.

^b Geschätzt, da Signal zu Rauschverhältnis zu schlecht.

Aus den Daten kann ein deutlicher Effekt zur Verschiebung des Gleichgewichtes bei pH 10.93 erkannt werden. Dieser wird für $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ bei pH 13.22 nicht so deutlich und ohne Zugabe von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ in einem Kontrollexperiment gar nicht beobachtet. Die Verschiebung zu V_2 wirkt sich aber anscheinend direkt zu einer Anreicherung von V_4 aus. Dies ist wohl trotz des hohen pH-Wertes die stabilere Spezies, da sie deprotoniert vorliegt.

Die Ergebnisse stellen eine sehr gute Basis für weitere Untersuchungen dar. Der Effekt ist mit ein paar Prozent nicht sehr groß aber doch deutlich über der Nachweisgrenze. Weitere Vorschläge zur Verbesserung der Bedingungen werden im Ausblick diskutiert.

Tab. 14: Zyklische Schaltung des Gleichgewichtes der Oxovanadate V_1 , V_2 und V_4 bei 25 °C in Wasser.

Anteil / % =>	<i>trans</i> -Zn(ClO ₄) ₂ @11	<i>cis</i> -Zn(ClO ₄) ₂ @11	V ₁	V ₂	V ₄
365 nm (20 min)	10	90	77	11	12
440 nm (10 min)	65	35	78	12	10
365 nm (20 min)	10	90	77	11	12
440 nm (10 min)	65	35	79	12	9
365 nm (10 min)	16	84	76	12	12
440 nm (20 min)	84	16	78	12	10
365 nm (25 min)	12	88	74	10	15
3 d (Raumtemp./ Tageslicht)	78	12	78	12	11

Um eine reversible Schaltung nachzuweisen wurde die Lösung einmal mit der Wellenlänge 365 nm (Schaltung zum *cis*-Isomer) und dann mit 440 nm (Schaltung zum *trans*-Isomer) belichtet. Man sieht anhand von Tabelle 15 einen reversiblen Effekt. Dabei findet keine Akkumulation von V_2 oder V_4 statt. Die Rückbildung zum Ausgangszustand findet auch bei Tageslicht nach ca. 3 d statt.

Die Rückschaltung zum *trans*-Isomer ist weniger effektiv als die Schaltung zum *cis*-Isomer. Dies liegt wahrscheinlich an der geringeren Energiedichte der Strahlung bei 440 nm, die von der Lampe erzeugt wird (s. Anhang: Abstrahlspektrum der UV-Lampe). Vielleicht sollte auch ausprobiert werden im längerwelligeren Bereich einzustrahlen, um eine eventuelle Anregung des *trans*-Isomers komplett auszuschliessen. Ein geringer Teil der Absorptionsbande läuft noch in diesem Bereich aus bzw. es wird der für das *trans*-Isomer verbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang angeregt. Dadurch könnte das Gleichgewicht ebenfalls nicht wieder vollständig zum *trans*-Isomer zurück geschaltet werden. Dies ist bei den momentan vorhandenen Filtern allerdings noch nicht möglich.

3.11 Versuche zur antiferromagnetischen Kopplung

3.11.1 Allgemeines

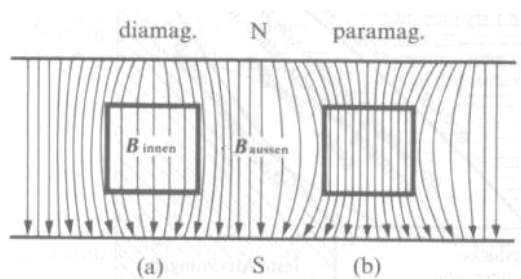


Abb. 32: Verdeutlichung der Effekte Diamagnetismus und Paramagnetismus aus einem Lehrbuch der Anorganischen Chemie von *Holleman und Wiberg*.^[37]

Bringt man einen Körper in ein homogenes Magnetfeld einer bestimmten Feldstärke B , welches durch die Dichte von Feldlinien auf einer Einheitsfläche veranschaulicht werden kann (vgl. hierzu auch Lehrbücher der Physik), können zwei mögliche Fälle beobachtet werden. Entweder werden die Feldlinien im Inneren auseinander gedrängt (a) oder verdichtet (b). Bei (a) spricht man von Diamagnetismus, bei (b) von Paramagnetismus.

Praktisch jeder Stoff weist einen gewissen Grad an Diamagnetismus auf. Doch nicht jeder Stoff ist paramagnetisch. Bei allen Stoffen werden die magnetischen Eigenschaften durch die unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen bestimmt. Vereinfacht gesagt: Je mehr ungepaarte Elektronen eine Verbindung aufweist, desto paramagnetischer ist sie. Hierbei wird allerdings nur auf die einzelnen Momente eines Moleküls, also auf die Bahn- und Spindrehimpulskopplungen ein- und desselben Atoms oder Moleküls, eingegangen. Die makroskopische Magnetisierung eines Stoffes beruht auf kooperativen und kollektiven Phänomenen.

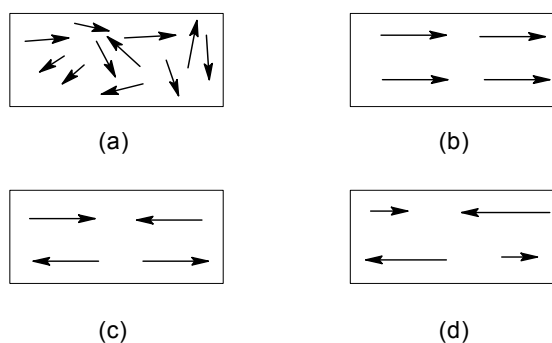


Abb. 33: Kooperative bzw. kollektive Phänomene von magnetischen Eigenschaften, die sich makroskopisch als ein bestimmter Effekt (a) Paramagnetismus, (b) Ferromagnetismus, (c) Antiferromagnetismus und (d) Ferrimagnetismus zuordnen lassen.^[37]

Solche Effekte können auch zwischen nur zwei Molekülen direkt oder über eine Verbrückung durch einen diamagnetischen Stoff, also indirekt, auftreten. In beiden Fällen spricht man von einer antiferromagnetischen Kopplung bzw. von einem „Superaustausch“.^[37]

Metalle der Übergangsreihe können durch die Bildung von Komplexen in bestimmte Koordinationsgeometrien gedrängt werden. Dabei beeinflusst die Geometrie des Komplexes die elektronische Struktur, also die Paarung oder Aufspaltung von Elektronen in den einzelnen Orbitalen (vgl. die einschlägige Literatur zur Valencebond-, Ligandenfeld- und Molekülorbitaltheorie). Somit können unterschiedliche magnetische Eigenschaften erhalten werden. Dabei kommt es auch auf die Stärke des Ligandenfeldes an, welches durch die Substituenten aufgespannt wird. Mittlere bis schwache Liganden, dies sind vor allem π -Donoren, wozu auch Amine gehören, führen meist zu energetisch relativ nahe beieinander liegenden Zuständen.^[184] Für Nickel(II), das ein d^8 -Element ist, ergeben sich auf Grund der bevorzugten unterschiedlichen Komplexgeometrien verschiedene Aufspaltungen der d -Orbitale. Dabei spricht man von so genannten low-spin-Komplexen, wenn eine größtmögliche Paarung der Elektronenspins in einem Komplex erreicht ist. Treten in einem Komplex eine größere Zahl ungepaarter Elektronen als im jeweiligen low-spin-Komplex auf, spricht man von high-spin-Komplexen (s. Abb. 34).

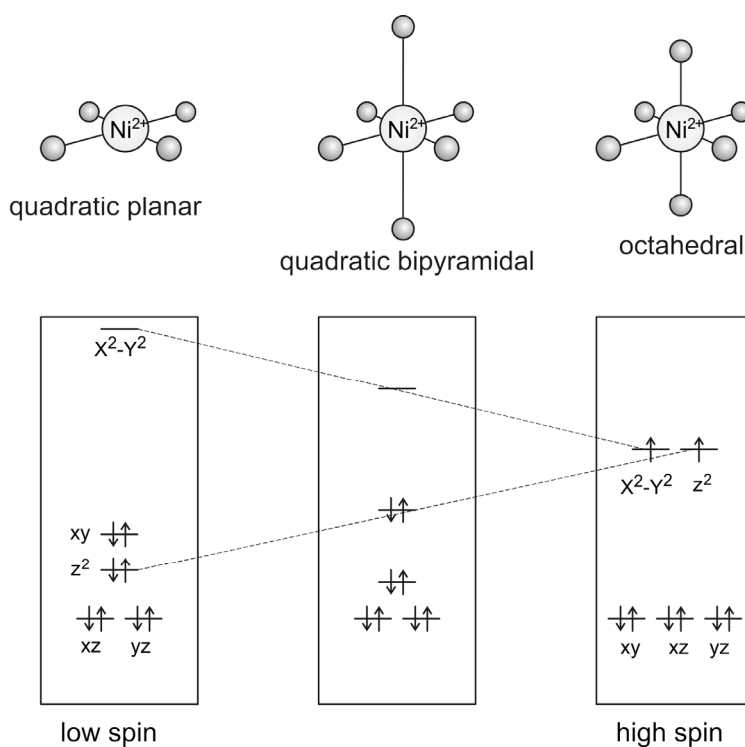
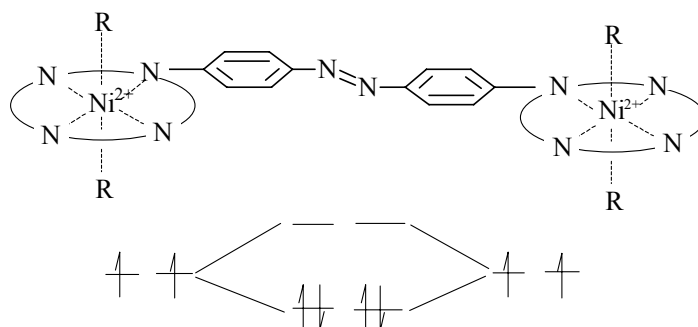


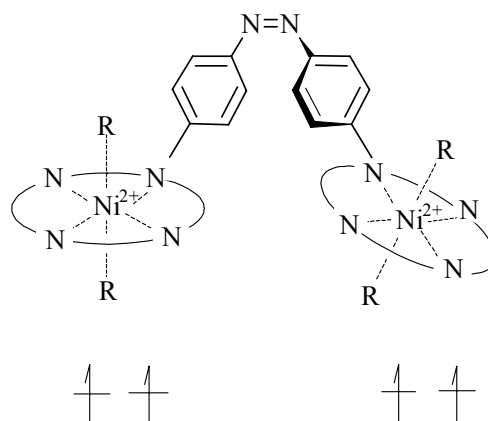
Abb. 34: Die bevorzugten Komplexgeometrien von Nickel(II) und die dazugehörigen Aufspaltungen der d -Orbitale. Man sieht die unterschiedlichen Besetzungen mit Elektronen, nach den Hundschen Regeln und dem Pauli-Prinzip. Die oktaedrische Geometrie ist für Nickel ein high-spin-Komplex.^[185]

Für Nickel(II) ergibt sich bei einer oktaedrischen Geometrie ein high-spin-Komplex. Für einen Superaustausch solcher Komplexe wäre eine direkte Kopplung der ungepaarten Elektronen über eine Azobenzolverbindung hervorragend geeignet.



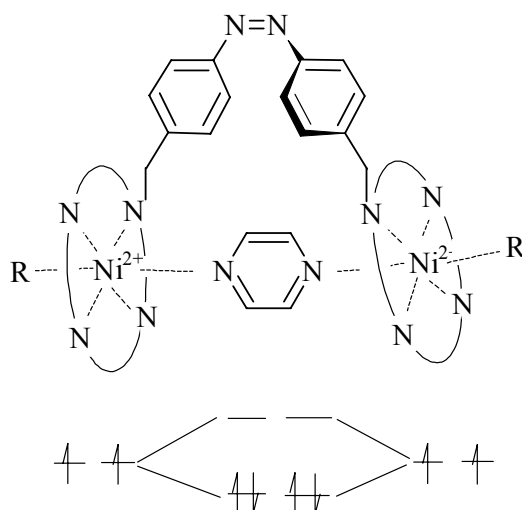
Schema 86: Superaustausch über das π -System eines Azobenzolderivats. Der Gesamtspin ist 1 und die Verbindung diamagnetisch.

Die *trans*-Form einer Azoverbindung ist vollständig konjugiert. Hier kann der Superaustausch stattfinden. Wird nun zur *cis*-Form geschaltet, ist die Konjugation wegen der Geometrieänderung und damit nicht mehr planaren Form unterbrochen.



Schema 87: Durch die nicht planare *cis*-Form des Azobenzolderivats kann keine Kopplung der Metallkerne stattfinden und der Spin ist maximal.

Die zweite Möglichkeit, wie ein Superaustausch stattfinden könnte, wäre die Kopplung über einen weiteren Liganden, der die beiden Metallzentren in der *cis*-Form miteinander verbrückt. In der *trans*-Form ist diese Verbrückung nicht möglich, daher findet keine Kopplung statt.



Schema 88: Mögliche antiferromagnetische Kopplung über Pyrazin in der *cis*-Form von $\text{Ni}_2@11$.

Ein „Superaustausch“ durch die Verbrückung der *trans*-Form der Azobenzolkomponente von **11** kann nicht erfolgen, da hier die Methylenbrücken die Konjugation unterbrechen. Da zu diesem Zeitpunkt die Liganden **87**, **88** und **89** noch nicht zur Verfügung stehen, um einen Superaustausch über das Azobenzolgerüst zu schalten, wurden erste Versuche mit **11** durchgeführt, um die antiferromagnetische Kopplung auf dem zweiten Weg zu erreichen. Dazu sollte ein oktaedrischer Komplex von **11** mit Nickel(II) synthetisiert werden, der in einer Ebene durch die Krone aufgespannt wird und dann durch zwei Lösungsmittelmoleküle abgesättigt wird, wie er analog schon mit **10** für Nickel(II) wie auch für Cobalt(II) bekannt ist.^[186-188] Ausserdem sollte eine Adaption der Struktur von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@10_2$ mit einem Molekül **11** erreicht werden (s. Schema 89).

3.11.2 Durchführung und Ergebnisse

Der in Kapitel 3.7 beschriebene Komplex $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@11$ wurde auf seine Eigenschaften zur Spinschaltung mit UV-Vis und NMR-Messungen getestet.

In diesen Messungen sollte sich bei vollständiger *trans*→*cis*- bzw. *cis*→*trans*-Isomerisierung der Azobenzol-Einheit eine Änderung des elektromagnetischen Spektrums ergeben bzw. das NMR-Spektrum entweder für eine dia- oder eine paramagnetische Verbindung aufgenommen werden. Für den diamagnetischen Zustand der Komplexe sollte sich eine deutliche Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen (hypsochromer Shift) und für die paramagnetische eine Verschiebung in den längerwelligen Bereich (bathochromer Shift) des UV-Vis-Spektrums ergeben, so wie es von paramagnetischen Komplexen bekannt ist.^[37] Die

Messungen durch UV-Vis-Spektroskopie ergaben keine bathochrome Verschiebung, die auf ein oktaedrisches Ligandenfeld hindeuten würde (Abb. 35). Man kann in den UV-Vis-Spektren deutlich erkennen, dass sich durch die Zugabe von einem Äquivalent des Nickelhexaacetonitril-Komplexes zu einer Lösung von **11** nur das Maximum von **11_{trans}** leicht (3-5 nm) verschiebt und erhöht. Die Erhöhung des Maximums von **11_{trans}** beruht auf der Verschiebung des photostationären Gleichgewichts zum *trans*-Isomer. Dies tritt bekanntermaßen bei der Zugabe von Säuren und Metallsalzen, die auch als Lewisäuren wirken, auf.^[114] Die Verschiebung des Maximums zeigt die Bildung des Komplexes. Ein weiterer Effekt kann nicht beobachtet werden. Die Absorption aus der Mischung von **154** und **NiBF₄@11** zeigt im Bereich zwischen 550 und 700 nm keine nennenswerte Änderung gegenüber dem Spektrum vom Nickelhexaacetonitril-Komplex.

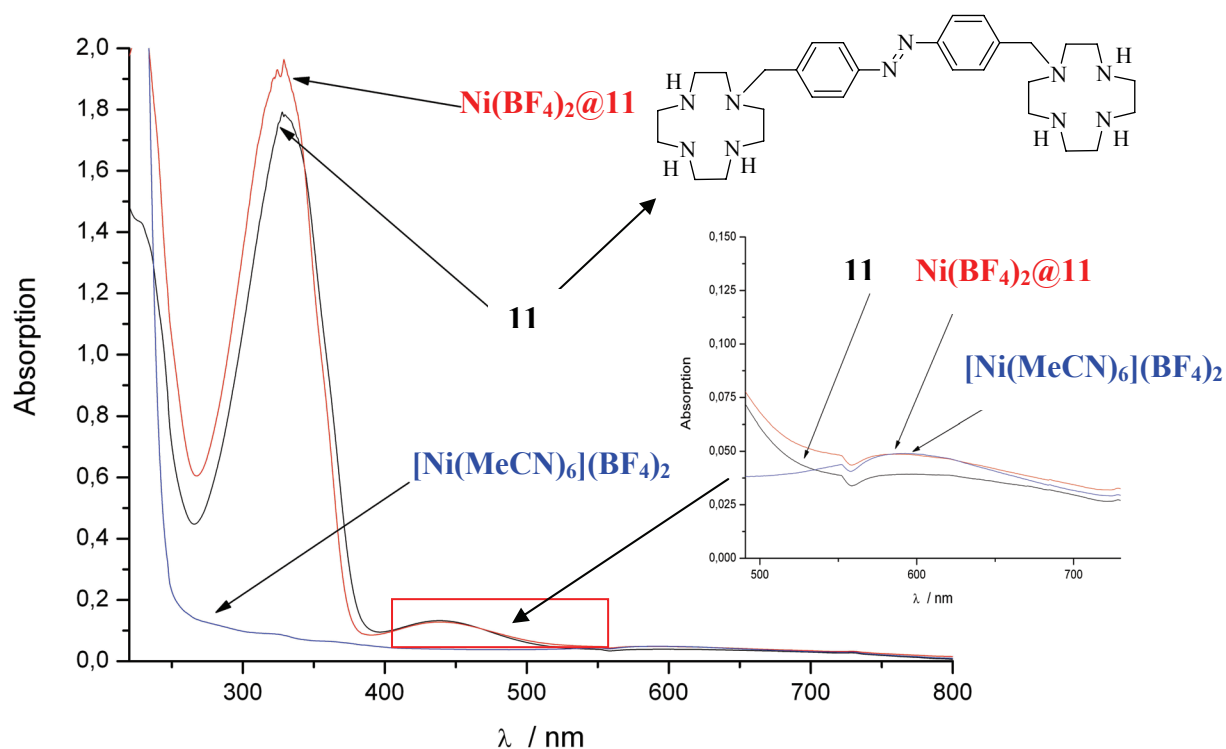


Abb. 35: UV-Spektren zur Untersuchung bathochromer Shifts durch Zugabe von $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ zu einer Lösung von **11**. ($4 \cdot 10^{-4}$ mol / L in Acetonitril bei 25 °C).

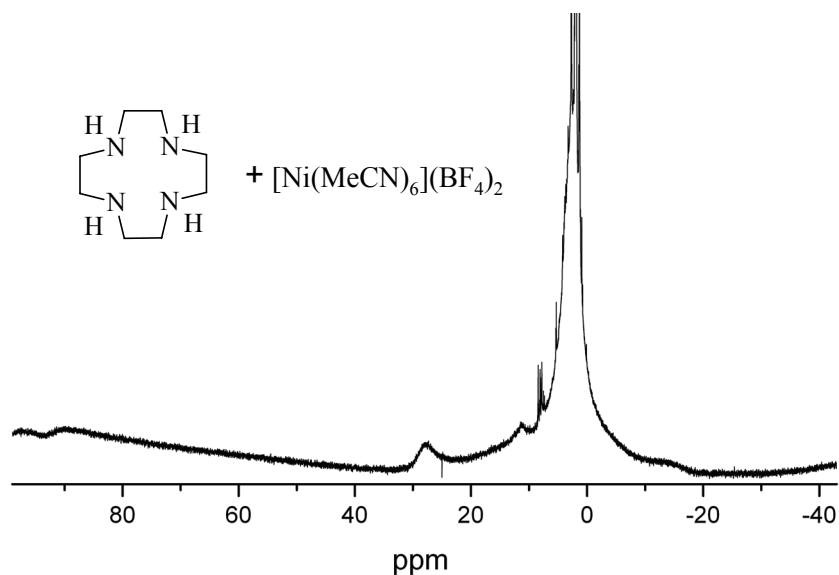


Abb. 36: Im $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@10$ in Acetonitril- d_3) ist deutlich ein paramagnetischer Shift (Signale bei 90, 27 und -15 ppm) und eine große Linienverbreiterung zu erkennen. Das Signal zwischen 2-3 ppm ist sehr wahrscheinlich Acetonitril und Wasser zu zuordnen.

Ausser dem azoverbrückten Cyclen-Komplex wurde auch der Komplex von Cyclen selbst mit Nickel(II) ($\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@10$) NMR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum zeigt deutlich einen paramagnetischen Shift durch das Auftreten von Signalen bei 90, 27 und -15 ppm. Das Signal bei 27 ppm ist auch im Spektrum vom Hexacetonitrilnickel-Komplex in Acetonitril zu finden. Also kann dieses Signal wohl Acetonitril als Ligand von Nickel(II) zugeordnet werden. Das Signal zwischen 2 und 3 ist sehr wahrscheinlich Acetonitril und Wasser als Lösungsmittel zu zuordnen.

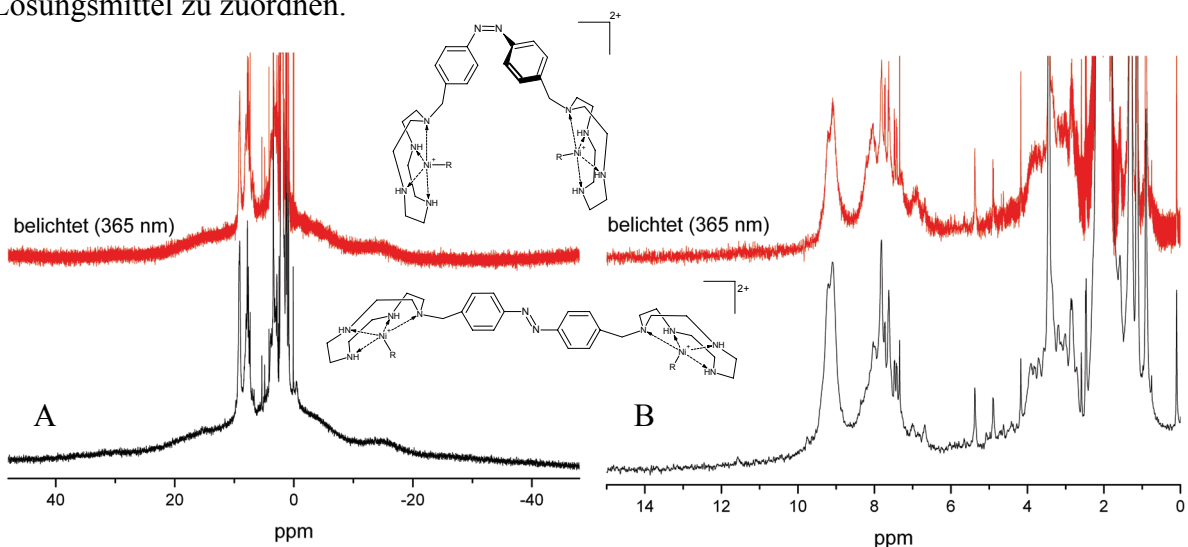
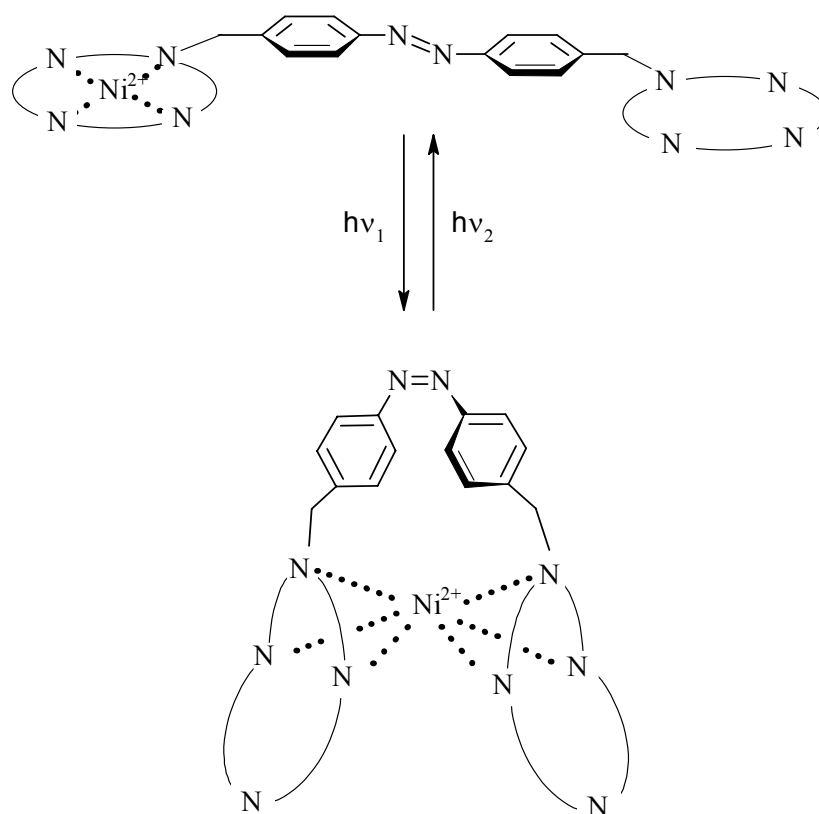


Abb. 37: (A) Das $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@11$ zeigt kaum bzw. keinen paramagnetischen Shift, sondern nur eine Signalverbreiterung, die auf das Quadrupolmoment von Nickel zurückzuführen ist. (B) Vergrößerter Ausschnitt des Bereichs von 15-0 ppm.

Überraschenderweise ist im Gegensatz zum $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@10$ der azoverbrückte Komplex $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@11$ nicht paramagnetisch. Aus den ^1H -NMR-Spektren von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@11$ kann man schließen, dass das Metallzentrum in einer quadratischen, quadratisch-pyramidalen oder bipyramidalen Geometrie vorliegt, da es diamagnetisch ist. Eine oktaedrische Struktur kann sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Durch die Schaltung zur *cis*-Form bei 365 nm ergab sich keine nennenswerte chemische Verschiebung der Signale im NMR. Aus UV-Vis-Messungen kann aber eine Schaltung zum *cis*-Isomer bestätigt werden. Über diesen Komplex kann also anscheinend so kein Superaustausch stattfinden. Der erwartete Superaustausch wäre wahrscheinlich auch sehr klein, da die beiden Nickel-Cyclus-Komplexuntereinheiten über die Azobrücke nicht direkt miteinander gekoppelt sind (die Methylenbrücke stört die Konjugation). Dies kann aber nur mit Sicherheit gesagt werden, wenn sich noch Messungen zur magnetischen Suszeptibilität anschließen. Diese müssen bei den Kooperationspartnern im Anorganischen Institut noch durchgeführt werden. Die qualitativen Messungen konnten noch keine eindeutigen Ergebnisse liefern.



Schema 89: Vereinfachte Darstellung der Bildung eines oktaedrischen 1:1-Komplexes aus **11** und Nickel(II) durch Belichtung mit $h\nu_1$ und Schaltung zum *cis*-Isomer von **11**. Anschließende Belichtung mit $h\nu_2$ würde wieder den quadratisch-planaren Komplex liefern

Um die Struktur von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@10$ auch für den Komplex mit **11** zu adaptieren, wurden weitere Messungen durchgeführt. Dazu wurden sowohl **10** als auch **11** in abs. deuterierten Acetonitril vorgelegt und vermessen.

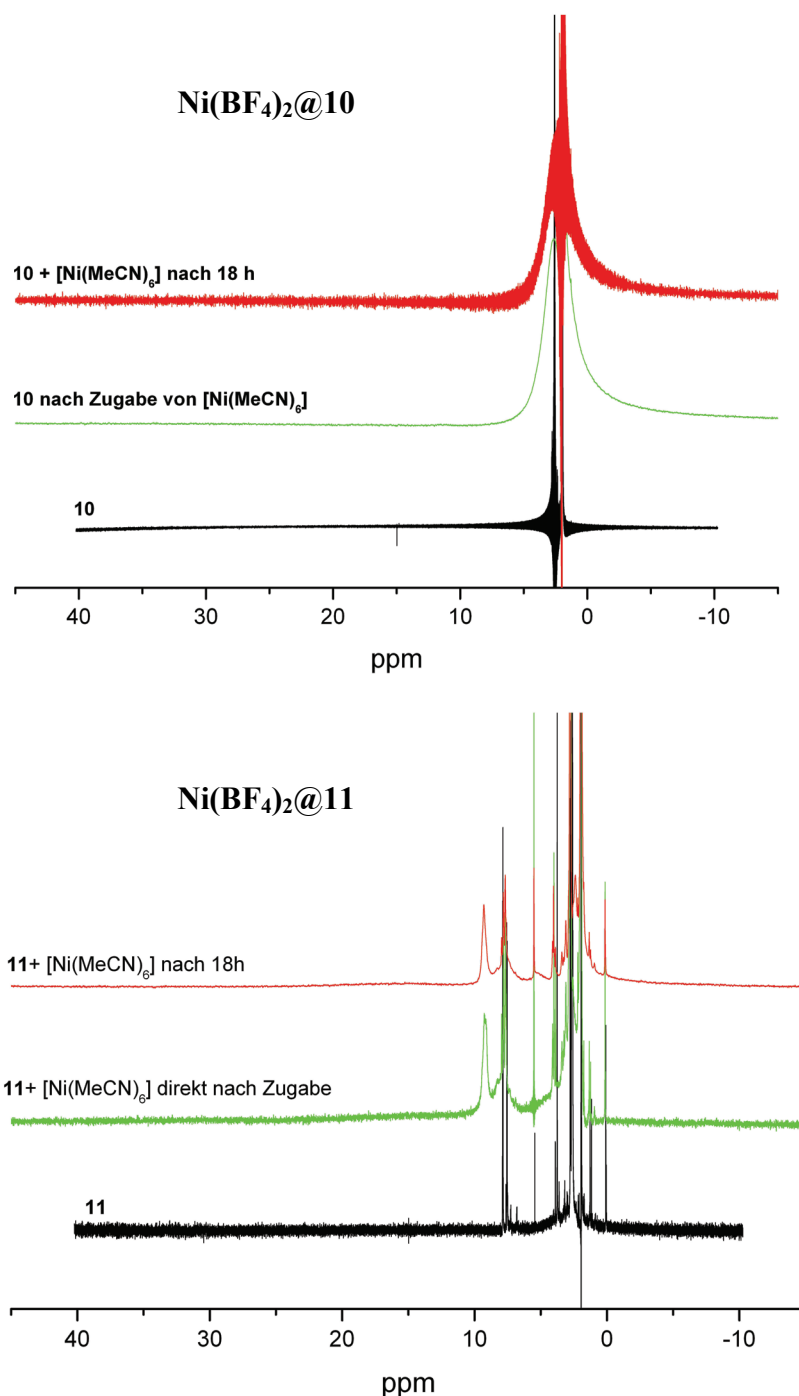


Abb. 38: $^1\text{H-NMR}$ im Bereich von 50-(-15) der Mischungen von **10** mit Nickelhexaammonium-Komplex (**oben**, es ist nur eine Signalverbreiterung aufgrund des Quadrupolmoments des Nickel-Kerns zu beobachten) und **11** mit Nickelhexaammonium-Komplex (**unten**, auch hier werden die Signale durch das vorhandene Quadrupolmoment des Nickel-Kerns ebenfalls verbreitert). Schwarz: die reine Cyclen-Verbindung in Acetonitril- d_3 . Grün: Äquimolare Zugabe von Nickelhexaammonium-Komplex. Rot: Weitere Messung nach 18 h zur Kontrolle von Langzeiteffekten.

Danach wurden zu der Lösung von **10** 0.5 Moläquivalente Nickelacetonitril-Komplex und zu der Lösung von **11** 1 Moläquivalent Nickelacetonitril-Komplex gegeben. Oktaedrische Koordination trat auch nicht nach einer Belichtung der Lösung von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@11$ mit 365 nm ein. In beiden Lösungen konnten keine paramagnetischen Komponenten nachgewiesen werden. D.h. also, dass in Lösung auch in *cis*-Konfiguration der Azobenzoleinheit eine nicht oktaedrische Struktur vorherrschend ist. Die Kristallstruktur von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@(10)_2$ ist als Festkörper aber wahrscheinlich die stabilste Formation. Im Kristall ist die oktaedrische Struktur, die auch für TACN (**15**) mit Nickel(II) bekannt ist,^[189, 190] anscheinend bevorzugt.

Aus Abbildung 38 ist zu ersehen, dass sich durch direkte Zugabe von Nickelhexaacetonitril-Komplex zu **10** in verdünnter Lösung (5 mg pro 0.5 mL), wie sie im NMR-Rohr vorliegt keine oktaedrische und damit paramagnetische Struktur ergibt. Dasselbe gilt ebenfalls für **11** mit Nickel(II), dies wurde allerdings aus den vorherigen Versuchen erwartet.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen bis jetzt nur, dass eine 1:1-Mischung von **10** und Nickelhexaacetonitril-Komplex in konzentrierter Lösung in Acetonitril paramagnetisch ist. Dies könnte sowohl auf das Vorliegen eines 2:1-Sandwich-Komplexes, wie er als Röntgenstruktur erhalten wurde, oder auf einen quadratisch-bipyramidalen Komplex von Nickel(II) mit Cyclen (**10**) und zwei axialen Acetonitril-Liganden zurückgeführt werden. Mischungen von **11** mit Nickel(II) sind dagegen anscheinend diamagnetisch. Versuche, einen oktaedrischen oder quadratisch-bipyramidalen Komplex von **11** darzustellen, schlugen fehl. Weder die UV-Vis- noch NMR-Spektren zeigen Hinweise auf Paramagnetismus. Anscheinend sind alle in dieser Arbeit erhaltenen 1 : 1-Komplexe vom azoverbrückten Cyclen **11** oder Cyclen (**10**) mit Metallionen durch eine quadratisch-pyramidale, -bipyramidale oder quadratische Komplexgeometrie geprägt, obwohl in der Literatur oktaedrische Komplexe als Beispiele existieren.^[188, 191] Für *cis*-**11** ist wohl aus geometrischen Gründen keine Sandwich-Struktur möglich, weil die Cyclen-Einheiten zu weit von einander entfernt sind, um einen intramolekularen Sandwich-Komplex zu bilden. Eine intermolekulare Bildung dieser Struktur müsste allerdings trotzdem möglich sein. Vermutlich ist der Unterschied zwischen $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@10_2$ und $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@11$ darauf zurückzuführen, dass das Cyclen in **11** an einem der Stickstoffatome substituiert ist. Dadurch wird die Ausbildung einer Sandwich-Struktur vermutlich sterisch verhindert.

Die weiteren Versuche zur Spinschaltung sollten mit den geplanten phenyl-verknüpften Liganden durchgeführt werden, da hier eine bessere Konjugation durch das π -System des Aromaten erfolgen könnte, die nicht durch eine CH_2 -Gruppe unterbrochen ist. Vor allem die Liganden **87**, **88** und **89** würden sich dafür gut eignen, da sich hier, wie schon bei den ersten

Bestimmungen zur Komplexzusammensetzung (s. Kapitel 3.9), wahrscheinlich ein oktaedrisches Ligandenfeld ergeben hat. Man sollte auch Versuche mit anderen Metallionen wie Kupfer(II) durchführen. Dies liegt in d^9 -Konfiguration vor und weist ein ungepaartes Elektron auf. Damit stünde es in fast jedem Ligandenfeld für einen Superaustausch zur Verfügung.

3.12 Isomerisierung von Azobenzolen

Für die Messung und Durchführung cyclisch ablaufender Prozesse muss ein Schalter wie Azobenzol mehrere Eigenschaften mit sich bringen. Erstens muss die Photoisomerisierung mehrfach reversibel schaltbar sein. Dies kann in Abbildung 39 für **ZnCl₂@11** gezeigt werden.

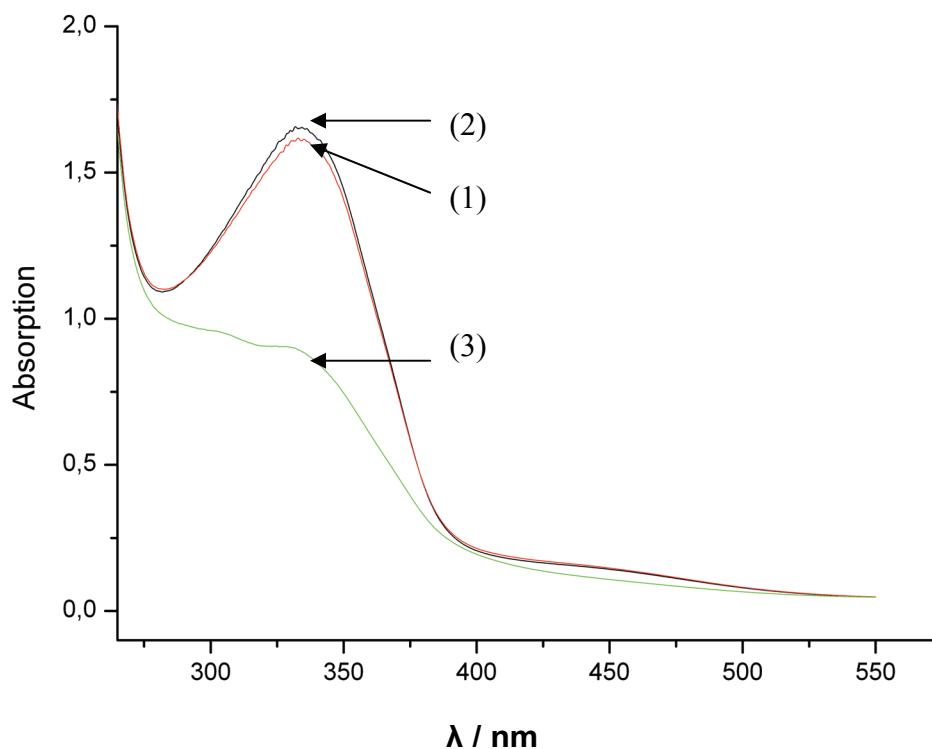


Abb. 39: UV-Vis-Spektren der zyklischen Schaltung von **ZnCl₂@11** in DMSO. (1) (rot) unbelichtet, (3) (grün) mit 365 nm belichtet, etwa 55 % **ZnCl₂@11_{cis}** (aus der reduzierten Absorption des *trans*-Isomers bei 365 nm wurde die Konzentration des *cis*-Isomers geschätzt, dabei wurde die Eigenabsorption des *cis*-Isomeren im Bereich von 365 nm vernachlässigt), (2) (schwarz) mit 450 nm belichtet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Schaltungsvorgang gezeigt. Dieser kann aber zerstörungsfrei vielfach hintereinander durchgeführt werden.

Zweitens sollte die Halbwertszeit der *cis*-Verbindung ausreichend lang sein. Also darf sich nach der Belichtung nicht sofort das *trans*-Isomer zurückbilden. Die Messung solcher Halbwertszeiten $t_{1/2}$ kann man sehr leicht durch UV-Vis-Spektroskopie oder NMR-Messung durchführen. Im NMR besitzt das *cis*-Isomer eine andere chemische Verschiebung als das *trans*-Isomer. Man kann also durch Vergleich der Integrale direkt den Anteil des jeweiligen Isomers bestimmen. Bei der UV-Messung kann man aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsmaxima vom *cis*- und *trans*-Isomer die Konzentration durch das Lambert-

Beersche Gesetz (s. Kapitel 3.8.2.1) über die im Dunkeln wieder zunehmende Absorption des *trans*-Isomers erhalten. Dabei werden nur die relativen Änderungen der Absorption bei möglichst hohen Wellenlängen berücksichtigt, wo der Anteil einer möglichen Absorption durch das *cis*-Isomer vergleichsweise klein ist. Der Vergleich der beiden Messmethoden liefert vergleichbare Werte. Die Messung per UV-Vis-Spektroskopie ist allerdings apparativ leichter durchzuführen.

Man kann also die zugehörigen Halbwertszeiten durch eine Auslenkung aus dem photostationären Gleichgewicht durch Belichtung mit der Wellenlänge 440 nm und anschließende Messung der Rückkehr zum Gleichgewicht bzw. vollständige Rückbildung des *trans*-Isomeren erhalten, indem man in geeigneten Abständen ein UV-Vis-Spektrum aufnimmt und die Absorptionen bei einer gewählten Wellenlänge vergleicht.

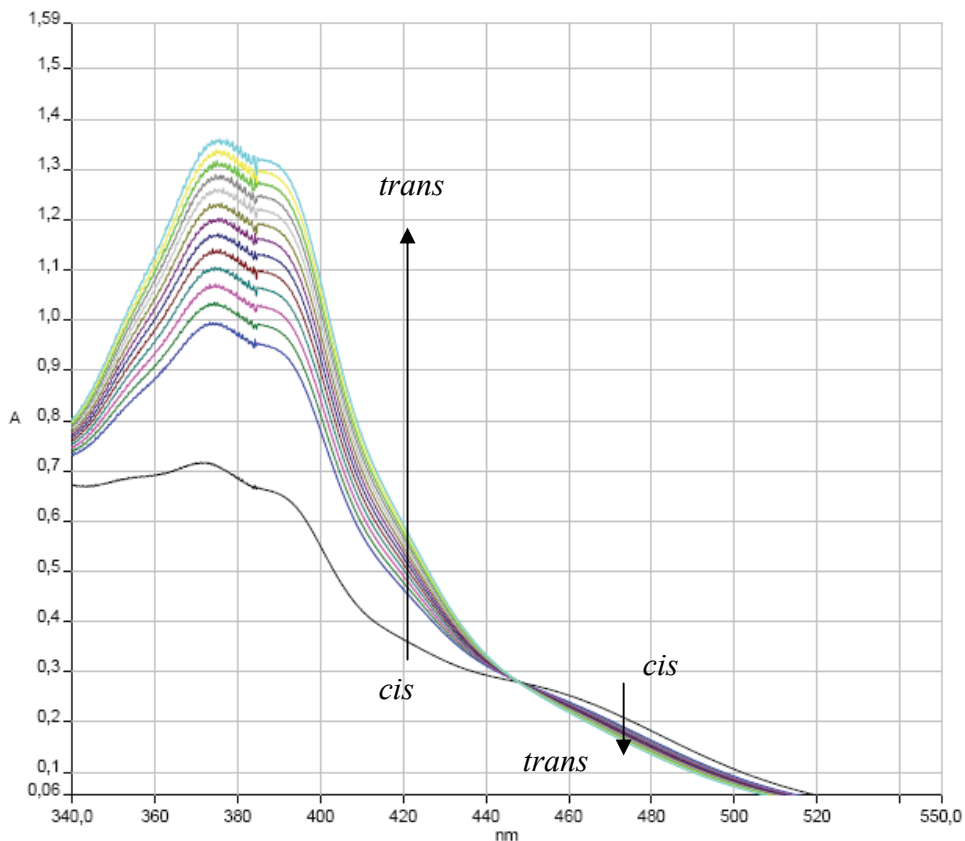


Abb. 40: Exemplarische Zunahme der Absorption des *trans*-Isomers ($\pi \rightarrow \pi^*$) von 7 bei 380 nm und gleichzeitige Abnahme der Absorption des *cis*-Isomers ($n \rightarrow \pi^*$) bei 460 nm.

Dabei ist es von Vorteil, dass es sich bei der Isomerisierung um einen unimolekularen Prozess handelt. Die Halbwertszeit ist dabei nur von der Konzentration der *cis*-Verbindung abhängig. Daher kann eine direkte Bestimmung der Halbwertszeit aus der Auftragung der Absorption gegen die Zeit T als exponentieller Abfall oder durch Logarithmierung des

Absorptionswertes als Steigung der erhaltenen Geraden durchgeführt werden. Dies wird exemplarisch in Abbildung 41 am Beispiel **11** gezeigt. Die gemessenen Halbwertszeiten für einige ausgewählte Verbindungen wurden in Tabelle 15 zusammengefasst.

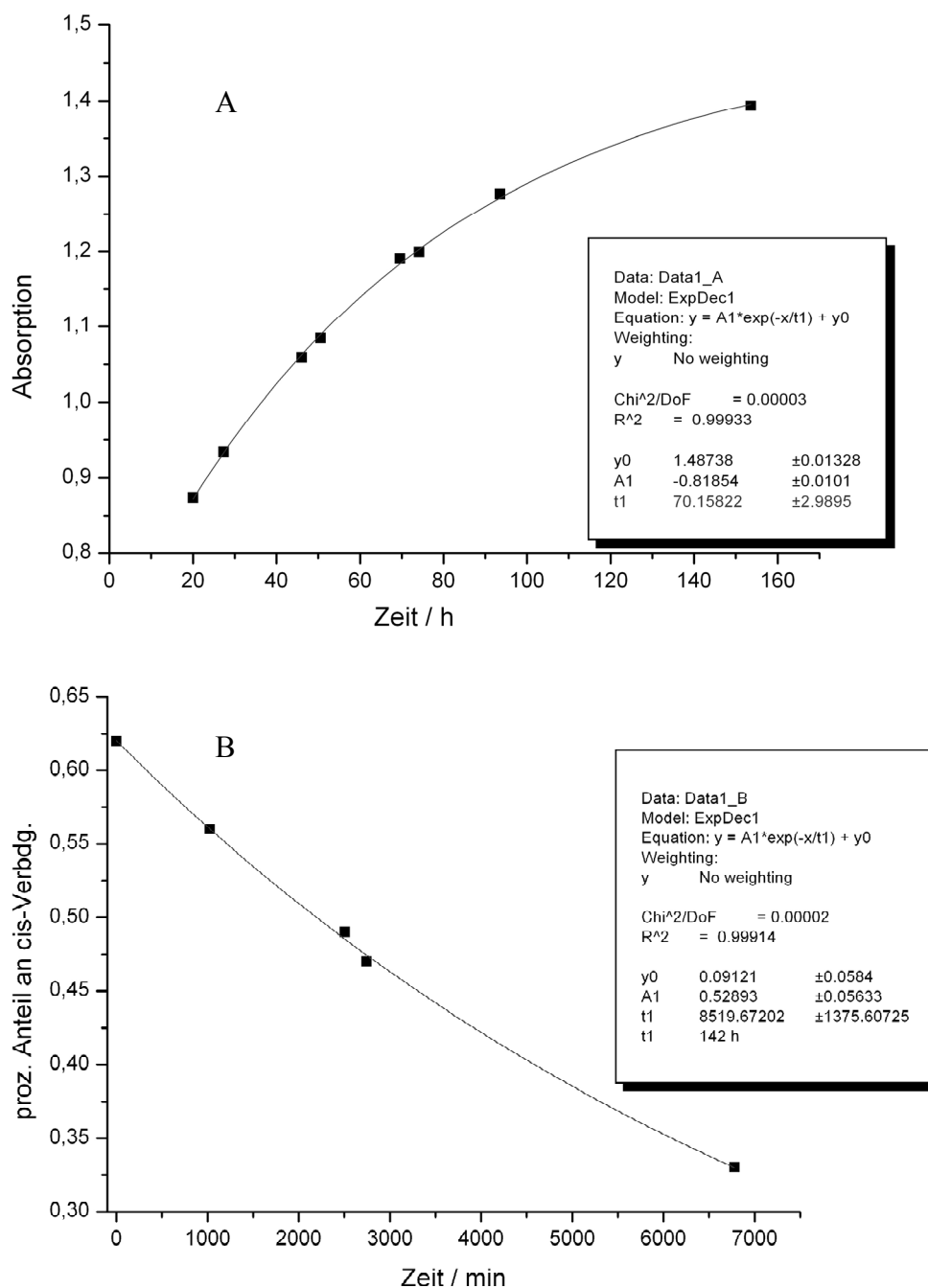


Abb. 41: Exemplarische Graphen zur Bestimmung der Halbwertszeiten für **11**, sowohl durch UV-Messung (**A**) bei 25 °C in Acetonitril als auch durch NMR-Messung (**B**) bei 18 °C in DMSO, mit Angabe des exponentiellen Fits zur Errechnung der Halbwertszeit. Die Daten hierzu sind in Tab. 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Halbwertszeiten in verschiedenen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturen durch UV-Vis-Spektroskopie bestimmt. (^adurch NMR-Messungen bestimmt.)

Verbindung	Lösungsmittel	pH-Wert	Temperatur in °C	Halbwertszeit in h
11	Wasser	9.0	25 °C	82
11	Acetonitril	--	25 °C	70
Zn(ClO₄)₂@11	Wasser	9.0	25 °C	78
ZnCl₂@11	DMSO	--	25 °C	92
Zn(ClO₄)₂@11 + Na₃VO₄	Wasser	10.5	25 °C	132
Zn(ClO₄)₂@11 + Na₂H₂P₂O₇	Wasser	11.0	25 °C	150
11	DMSO	--	18 °C	142 ^a

Die Halbwertszeiten von **11** und **ZnCl₂@11** stimmen im Bereich der Fehlergrenzen überein. Zwischen ihnen besteht also kein signifikanter Unterschied. Die Halbwertszeiten von den in Tabelle 4 vorgestellten Azobenzolen (bei 40 °C gemessen) sind sehr viel kürzer, als die Halbwertszeiten für die in Tabelle 15 (bei 25 °C) vorgestellten Verbindungen. Dies könnte sowohl auf die niedrigere Temperatur oder auch auf das sehr wahrscheinlich höhere Dipolmoment des jeweiligen *cis*-Isomers der Verbindungen aus Tabelle 15 gegenüber denen aus Tabelle 4 zurückgeführt werden (Symmetrische *trans*-Isomere von Azobenzol-Derivaten besitzen kein Dipolmoment). Beide Messungen wurden in polaren Lösungsmitteln durchgeführt, hier besteht also kein besonderer Unterschied. Die Verbindung **11** und vor allem dessen Komplexe mit Zink(II) haben ein wohl größeres Dipolmoment als die Verbindungen mit z.B. nur einer Methoxygruppe wie *p*-Methoxy-azobenzol (**47**).

Einen deutlichen Effekt hat die Zugabe von Vanadat- und Phosphatsalzen. Hier erhöht sich die Halbwertszeit um mehr als 50 %. Das *cis*-Isomer bildet offensichtlich einen Komplex, bei dem die beiden Zink-Cyclen-Einheiten durch ein Vanadat bzw. Phosphat überbrückt sind und die Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer dadurch gehindert ist. Dies zeigt noch einmal die guten Bindungseigenschaften von **ZnX₂@11** zu Phosphaten und Vanadaten. Der Effekt der Halbwertszeitverlängerung durch Zugabe von Pyrophosphat trat bei dem in meiner Diplomarbeit untersuchten Azobenzokronenether **7** nicht auf.

Durch die Bestimmung der Halbwertszeit konnte gezeigt werden, dass **11** und seine Zinkkomplexe ein sehr gutes Schalt- und Isomerisierungsverhalten für die Untersuchungen aufweisen. Die Schaltung ist durch die Zugabe von Phosphat- oder Vanadatsalzen nicht verschlechtert, und die Rückisomerisierung dauert länger. Dies lässt auf einen Klammereffekt schließen, den die Vanadate bzw. Pyrophosphate auf $\text{ZnX}_2@11_{cis}$ ausüben. Die Coulomb-Wechselwirkungen von Zink und Pyrophosphat halten die Cyclen-Einheiten zusammen, so dass sich eine Verlängerung der Halbwertszeit ergibt (Abb. 42).

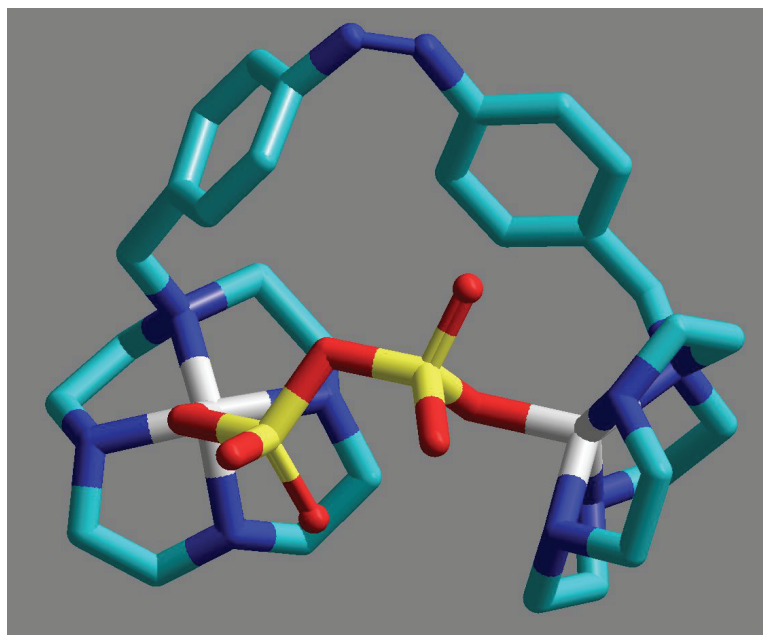
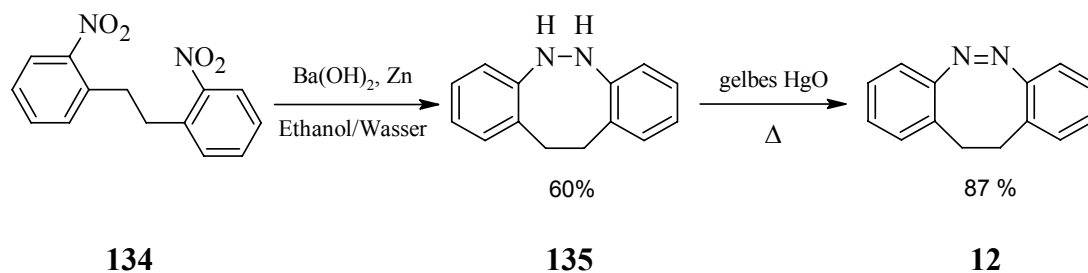


Abb. 42: Struktur von $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7@11$ auf B3LYP/6-31G*-Niveau von Herges^[192] berechnet.

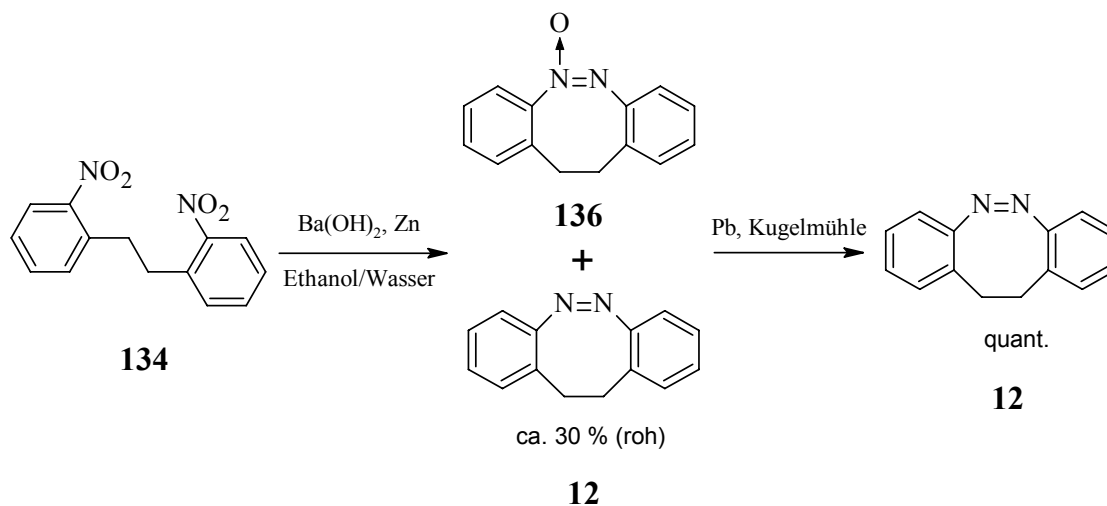
3.12.1 Synthese von 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**12**)

Die Synthese von 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**12**) wurde zum ersten Mal von Duval^[193] **1910** vorgestellt. In dieser Arbeit wurde aber eine abgewandelte Vorschrift von Paudler^[142] verwendet. Paudler hat das käuflich zu erwerbende 2,2'-Dinitrodibenzyl **134** in Ethanol zum Rückfluss erhitzt und mit einer wässrigen Lösung von Bariumhydroxid versetzt. Danach wurde Zinkstaub hinzugesetzt und vier Stunden weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Barium als Carbonat durch Zugabe von Trockeneis gefällt. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff erhielt er die Hydrazoverbindung **135** mit 60 %. Diese wurde von ihm mit frisch gefälltem, gelben Quecksilberoxid mit 87 % zu **12** oxidiert.



Schema 90: Synthese von **12** nach Duval und Paudler.

Diese Art der Umsetzung führte beim ersten Schritt in mehreren Versuchen hauptsächlich zum 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-1-oxid (**136**) und in geringer Ausbeute auch zu **12**. Dies ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass der Zinkstaub nach kurzer Zeit als fester Belag am Rand des Kolbens zu finden war. Die Reaktion wurde durch DC-Kontrolle überwacht und nach etwa sechzig bis neunzig Minuten abgebrochen, da sich auch nach weiterer Zugabe von Zinkstaub augenscheinlich keine Änderung mehr ergab. **136** bzw. das Gemisch aus **136** und **12** konnte dann mit der schon oben vorgestellten Vermahlung in der Kugelmühle mit Blei selektiv zur Azoverbindung **12** reduziert werden. Dabei konnte eine quantitative Ausbeute von **12** erhalten werden. Dies stellt eine hervorragende Methode zur Reinigung von Gemischen von Azo- und Azoxyverbindung dar und erhöht durch die weitere Umsetzung von Azoxyverbindung auch noch die Ausbeute an Azoverbindung. Die Trennung der beiden Verbindungen gestaltet sich nämlich sonst eher schwierig.



Schema 91: Reduktion von **134** durch Zink in ethanolisch-wässriger Bariumhydroxid-Lösung zu **136** und **12**. Anschließende Vermahlung mit Blei ergibt quant. **12**.

Vorhergehende Versuche, **12** direkt durch Vermahlung in der Kugelmühle darzustellen, führten hauptsächlich zu Polymeren. Man erhielt nur eine sehr geringe Menge an **12**. Dies kann durch die anti-Stellung der Nitrogruppen in **134** erklärt werden. Die Nitrogruppen stehen im größtmöglichen Abstand zueinander.

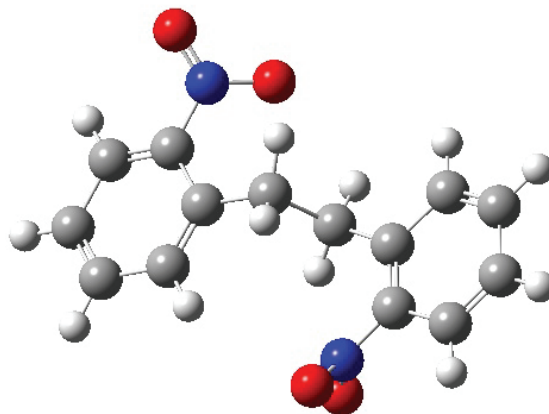
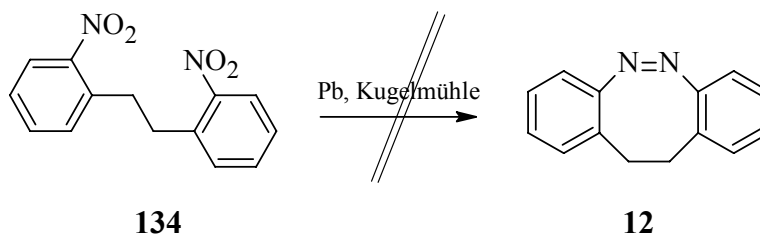


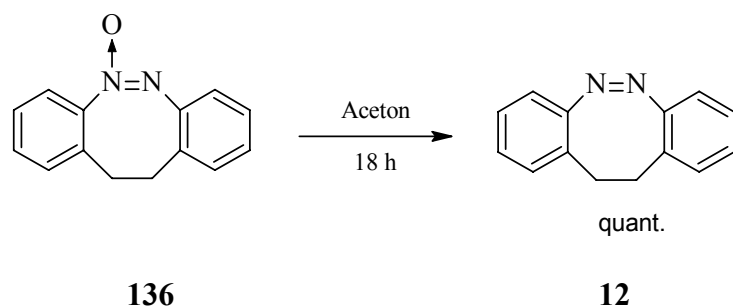
Abb. 43: Auf MM+-Niveau geometrieoptimierte Struktur von **134**. Die Nitrogruppen stehen praktisch „anti-periplanar“ und somit maximal von einander entfernt.

Daher sind sie räumlich so weit voneinander entfernt, so dass sie bei einer Aktivierung und Reduktion an der Oberfläche des Bleis eher mit den Nitrogruppen anderer Moleküle von **134** reagieren als intramolekular.



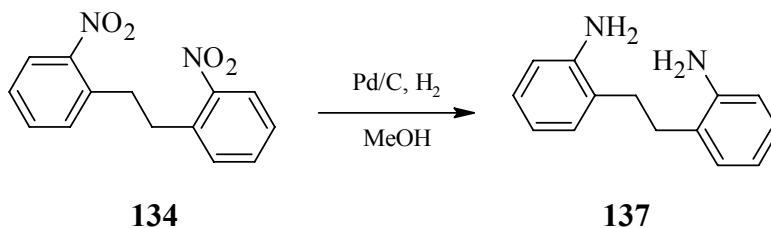
Schema 92: Reduktion von **134** durch Blei in der Kugelmühle, bei der man fast nur Polymer erhält.

Eine weitere Möglichkeit, die Azoxyverbindung **136** zu **12** umzusetzen, wurde von *Gansser*^[112] **1975** beschrieben. Er hat die Antitumorwirkung von **12** getestet und durch die Reduktion nach *Paudler* und *Duval* mit Bariumhydroxid und Zink ähnliche Ergebnisse erhalten. Allerdings hat er zusätzlich festgestellt, dass sich aus der Hydrazoverbindung **135** durch Rühren in Aceton an Luft **12** bildet. Hier konnte also die Oxidation mit gelbem Quecksilberoxid umgangen werden. Dieselbe Feststellung konnte gemacht werden, als **136** in Aceton gerührt wurde. Man erhielt quantitativ **12**. Die genaue Reaktion ist nicht bekannt, aber die Lösung in Aceton wirkt anscheinend oxidierend wie auch reduzierend auf die beiden Verbindungen, wobei das Diazocin **12** anscheinend die thermodynamisch stabilste Verbindung darstellt und die Reaktionen hier enden.



Schema 93: Reduktion durch eine Aceton-Lösung von **136**.

Da die Reaktion in Festphase wie auch mit den vorgestellten Synthesen nicht in einem Reaktionsschritt durchzuführen war, wurde zusätzlich versucht, **12** nasschemisch in einem Schritt zu synthetisieren. Dies sollte nach einer Vorschrift nach Hopf^[194] von **2003** für 4,15-Azo[2,2]-Paracyclophan **138** unter der oxidativen Wirkung von Natriumchlorat mit 2,2'-Diaminodibenzyl (**137**) erfolgen, welches quantitativ durch Reduktion mit Palladium auf Kohle nach Beckert, Köhler und Reichardt^[195] aus der Nitroverbindung **134** erhalten wurde. **12** konnte nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Hauptsächlich bildete sich wahrscheinlich aus demselben Grund wie bei der Festphasenreaktion Polymer.



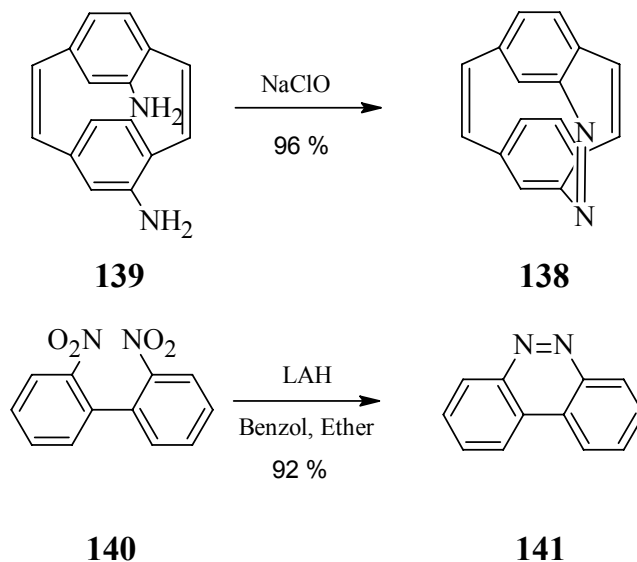
Schema 94: Reduktion von **134** zu **137** über Palladium auf Kohle mit Wasserstoff nach Becker, Köhler und Reichardt.

Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid von **134** in Benzol und Ether führte ebenfalls zu einer starken Polymerbildung und wenig Produkt, welches nur im Massenspektrometer nachgewiesen werden konnte.

Man kann zusammenfassend sagen, dass die nasschemische Synthese zur Zyklisierung des Achtringes am besten durch die Kupplung der entsprechenden Dinitroverbindung **134** mit Zink in ethanolischer Bariumhydroxid-Lösung erfolgen kann. Vielleicht bilden sich intermediär Komplexe von Barium mit **134**, die dann zu **12** und zur Azoxyverbindung **136** reduziert werden können.

Dies ist bei den anderen Reaktionen nicht der Fall. Warum die Reaktion nun bei der von Hopf vorgestellten Synthese mit Natriumperchlorat am Beispiel des Azoparacyclophans **138** oder bei der von Bagdar vorgestellten Synthese von **162** so gut funktioniert, kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, dass das Molekülgerüst bei **139** so starr und die

Aminogruppen schon in räumlicher Nähe sind. So verläuft eine intramolekulare Reaktion zumindest genauso leicht wie eine intermolekulare von statten, wenn nicht sogar durch sterische und kinetische Gründe die intramolekulare bevorzugt ist. Bei **140** bildet sich wahrscheinlich auch ein Komplex mit dem LAH aus.



Schema 95: Die nach Hopf^[194] und Bagdar^[196] durchgeführten reduktiven Kupplungen mit den starren Molekülgerüsten des Aminoparacyclophans **139** und des Dinitrobiphenyls **140**.

Von den Verbindungen **136** und **12** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten werden. Die noch nicht veröffentlichten Strukturen werden in Abb. 44 und 45 gezeigt. Die kristallographischen Angaben sind im Anhang hinterlegt.

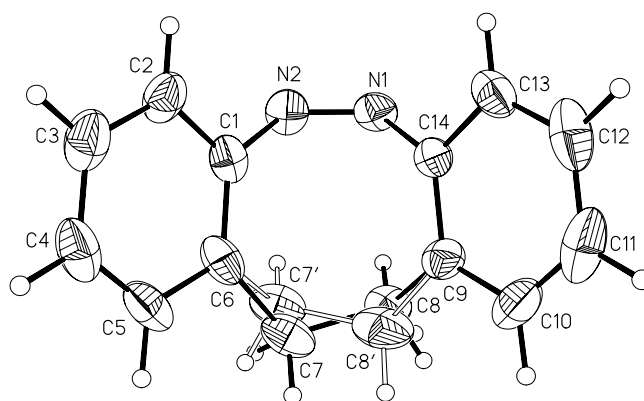


Abb. 44: Röntgenstruktur des Diazocins **12** mit Angabe der thermischen Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Man erkennt zwei Isomere, die sich durch die Stellung der Ethano-Brücke unterscheiden. Man könnte annehmen, dass es sich um Enantiomere handelt, dies trifft aber nicht zu.

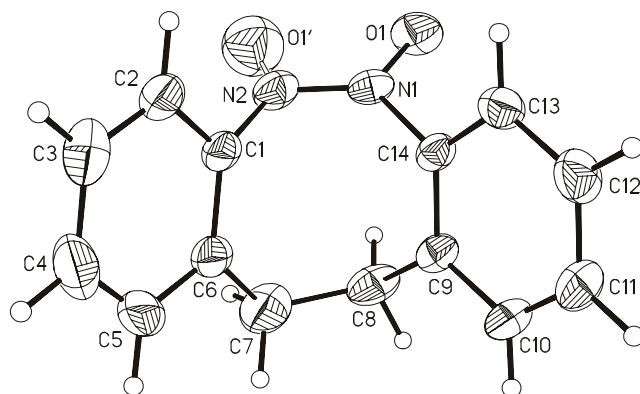
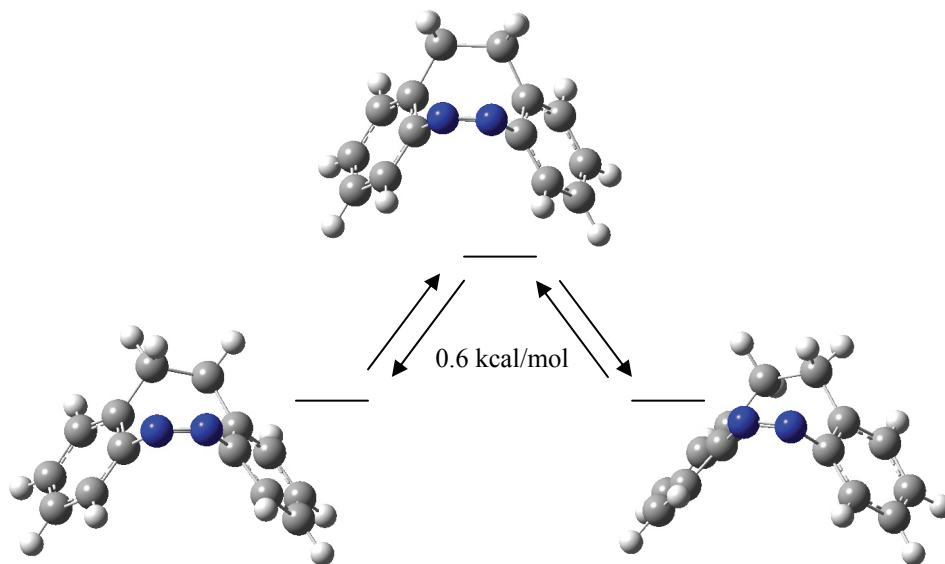


Abb. 45: Röntgenstruktur der Azoxyverbindung **136** mit Angabe der thermischen Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Moleküle liegen im Kristall gestaffelt vor, so dass die N-Oxid Sauerstoffatome mal an N1 und mal an N2 im Kristall zu finden sind. Interessanterweise erkennt man bei dieser Struktur keine Isomerisierung der Ethano-Brücke wie bei der Struktur von **12**.

Bei der Röntgenstruktur von **12** ist besonders interessant, dass die Ethano-Brücke im Kristall isomerisiert. Man erkennt bei 170 K relativ große thermische Ellipsoide. Durch eine Verfeinerung der Daten konnten zwei isomere Strukturen gefunden werden. Durch Berechnungen auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau konnte eine Isomerisierungsbarriere von 0.6 kcal/mol bestimmt werden. Dabei wandeln sich die beiden Isomere über einen Übergangszustand mit C_s -Symmetrie in einander um.



Schema 96: Die beiden Isomere von **12**, die durch eine Energiebarriere von 0.6 kcal/mol ineinander überführbar sind. Der Übergangszustand weist C_s -Symmetrie auf. (Molekülgeometrien auf B3LYP/6-31g*-Niveau von Hess^[197] berechnet.)

Dieser Effekt konnte schon anhand der NMR-Daten erahnt werden. Auf der NMR-Zeitskala konnten bei 25 °C die zwei Isomere durch ein zentrosymmetrisches Signal bei 2.85 ppm beobachtet werden, welches nicht ohne weiteres zu einem einfachen AB-System zugeordnet werden kann. Für ein völlig symmetrisches Molekül müsste sich ein Dublett für

die Ethanobrücke ergeben. Für ein unsymmetrisches Molekül ergäben sich wahrscheinlich zwei überlagerte Triplets.

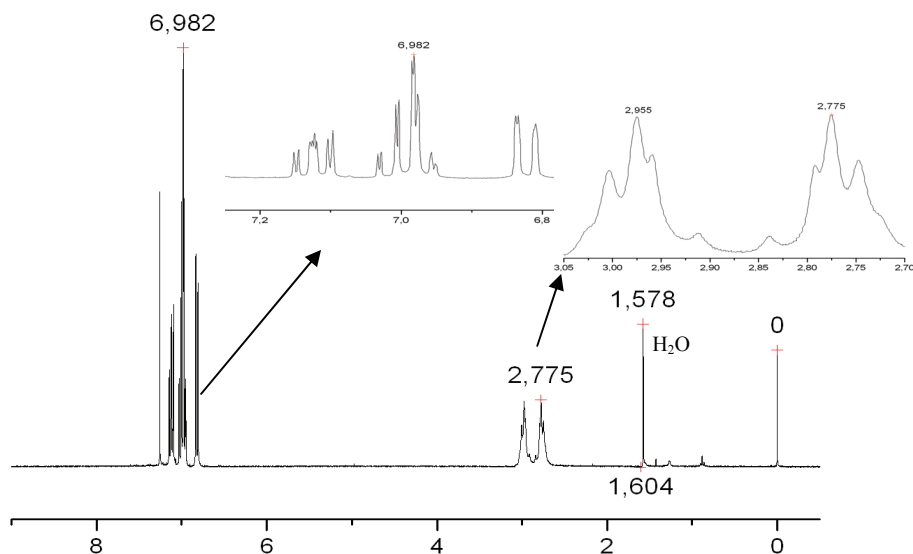
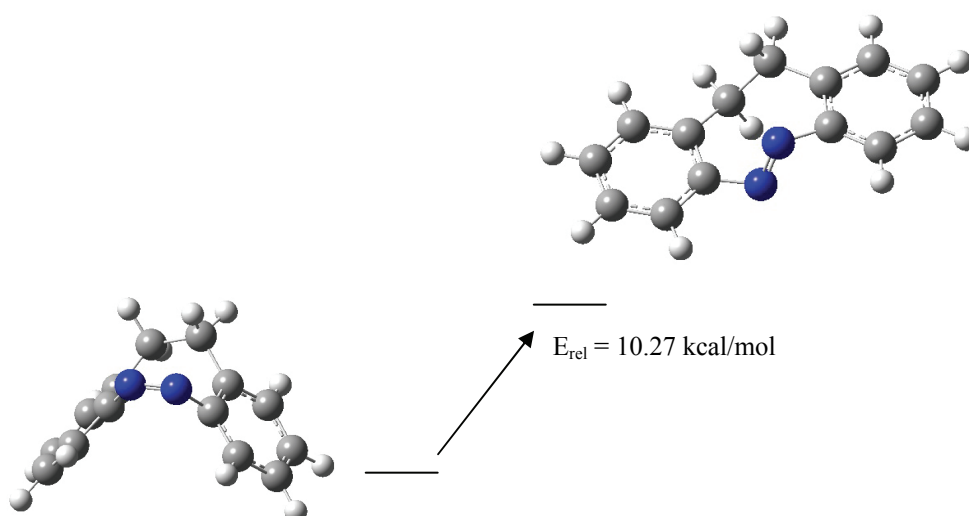


Abb. 46: ^1H -NMR-Daten mit den hervorgehobenen Signalen für die Ethano-Brücke bei 2.775 und die arylischen Protonen.

Das *trans*-Isomer ist 10.27 kcal / mol instabiler als $\mathbf{12}_{cis}$. Dies ist bei Azobenzolen, die nicht in einen solchen Ring eingebunden sind, andersherum, hier ist die *trans*-Form um 11.8 kcal / mol (Azobenzol (**5**)) stabiler als die *cis*-Form.

Die *cis*→*trans*-Isomerisierung von **12** ist zwar sehr viel stärker gehindert als die Konformationsänderung der Ethano-Brücke, aber sollte im Vergleich mit Isomerisierungen verschiedener Azobenzole trotzdem günstig sein. Sie konnte bei den Versuchen zur Aufklärung des *cis*→*trans*-Isomerisierungsmechanismus auch beobachtet werden.



Schema 97: Vergleich der relativen Energie E_{rel} zwischen den beiden Isomeren $\mathbf{12}_{cis}$ und $\mathbf{12}_{trans}$. (Molekülgeometrien auf B3LYP/6-31G*-Niveau von Hess^[197] berechnet.)

Tab. 16: Energetischen Unterschiede E_{rel} , der verschiedenen Isomere zueinander, bezogen auf die Energie der beiden *cis*-Isomere. Der Übergangszustand von $\mathbf{12}_{\text{cis1}}$ zu $\mathbf{12}_{\text{cis2}}$ liegt nur 0.6 kcal / mol höher als die Isomere. $\mathbf{12}_{\text{trans}}$ liegt hauptsächlich in C_1 -Symmetrie vor, da die zusätzlich berechnete C_2 -Konfiguration um 0.21 kcal / mol höher liegt.

Isomer	E_{rel}
$\mathbf{12}_{\text{cis1}}$	0
$\mathbf{12}_{\text{cis2}}$	0
$\mathbf{12}_{\text{trans}}$	10,27
$\mathbf{12}_{\text{transC2}}$	10,48

3.12.2 Messungen zur Erklärung des *cis*→*trans*- und *trans*→*cis*-Isomerisierungsmechanismus

3.12.2.1 Allgemeines

Molekulare Prozesse, wie Bindungsbildung, Isomerisierung oder inter- und intramolekularer Energietransfer, laufen auf einer Zeitskala von mehreren hundert Femto-Sekunden ab. Will man diese Ereignisse beobachten und dabei eine gute Auflösung erreichen, muss man Messungen im Femto-Sekundenbereich durchführen. Dies ist seit einiger Zeit möglich. Hierdurch lassen sich nun auch Prozesse beobachten, die nicht mit konventionellen Methoden untersucht werden können. Man bedient sich dabei der Pump-Probe-Methode (Abb. 47).

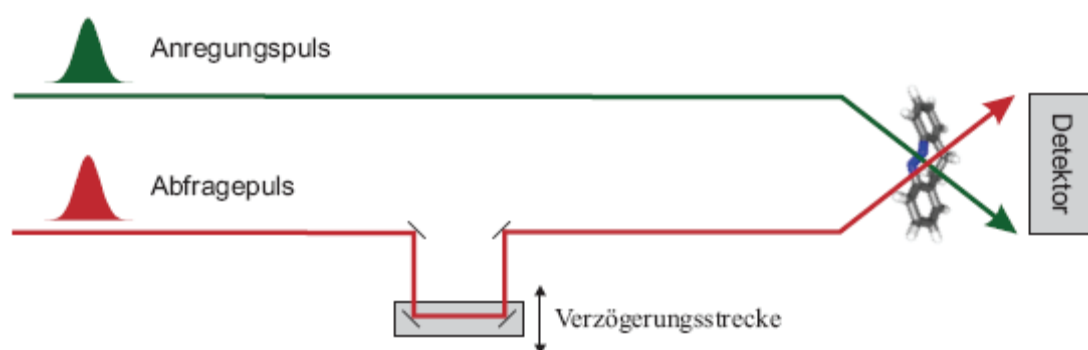


Abb. 47: Schematische Darstellung der Pump-Probe-Methode.^[120]

Ein ultrakurzer Pumpimpuls regt das zu untersuchende System an, worauf eine molekulare Antwort folgt, in diesem Fall Fluoreszenz. Diese wird durch einen zweiten Puls abgefragt. Die Fluoreszenzspektroskopie eignet sich auch zur Untersuchung von angeregten Zuständen, die denen von Übergangszuständen ähnlich sein können. Fluoreszenz findet meist aus dem

Schwingungsgrundzustand eines angeregten elektronischen Zustands (z.B. S_1) statt (s. Abb. 48).

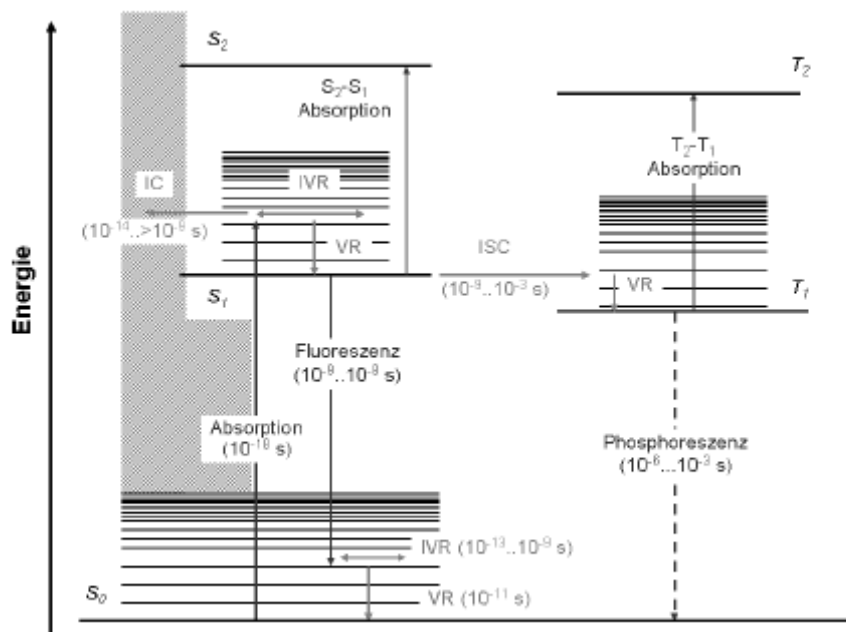
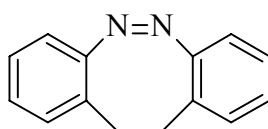


Abb. 48: Jablonski-Diagramm. IC: Innere Umwandlung, ISC: Intersystem Crossing, VR: Schwingungsrelaxation, IVR: Intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie.^[120]

Der Arbeitskreis *Temps*, insbesondere *Pancur* und *Renth* haben schon Untersuchungen mit dem oben gezeigten rotationsgehinderten und Kronenether-verbrückten Azobenzolderivat **8** durchgeführt. Dabei sind sie zu dem Schluss gekommen, dass es sich bei der *trans*→*cis* Isomerisierung um einen Inversions, Hula-Twist oder einen konzertierten Inversionsmechanismus handeln könnte, wobei durch Rechnungen von *Nonnenberg et al.*^[198] für Azobenzole eher ein Rotationsmechanismus vorgeschlagen wird.

Der also weiterhin umstrittene Mechanismus der Isomerisierung von Azobenzolen sollte nun durch das in dieser Arbeit synthetisierte vollständig rotationsgehinderte, cyclische Azobenzol **12** aufgeklärt werden. Bei **12** kann zusätzlich ein konzertierter Mechanismus ausgeschlossen werden. Die cyclische Struktur von **12** bewirkt, dass die stabilste Konformation hier das *cis*-Isomer ist und nicht wie für die meisten anderen Azobenzole die *trans*-Form bevorzugt ist.



12

Schema 98: Das rotationsgehinderte cyclische Azobenzol **12**.

Die Isomerisierungsdynamik von **12** wurde mittels der Fluoreszenz Aufwärtskonvertierung (s. einschlägige Literatur^[120]) untersucht. Dabei wird das zeitliche Abklingverhalten der Fluoreszenz aus dem angeregten Zustand durch die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie beobachtet.

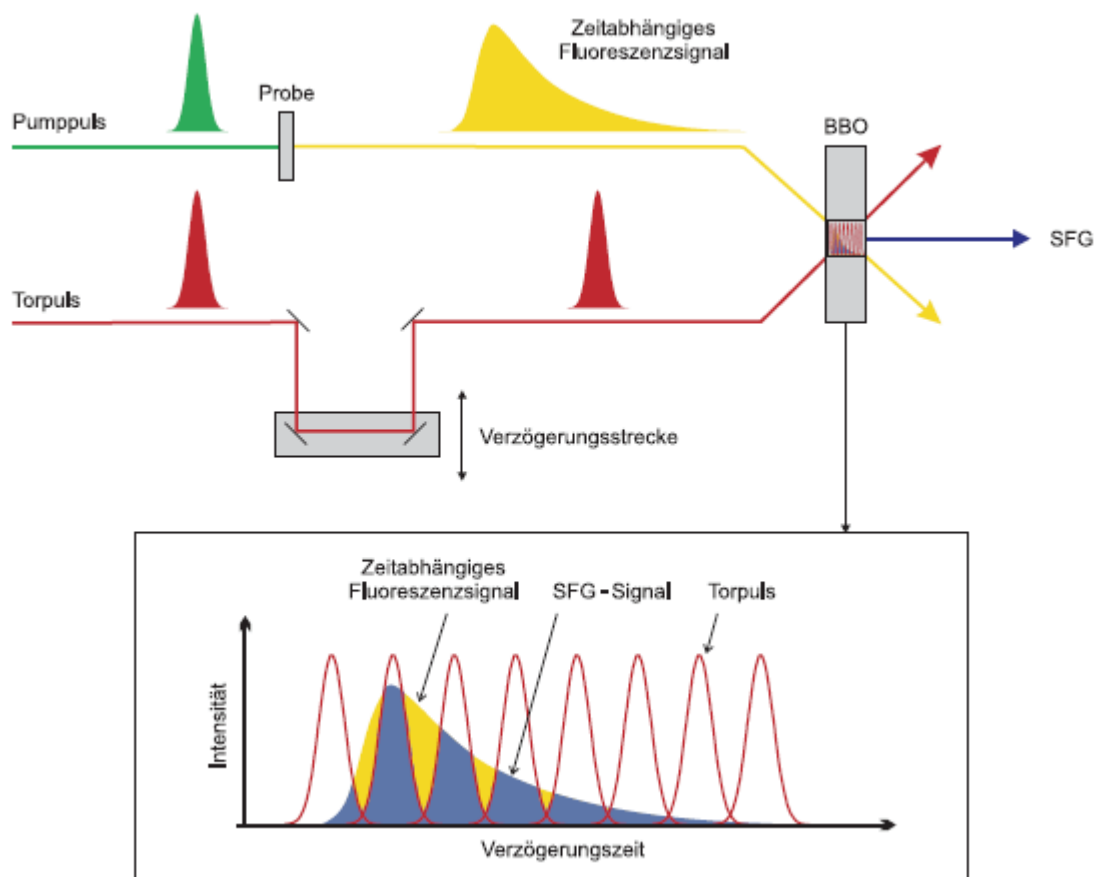


Abb. 49: Oben: Prinzip der Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung. Nach der Anregung durch den Pumpuls wird das Fluoreszenzsignal von der Probe emittiert. Dieses und ein weiterer Puls, der so genannte Torpuls, werden in einem nichtlinearen Kristall fokussiert. Unten: Durch die Überlagerung der beiden Pulse kann die Summenfrequenz (SFG) erhalten und somit auf den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität zurückgeschlossen werden. Dabei wird die SFG als Funktion der Verzögerungszeit aufgenommen, diese ist proportional zur Fluoreszenzintensität.^[120]

3.12.2.2 UV-Vis-Spektren von **12**_{cis} und **12**_{trans}

Aus den Messungen, die von *Siewertsen*^[120] am Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel durchgeführt wurden, konnten die UV-Vis-Spektren des reinen *cis*-Isomers aufgenommen bzw. die vom *trans*-Isomer aus diesen errechnet werden (Abb. 50). Dabei konnte die Halbwertszeit von **12**_{trans} zu 3.7 h mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $5.22 \cdot 10^{-5} \text{ sek}^{-1}$ bei Raumtemperatur bestimmt werden (Abb. 51). Der von *Tauer*^[199] bestimmte

Wert liegt bei 3 h bei Raumtemperatur für die Halbwertszeit und fällt somit etwas geringer aus.

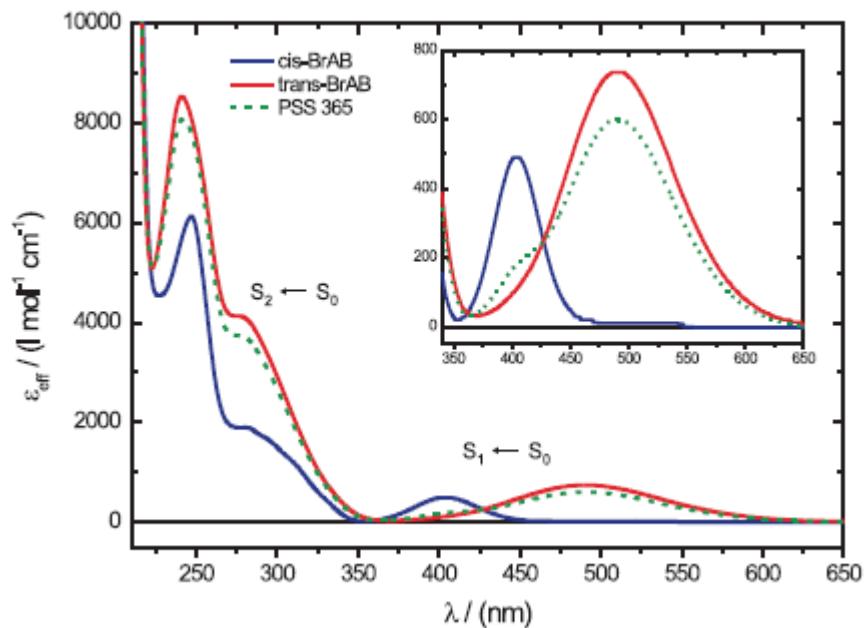


Abb. 50: UV-Vis-Spektren des reinen $\mathbf{12}_{cis}$ - (blau) und $\mathbf{12}_{trans}$ -Isomers (rot) in *n*-Hexan (2 mM).^[120]

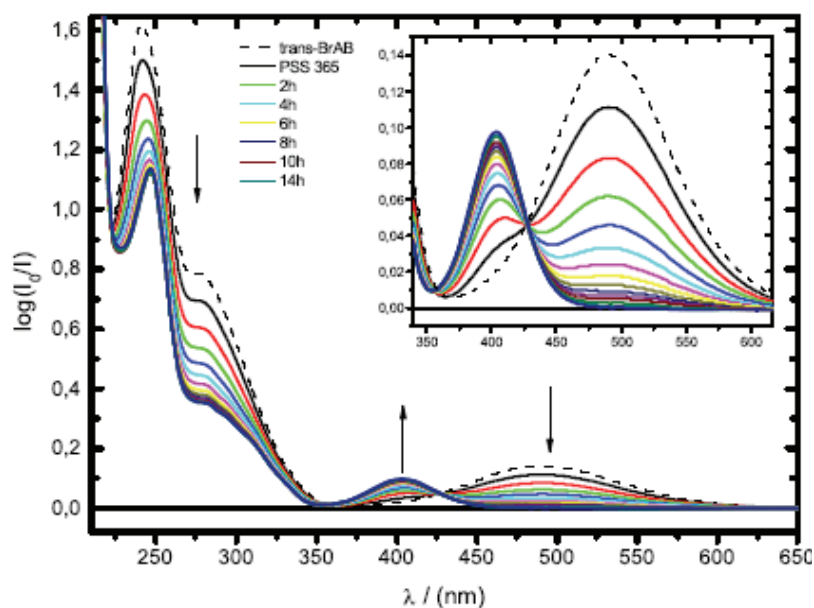


Abb. 51: Thermische *trans*→*cis* Isomerisierung von $\mathbf{12}$ nach Bestrahlung mit 365 nm.^[120]

3.12.2.3 Fluoreszenzzeit aufgelöste Messungen

Aus den zeitaufgelösten Messungen ergaben sich folgende in Abb. 52 und 53 gezeigte Zeitprofile. Diese werden durch eine abklingende Exponentialfunktion beschrieben, welche

mit einer Instrumentenfunktion gefaltet ist. Die Instrumentalfunktion wird als Gaussfunktion angenommen.

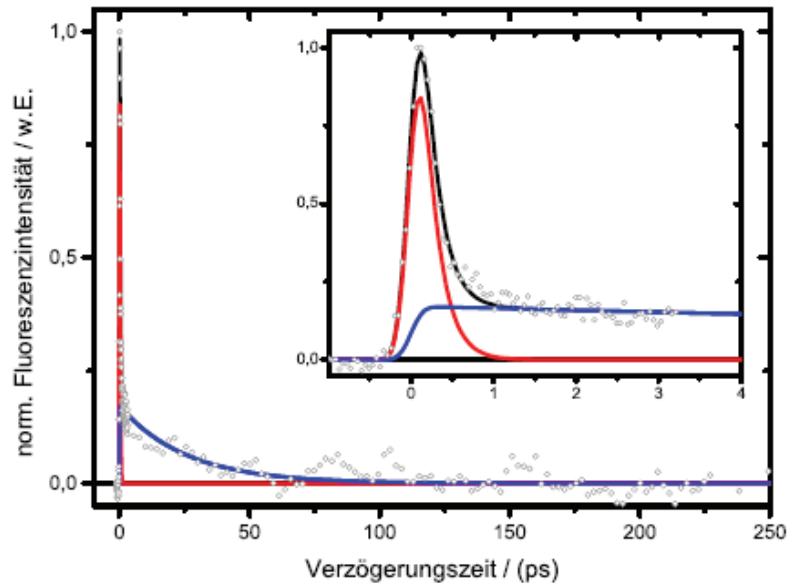


Abb. 52: Zeitaufgelöstes Fluoreszenzprofil von $\mathbf{12}_{cis}$ in *n*-Hexan (20 mM) für die Anregung bei $\lambda_{ex} = 387$ nm und einer Fluoreszenzwellenlänge von $\lambda_{Fl} = 525$ nm. Ausschnitt: Entwicklung der ersten 4 ps. (Kreise: Messdaten; schwarze Linie: Datenanpassung; rote und blaue Linie: einzelne Komponenten der Anpassung.)^[120]

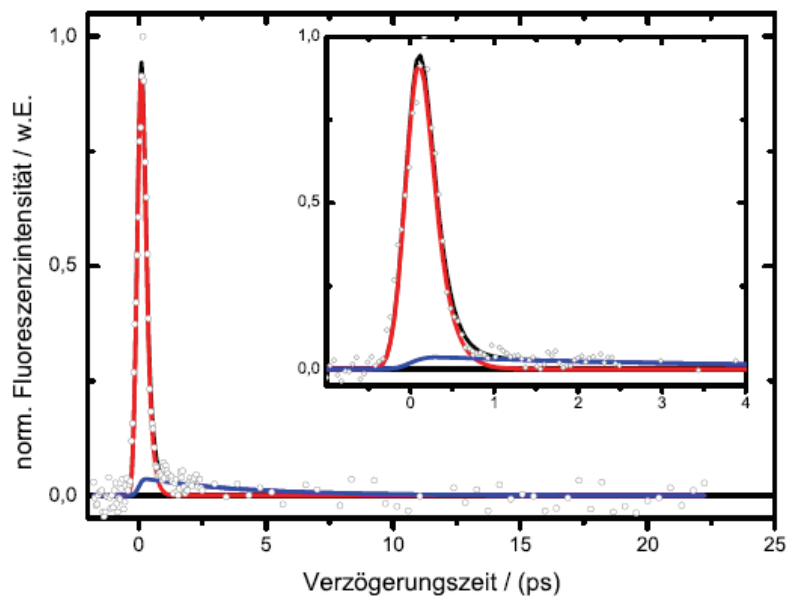


Abb. 53: Zeitaufgelöstes Fluoreszenzprofil von $\mathbf{12}_{trans}$ in *n*-Hexan (20 mM) für die Anregung bei $\lambda_{ex} = 500$ nm und der Fluoreszenzwellenlänge $\lambda_{Fl} = 525$ nm. Ausschnitt: Entwicklung der ersten 4 ps. (Kreise: Messdaten; schwarze Linie: Datenanpassung; rote und blaue Linie: einzelne Komponenten der Anpassung.)^[120]

Die beiden aus den exponentiellen Anpassungen ermittelten Zeitkonstanten ($\tau_{1,2}$) von $\mathbf{12}_{cis}$ unterscheiden sich deutlich voneinander. Dabei liegt die Abklingzeit (τ_2) der zweiten

Komponente unterhalb der Auflösungsgrenze. Ebenso ist der Amplitudenanteil der zweiten Zeitkonstanten mit 8 % relativ gering. Für $\mathbf{12}_{trans}$ ist für (τ_1) eine noch geringere Amplitude der langen Komponente festzustellen, wobei hier keine genaue Bestimmung möglich ist, da das Signal im Bereich des experimentellen Rauschens liegt. Alle Daten werden in Tabelle 17 mit weiteren Daten von vorherigen Messungen verschiedener Azobenzolderivate verglichen.

Tab. 17: Erhaltene Daten aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen von ^a*Siewertsen*^[120], ^b*Pancur*^[26, 200] und ^c*Lu*^[201, 202].

Verbindung	λ_{ex} / nm	λ_{Fl} / nm	τ_1 / ps	τ_2 / ps	τ_3 / ps
^a $\mathbf{12}_{cis}$	387	525	0.18	26	--
^a $\mathbf{12}_{trans}$	500	675	0.16	4*	--
^b $\mathbf{5}_{cis}$	475	606-708	0.05-0.08	0.4-1.9	3-30
^b $\mathbf{5}_{trans}$	475	560-708	0.24-0.91	1.8-4.9	--
^b $\mathbf{8}_{trans}$	475	620	0.79	20.3	--
^b $\mathbf{9}_{trans}$	475	620	1.05	19	--
^c $\mathbf{58}_{trans}$	360-430	450-700	0.07-0.36	0.9-2.5	--
^c $\mathbf{5}_{trans}$	432	550-732	0.16-0.28	0.79-1.6	--

*Zu ungenau, wegen Signal zu Rauschverhältnis.

Die kurze Komponente von $\mathbf{12}_{cis}$ wurde von *Siewertsen* als Herauslaufen eines Wellenpakets aus der Franck-Condon-Region interpretiert. Man stellt sich die Anregung von S_0 zu S_1 als Projektion eines Wellenpakets nach S_1 vor. Die Femto-Sekundenspektroskopie beobachtet die zeitliche Entwicklung dieses Wellenpakets, während es zu S_0 zurückkehrt. Die ultrakurze Zeitkonstante von deutlich weniger als 1 ps spricht für eine Beteiligung einer konischen Durchschneidung zwischen S_0 und S_1 .

Bei einer konischen Durchschneidung handelt es sich um eine Durchmischung der elektronischen Zustände S_0 , S_1 oder S_2 (s. Abb. 54). Diese kommt durch eine Kopplung der Schwingungen bei mehratomigen Molekülen durch die größere Anzahl an Freiheitsgraden zustande (b). Für zweiatomige Moleküle kommt es aufgrund der zu geringen Anzahl an Freiheitsgraden der Kernbewegung von denen die Potentialfläche abhängt bei gleicher Symmetrie zum Überkreuzungsverbot (a). Das Besondere an konischen Durchschneidungen ist, dass sie strahlungslos ablaufen können, die normalen Reaktionskanäle müssen nicht genutzt werden. Die steilen Energiegradienten führen zu einer ultraschnellen Dynamik im Bereich von wenigen Femto-Sekunden.

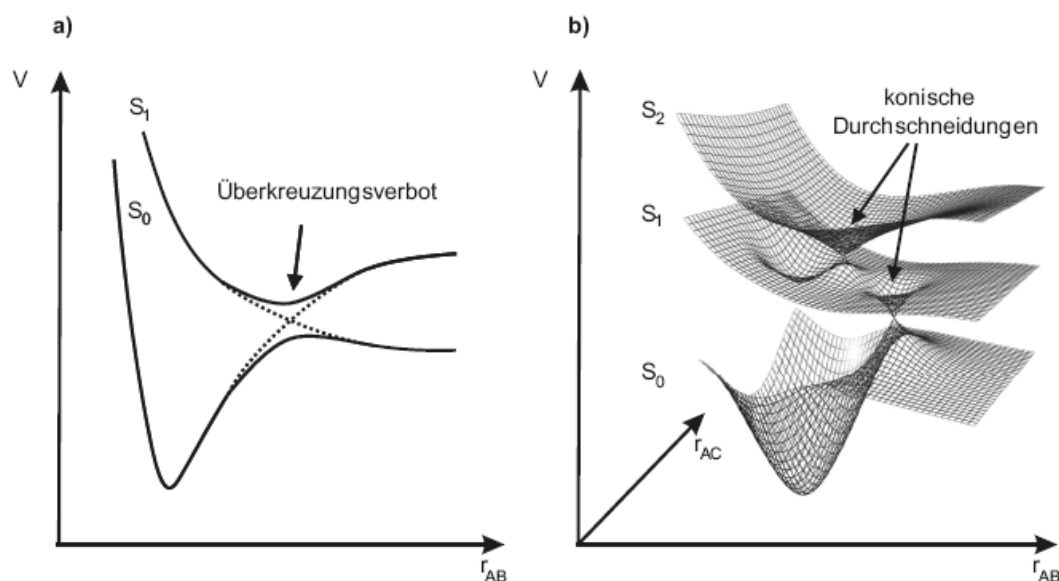


Abb. 54: a) Überkreuzungsverbot der Potentialflächen zweiatomiger Moleküle mit gleicher Symmetrie. b) Konische Durchschneidung mehratomiger Moleküle und damit Mischung der elektronischen Zustände S_0 , S_1 und S_2 . (V = Potentiell Energie; r_{AB} , r_{AC} = Abstand zwischen den jeweiligen Atomen A und B bzw. A und C).^[120]

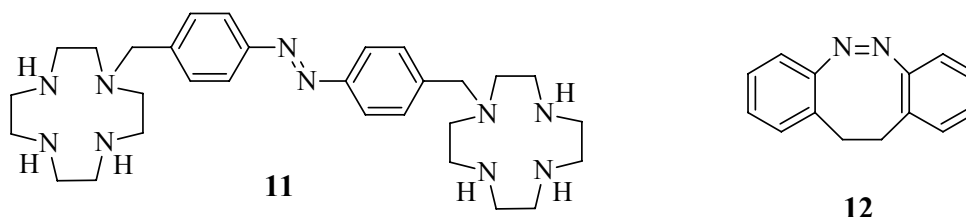
Die langsame Komponente wurde auf eine auftretende Schwingungsenergie-Umverteilung (IVR) zurückgeführt, wodurch sich eine längere Komponente τ_2 ergibt. *Pancur et al.* haben deutlich längere Abklingzeiten bei dem rotationsgehinderten Azobenzolderivat **8** und dem freidrehbaren **9** mit der größeren Anzahl von Schwingungsfreiheitsgraden begründet, wodurch ein stärkerer Effekt der IVR zum Tragen kommt.^[26]

Die Messung hat deutlich andere Ergebnisse geliefert, als alle zuvor. Die von *Siewertsen* durchgeführte *Strickler-Berg-Analyse*^[203] ergab nur eine Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 10^{-7} und die Abklingzeiten sind sehr kurz. Dies führte zu dem Schluss, dass es sich um eine sehr schnelle Dynamik der Reaktion aus der angeregten Franck-Condon-Region handelt. Genaue Aussagen über den Mechanismus können aus diesen Messungen nicht getroffen werden, daher müssen noch weitere Untersuchungen z.B. mittels transientser Absorptionsspektroskopie in der Arbeitsgruppe von *Temps* durchgeführt werden. Die Messungen zeigen, aber dass eine Isomerisierung von Azobenzolen über einen Inversions- oder Hula-Twist-Mechanismus möglich ist, wobei andere theoretische Arbeiten auf einen Rotationsmechanismus hindeuten.^[204-207]

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Allgemeines

In dieser Arbeit wurden verschiedene photoschaltbare Moleküle synthetisiert, die hervorragende Eigenschaften für die geforderten Aufgabenstellungen mit sich bringen.

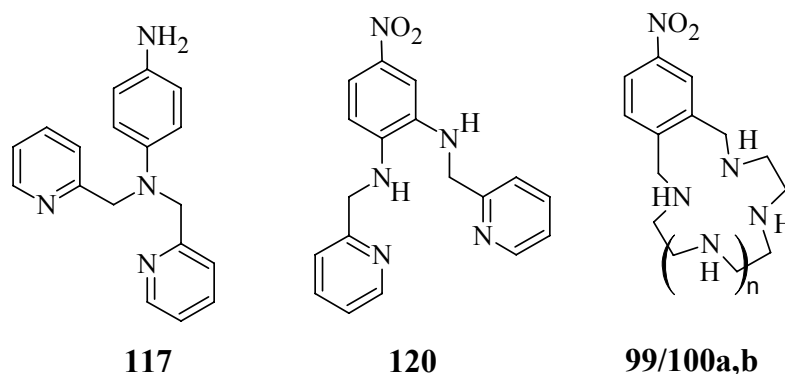


Schema 99: Synthetisierte Zielverbindungen.

Das substituierte Azobenzol **11** weist zwei Cycleneinheiten auf, die hervorragend für die Bindung von Zink- und anderen Metallkationen geeignet sind. $\text{ZnCl}_2@11$ lässt sich mehrfach cyclisch vom *trans*- zum *cis*-Isomer schalten.

Das Diazocin **12** ist aufgrund seiner cyclischen Struktur sehr gut für Messungen zur Aufklärung des umstrittenen Isomerisierungsmechanismus der Azobenzole geeignet. Zwei der vier umstrittenen Mechanismen können hier ausgeschlossen werden, da **12** rotationsgehindert ist und auch keinen konzertierten Inversionsmechanismus für die Isomerisierung nutzen kann.

Zusätzlich wurden weitere Vorläuferverbindungen synthetisiert, die sich für eine Kupplung zu noch nicht bekannten Azoverbindungen eignen.



Schema 100: Synthetisierte Vorläuferverbindungen für die Azokupplung.

4.2 Lichtgetriebene Kondensation bzw. Dimerisierung von Vanadaten

Zunächst wurde die Verschiebung eines bestehenden Aggregationsgleichgewichtes einer Vanadatlösung untersucht. Diese konnte erfolgreich mit der Verbindung $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ nach zahlreichen Messungen zur Optimierung des pH-Wertbereichs und der Konzentration erreicht werden. Dabei ist die Verschiebung des Gleichgewichtes durch Rückbildung des *cis*-Isomers reversibel.

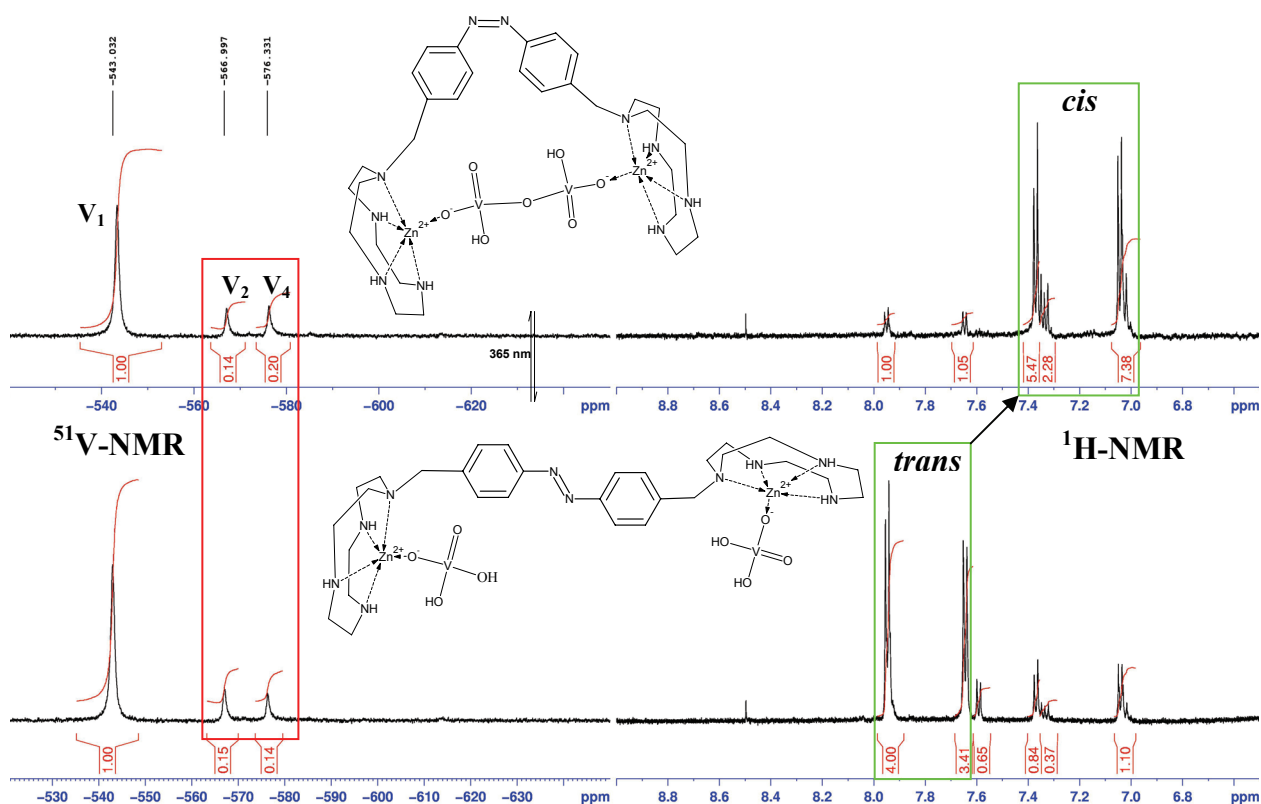
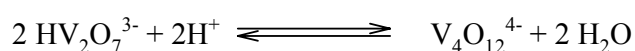
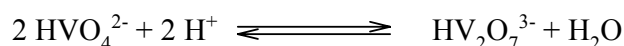


Abb. 55: ^{51}V -NMR (links) und ^1H -NMR (rechts) einer $1.29 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von Natrium-*ortho*-Vanadat und $0.6 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ bei pH 10.93. Unten unbelichtet. Oben mit 365 nm belichtet. Roter Kasten: Änderung der Verhältnisse von V_2 und V_4 . Grüne Kästen: Schaltung von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11_{\text{trans}}$ nach $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11_{\text{cis}}$.

Zum ersten Mal konnte eine Schaltung zum *cis*-Isomer einer solchen Azoverbindung von fast 90 % erreicht werden. Dabei sieht man eindeutig eine Änderung der Verhältnisse der drei vorliegenden Spezies Monomer V_1 , Dimer V_2 und Tetramer V_4 zugunsten des höheren Oligomers. Eine Akkumulation von V_2 oder V_4 durch schnelles Hin- und Herschalten zwischen *cis*- und *trans*- $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ läßt sich nicht beobachten, da sich das Gleichgewicht zwischen den Vanadaten recht schnell einstellt. Viel mehr ist die Änderung der relativen Konzentration der verschiedenen Vanadat-Spezies an die lichtinduzierte Änderung des Gleichgewichtes zwischen *cis*- und *trans*- $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ gebunden.

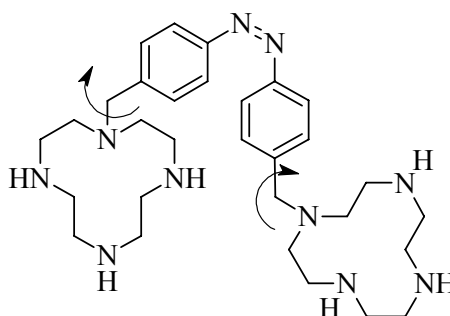
Die Bildung von V_4 kann in diesem pH-Wertbereich sinnvoll nur über die Dimerisierung von V_2 erklärt werden. Eine Bildung über V_1 in einer konzertierten Reaktion ist sehr unwahrscheinlich und bis jetzt auch nicht beobachtet worden.^[45] Außerdem werden dadurch wieder Protonen für eine weitere Dimerisierung frei. Das Tetramer V_4 liegt nicht mehr protoniert vor, da sich die negative Ladung hier über zwölf Sauerstoffatome verteilt und nicht nur über sieben, wie beim Dimer V_2 . Somit ergibt sich eine Art selbst stabilisierendes Puffersystem, welches nicht mehr auf die Pufferwirkung anderer Systeme angewiesen ist.



Schema 101: Bildung vom Tetravanadat aus Divanadat unter Freisetzung von zwei Wassermolekülen.

Die Herausforderung zukünftiger Forschung besteht nun darin, die für das Vanadat-System gewonnenen Erkenntnisse auf das Phosphat-System zu transferieren.

Da die Verschiebung des Aggregationsgleichgewichtes der Vanadate durch *trans*→*cis*-Isomerisierung des schaltbaren Liganden bis jetzt noch im einstelligen Prozentbereich liegt, muss die Struktur der Komplexverbindung weiter optimiert werden. $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ besitzt durch die Methylenbrücke, welche die Krone mit dem Azobenzol verbindet, möglicherweise zu viele Freiheitsgrade. Die Kronen können sich bei der Schaltung zum *cis*-Isomer aus dem Weg gehen.



Schema 102: Freie Drehbarkeit der Kronen um die Methylenbrücken bei **11**.

Dadurch kommen die Vanadateinheiten nicht mehr in räumliche Nähe und es kann keine Dimerisierung stattfinden. Eine bessere Präorganisation der Kronen könnte zu einer höheren Ausbeute der Kondensation führen. Dies wäre durch die Struktur in Abbildung 56 möglich.

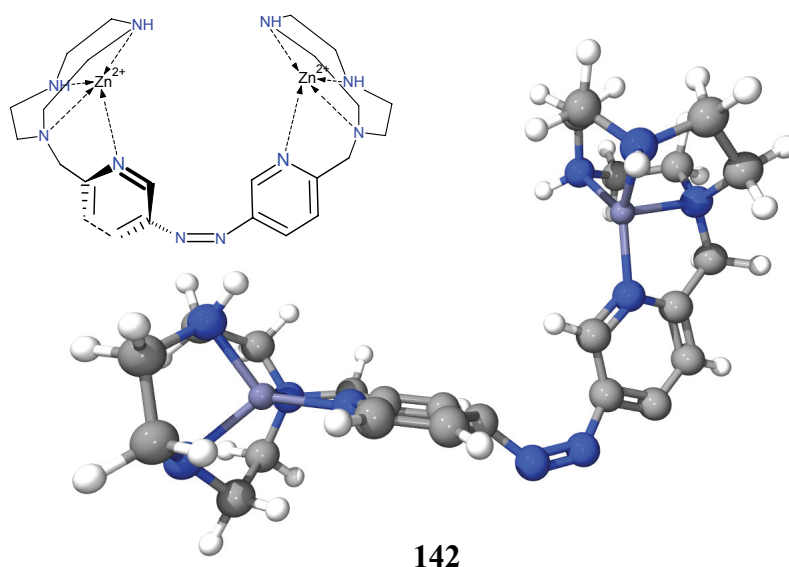
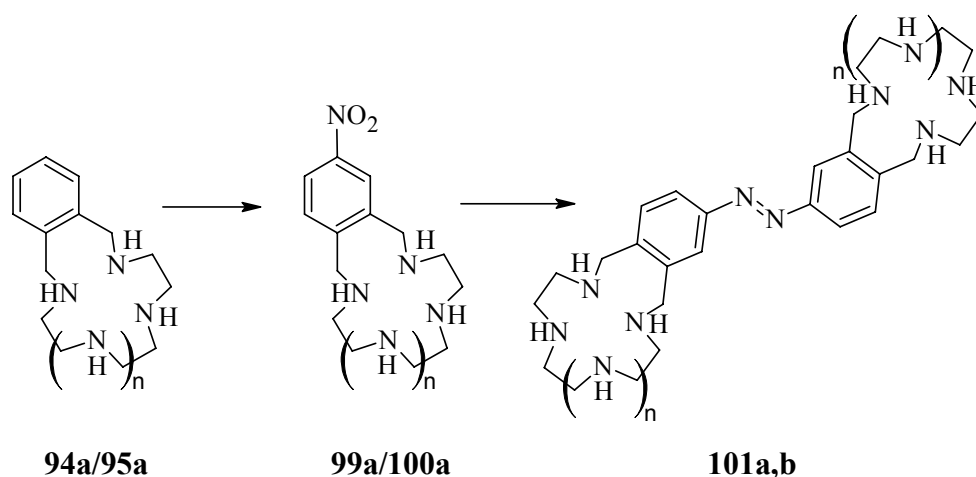


Abb. 56: Auf semiempirischem Niveau AM1 geometrieoptimierte Struktur eines Azopyridinderivates **142** mit benzylisch gebundenen TACN-Kronen (**15**) in *cis*-Form. Die Kronenether-Einheiten können sich nicht mehr ausweichen, da das Zinkkation sowohl durch die Stickstoffatome des Kronenethers **15** als auch von dem Pyridinstickstoff koordiniert wird.

Außerdem könnte man die schon synthetisierten Verbindungen vom Typ Benzoazakrone **94a/95a** ebenfalls hierfür heranziehen. Auch hier wäre ein Herausdrehen der Kronenether-Einheit über eine Methylenbrücke nicht möglich. Hierzu müssten allerdings erfolgreich die Azoverbindungen **101a/b** bzw. zuerst die reinen Nitroverbindungen **99a/100a** als Vorstufen dargestellt werden. Versuche hierzu werden bereits unternommen.



Schema 103: Synthese der azoverbrückten Benzokronen **91 a,b**.

4.3 Antiferromagnetische Kopplung

Die Untersuchungen zur antiferromagnetischen Kopplung führten nicht zum gewünschten Schalten des Spinzustandes der entsprechenden Nickel(II)-Komplexe. Eine Röntgenstruktur des Nickel-Cyclen-Komplexes zeigte nicht die erwartete quadratisch-planare Koordination mit den vier Stickstoffatomen eines Cyclens (**10**) in einer Ebene bzw. auch nicht eine oktaedrische Koordination mit zwei weiteren Lösungsmittelmolekülen orthogonal dazu.^[173, 190, 193] Vielmehr bildete sich ein Sandwichkomplex, in dem das Nickel-Ion durch jeweils drei Stickstoffatome zweier Cyclen-Einheiten koordiniert wird (Abb. 57). Jeweils ein Stickstoffatom der beiden Cyclen-Liganden nimmt nicht an der Koordination teil. Der Komplex ist annähernd oktaedrisch koordiniert und daher paramagnetisch. Eine ähnliche Struktur ist von TACN (**15**) mit Nickel(II)-Salzen bekannt,^[189, 190] wurde aber für **10** nicht erwartet. Dieses Phänomen muss beim Design von Komplexen mit schaltbarer antiferromagnetischer Kopplung in Zukunft berücksichtigt werden.

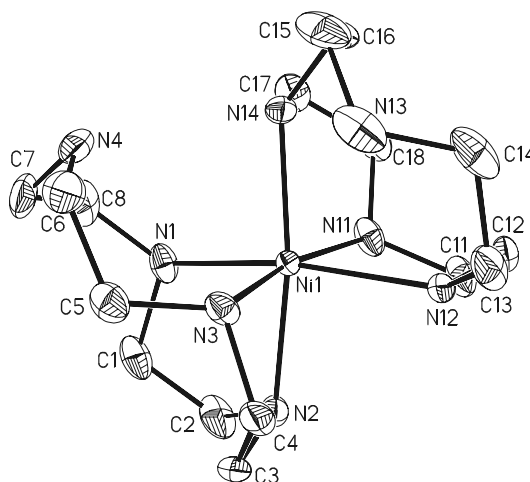
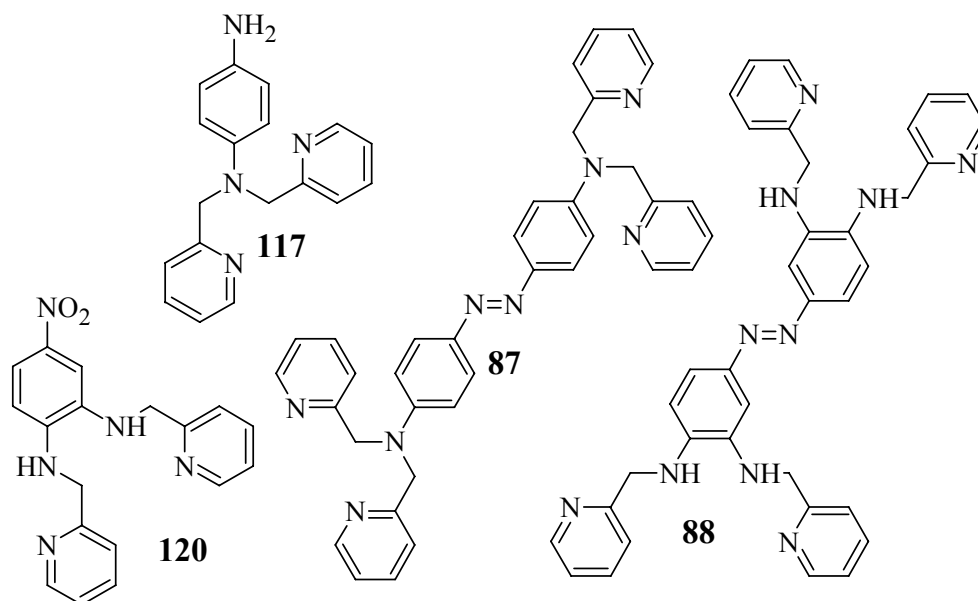


Abb. 57: Röntgenstruktur mit thermischen Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@(\mathbf{10})_2$. Das Nickel-Kation ist oktaedrisch von den Cyclenmolekülen komplexiert und je ein Stickstoffatom der Krone nimmt nicht an der Komplexierung Teil. Anionen und Lösungsmittelmoleküle, die in den Kristall eingeschlossen sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Mit dem Komplex $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@(\mathbf{10})_2$ müssen noch genauere Messungen zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Suszeptibilität, im Kooperationsprojekt mit dem Arbeitskreis von *Tuczek* durchgeführt werden.

Um das obige Problem der alternativen oktaedrischen Koordination zu vermeiden, sollten in Zukunft auch Versuche mit anderen Metallkationen der Übergangsreihe wie z.B. Kupfer(II) durchgeführt werden. Dies liegt in d^9 -Konfiguration vor und weist damit in fast jeder

Komplexgeometrie ein ungepaartes Elektron auf, welches dann für einen Superaustausch zur Verfügung stünde.



Schema 104: Mögliche ringoffene azoverbrückte Liganden zur Spinschaltung von Übergangsmetallen.

Zusätzlich sollten auch ringoffene azoverbrückte Liganden wie **87** und **88** synthetisiert werden, diese könnten durch die offene Form andere Komplexgeometrien erschließen. Vorläufermoleküle konnten in dieser Arbeit mit den Verbindungen **117** und **120** und **129** schon erfolgreich dargestellt werden. Versuche zur Azokupplung stehen allerdings noch aus. Doch schon erste Untersuchungen zu den Komplexassoziationskonstanten mit Nickel(II) und Zink(II) zeigen sehr gute Komplexierungseigenschaften. Man findet allerdings kleinere Assoziationskonstanten als für die vergleichbaren Komplexe mit Cyclen (**10**) (s. Tab. 18).

Tab. 18: Gemittelte Werte der Assoziationskonstanten von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@129$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@120$ und $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@120$ aus den UV-Vis-Titrations in Acetonitril bei 25 °C

Verbindung	$\Delta K_{\text{Ass}} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\log K_{\text{Ass}}$	$\log K_{\text{Ass}}$ (von bekannten Komplexen mit Cyclen (10)) ^[71]
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@129$	56200	4.75	--
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@120$	54600	4.74	5.68
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2@120$	136958	5.13	5.78

4.4 Isomerisierungsmechanismus von Azobenzol und seiner Derivate

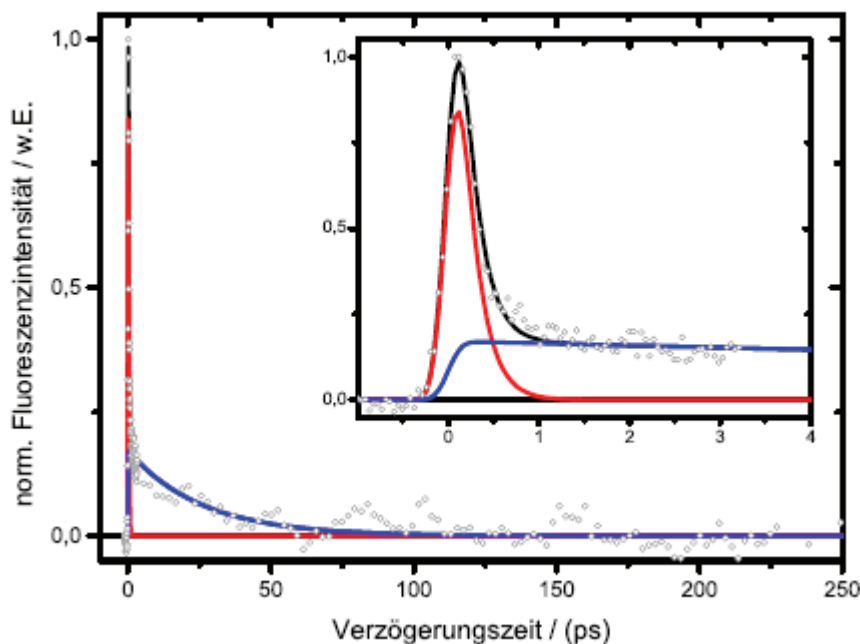


Abb. 58: Zeitaufgelöstes Fluoreszenzprofil von $\mathbf{12}_{cis}$ in *n*-Hexan (20 mM) bei Raumtemperatur für die Anregung bei $\lambda_{ex} = 387$ nm und einer Fluoreszenzwellenlänge von $\lambda_{Fl} = 525$ nm. Ausschnitt: Entwicklung der ersten 4 ps. (Kreise: Messdaten; schwarze Linie: Datenanpassung; rote und blaue Linie: einzelne Komponenten der Anpassung.)¹¹⁸

Die Messungen zur Aufklärung des Isomerisierungsmechanismus von Azobenzolen führten zu erstaunlichen Ergebnissen. Das cyclische Azobenzol $\mathbf{12}_{cis}$, welches keinen Rotations- oder konzertierten Inversionsmechanismus für die Isomerisierung nutzen kann, zeigt bei den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen eine sehr kurze Abklingzeit nach der photochemischen Anregung. Aus diesen Messungen wurde der Schluss gezogen, dass die Rückbildung des *cis*-Isomers wahrscheinlich über eine konische Durchschneidung der Reaktionshyperflächen des elektronischen Grundzustandes (S_0) mit dem ersten angeregten Zustand (S_1) von statten geht. Eine Erklärung des Mechanismus oder weitere Hinweise zur Bestätigung der übrig gebliebenen Mechanismen („Hula-Twist“ oder Inversion) konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Hierzu schließen sich in der Zukunft allerdings noch Transientenmessungen an, die weiteren Aufschluss über den Mechanismus liefern können.

Experimenteller Teil
mit Anhang
und
Literaturverzeichnis

5 Experimenteller Teil

5.1 Hinweise zum Experimentellen Teil

5.1.1 Geräte

5.1.1.1 Schmelzpunkte

Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi Melting Point B-540.
Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

5.1.1.2 IR-Spektren

1600 Series FT-IR-Spektrometer, Fa. Perkin-Elmer.

5.1.1.3 UV-Vis-Spektren

Lambda 14 UV-Vis-Spektrometer, Fa. Perkin Elmer

5.1.1.4 Massenspektren

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan. (EI, 70 eV)

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan. (CI, Isobutan)

Elektrospray-Massenspektrometer Mariner™, Applied Biosystems. (ESI)

Die ESI-Spektren wurden wenn nicht anders angegeben in Mischungen von Methanol und CHCl₃ aufgenommen.

Die Intensitäten wurden prozentual auf das Basissignal bezogen.

5.1.1.5 NMR-Spektren

FT-NMR-Spektrometer AC 200 (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer ARX 300 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer AV 400 (^1H : 400 MHz, ^{51}V : 105 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer DRX 500 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer AV 600 (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz, ^{51}V : 157 MHz), Fa. Bruker.

Dem jeweiligen Datensatz werden Messfrequenz, Lösungsmittel, Messtemperatur und Referenzsubstanz vorangestellt. Als interner Standard wurden für ^1H - und ^{13}C -Messungen in Chloroform-*d* Tetramethylsilan (TMS (0)) und bei ^{51}V -Messungen Trichlorvanadiumoxid (VOCl_3 (0)) benutzt.

Die Absicherung der Zuordnung der NH-Protonen erfolgte mittels D_2O -Austausch. Bei Messungen in Aceton-*d*6, Dimethylsulfoxid-*d*6 und Acetonitril-*d*3 diente das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels als Referenz. Alle Werte wurden in *parts per million* (ppm) angegeben.

Die Feinstruktur der ^1H -NMR-Signale wird als Initial der jeweiligen Bezeichnung für Singulett bis Quartett angegeben. Multipletts werden mit „m“ bezeichnet wobei der Bereich des Signals angegeben ist. Bei breiten Signalen wird zusätzlich ein „b“ vorangestellt. Die Protonen werden, sofern nicht abweichend erwähnt, durch die sie tragenden Kohlenstoffatome (z. B. H_1), die sie beinhaltende funktionelle Gruppe (z. B. $\text{H}_{\text{N}=\text{N}}$, H_{Aryl} usw.) oder Kombination dessen indiziert. Kopplungskonstanten werden in allen Fällen auf eine Dezimalstelle gerundet in Hertz (Hz) angegeben.

Zur Ermittlung der ^{13}C -NMR-Verschiebungen wurden ^1H -Breitband(BB)-entkoppelte Spektren (*composite pulse decoupling*, CPD) aufgenommen. Zusätzlich wurde die Zahl der direkt an Kohlenstoff gebundenen Protonen anhand von DEPT Experimenten ermittelt.

Die ^{13}C -NMR-Signale werden mit „p“ für primäre, „s“ für sekundäre, „t“ für tertiäre und „q“ für quartäre Kohlenstoffatome bezeichnet und tiefgestellt angegeben. Kohlenstoffatome werden, sofern nicht abweichend erwähnt nach der Übersichtsstrukturformel bezeichnet (z. B. C_1), die sie beinhaltende Gruppe (z. B. Ar-H, C-N=N) oder Kombination dessen indiziert.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit WINNMR 6.0, Bruker und der jeweils zum Zeitpunkt der Analyse aktuellen Version von Mestrec, MESTRELABRESEARCH.

5.1.1.6 *Elementaranalysen*

EuroEA3000, Elemental Analyzer, Fa. EuroVector.

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel gemessen.

5.1.1.7 *Röntgenstrukturanalysen*

Die Röntgenstrukturanalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel von Dr. *Chr. Näther* und *I. Jess* gemessen.

5.1.1.8 *pH-Wert-Messung*

Alle pH-Wert-Bestimmungen wurden mit dem pH/Ion 340i von der Fa. WTW, 82362 Weilheim, mit der pH Elektrode SenTix 61, pH 0...14 / 0...100°C, 3 mol / L KCl durchgeführt.

5.1.1.9 *Verwendete Lampen und Filter zur Belichtung und Schaltung der Azobenzole*

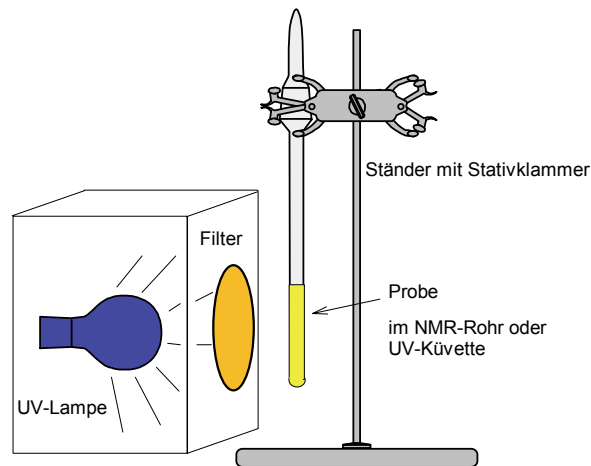
Alle Belichtungen zur Schaltung wurden mit dem UV-Punktstrahler UV-P 250C der Fa. Panacol-Elosol GmbH, D-61440 Oberursel mit einer Quecksilber dotierten Lampe des Typs ES270UV-C Hg durchgeführt.

Für die Einstrahlung eines engen Wellenlängenbereichs wurden Bandpassfilter der Fa. Laser Components, D-82140 Olding verwendet:

365 nm = LC-365BP20-25

430 nm = LC-440BP10-25

(Spezifizierte Spektren der Lampe bzw. der Bandpassfilter sind im Anhang hinterlegt.)



Schematische Darstellung der Belichtung einer Probe im NMR-Rohr mit dem UV-Punktstrahler UV-P 250C und den oben angegebenen Filtern

5.1.1.10 HPLC-Systeme

Agilent 1100er

Bin. Pumpe	G1312A	
Quat. Pumpe	G1311A	
Auto-Injektor	G1313A	
DAD	G1315A	(Dualwellenlängendetektor, bei 254 nm auf 600 nm referenziert)

Agilent 1200er

DAD	G1315D	(Monowellenlängendetektor, bei 254 nm)
Fraktionssammler	G1364C	

Verwendete Säulen

Normalphase

Säule A (analytisch) Kromasil 250x4.0 mm 100Sil 5 μm

Umkehrphase

Säule B (analytisch) Kromasil 250x4.0 mm 100C18 5 μm

Säule C (semi-präparativ) Kromasil 250x8.0 mm 100C18 10 μm

Säule D (semi-präparativ) Kromasil 250x10 mm 100C18 10 μm

Säule E (GPC) Kromasil 300x8.0mm Mz-Gel SDplus 50 Å 5 μm

Gilson / Abimed

UV-Detektor(254 nm ref. 365 nm)	117
Isocr. Pumpen	305 und 306
Manometer Modul	806
Sampling Injector	231XL
Spritzenpumpe	402
Fraktionssammler	206

Verwendete Säulen

Säule F (präparativ)	Kromasil 250x20 mm 100C18 10 µm
-----------------------------	---------------------------------

5.1.2 Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden von den folgenden Firmen bezogen:

- Aldrich
- Merck
- Fluka
- Deutero
- ABCR

Das Ausgangsmaterial (Reagenzien und Katalysatoren) wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung zur Synthese eingesetzt.

5.1.2.1 Lösungsmittel

Die folgenden Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Erhitzen über dem angegebenen Trocknungsmittel getrocknet, abdestilliert und über Molekularsieb gelagert. Bei fehlender Angabe eines Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel wie vom Hersteller bezogen eingesetzt. Alle in der Qualität „reinst“ und „technisch“ erhaltenen Lösungsmittel wurden vor Gebrauch am Rotationsverdmpfer unter vermindertem Druck destilliert.

Aceton Phosphorpentaoxid Fa. Biesterfeld, techn.

Acetonitril Fa. Acros, > 99 %

Chloroform Calciumchlorid Fa. Biesterfeld, reinst

Cyclohexan destilliert Fa. Biesterfeld, reinst
Dichlormethan Calciumhydrid Fa. Biesterfeld, reinst
Diethylether Natrium Fa. Biesterfeld, 99 %
Dimethylformamid getrocknet vom Hersteller Fa. Merck, > 99.5 %
Dimethylsulfoxid Fa. Merck, > 99 %
Essigsäureethylester destilliert Fa. Biesterfeld, techn.
Ethanol Natrium Fa. Walther, reinst
Pyridin Fa. Aldrich, > 99.9 %
Tetrachlormethan Fa. Acros > 99 %
Tetrahydrofuran Natrium Fa. Aldrich, > 99.9 %
Toluol Natrium Biesterfeld, techn.
Triethylamin Calciumhydrid Fa. Fluka, > 97 %

5.1.2.2 Adsorbentien für Chromatographie und Filtration

Celite Fa. Acros
Kieselgur Fa. Fluka
Kieselgel für Säulenchromatographie: Fa. Merck,
Korngröße 0.04-0.063 mm.
Aluminiumoxid für Säulenchromatographie: Fa. Fluka,
Korngröße 0.05-0.15 mm, pH = 9.5.
DC-Aluminiumfolien: Fa. Merck, Kieselgel 60 F254.
DC-Aluminiumfolien: Fa. Merck, Aluminiumoxid, neutral, F254.

5.1.2.3 Trockenmittel

Calciumchlorid Fa. Merck, reinst
Natriumsulfat Fa. Merck, reinst
Magnesiumsulfat Fa. Riedel-de Haën, reinst
Kaliumcarbonat Fa. Merck, reinst

5.1.2.4 Herstellung der Peroxodisulfat Oxidationslösung

10 g Kaliumperoxodisulfat werden unter Rühren in 20 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Mischung wird 1 h bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wird die Mischung auf Eis gegossen mit Kaliumcarbonat neutralisiert und mit Eisessig wieder schwach sauer eingestellt.

5.1.2.5 Herstellung des Kupfer(I)-Chlorid Katalysators

10 g Kupfer(I)-Chlorid werden unter starkem Rühren in 150 mL abs. Pyridin eingetragen. Nach 10 min. Rühren wird die Mischung abfiltriert. Das Filtrat wird als Katalysator-Lösung eingesetzt.

5.1.3 Verwendete Software

ChemSketch aus ACDLabs 10.0, Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Kanada.

Beilstein Crossfire, Fa. Beilstein Informationssystem GmbH, Frankfurt am Main.

SciFinder® Scholar 2006, American Chemical Society.

Gaussian 98 W 5.2 und Gaussian 03, Revision B.04t, Gaussian Inc., Carnegie, USA.

Origin 5.0, Microcal Software Inc., Northampton, USA.

Word 2003, Fa. Microsoft, Seattle, USA.

MestRec 4.9.9.6 NMR Software for Windows von C. Cobas, F. J. Sardina und S. Dominguez (bzw. die jeweils zum Bearbeitungszeitpunkt neueste Version)

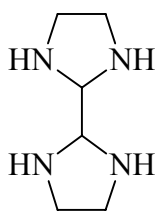
Chemstation Revision B1.03 (Agilent HPLC-Steuerungs- und Detektionssoftware)

Unipoint Revision 3.3 (Gilson (Abimed) HPLC-Steuerungs und Detektionssoftware)

5.2 Synthese von Cyclen (10) und TACN (15)

5.2.1 Darstellung nach der Templatmethode

5.2.1.1 2,2'-Bisimidazolidin (19) nach Rezende^[97]



19

89.7 g (1.49 mol) Ethylendiamin (**18**) und 30 g (0.48 mol) Glyoxal (40 proz. in Wasser) wurden in 450 mL Ethanol und 10 mL Eisessig 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 58 g eines farblosen, feinkristallinen Feststoffs.

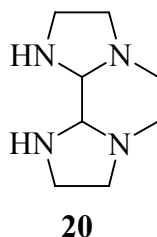
Ausb.: 58 g (56%)

Lit.^[208]: 60 %

Schmp.: 182 °C

Lit.^[97]: 182-184 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 2.95 (s, 2H, H_{CH}), 2.8 (m_{sym}, 8H, H_{CH2}).

5.2.1.2 Decahydrodiimidazo[1,2-a:2',1'-c]pyrazin (**20**) nach Hervé^[208]

4 g (27 mmol) Triethylentetramin (**22**) wurden mit 1 mL Eisessig in 150 mL Ethanol gelöst und auf -10 °C abgekühlt. Hierzu wurde über 1 h eine Lösung von 3.1 mL (27.3 mmol) Glyoxal (40 proz. in Wasser) in 100 mL Ethanol getropft. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemp. erwärmte. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (R_f : 0.27, MeCN 24 : EtOH 10 : NH₃ (konz.aq.) 6) gereinigt. Man erhielt ein gelbes, hochviskoses Öl.

Ausb.: 1.59 g (35%)

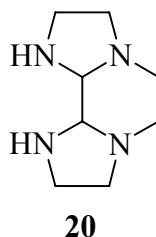
Lit.^[208]: 60 % (für 2,2'-Bisimidazolidin **19**)

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 3.1 (m, 8H, (CH₂)), 2.85 (s, 2H, (CH)), 2.5 (m, 4H, (CH₂));

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168 (11) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 169 (100) [(M⁺+1)];

MS (ESI): m/z (%) = 359 (63) [2M+Na⁺], 191 (40) [M+Na⁺], 169 (100) [M+1].

5.2.1.3 Decahydroimidazo[1,2-a:2',1'-c]pyrazin (**20**) nach Sandnes et al. ^[98]

Zu 5 mL (35 mmol) Triethyltetramin (**22**) in 50 mL Ethanol wurden 15 mL Triethylamin gegeben. Zu dieser Mischung wurden langsam 5 mL 40 proz. Glyoxal-Lösung in Wasser getropft. Nach 3 h wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.5; MeCN : NH_3 (konz.aq.) 12:5). Man erhielt ein dunkelgelbes Öl.

Ausb.: 3.3 g (50 %)

Lit.^[98]: 55 %

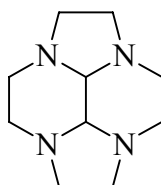
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25°C, TMS): δ = 3.1 (m, 8H, (CH_2)), 2.85 (s, 2H, (CH)), 2.5 (m, 4H, (CH_2));

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168 (11) [M^+];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 169 (100) [(M^++1)];

MS (ESI): m/z (%) = 359 (63) [$2\text{M}+\text{Na}^+$], 191 (40) [$\text{M} + \text{Na}^+$], 169 (100) [$\text{M}+1$].

5.2.1.4 Decahydro-2a,4a,6a,8a-tetraazacyclopenta[f,g]acenaphthen (**21**) nach Herve^[208]



21

20 g (0.14 mol) 2,2'-Bisimidazolidin (**19**) wurden in 250 mL abs. Dimethylformamid gelöst und mit 23.8 g (0.126 mol) Ethylendibromid versetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemp. für 12 h gerührt, danach wurden weitere 23.8 g (0.126 mol) Ethylendibromid hinzugegeben und weitere 12 h gerührt. Dann wurden nochmals 5.3 g (28 mmol) Etylenbromid hinzugegeben und 10 h weiter gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand in wässriger 5 N Natronlauge aufgenommen und extensiv mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Dieses wurde in Chloroform aufgenommen und mit Hexan versetzt bis sich eine Trübung einstellte. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt ein dunkel-gelbes, hochviskoses Öl.

Ausb.: 6.2 g (23 %)

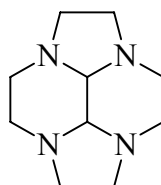
Lit.^[208]: quant.

¹H-NMR (300 MHz, [D]D₂O, 25°C, TMS): δ = 3.1 (s, 2H, H_{CH}), 3.0-2.9 (m, 8H, H_{CH2}), 2.7-2.5 (m, 8H, H_{CH2});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 194 (84) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 195 (100) [(M⁺+1)].

5.2.1.5 Decahydro-2a,4a,6a,8a-tetraazacyclopenta[*f,g*]acenaphthen (**21**) nach Sandnes et al.^[98]



21

1 g (7 mmol) Decahydrodiimidazo[1,2-*a*:2',1'-*c*]pyrazin (**20**) wurden in 30 mL abs. Dimethylformamid gelöst. Hierzu wurden 0.5 mL (6 mmol) Ethylendibromid getropft und für 12 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden weitere 0.2 mL Ethylendibromid hinzugegeben und noch einmal für 10 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.25, MeCN 27 : NH₃(konz.aq.) 10 : EtOH 6). Man erhielt ein dunkel-gelbes, hochviskoses Öl.

Ausb.: 0.485 g (35%)

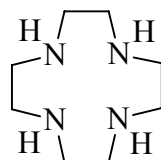
Lit.^[208]: 50 %.

¹H-NMR (300 MHz, [D]D₂O, 25°C, TMS): δ = 3.1 (s, 2H, H_{CH}), 3.0-2.9 (m, 8H, H_{CH2}), 2.7-2.5 (m, 8H, H_{CH2});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 194 (82) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 195 (100) [(M⁺+1)].

5.2.1.6 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (**10**) nach Hervé^[208]



10

10 g (52 mmol) Decahydro-2a,4a,6a,8a-tetraaza-cyclopenta[*f,g*]acenaphthen (**21**) wurden mit 25 mL Hydrazin-Monohydrat in 100 mL Wasser 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde i.Vak. eingeeengt. Der Rückstand wurde mehrfach mit Dichlormethan

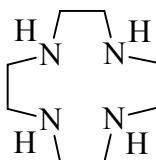
extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Man erhielt ein braunes Öl, welches die gleiche Konsistenz wie das Edukt aufwies und aus dem nur massenspektrometrisch das Produkt nachgewiesen werden konnte. Eine weitere Auftrennung war nicht möglich.

Ausb.: n.b.

Lit.^[208]: quant.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 172 (21) [M⁺].

5.2.1.7 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (**10**)



10

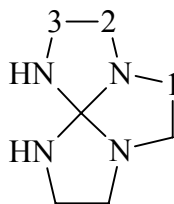
10 g (52 mmol) Decahydro-2a,4a,6a,8a-tetraazacyclopenta[*f,g*]acenaphthen (**21**) wurden mit 20 mL Hydrazin-Monohydrat und 20 g Kaliumhydroxid in 100 mL Wasser 44 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde i.Vak. eingengt. Der Rückstand wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Man erhielt ein braunes Öl. Dieses wurde in wenig Acetonitril aufgenommen und mit 5 N Salzsäure versetzt, bis ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig Wasser aufgenommen und mit Natriumhydroxid-Plätzchen auf pH 12 gebracht. Diese Lösung wurde extensiv mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Kaliumcarbonat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt ein farbloses, hochviskoses Öl.

Ausb.: 1.96 g (22 %)

Lit.^[208]: quant.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 2.6 (s, 16H, H_{CH2}).

5.2.1.8 *Hexahydro-1H,8H-diimidazo[1,2-a:2',1'-b]imidazol (142) nach Undheim^[209]*



142

Zu 500 mg (3.4 mmol) Triethylentetramin (**22**) in 15 mL abs. Ethanol wurden 2 Tropfen 37 proz. Salzsäure gegeben. Nach 10 min. Rühren wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 750 mg (3.9 mmol) *ortho*-Ethylcarbonat in 15 mL abs. Ethanol für 10 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand in 50 mL 1 N Natronlauge aufgenommen und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 475 mg (90 %)

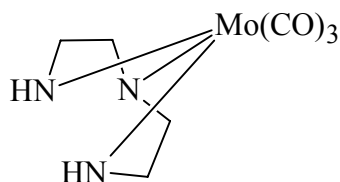
Lit.^[210]: 96 %;

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 3.15 (m, 2H, (CH₂)), 3.05 (m, 4H, (CH₂)), 2.75 (s, 2H, (CH)), 2.55 (m, 2H, (CH₂)), 2.4 (m, 2H, (CH₂)), 2.15 (bs, 2H, NH);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 154 (21) [M⁺], 124 (100), 112 (100);

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 155 (100) [(M⁺+1)], 112 (10).

5.2.1.9 *Umsetzung von Molybdänhexacarbonyl und Diethylentriamin*



27

In einer ausgeheizten Glasapparatur bestehend aus einem 250 mL Dreihalskolben mit Gaseinlasshahn, Septum und Rückflusskühler mit Gaseinlasshahn wurden unter Stickstoff-

Gegenstrom 5.0 g (19 mmol) Molybdänhexacarbonyl (**23**) eingetragen. Hierzu wurden über das Septum mittels einer Spritze 100 mL Dibutylether gegeben und anschließend eine Lösung von 1.96 g (19 mmol) Diethylentriamin (**26**) in 50 mL Dibutylether hinzugegeben. Die Mischung wurde 2 h zum Rückfluss erhitzt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde unter Schlenkbedingungen abfiltriert und i.Vak. vom Solvens befreit. Man erhielt einen hellgelben, amorphen Feststoff. Der ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt wurde.

Ausb.: quant.

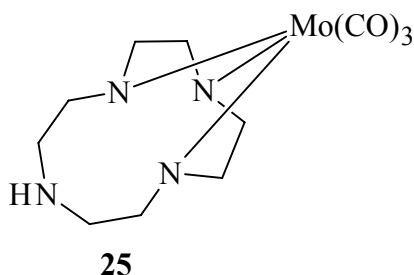
Lit.^[89]: k.A.

Schmp.: wurde wegen der großen Luftempfindlichkeit nicht bestimmt

Lit.^[108]: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): $\delta = 2.7-2.5$ (m, 8H, H_{CH2}).

5.2.1.10 Darstellung von **25**



In einer ausgeheizten Glasapparatur bestehend aus einem 250 mL Dreihalskolben mit Gaseinlasshahn, Septum und Rückflusskühler mit Gaseinlasshahn wurden unter Stickstoff-Gegenstrom 5.0 g (19 mmol) Molybdänhexacarbonyl (**23**) eingetragen. Hierzu wurden über das Septum mittels einer Spritze 100 mL Dibutylether gegeben und anschließend eine Lösung von 3.26 g (19 mmol) **10** in 50 mL Dibutylether hinzugegeben. Die Mischung wurde 2 h zum Rückfluss erhitzt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde unter Schlenkbedingungen abfiltriert und i.Vak. vom Solvens befreit. Man erhielt einen hellgelben, amorphen Feststoff.

Ausb.: 7.60 g (92 %)

Lit.^[90]: quant.

Schmp.: wurde wegen der großen Luftempfindlichkeit nicht bestimmt

Lit.^[108]: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): $\delta = 2.7-2.5$ (m, 16H, H_{CH2});

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 227$ (C_q , CO), 47 (C_s , CH_2);

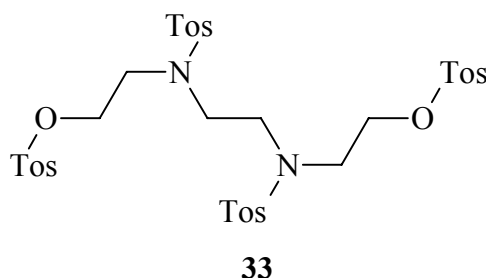
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3282, 3232 (m, $\text{R}_2\text{N-H}$), 2865 (w, Alkyl-H), 1891 (s, CO), 1436 (s, Alkyl).

5.2.2 Darstellung von Azakronen durch Ringschluss ohne Templat-Unterstützung

5.2.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Tosylierung von Aminen und Alkoholen mit Natronlauge

Pro 0.5 mol des entsprechenden Amins, Alkohols oder Ethanolamins werden 150 mL Tetrahydrofuran und 70 mL 50 proz. wässriger Natronlauge vorgelegt und das Substrat darin gelöst. Hierzu werden entsprechend die Äquivalente Tosylchlorid, gelöst in 250-500 mL abs. Tetrahydrofuran, unter Eiskühlung und Rühren langsam getropft. Nach 14 h Rühren werden 200-400 mL Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden dreimal mit konz. wässriger Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wird aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

5.2.2.2 *N,N',O,O'*-Tetratosyl-*N,N'*-diethanoethylendiamin (33)



Nach Vorschrift 5.2.2.1 wurden 10 g (0.68 mmol) *N,N'*-Diethanoethylendiamin mit 57.3 g (300 mmol) Tosylchlorid umgesetzt. Der Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt einen feinkristallinen, farblosen Feststoff.

Ausb.: 44.1 g (85 %)

Lit.^[103]: 90 %

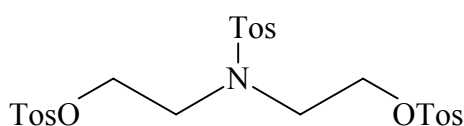
Schmp.: 145 °C

Lit.^[104]: 144-145 °C

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 283 (84) [M⁺], 151 (94) [M⁺-(C₂H₄O)₃], 95 (100) [M⁺-??];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 284 (100) [(M⁺+1)], 152 (3) [(M⁺+1)-(C₂H₄O)₃].

5.2.2.3 *N,O,O'*-Tritosyldiethanolamin (34)



34

Nach Vorschrift 5.2.2.1 wurden 8.12 g (0.078 mol) *N*-Diethanolamin mit 49 g (0.26 mmol) Tosylchlorid umgesetzt. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.

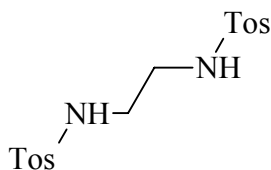
Ausb.: 31 g (70 %)

Lit.^[108]: 94 %

Schmp.: 100 °C

Lit.^[108]: 101-102 °C.

5.2.2.4 *N,N'*-Ethylendi(4-methylbenzolsulfonamid) (30)



30

Nach Vorschrift 5.2.2.1 wurden 30 g (0.5 mol) Ethylendiamin mit 191 g (1.02 mol) Tosylchlorid umgesetzt. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.

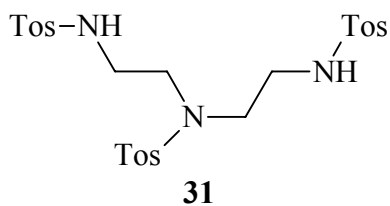
Ausb.: 129 g (70 %)

Lit.^[211]: 94 %

Schmp.: 163 °C

Lit.^[212]: 162.5-163.5 °C

5.2.2.5 *N,N',N''*-Tritosyl-diethylentriamin (**31**)



Nach Vorschrift 5.2.2.1 wurden 10.7 g (100 mmol) Diethylentriamin mit 64.2 g (0.33 mol) Tosylchlorid umgesetzt. Der Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt einen feinkristallinen, farblosen Feststoff.

Ausb.: 32.3 g (55 %)

Lit.^[102]: 68 %

Schmp.: 175 °C

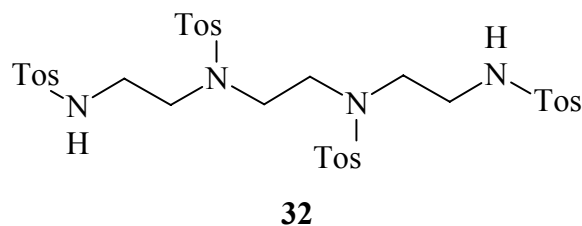
Lit.^[102]: 174-175°C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.8 (d, 4H, (³J = 8.4), H_{ArSO₂}), 7.6 (d, 2H, (³J = 8.4), H_{ArSO₂}), 7.4-7.3 (2d, 6H, (³J = 8.3), H_{Ar-CH₃}), 3.2-3.0 (m, 8H, H_{CH₂}), 2.4 (2s, 9H, H_{ArCH₃});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 410 (16) [M⁺-Tosyl];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 566 (100) [M⁺+1].

5.2.2.6 *N,N',N'',N'''*-Tetratosyl-triethylentetramin (**32**)



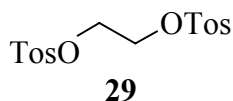
Nach Vorschrift 5.2.2.1 wurden 7.3 g (50 mmol) Triethylentetramin mit 40 g (0.21 mol) Tosylchlorid umgesetzt. Der Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt einen feinkristallinen, farblosen Feststoff.

Ausb.: 21 g (55 %)

Lit.^[102]: 68 %

Schmp.: 218 °C

Lit.^[213]: 219-220°C

5.2.2.7 *O,O'*-Ditosyl-ethylenglycol (**29**)

Zu einer Lösung von 76 g (40 mmol) Tosylchlorid in 80 mL Pyridin wurden unter Eiskühlung 10.2 mL Ethylenglycol, gelöst in 40 mL Pyridin, über 2.5 h getropft. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemp. nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde 10 min mit demselben Volumen Eiswasser geschüttelt und abfiltriert. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser, Ether, kalter 1 M Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Silicagel getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen, feinkristallinen Feststoff.

Ausb.: 40 g (60 %)

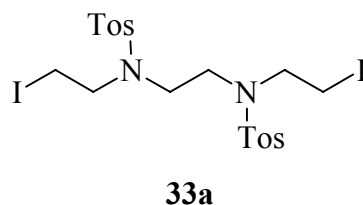
Lit.^[102]: 75 %

Schmp.: 126 °C

Lit.^[102]: 126 °C

5.2.2.8 *Allgemeine Vorschrift zur Finkelsteinreaktion*

Zu einer Lösung von 7 mmol des entsprechenden Tosylats werden in 100 mL Aceton 7.2 mmol Natriumiodid gegeben und 1 h unter Rückfluss gerührt. Bei reaktionsträgeren Substraten wird über Nacht bei Raumtemp. nachgerührt. Die Mischung wird abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt.

5.2.2.9 *N,N'*-Bis(2-iodoethyl)bis(tosyl)-ethylendiamin (**33a**)

Nach Vorschrift 5.2.2.8 wurden 5.3 g (6.9 mmol) **33** mit 1.2 g (7.2 mmol) Natriumiodid umgesetzt und über Nacht gerührt. Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 4.4 g (94%)

Lit.: k.A.

Schmp.: 209 °C

Lit.: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 7.7 (d, 4H, (³J = 8.2 Hz), Ar-H), 7.35 (d, 4H, (³J = 8.2 Hz), Ar-H), 3.45 (dd, 4H, (³J = 7.2, 7.8 Hz), (CH₂)), 3.35 (s, 4H, (CH₂)), 3.25 (dd, 4H, (³J = 7.2, 7.8 Hz), (CH₂)), 2.45 (s, 6H, (CH₃));

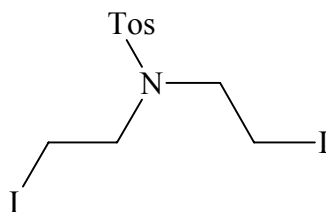
¹³C-NMR (75.4 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 144 (C_q, C-SO₂-), 135 (C_q, C-CH₃), 130 (C_t, C_{Ar}-H), 127 (C_t, C_{Ar}-H), 52 (C_s, CH₂), 49 (C_s, CH₂), 29 (C_p, CH₃), 1.5 (C_s, CH₂-I);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 662 (80) [M⁺-15], 548 (25) [M⁺-I], 337 (40) [M⁺- 2xTosyl];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 677 (100) [(M⁺+1)], 548 (43) [M⁺-I], 337 (31) [M⁺- 2xTosyl];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3060 (w, Aryl-H), 2990 (w, Alkyl-H), 1595 (w, Aryl-H), 1453 (w, Alkane), 1338 (s, CSO₂NR₂), 1149 (s, RSO₂NR₂), 811 (s, *p*-subst. Aromat), 545 (s, Alkyl-I).

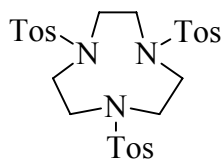
5.2.2.10 *N*-Bis(2-iodoethyl)-*N*-tosylamin (34a)

**34a**

Nach Vorschrift 5.2.2.8 wurden 16.3 g (30.5 mmol) **34** mit 5.5 g (37 mmol) Natriumiodid umgesetzt. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt einen amorphen, farblosen Feststoff.

Ausb.: quant.Lit.^[214]: quant.**Schmp.:** 110 °CLit.^[214]: 110 °C

5.2.2.11 *1,4,7-Tritosyl-1,4,7-triazacyclononan (15a) nach White^[102] und Koyama^[103]*



15a

Zu einer Lösung von 57 g (0.1 mol) *N,N,N'*-Tritosyl-diethylentriamin (**31**) in 400 mL heissem abs. Ethanol wurden 150 mL einer 1.5 N Natriumethanolat-Lösung in Ethanol langsam getropft. Nach der Zugabe wurde das Ethanol i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 500 mL abs. Dimethylformamid aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden bei 100 °C 37 g (0.10 mol) *O,O'*-Ditosyl-ethylenglycol (**29**), in 500 mL abs. Dimethylformamid, über 3.5 h gegeben. Danach wurde die Lösung auf ca. ein Fünftel seines Volumens eingengt. Der Rest wurde in etwa 1 L Wasser gegeben, wobei ein Feststoff ausfiel, dieser wurde abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Der trockene Feststoff wurde aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen, feinkristallinen Feststoff.

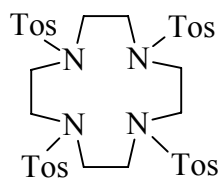
Ausb.: 31 g (52 %)

Lit.^[102]: 65 %

Schmp.: 219 °C

Lit.^[102]: 219-220 °C.

5.2.2.12 *1,4,7,10-Tetratosyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (10a)*



10a

Zu einer Lösung von 57 g (0.1 mol) *N,N,N'*-Tritosyl-diethylentriamin (**31**) in 400 mL heissem abs. Ethanol wurden 150 mL einer 1.5 N Natriumethanolat-Lösung in Ethanol langsam getropft. Nach der Zugabe wurde das Ethanol i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 500mL abs. Dimethylformamid aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden bei 100 °C 57 g (0.10 mol) *N,O,O'*-Tritosyl-*N,N*-diethanolamin (**34**), in 500 mL abs. Dimethylformamid, über 3.5 h gegeben. Danach wurde die Lösung auf ca. ein Fünftel seines Volumens eingengt. Der

Rest wurde in etwa 1 L Wasser gegeben, wobei ein Feststoff ausfiel, dieser wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Der trockene Feststoff wurde aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen, feinkristallinen Feststoff.

Ausb.: 28 g (35 %)

Lit.^[101]: 80 %

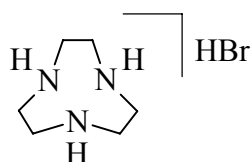
Schmp.: 234 °C

Lit.^[92]: 234-236 °C

5.2.2.13 *Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der tosylierten Azakronen zu den Hydrobromiden bzw. -chloriden nach Stetter^[215] oder Richman^[216]*

9 mmol Tosylazakrone wurden in 57 mL 47 proz. Bromwasserstoffsäure bzw. 65 mL 32 proz Chlorwasserstoffsäure und 32 mL Eisessig gelöst und 1 d unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Lösung i.Vak. auf ein Fünftel ihres Volumens eingedampft und filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Wasser extrahiert, welches danach i.Vak. entfernt wurde. Der Rückstand wurde aus verd. Bromwasserstoffsäure bzw. verd. Salzsäure umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.

5.2.2.14 *1,4,7-Triazacyclonan-Hydrobromid (15·HBr)*



15·HBr

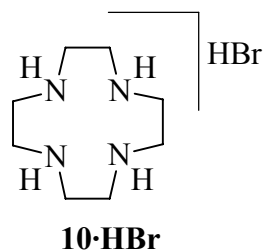
14 g (24 mmol) **15a** wurden in 160 mL Bromwasserstoffsäure (47 proz. in Wasser) und 100 mL Eisessig für 48 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde die Lösung auf 75 mL eingengt. Der beim Abkühlen entstandene Feststoff wurde abfiltriert und dann mit Wasser aufgenommen, die Lösung auf ein Fünftel eingengt, der farblose Feststoff abfiltriert und mit Methanol gewaschen.

Ausb.: 5.8 g (65 %)

Lit.^[102]: 70 %

Schmp.: 282-283 °C

Lit.^[102]: 280-283 °C

5.2.2.15 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-Hydrochlorid (**10·HBr**)

7.16 g (9.1 mmol) **10a** wurden in 160 mL HBr (47 proz. in Wasser) und 100 mL Eisessig für 48 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde die Lösung auf 75 mL eingengt. Der beim Abkühlen entstandene Feststoff wurde abfiltriert und dann mit Wasser aufgenommen, die Lösung auf ein Fünftel eingengt, der farblose Feststoff abfiltriert und mit Methanol gewaschen.

Ausb.: 1.76 g (61 %)

Lit.^[102]: 70 %

Schmp.: 281-282 °C

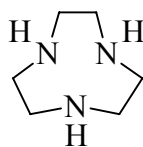
Lit.^[102]: 281-282 °C

¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 25°C, TMS): δ = 4.8 (s, 16, H_{CH2}), 3.3 (s, 8H, H_{NH2+}).

5.2.2.16 Allgemeine Vorschrift zur Freisetzung der Azakronen aus den Hydrochloriden und -bromiden nach Koyama^[103]

Zu 4 mmol des Hydrobromids/Hydrochlorids der Azakrone, gelöst in 120 mL Benzol oder Dichlormethan, wurden 4.5 g (115 mmol) Natriumhydroxid gegeben und für 40 h bei Raumtemp. gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

5.2.2.17 1,4,7-Triazacyclononan (**15**)



15

Nach Vorschrift 5.2.2.16 wurden 1.47 g (4 mmol) Triazacyclonan-trihydrobromid (**15**·HBr) in 120 mL Dichlormethan mit 4.5 g (115 mmol) Natriumhydroxid gerührt. Man erhielt nach Entfernen des Lösungsmittels einen amorphen farblosen Feststoff.

Ausb.: 484 mg (95 %)

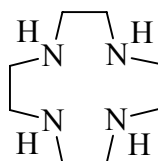
Lit.^[102]: 100 %

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 3.8 (s, 12, H_{CH2}), 2.0 (s, 3H, H_{NH});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 129 (1) [M⁺], 112 (2), 112 (100);

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 130 (100) [(M⁺+1)].

5.2.2.18 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (**10**)



10

Nach Vorschrift 5.2.2.16 wurden 1.2 g (3.7 mmol) 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan Hydrochlorid (**10**·HCl) in 120 mL Dichlormethan mit 4.5 g (115 mmol) Natriumhydroxid gerührt. Man erhielt nach Entfernen des Lösungsmittels einen amorphen farblosen Feststoff.

Ausb.: 612 mg (95 %)

Lit.^[102]: 100 %

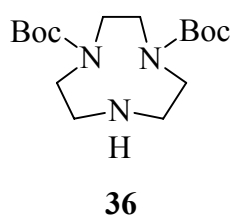
¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 2.7 (s, 16, H_{CH2}), 2.2 (s, 4H, H_{NH});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 172 (10) [M^+];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 173 (100) [(M^++1)].

5.2.3 Umsetzungen der Azakronen zu mehrfachgeschützten Derivaten

5.2.3.1 1,4-Bis(tert-butyloxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan (36)



Zu 2 g (16 mmol) **15**, in 300 mL abs. Dichlormethan, wurden 6.7 g (30 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat, in 300 mL abs. Dichlormethan, über 15 h zugetropft. Die Mischung wurde weitere 16 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.5, DCM 98 : MeOH 2). Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.

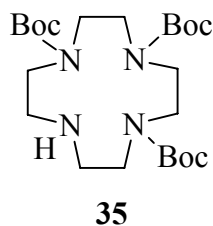
Ausb.: 2.9 g (50 %)

Lit.^[107]: 62 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25°C, TMS): δ = 3.6 (m_{sym} , 4H, H_1), 3.25 (m_{sym} , 4H, H_2), 2.95 (bm, 4H, H_3), 1.8 (s, 1H, H_{NH}), 1.45 (s, 18H, H_{CH_3});

MS (ESI, CHCl_3): m/z (%) = 330 (100) [$M+1$].

5.2.3.2 1,4,7-Tris(tert-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (35)



In einem 2 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler und 500 mL Tropftrichter wurden zu 6.0 g (35 mmol) **10** in 1 L abs. Dichlormethan 22.9 g (105 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat in 500 mL abs. Dichlormethan langsam über 12 h zugetropft. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.5, DCM 96 : 4 MeOH). Man erhielt einen farblosen amorphen Feststoff.

Ausb.: 11.4 g (69 %)

Lit.^[106]: 70 %

Schmp.: 55 °C

Lit.^[107]: 54-55 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 3.65 (bs, 4H, (CH₂)), 3.35 (bm, 8H, (CH₂)), 2.85 (bs, 4H, (CH₂)), 1.9 (bs, 1H, NH), 1.45 (s, 9H, (CH₃)), 1.43 (s, 18H, (CH₃));

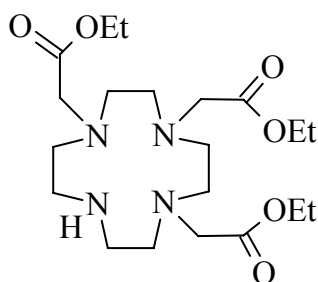
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 472.6 (33) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 473.6 (100) [(M⁺+1)];

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	58.451	9.383	11.855
gefunden:	58.072	9.547	11.776.

5.2.3.3 1,4,7-Tris[(ethoxycarbonyl)methyl]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**41**)



41

4 g (23 mmol) **10** in 500 mL abs. Dichlormethan wurden mit 10 g Kaliumcarbonat versetzt. Hierzu wurden bei Raumtemp. über 2 h 7.7 mL (69 mmol) Ethylbromacetat, in 500 mL abs. Dichlormethan gelöst, getropft. Danach wurde weitere 2 h gerührt. Der Feststoff

wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.5; DCM 8 : CH 4 : MeOH 1).

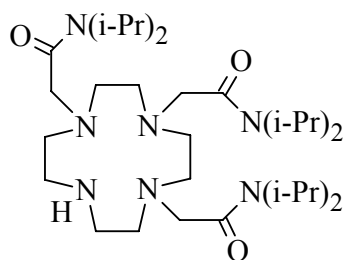
Ausb.: 6.9 g (70 %)

Lit.^[73]: 70 %

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 4.10-4.14 (m, 6H), 3.53 (bm, 4H), 3.45 (bm, 2H), 3.01-3.04 (m, 4H), 2.90-2.93 (m, 4H), 2.74-2.77 (m, 4H), 2.69-2.72 (m, 4H), 1.24 (t, 9H, ³J = 7.1 Hz);

MS (ESI): m/z (%) = 431.28 (100) [M + 1].

5.2.3.4 (4,10-Bis(di-iso-propylaminocarbonylmethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododec-1-yl)-essigsäure-di-iso-propylamid (**40**))



40

2.15 g (12.5 mmol) **10** wurden mit 15 g Kaliumcarbonat in 300 mL abs. Acetonitril für 15 min im Ultraschall-Bad behandelt. Die Mischung wurde für 30 min unter Rückfluss gerührt, danach wurde hierzu über 8 h eine Lösung von (36.4 mmol) Bromessigsäure-di-iso-propylamid (**43**) in 500 mL abs. Acetonitril getropft. Die Mischung wurde für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.55, DCM 96 : MeOH 4). Man erhielt ein dunkelgelbes, hochviskoses Öl.

Ausb.: 4.0 g (53 %)

Lit.: k.A.

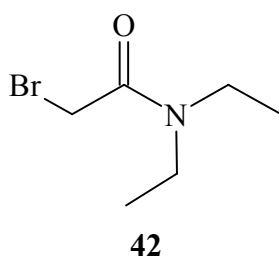
¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 3.8 (m, 3H, H_{CH}), 3.2-2.2 (4 m, 16H, H_{Cyclen}), 3.6 (s, 2H, H_{CH2}), 3.5 (bs, 4H, H_{CH2}), 1.35 (q, 18H, H_{CH3}), 1.20 (q, 18H, H_{CH3});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 595 (13) [M^+];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 596 (100) [(M^++1)];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3384 (w, V, R_2NH), 2962 (m, V, $-CH_2-R$), 1632 (s, $CONR_2$), 1445 (s, D, Alkane), 1368 (s, D, $-C(CH_3)_2$).

5.2.3.5 2-Bromo-*N,N*-diethylacetamid (42)



20 mL (195 mmol) Diethylamin wurden in 100 mL abs. Dichlormethan gelöst und auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Hierzu wurden 8.1 mL (95 mmol) Bromacetyl bromid, gelöst in 50 mL abs. Dichlormethan, langsam zugetropft, so dass die Temperatur nicht über $-10\text{ }^\circ\text{C}$ stieg. Die Mischung wurde bis zum Erreichen der Raumtemp. gerührt, dann abfiltriert und mit verd. wässriger Salzsäure-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit.

Ausb.: 14.6 g (quant.)

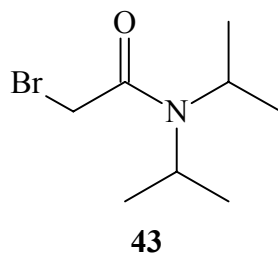
Sdp.: $124\text{ }^\circ\text{C}$ / 18 mbar

Lit.^[107]: $82\text{ }^\circ\text{C}$ / 0.6 Torr

n_D^{20} : 1.4961

Lit.^[217]: 1.4963

1H -NMR (300 MHz, $[D]CHCl_3$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ = 3.85 (s, 2H, CH_2), 3.4 (q, 4H, (3J = 7.1 Hz), CH_2), 1.25 (t, 3H, (3J = 7.1 Hz), CH_3), 1.1 (t, 3H, (3J = 7.1 Hz), CH_3).

5.2.3.6 2-Bromo-*N,N*-di-*iso*-propylacetamid (**43**)

Zu einer Lösung aus 30 mL (220 mmol) Di-*iso*-propylamin in 60 mL abs. Dichlormethan wurden bei -20 °C 8.7 mL (100 mmol) Bromessigsäurebromid in 20 mL abs. Dichlormethan über 15 min unter starkem Rühren zugetropft. Nach weiteren 30 min Rühren bei -20 °C wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die Mischung wurde abfiltriert und der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen. Die org. Phase wurde mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt nach dem Umkristallisieren aus Ether eine orangenen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 67 %

Lit.^[218]: 90 %

Schmp.: 65 °C

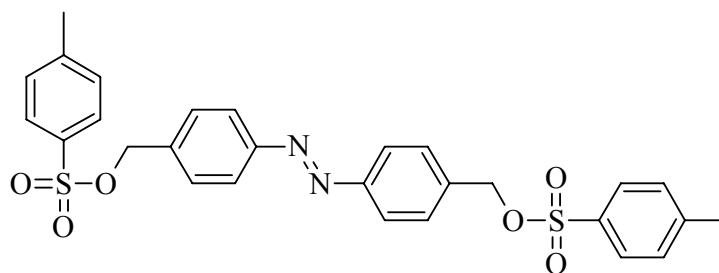
Lit.^[218] 66 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 3.95 (sep, 1H, (³J = 6.7 Hz), CH), 3.8 (s, 2H, CH₂), 3.45 (sep, 1H, (³J = 6.7 Hz), CH), 1.4 (d, 6H, (³J = 6.7 Hz), CH₃), 1.3 (d, 6H, (³J = 6.7 Hz), CH₃);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 223 (2) [M⁺(⁸¹Br)], 221 (2) [M⁺(⁷⁹Br)], 142 (83) [M⁺-Br];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 224 (90) [(M⁺+1)(⁸¹Br)], 222 (100) [(M⁺+1)(⁷⁹Br)].

5.3.1.2 4,4'-Azo-bis(benzyl-1,1'-methylbenzolsulfonat) (77) nach einer Variante von Paudler^[142]



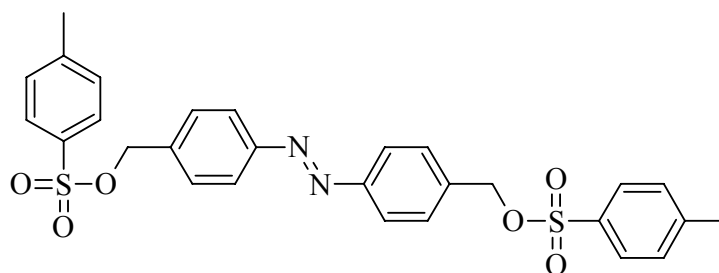
77

Zu 9.3 g (30 mmol) *p*'-Nitrobenzyl-*p*-methylbenzolsulfonat (76) gelöst in 500 mL heißem Ethanol wurden unter starkem Rühren 25 g Bariumhydroxid-Octahydrat, gelöst in 250 mL heißem Wasser, gegeben. Diese Mischung wurde für 30 min zum Rückfluss erhitzt und dann portionsweise innerhalb von 30 min unter Rühren mit 15 g Zinkstaub versetzt. Die Mischung wurde für weitere 60 min zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Man erhielt einen orange-braunen Rückstand, der nicht weiter aufgereinigt werden konnte.

Ausb.: n.b.

Spektroskopische Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

5.3.1.3 4,4'-Azo-bis(benzyl-1,1'-methylbenzolsulfonat) (77) mit der Kugelmühle



77

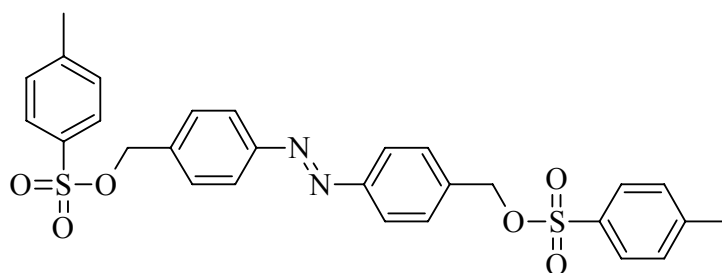
Zu 1.0 g (3.3 mmol) 76 wurden in einer Hohlkugelkammer 3.86 g Blei-Schrot gegeben und für 2 h mit der Kugelmühle bei 50 Hz vermahlen. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen, über Celite filtriert und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt einen

dunklen Rückstand, der nicht weiter gereinigt werden konnte, da dieser sehr schwerlöslich war.

Ausb.: n.b.

Spektroskopische Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

5.3.1.4 Darstellung von 77 durch Tosylierung von 79

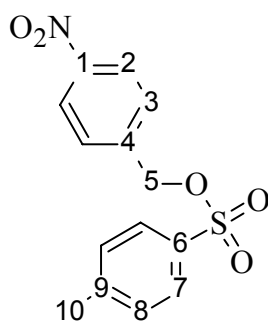


77

Nach der Vorschrift 5.2.2.1 wurden 350 mg (1.45 mmol) 4,4'-Azobis(benzylalkohol) (79) mit 600 mg (3.14 mmol) Tosylchlorid umgesetzt. Die Verbindung ist sehr luft- und lichtempfindlich und verfärbt sich bei jeglichem Aufarbeitungsversuch langsam grün-braun, daher konnte kein Produkt erhalten werden

Ausb.: n.e.

5.3.1.5 *p*'-Nitrobenzyl-*p*-methylbenzolsulfonat (76)



76

Nach Vorschrift 5.2.2.1 wurden 10.1 g (66 mmol) *p*-Nitrobenzylalkohol (**75**) mit 13.1 g (68.5 mmol) Tosylchlorid umgesetzt. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt hellgelbe Kristalle.

Ausb.: 16 g (80 %)

Lit.^[155]: 85 %

Schmp.: 101 °C

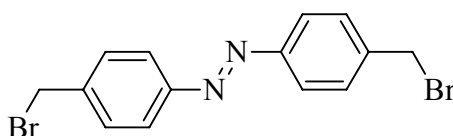
Lit.^[155, 220]: 100-102 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.2 (d, 2H, (³J = 8.8), H₂), 7.8 (d, 2H, (³J = 8.3), H₇), 7.45 (d, 2H, (³J = 8.9), H₃), 7.35 (d, 2H, (³J = 8.5), H₈), 5.15 (s, 2H, H₅), 2.45 (s, 3H, H₁₀);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 283 (84) [M⁺], 151 (94) [M⁺-(C₂H₄O)₃];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 284 (100) [(M⁺+1)].

5.3.1.6 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (**37**) durch Reduktion mit Zink und Bariumhydroxid nach einer Variante von Paudler^[142]



37

Zu 10.5 g (48.6 mmol) 4-Nitrobenzylbromid (**38**), gelöst in 500 mL heißem Ethanol, wurden unter starkem Rühren 30 g Bariumhydroxid-Octahydrat, gelöst in 250 mL heißem Wasser, gegeben. Diese Mischung wurde für 30 min zum Rückfluss erhitzt und dann portionsweise innerhalb von 30 min unter Rühren mit 20 g Zinkstaub versetzt. Die Mischung wurde für weitere 60 min zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Man erhielt einen orange-braunen Rückstand, der nicht weiter aufgereinigt werden konnte.

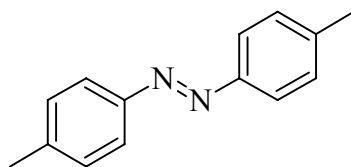
Ausb.: n.b.

Spektroskopische Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

5.3.1.7 *Allgemeine Vorschrift zur reduktiven Azokupplung in der Kugelmühle nach Wada^[136]*

In einer 15 mL Hohlkammer-Kugel wurde die angegebene Menge der zu kuppelnden Substanz und ca. 4 g Bleischrot der Größe 1-3 mm zusammen mit einer 10 mm Stahlkugel bei 50 Hz für variable Zeiten vermahlen. Man erhielt ein schwarzes Pulver, aus dem man das Produkt mit entsprechenden Lösungsmitteln herauslöste und über Celite abfiltrierte. Danach wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt.

5.3.1.8 *p-Azotoluol (48)*



48

900 mg (6.57 mmol) 4-Nitrotoluol (**51**) wurden mit 4 g (19 mmol) Blei-Schrot bei 50 Hz für 2 h vermahlen. Man erhielt 760 mg eines orangenen, feinkristallinen Feststoffs. Dieser wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausb.: 655 mg (43 %)

Lit.^[139]: k.A.

Schmp.: 144 °C

Lit.^[139]: 143-145 °C

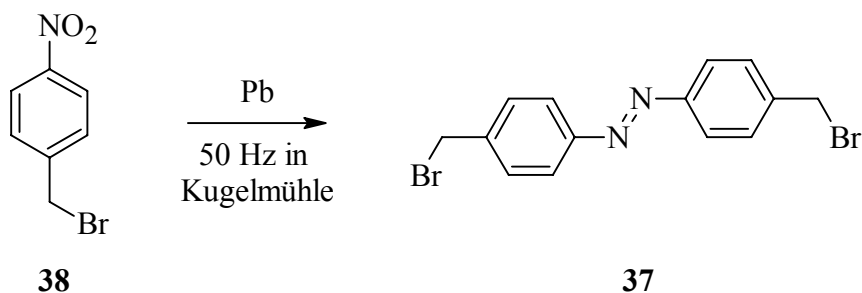
¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.8 (d, 4H, (³J = 8.3), H_{ArNN}), 7.28 (d, 4H, (³J = 8.6), H_{ArCH₃}), 2.45 (s, 6H, H_{CH₃});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 210 (100) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 211 (100) [(M⁺+1)];

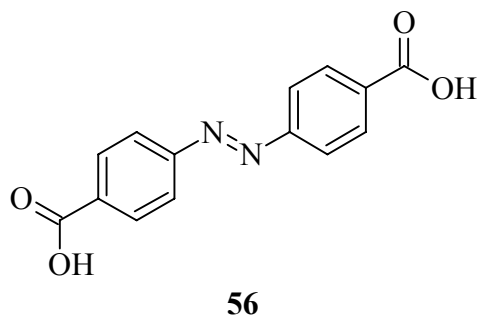
UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 335 (4.60), 439 (3.32).

5.3.1.9 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (37)



500 mg (2.3 mmol) 4-Nitrobenzylbromid (**38**) wurden mit 3 g Bleischrot für 2 h bei 50 Hz in einer 15 mL Hohlkugelkammer in einer Kugelmühle vermahlen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Man erhielt eine Mischung aus Toluidin (ca. 70 %) und Azotoluol (ca. 5 %). (Dieses Verhältnis wurde aus NMR-Daten abgeschätzt.)

Ausb.: 350 mg Rohprodukt

5.3.1.10 *p*-Azobenzoessäure (**56**) nach Gosh^[132]

10 g (60 mmol) Nitrobenzoessäure (**55**) wurden in einem 1 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler und in die Lösung eintauchendem Glasrohr mit Druckluftanschluss in 250 mL Ethanol gelöst und mit 50 mL einer 25 proz. Natronlauge-Lösung versetzt. Die Mischung wurde auf 50 °C erhitzt und langsam mit einer Lösung von 74 g (373 mmol) Glucose in 100 mL Wasser versetzt. Danach wurde die Reaktionslösung für 2 d bei Raumtemp. mit Pressluft durchgast. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde für 2 d im Exikator über Schwefelsäure getrocknet. Man erhielt einen rosa-farbenen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 5.2 g (32 %)

Lit.^[132] : 35 %

Schmp.: ab 330 °C Zers.

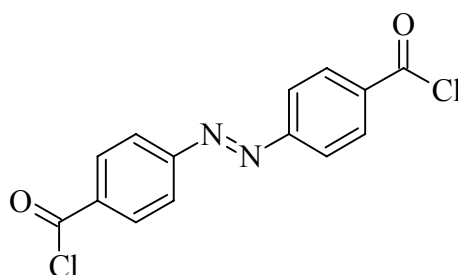
Lit.^[132]: 330 °C Zers.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.32 (d, 4H, (³J = 8.9), H_{ArCOOH}), 8.23 (d, 4H, (³J = 8.9), H_{ArNN});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 270 (70) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 271 (100) [(M⁺+1)].

5.3.1.11 *p*-Azobenzoesäurechlorid (**143**)



143

2 g (7.41 mmol) *p*-Azobenzoesäure (**56**) wurden mit 15 mL Thionylchlorid und fünf Tropfen Dimethylformamid in einem 250 mL Dreihalskolben mit Gasein- und auslass bei 60 °C für 1 h gerührt, dabei wurde Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Danach wurde das überschüssige Thionylchlorid i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde abgesaugt und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Man erhielt rot-violette Nadeln.

Ausb.: 1.93 g (85 %)

Lit.^[221]: 90 %

Schmp.: 165 °C

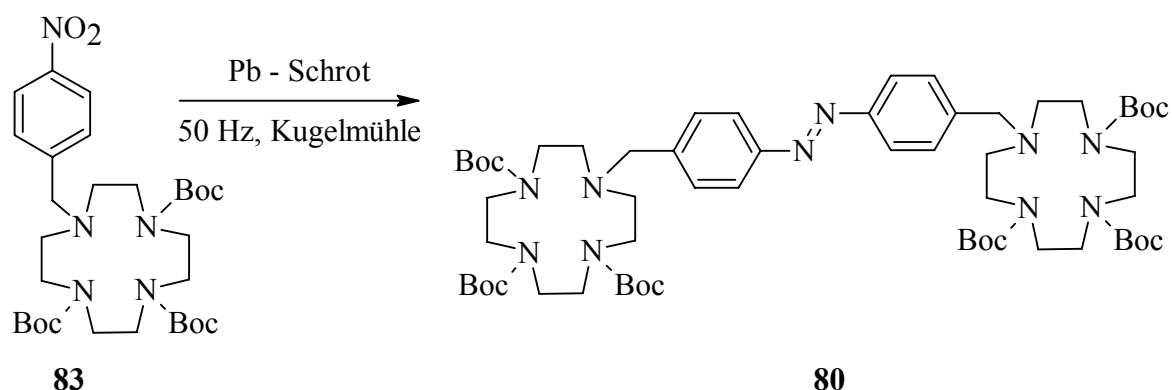
Lit.^[222]: 165 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.31 (dd, 4H, (³J = 8.9), H_{ArCOCl}), 8.06 (dd, 4H, (³J = 8.9), H_{ArNN});

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	54.749	2.525	9.121
gefunden:	55.198	2.574	9.047.

5.3.1.12 4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7,10-tris(tert-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan)] (**80**) durch Vermahlung von **83** mit Blei



600 mg (1 mmol) **83** wurden mit 3.9 g Blei-Schrot für 1 h vermahlen.

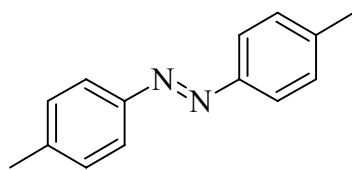
Ausb.: 320 mg (Rohausbeute konnte nicht weiter aufgereinigt werden.)

MS (ESI): m/z (%) = 1167 (14) [$M^+ + 16(O)$], 1151 (11) [M^+], 578 (36) [**84**].

5.3.2 Oxidative Methoden

5.3.2.1 Durchführung der Azokupplung mit dem Kupfer(I)chlorid Katalysator:

50 mmol der Aminoverbindung werden in ca. 150 mL abs. Pyridin gelöst und unter Wasserkühlung mit einer frisch bereiteten Lösung von 0.75 mol-äq. des Kupfer(I)chlorid Katalysator versetzt (s. 5.1.2.5). Durch die Mischung wird über Nacht Pressluft geleitet. Der Rückstand wird, wenn nicht anders angegeben, in Dichlormethan und 1 N Salzsäure aufgenommen. Die wässrige Phase wird zweimal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden daraufhin zweimal mit 50 mL 1 N Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Filtration an Kieselgel von entstandenen Polymeren befreit. Man erhält die Azoverbindungen in sehr hoher Reinheit und meist sehr guten Ausbeuten.

5.3.2.2 *p*-Azotoluol (**48**)**48**

Nach Vorschrift 5.3.2.1 wurden 50 g (0.47 mol) *p*-Toluidin (**53**) mit 0.75 mol-äq. des Kupfer(I)chlorid Katalysators versetzt. Die Filtration erfolgte mit Dichlormethan als Lösungsmittel. Man erhielt feine, orangefarbene Nadeln.

Ausb.: 44 g (47 %)

Lit.^[139]: 43 %

Schmp.: 144 °C

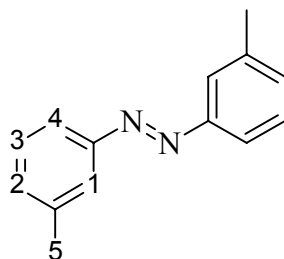
Lit.^[139]: 143-145 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.8 (d, 4H, (³J = 8.3), H_{ArNN}), 7.28 (d, 4H, (³J = 8.6), H_{ArCH₃}), 2.45 (s, 6H, H_{CH₃});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 210 (100) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 211 (100) [(M⁺+1)];

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 335 (4.60), 439 (3.32).

5.3.2.3 *m*-Azotoluol (**59a**)**59a**

50.0 g (467 mmol) *m*-Toluidin (**59**) wurden mit 0.75 mol-äq. Kupfer(I)-Chlorid Katalysator umgesetzt. Die Filtration wurde an Alox (Standard II/III) durchgeführt. Man erhielt tiefrote Kristalle.

Ausb.: 32 g (32 %)

Lit.^[139]: 32 %

Schmp.: 49 °C

Lit.^[139]: 55 °C

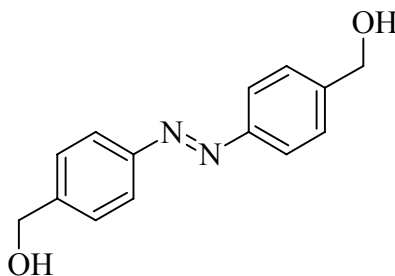
¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.72 (d, 2H, (³J = 7.7 Hz), H₄), 7.71 (s, 2H, H₁), 7.35 (t, 2H, (³J = 7.7 Hz), H₃), 7.3(d, 2H, (³J = 7.7 Hz), H₂), 2,47 (s, 6H, H₅);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 283 (84) [M⁺], 151 (94) [M⁺-(C₂H₄O)₃];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 284 (100) [(M⁺+1)], 152 (3) [(M⁺+1)-(C₂H₄O)₃];

UV/Vis (DCM): λ_{max} (lg ε) = 342 (4.60), 441 (3.32).

5.3.2.4 4,4'-Hydroxymethylazobenzol oder 4,4'-Azo-bis(benzylalkohol) (**79**)



79

2 g (16 mmol) Aminobenzylalkohol (**58**) wurden mit 0.75 mol-äq. des frisch hergestellten Kupfer(I)-Chlorid-Komplexes umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (R_f: 0.5, DCM 10 : MeOH 1) gereinigt. Man erhielt einen gelb-orangen, kristallinen Feststoff.

Ausb.: 1.6 g (40 %)

Schmp.: 228 °C

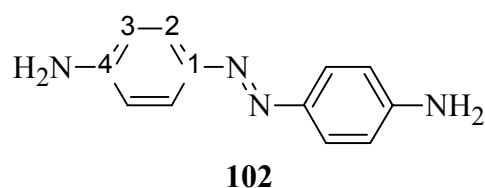
Lit.^[223]: 229 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.85 (d, 4H, (³J = 8.7), H_{ArNN}), 7.5 (d, 4H, (³J = 8.7), H_{ArCH₂}), 4.7 (s, 4H, H_{CH₂OH});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 242 (21) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 243 (100) [M + 1], 225 (73) [M⁺ -OH].

5.3.2.5 *p*-Azoanilin (**102**)



20 g (0.13 mol) 4-Aminoacetanilid (**62**) wurden mit 0.75 mol-äq. des frisch bereiteten Kuper(I)chlorid-Katalysators versetzt. Nach 14 h wurde in Wasser suspendiert und filtriert. Der Rückstand wurde in 200 mL Methanol und 200 mL 5 N Salzsäure aufgenommen und für 3.5 h unter Rückfluss gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, in 400 mL Wasser gelöst und mit 25 % Natronlauge versetzt, bis sich die Lösung gelb färbte. Der beim Einengen der Lösung entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und man erhielt feine dunkel-gelbe Nadeln.

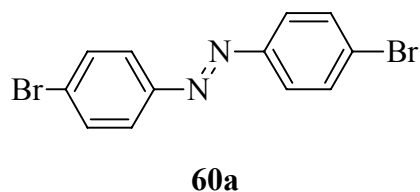
Ausb.: 9.74 g (35 %)

Lit.: k.A.

Schmp.: 246 °C

Lit.^[224]: 250 °C

5.3.2.6 *p*-Azobrombenzol (**60a**)



Standard-Azokupplung (5.3.2.1) mit 0.75 mol-äq. des frisch hergestellten Kupfer(I)-Chlorid-Komplexes und 9.5 g (55 mmol) *p*-Aminobrombenzol (**60**).

Ausb.: 5.26 g (28 %)

Schmp.: 202 °C

Lit.^[225]: 203 °C

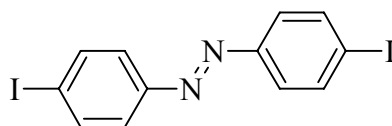
¹H-NMR (300 MHz, [D]Aceton, 25°C, TMS): δ = 7.9 (d, 4H, (³J = 9.0), H_{ArNN}), 7.8 (d, 4H, (³J = 9.0), H_{ArBr});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 341 (22), 339 (46), 337 (33) [M⁺], 281 (5) [M⁺-Br], 184 (61), 182 (68) [M⁺-(Ph-Br)], 156 (82), 154 (100) [M⁺-(NN-Ph-Br)];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 342 (52), 340 (100), 338 (57) [M + 1];

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3090 (w, Aryl-H), 1567 (m, Aryl-N=N), 1060 (m, Aryl-Br), 829 (s, *p*-subst. Aromat).

5.3.2.7 *p*-Azoiodbenzol (**61a**)



61a

Standard-Azokupplung (5.3.2.1) mit 0.75 mol-äq. des frisch hergestellten Kupfer(I)-Chlorid-Komplexes und 9.5 g (44 mmol) *p*-Amino-iodbenzol (**61**).

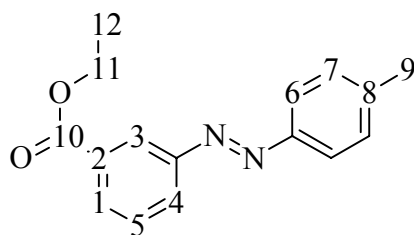
Ausb.: 5.2 g (28 %)

Schmp.: 244 °C

Lit.^[226]: 244 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]Aceton, 25°C, TMS): δ = 7.9 (d, 4H, (³J = 9.0 Hz), H_{ArNN}), 7.8 (d, 4H, (³J = 9.0 Hz), H_{ArI}).

5.3.2.8 Ethyl-3-[(4-methylphenyl)diazenyl]benzoat (**63a**)

**63a**

4 g (37 mmol) *p*-Toluidin (**53**) wurden mit 6.7 g (37 mmol) 3-Amino-ethylbenzoat (**63**) und dem Kupfer(I)-Chlorid-Katalysator umgesetzt. Der Rückstand, bestehend aus *m*-Azotoluol (**59a**), *p*-Ethyl-3,3'-azo-bis(benzoat) (**65**) und Ethyl-4-[(3-methylphenyl)-diazenyl]benzoat (**63a**) wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (R_f : 0.4, DCM 2 : CH 3) gereinigt.

Ausb.: 1.1 g (11 %)

Schmp.: 72 °C

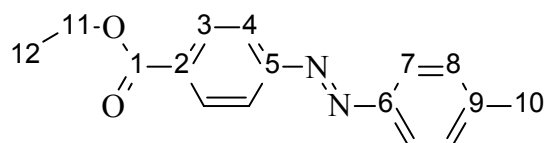
Lit.^[227]: 72-73 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.55 (t, 1H, (⁴J = 1.6 Hz), H₄), 8.17 (dd, 1H, (³J = 7.7 Hz ⁴J = 1.6 Hz), H₁), 8.03 (dd, 1H, (³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), H₃), 7.86 (d, 2H, (³J = 8.3 Hz), H₆), 7.58 (t, 1H, (³J = 7.8 Hz), H₅), 7.33 (dd, 2H, (³J = 8.7 Hz, ⁴J = 0.6 Hz), H₇), 4.43 (q, 2H, (³J = 7.1 Hz), H₁₁), 2.45 (s, 3H, H₉), 1.43 (t, 3H, (³J = 7.1 Hz), H₁₂);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 268 (28) [M⁺], 223 (5) [M⁺-OEt], 207 (27) [M⁺-COOEt], 91 (100) [C₇H₇⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 269 (100) [M⁺+1], 223 (15) [M⁺-OEt].

5.3.2.9 Ethyl-4-[(4-methylphenyl)diazenyl]benzoat (**64a**)

**64a**

4.0 g (37 mmol) **53** wurden mit 6.7 g (37 mmol) 4-Amino-ethylbenzoat (**64a**) und 0.75 mol-äq. des frisch hergestellten Kupfer(I)-Chlorid-Komplexes versetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (R_f : 0.4, DCM 2 : CH₃) gereinigt.

Ausb.: 1.6 g (16 %)

Schmp.: 104 °C

Lit.^[228] : 104-105 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.2 (d, 2H, (³J = 8.8 Hz), H₃), 7.95 (d, 2H, (³J = 8.8 Hz), H₄), 7.85 (d, 2H, (³J = 6.6 Hz), H₇), 7.35 (d, 2H, (³J = 6.6 Hz), H₈), 4.45 (q, 2H, (³J = 7.1 Hz), H₁₁), 2.45 (s, 3H, H₁₀), 1.4 (t, 3H, (³J = 7.1 Hz), H₁₂);

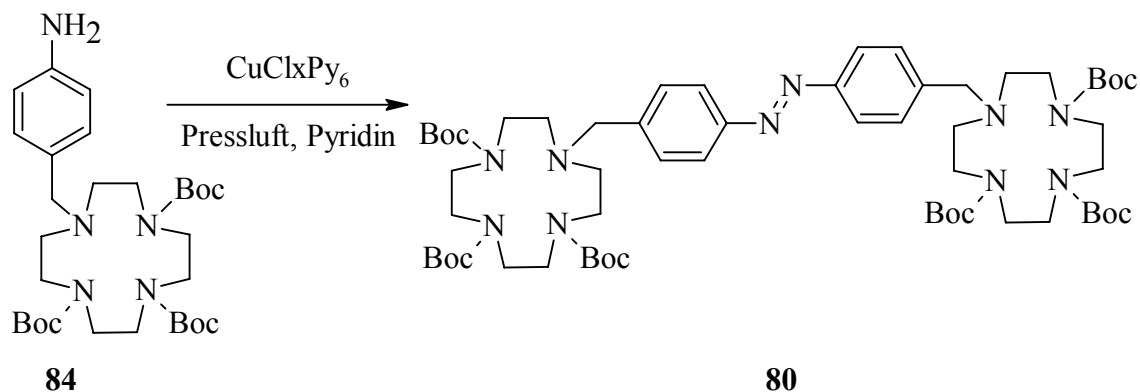
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 268 (28) [M⁺], 223 (5) [M⁺-OEt], 207 (27) [M⁺-COOEt], 91 (100) [C₇H₇⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 269 (100) [M⁺+1], 223 (15) [M⁺-OEt];

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	71.624	6.010	10.441
gefunden:	71.106	6.428	9.921.

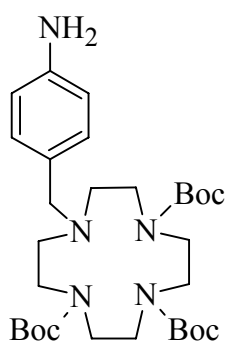
5.3.2.10 4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7,10-tris(tert-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan)] (**80**) durch Umsetzung von **84**



5 g (8.7 mmol) 1-[4-Aminobenzyl-(4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl))]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**84**) wurden mit 0.75 mol-äq. des frisch hergestellten Kupfer(I)-Chlorid-Komplexes umgesetzt. Man erhielt ein nicht definierbares Gemisch.

Ausb.: n.b.

5.3.2.11 1-[4-Aminobenzyl-(4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl))]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**84**)



84

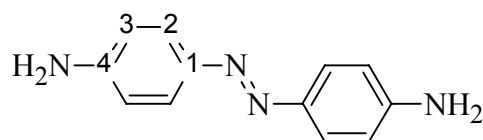
500 mg (0.82 mmol) 1-[4-Nitrobenzyl-(4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl))]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**83**) wurden in einer Hydrierungsapparatur nach *Becker, Köhler* und *Reichardt* mit 50 mg Pd/C (10 % Pd) in einer Mischung aus 200 mL Ethanol und 20 mL Wasser unter Wasserstoff-Atmosphäre hydriert. Die Lösung wurde nach 12 h über ein Celite-Bett filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel i.Vak. befreit. Man erhielt ein leicht bräunliches viskoses Öl.

Ausb.: quant.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 6.95 (d, 2H, H_{Ar-CH₂}), 6.6 (d, 2H, H_{Ar-NH₂}), 3.65 (bm, 4H, H_{N-(C₂H₄)₂}), 3.5 (s, 2H, H_{Ar-CH₂}), 3.45-3.2 (bm, 8H, H_{N-(C₂H₄)₂}), 2.85 (bm, 4H, H_{N-(C₂H₄)₂}), 1.45 und 1.43 (je ein s, 27H, H_{CH₃});

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	63.267	8.897	12.122
gefunden:	63.324	8.274	12.750.

5.3.2.12 *p*-Azoanilin (**102**)**102**

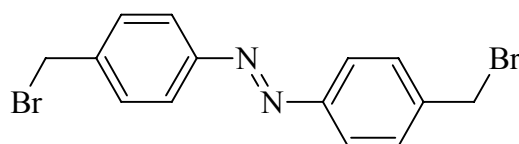
29 g (0.19 mol) 4-Aminoacetanilid (**62**) wurden in 500 mL Eisessig gelöst, hierzu wurden 40 g (0.26 mol) Natriumperborattetrahydrat und 10 g (0.16 mol) Borsäure gegeben. Die Mischung wurde für 6 h bei 55 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der entstandene Feststoff abgesaugt und solange mit Wasser gewaschen bis das Waschwasser pH neutrale Reaktion zeigte. Der Rückstand wurde für 1 h in einer Mischung aus 150 mL Methanol und 100 mL 5 N Salzsäure unter Rückfluss gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und in wenig Wasser suspendiert. Die Mischung wurde mit 25 proz. Natronlauge vorsichtig neutralisiert und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Man erhielt dunkel-gelbe Kristalle.

Ausb.: 10.5 g (50 %)

Lit.^[229]: 52-56 %

Schmp.: 244 °C

Lit.^[229]: 238-241 °C

5.3.3 Darstellung von 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (**37**)5.3.3.1 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (**37**)**37**

15 g (71 mmol) *p*-Azotoluol (**48**) wurden mit 32 g (179 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 800 mg AIBN in 600 mL abs. Tetrachlorkohlenstoff für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wurden weitere 500 mg AIBN zu der Mischung gegeben und noch 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die heiße Mischung wurde filtriert und mit heißem Chloroform nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand im Soxhlet-Extraktor bis zur

Farblosigkeit des Extraktes mit Pentan extrahiert. Der Rückstand der in der Hülse wurde aus Ethylmethylketon umkristallisiert. Man erhielt orangene, prismenförmige Kristalle.

Ausb.: 7.4 g (28 %)

Lit.^[139]: 28 %

Schmp.: 228 °C (Zersetzung)

Lit.^[139]: 220 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.9 (dd, 4H, (³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), H_{NN-Ar}), 7.55 (dd, 4H, (³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), H_{Ar-CH₂}), 4.55 (s, 4H, H_{CH₂Br});

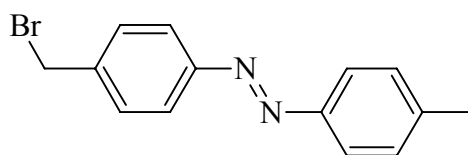
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = [M⁺] 367.8 (30)(⁷⁹Br/⁸¹Br), 365.8 (15) ⁷⁹Br/⁷⁹Br, 369.8 (13) ⁸¹Br/⁸¹Br, [M⁺-⁸¹Br] 289 (56), 287 (57)⁷⁹Br, 208 [M⁺-2Br] (68 %), 199 (12) [M⁺- (N₂-Ar-CH₂-Br⁸¹)], 197 (14) [M⁺- (N₂-Ar-CH₂-Br⁷⁹)], 170.9 (36) [M⁺-(Ar-CH₂-⁸¹Br)], 168.9 (38) [M⁺-(Ar-CH₂-⁷⁹Br)], 90 (100) Tropyll-Kation-H (C₇H₆);

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	45.685	3.286	7.611
gefunden:	46.391	3.324	7.758.

Aus dem Soxhlet-Extrakt konnten das Monobromid, das geminale Dibromid, das α,α,α' -Tribromid und massenspektrometrisch auch das $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabromid nachgewiesen werden.

5.3.3.2 1-[4-((4'-Methylphenyl)diazenyl)benzyl]-bromid (70)



70

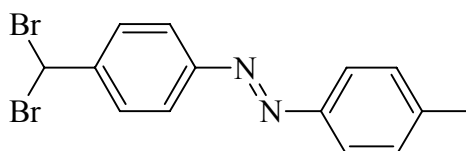
Ausb.: 6.15 g (30 %)

Lit.^[230]: 70 %

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.85 (d, 2H, H_{NN-Ar}), 7.80 (d, 2H, H_{NNArCH₃}), 7.45 (d, 2H, H_{ArCH₂}), 7.3 (d, 2H, H_{ArCH₃}), 4.5 (s, 2H, H_{CH₂}), 2.3 (s, 3H, H_{CH₃});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = $[M^+]$ 289 (56)⁸¹Br, 287 (57)⁷⁹Br, 208 $[M^+-2Br]$ (68), 199 (12) $[M^+-(N_2-Ar-CH_2-Br^{81})]$, 197 (14) $[M^+-(N_2-Ar-CH_2-Br^{79})]$, 170.9 (36) $[M^+-(Ar-CH_2-^{81}Br)]$, 168.9 (38) $[M^+-(Ar-CH_2-^{79}Br)]$.

5.3.3.3 α,α -Dibrom-*p*-azotoluol (67)



67

Ausb.: 4.5 g (17 %)

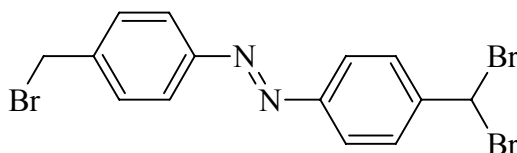
Lit.: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, $[D]CHCl_3$, 25°C, TMS): δ = 7.9 (d, 2H, (³J = 8.6), H_{NN-Ar}), 7.85 (d, 2H, (³J = 8.2), H_{NNArCH_3}), 7.7 (d, 2H, (³J = 8.4), H_{ArCH}), 7.3 (d, 2H, (³J = 8.0), H_{ArCH_3}), 6.7 (s(1H, H_{CH}), 2.45 (s, 3H, H_{CH_3});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = $[M^+]$ 367.8 (30) (⁷⁹Br/⁸¹Br), 365.8 (15) ⁷⁹Br/⁷⁹Br, 369.8 (13) ⁸¹Br/⁸¹Br, $[M^+-^{81}Br]$ 289 (56), 287 (57)⁷⁹Br, 208 $[M^+-2Br]$ (68 %), 199 (12) $[M^+-(N_2-Ar-CH_2-Br^{81})]$, 197 (14) $[M^+-(N_2-Ar-CH_2-Br^{79})]$, 170.9 (36) $[M^+-(Ar-CH_2-^{81}Br)]$, 168.9 (38) $[M^+-(Ar-CH_2-^{79}Br)]$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3070 (w, V Ar-H), 2990 (w, V, Alkan-H), 1575 (w, V, N=N), 1413 (m, D, -CH₂-), 850 (s, D, para subst. Aromat), 639 und 599 (s, V, Alkyl-BR);

5.3.3.4 α,α,α' -Tribrom-*p*-azotoluol (68)



68

Ausb.: 1 g (3 %)

Lit.: k.A.

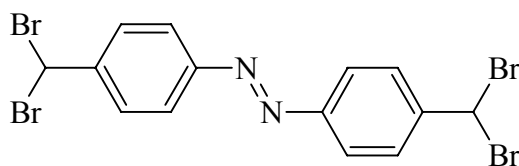
¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.95 (2d, 4H, (³J = 8.6, ³J = 8.6), H_{Ar-NN-Ar}), 7.7 (d, 2H, (³J = 8.5), H_{ArCH}), 7.55 (d, 2H, (³J = 8.6), H_{ArCH₂}), 6.7 (s, 1H, H_{CH}), 4.55 (s, 2H, H_{CH₂});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 445/447 (12)/(13) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 446/448 (7)/(3) [M + 1];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3010 (w, Aryl-H), 2990 (w, Alkyl-H), 1575 (w, N=N), 1413 (m, Alkane), 849 (s, *p*-subst. Aromat), 638 und 601 (s, C-Br).

5.3.3.5 *α,α,α',α'*-Tetrabrom-*p*-azotoluol (**69**)



69

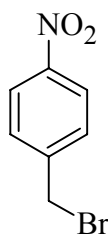
Ausb.: n.b.

Lit.: k.A

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 525 (10) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = ohne Ergebnis.

5.3.3.6 4-Nitrobenzylbromid (**38**) in Festphasensynthese



38

0.822 g (0.006 mmol) 4-Nitrotoluol (**51**) wurden mit 1.35 g (7.21 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 100 mg (0.6 mmol) AIBN in einem 100 mL Kolben mit

Rückflusskühler für 1 h bei 100 °C erhitzt. Die Schmelze wurde in 50 mL Dichlormethan aufgenommen, der Feststoff abfiltriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt hellgelbe, feine Nadeln.

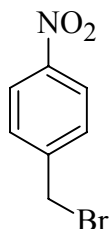
Ausb.: 0.89 mg (70 %)

Lit.^[150]: 70 %

Schmp.: 99 °C

Lit.^[149]: 99 °C

5.3.3.7 4-Nitrobenzylbromid (38)



38

7.31 g (100 mmol) **51** wurden in einem 500 mL Einhalskolben mit 10.0 g (105 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 400 mg AIBN in Tetrachlorkohlenstoff zum Sieden erhitzt. Die Reaktion war nach 1.5 h beendet. Die Mischung wurde abfiltriert, mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert und man erhielt hellgelbe, feine Nadeln.

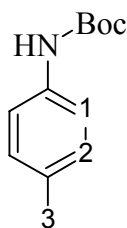
Ausb.: 16.5 g (75 %)

Lit.^[149]: 70 %

Schmp.: 99 °C

Lit.^[149]: 99 °C.

5.3.3.8 *N*-(*tert*-Butyloxycarbonyl)-*p*-toluidin (71)



71

10 g (93 mmol) *p*-Toluidin (**53**) wurden in 200 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst, hierzu wurden 21 g (96 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat und 1 g *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin gegeben und 30 h unter Argon-Atmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Die volle Umsetzung wurde durch Dünnschichtchromatographie überprüft (R_f : 0.3, DCM 3 : CH 1). Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.2, DCM 2 : CH 1). Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 18.2 g (88 %)

Lit.^[231]: 92 %

Schmp.: 93 °C

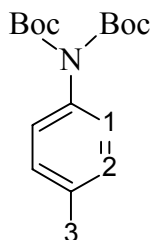
Lit.^[232]: 94-95 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.35 (d, 2H, (³J = 8.2 Hz), H₂), 7.0 (dd, 2H, (³J = 8.2 Hz), H₁), 2.2 (s, 3H, H₃), 1.38 (s, 9H, -CH₃);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 207 [M⁺] (6), 106 [M⁺-Boc] (100);

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = ohne Ergebnis.

5.3.3.9 *N,N*-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-toluidin (**72**)



72

10 g (93 mmol) *p*-Toluidin (**53**) wurden in 200 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst, hierzu wurden 51.2 g (235 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat und 1 g *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin gegeben und 30 h unter Argon-Atmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Die volle Umsetzung wurde durch Dünnschichtchromatographie überprüft (R_f : 0.3, DCM 3 : CH 1). Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.2, DCM 2 : CH 1). Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 26 g (98 %)

Lit.^[152]: 98 %

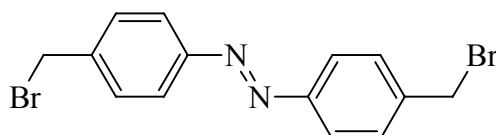
Schmp.: 117 °CLit.^[152]: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.12 (dd, 2H, H₂, (³J = 8.6 Hz, ⁴J = 0.6 Hz)), 7.0 (ddd, 2H, H₁, (³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.93 Hz, ⁴J₂ = 2.4 Hz)), 2.3 (s, 3H, H₃), 1.4 (bs, 18H, -CH₃);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 307 [M⁺] (4), 206 [M⁺-Boc] (6), 105 [M⁺-2Boc];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = ohne Ergebnis.

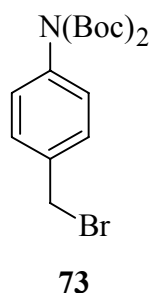
5.3.3.10 Darstellung von Azo-bis(benzylbromid) (**37**) nach Maie^[161]

**37**

Zu einer Lösung von 1.05 g (0.004 mol) Triphenylphosphin in 10 mL abs. Acetonitril wurden 330 mg (0.004 mol) Brom gegeben. Zu dieser Mischung wurden 500 mg (0.002 mol) Azo-bis(benzylalkohol) (**79**), in 10 mL abs Acetonitril gelöst, gegeben. Die Lösung wurde unter Rühren für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und aus Ethylacetat umkristallisiert. Aus der Mutterlauge konnte durch Einengen kein weiteres Produkt erhalten werden.

Ausb.: 75 mg (10 %)Lit.^[161]: 80 %**Schmp.:** 225 °CLit.^[139]: 218 °C

5.3.3.11 *N,N*-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-4-aminobenzylbromid (**73**)



Zu 7 g (23 mmol) **72** wurden 4.87 g *N*-Bromsuccinimid und 400 mg Benzoylperoxid gegeben und in 200 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Die Mischung wurde bis zum Ende der Reaktion unter Rückfluss erhitzt. Man erhielt ein Gemisch aus Produkt und Edukt, welches sich bei dem Versuch der Auftrennung rot verfärbte. Man erhielt hieraus kein sauberes Produkt.

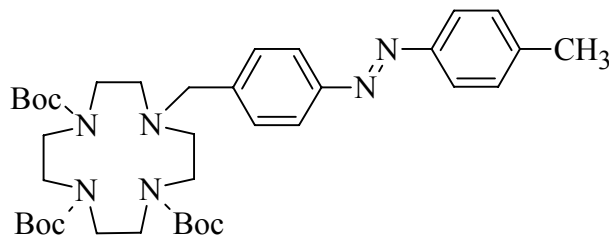
Ausb.: n.b.

Lit.^[152]: k.A.

5.4 Darstellung der azoverbrückten Kavitäten

5.4.1 Darstellung der azoverbrückten Azakronen

5.4.1.1 1-[4-((4'-Methylphenyl)diazenyl)benzyl]-(4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl))-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**81**)



81

4.7 g (10 mmol) (1,4,7-Tris(*tert*-butyloxycarbonyl))-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**35**) wurden mit 2.86 g (10 mmol) 1-(4-(4'-Methylphenyl)diazenyl)phenylmethylbromid (**70**) und

10 g Kaliumcarbonat in 200 mL abs. Acetonitril für 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Erkalten wurde der Feststoff abfiltriert, mit Acetonitril nachgewaschen und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.5, DCM 10 : CH 5 : MeOH 1). Man erhielt einen orangenen amorphen Feststoff.

Ausb.: 4.08 g (60 %)

Lit.: k.A.

Schmp.: 96 °C

Lit.: k.A.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25°C, TMS): δ = 7.85 (2d, 4H, H_{Ar}), 7.4 (d, 2H, H_{Ar}), 7.3 (d, 2H, H_{Ar}), 3.75 (bs, 2H, Ar- CH_2 -NR₂), 3.6 (bs, 4H, (N-(CH_2)₂)), 3.5-3.2 (bs, 8H, (N-(CH_2)₂)), 2.7 (bs, 4H, (N-(CH_2)₂)), 2.4 (s, 3H, Ar- CH_3), 1.46-1.40 (2s, 27H, CH_3);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 680 (23) [M^+], 524 (25), 471 (13) [Cyclen-1], 209 (100) [M^+ -Cyclen];

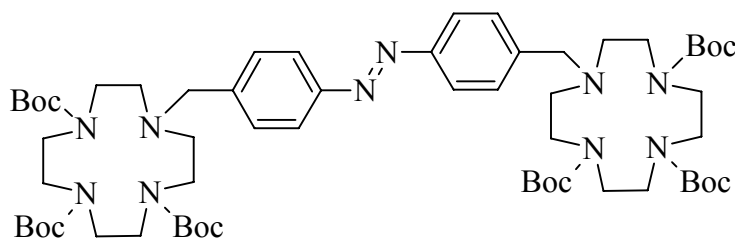
MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 681 (8) [$\text{M}+1$], 473 (23) [Cyclen+1], 211 (27) [$\text{M}+1$ -Cyclen];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3050 (w, Aryl-H), 2966 (w, Alkyl-H), 1677 (s, Urethan), 1575 (w, N=N), 1455 (s, Alkane), 1149 (s, -C-O), 857 (m, p-subst. Aromat);

Elementaranalyse:

	C ₆₃	H ₅₆	N ₆
berechnet:	65.270	8.290	12.343
gefunden:	65.291	8.568	12.000.

5.4.1.2 4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7,10-tris(tert-butyloxycarbonyl))-1,4,7,10-tetraazacyclododecan] (**80**)



In einem 250 mL Kolben mit Rückflusskühler wurden 2 g (5.4 mmol) 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (**37**), 5.39 g (11.4 mmol) 1,4,7-Tris(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**35**) und 5 g Kaliumcarbonat in 150 Acetonitril suspendiert und für 2 d unter Stickstoff-Atmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Mischung i.Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Variante A: Der Rückstand wurde säulenchromatographisch erst mittels Flashchromatographie an Kieselgel (R_f : 0.4, CH 10 : DCM 5 : MeOH 1) (Isomeren- und Rohproduktgemisch) und dann mittels HPLC (Säule **D**) an Kieselgel RP-18 (R: *cis*-**80**: 20 min, *trans*-**80**: 28 min, Acetonitril 100 %) gereinigt.

Ausb.: 3.42 g (55 %)

Variante B: Der Rückstand wurde vollständig in möglichst wenig Acetonitril aufgelöst und für 20 min Ruhen gelassen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Acetonitril nachgewaschen. Diese Prozedur wurde solange durchgeführt bis kein Produkt aus dem eingeeengten Filtrat nachfiel. Man erhielt einen hell-orangen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 4.35 g (70 %)

Schmp.: 203.5 °C

Lit.: k.A.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 7.8 (2d, 4H, (3J = 8.4), CH_{Ar}), 7.4 (d, 2H, (3J = 8.4), CH_{Ar}), 3.8 (bs, 4H, CH₂-NR₂), 3.65 (bs, 8H, (-CH₂-N-CH₂-)), 3.45-3.2 (bs, 16H, (-CH₂-N-CH₂-)), 2.75 (bs, 8H, (-CH₂-N-CH₂-)), 1.45-1.40 (2s, 54H, CH₃);

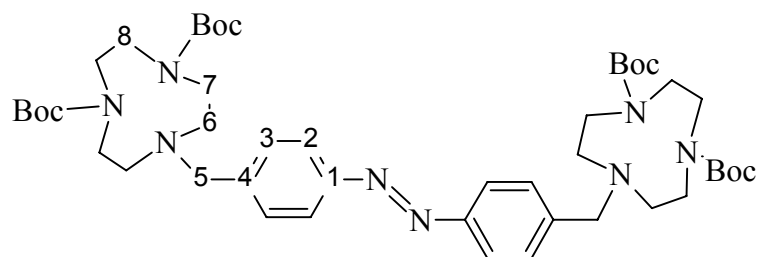
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 156.1, 156.0, 155.7, 155.6, 155.4 und 155.3 (C_q, C_{CO}), 152 (C_q, C₁), 140 (C_q, C₄), 130 (C_t, C₂), 123 (C_t, C₃), 79.6 und 79.5 (C_q, C_{CH3}), 57 (C_s, C₅), 56, 47.4, 50-49, 48-47 (C_s, C_{6,7,8,9}), 28.6 und 28.2 (C_t, C_{CH3});

MS (ESI): m/z (%) = 1173 (25) [M+Na⁺];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3050 (w, Aryl-H), 2975 (m, Alkyl H), 1674 (s, Urethan), 1575 (w, N=N), 1453 (s, Alkane), 1151 (s, -C-O), 870 (m, p-subst. Aromat);

Elementaranalyse:	C ₆₀	H ₉₈	N ₁₀
berechnet:	62.585	8.578	12.164
gefunden:	62.175	8.733	12.104.

5.4.1.3 4,4'-Azo-bis[benzyl-(4,7-bis(tert-butyloxycarbonyl))-1,4,7-triazacyclononan] (**85**)



85

280 mg (0.85 mmol) **36** wurden mit 140 mg (0.38 mmol) **37** und 2 g Kaliumcarbonat in 100 mL abs. Acetonitril für 2 d unter Rückfluss gerührt. Die Mischung wurde abfiltriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch erst mittels Flashchromatographie an Kieselgel (Rf: 0.4, CH₂Cl₂ 10 : DCM 5 : MeOH 1) (Isomeren- und Rohproduktgemisch) und dann mittels HPLC (Säule **D**) an Kieselgel RP-18 (R: *cis*-**85**: 6.8 min, *trans*-**85**: 12.5 min, Acetonitril 100 %) gereinigt.

Ausb.: 214 mg (65%)

Schmp.: 96 °C

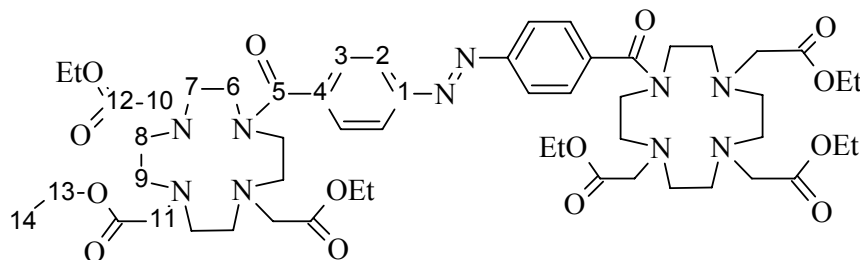
¹H-NMR (600 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 7.8 (d, (³J = 8.3), 4H, H₂), 7.4 (d, 2H, (³J = 8.1), H₃), 3.8 (bs, 4H, H₅), 3.65 (bm, 8H, H₆), 3.35-3.1 (bs, 8H, H₇), 2.65 (bs, 8H, H₈), 1.45-1.40 (2s, 36H, CH₃);

¹³C-NMR (150.8 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 155.7, 155.6 und 155.4 (C_q, C_{CO}), 152 (C_q, C₁), 140 (C_q, C₄), 130 (C_t, C₂), 123 (C_t, C₃), 79.6 und 79.5 (C_q, C_{CH3}), 60 (C_s, C₅), 54, 50-49, 48-47 (C_s, C_{6,7,8}), 28.6 und 28.5 (C_t, C_{CH3});

MS (ESI): m/z (%) = 865.53 (20) [M + 1];

IR (KBr): ν̄ [cm⁻¹] = 3050 (w, Aryl-H), 2975 (m, Alkyl H), 1674 (s, Urethane), 1575 (w, N=N), 1453 (s, Alkane), 1151 (s, -C-O), 870 (m, p-subst. Aromat).

5.4.1.4 4,4'-Azo-bis[1-(benzoyl)-1,4,7-tris[(ethoxycarbonyl)methyl]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan] (**144**)



144

3.23 g (10.6 mmol) **143** wurden in 200 mL abs. Dichlormethan vorgelegt und mit 5 mL Triethylamin versetzt. Hierzu wurden 9.51 g (22.2 mmol) **41** gegeben. Die Mischung wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit 1 N Salzsäure gewaschen über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt einen orangefarbenen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 2.54 g (22 %)

Lit.: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 7.9 (d, 4H, (³J = 8.5 Hz), H₂), 7.55 (d, 4H, (³J = 8.5 Hz), H₃), 4.2-4.05 (2q, 12H, (³J = 7.1 Hz) H₁₃), 3.8 (bm, 4H, H_{Cyclen}), 3.65 (bm, 4H, H_{Cyclen}), 3.4 (s, 8H, H₁₀), 3.2 (s, 4H, H₁₁), 3.0 (2 bm, 8H, H_{Cyclen}), 2.8 (2bm, 16H, H_{Cyclen}), 1.28 (t, 12H, (³J = 7.1 Hz) H₁₄), 1.2 (t, 6H, (³J = 7.1 Hz), H₁₄);

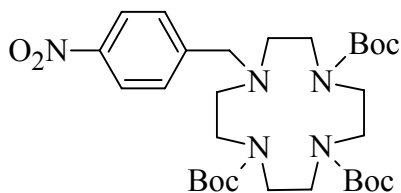
¹³C-NMR (75.4 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 171.4, 171.2, 171 (C_q, C_{5,12}), 152 (C_q, C₁), 140 (C_q, C₄), 127 (C_t, C₃), 123 (C_t, C₂), 60.3, 60.2 (C_s, C₁₃), 57.1, 56.8, 54.4, 554.1 (C_s, C_{10,11}), 53.5-45 (C_s, C_{6,7,8,9}), 14.3, 14.2 (C_p, C₁₄);

MS (ESI): m/z (%) = 1095 (25) [M + 1];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3460 (w, CONHR), 3010 (m, Aryl-H), 2931, 2831 (m, Alkyl-H), 1727 (s, gesättigte Ester), 1621 (s, CONHR), 1515 (w, Aryl-N=N) 1418 (m, Alkane), 859 (m, p-subst. Aromat), 1179 (s, C-OR), 1366 (s, COCH₂-R), 721 (m, Alkane);

UV/Vis (MeCN): λ_{\max} (lg ε) = 332 (5.05), 446 (3.40).

5.4.1.5 1-[4-Nitrobenzyl-(4,7,10-tris(tert-butyloxycarbonyl))-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**83**)



83

Eine Mischung aus 8.02 g **38**, 16.5 g **35** und 60 g Kaliumcarbonat in 200 mL abs. Acetonitril wurde 2 d unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.6; CH 6 : DCM 3 : MeOH 1). Man erhielt einen gelben, amorphen Feststoff.

Ausb.: 17.7 g (78 %)

Lit.: k.A.

Schmp.: 95 °C

Lit.: k.A.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25°C, TMS): δ = 8.15 (d, 2H, (3J = 8.2), H_{ArNO_2}), 7.45 (d, 2H, (3J = 8.2), H_{ArCH_2}), 3.8 (bs, 2H, H_{ArCH_2}), 3.65-3.2 (bm, 12H, $\text{H}_{\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)}$), 2.6 (bm, 4H, $\text{H}_{\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)}$), 1.45 (bs, 9H, H_{CH_3}), 1.44 (bs, 18H, H_{CH_3});

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 607 (100) [M^+], 534 (17), 306 (22) [$\text{M}^+ - (3 \times \text{Boc})$];

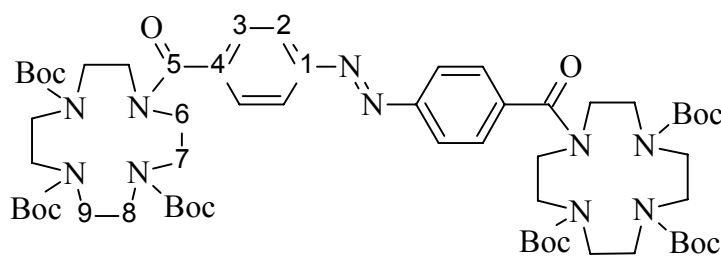
MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 608 (100) [$(\text{M}^+ + 1)$], 103 (46) [$\text{M}^+ - (\text{O}_2 + \text{35})$];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3020 (w, Aryl-H), 2971 (m, Alkyl H), 1679 (s, Urethane), 1601 (m, Aryl-C=C), 1519 (s, Aryl NO_2), 1455 (s, Alkane), 1362 und 1342 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 854 (s, *p*-subst. Aromat);

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	59.28	8.32	11.50
gefunden:	59.29	8.13	11.52.

5.4.1.6 4,4'-Azo-bis[benzoyl-(4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl))-1,4,7,10-tetraazacyclododecan] (**82**)



82

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 2.0 g (6.4 mmol) Azo-bis(benzoylchlorid) (**143**) in 50 mL abs. Dichlormethan vorgelegt und mit 2 mL Triethylamin versetzt. Nach 10 min Rühren wurden 6.44 g (13.6 mmol) 1,4,7-Tris(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**35**) in 50 mL abs. Dichlormethan hinzuge tropft und für weitere 3 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 mL 1 N Salzsäure-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.4, DCM 10 : CH 5 : MeOH 1). Man erhielt einen orange-roten, amorphen Feststoff.

Ausb.: 5.2 g (75 %)

Lit.: k.A.

Schmp.: ab 155 °C Zers., bei 167 °C geschmolzen

Lit.: k.A.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25 °C, TMS): δ = 7.9 (dd, 4H, (3J = 7.8 Hz, 4J = 1.8 Hz), H_2), 7.55 (d, 4H, (3J = 7.8 Hz), H_3), 3.75-3.3 (bm, 16H, $\text{H}_{7,8,9,10}$), 1.46 (s, 18H, $-\text{CH}_3$), 1.43 (s, 36H, $-\text{CH}_3$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25 °C, TMS): δ = 171.5 (C_q , C_5), 152 (C_q , C_1), 139 (C_q , C_4), 127 (C_t , C_3), 123 (C_t , C_2), 53.4-48 (C_s , $\text{C}_{6,7,8,9}$);

MS (ESI): m/z (%) = 1201 (50) $[\text{M} + \text{Na}^+]$, 601 (100) $[(\text{M} + 2 \text{Na}^+) / 2]$;

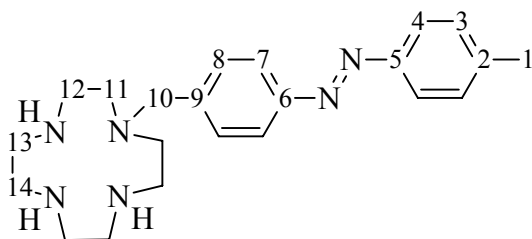
UV/Vis (MeCN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 330 (4.86), 446 (3.08);

Elementaranalyse:	C	H	N
berechnet:	61.101	8.033	11.876
gefunden:	59.082	8.172	11.562.

5.4.1.7 *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung von Boc-geschützten cyclischen Azaverbindungen:*

Zu 5 mmol der Boc-geschützten Verbindung, gelöst in 30 mL abs. Dichlormethan, werden unter starkem Rühren 5 mL Trifluoressigsäure gegeben. Die Mischung wird 2 h unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt, danach werden 3 g Natriumhydroxid-Plätzchen hinzugegeben, woraufhin unter Eiskühlung langsam 30 mL Wasser zugetropft werden. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase intensiv mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit.

5.4.1.8 *1-[4-((4'-Methylphenyl)diazenyl)benzyl]-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (81a)*



81a

Man er hielt einen orangenen, amorphen Feststoff (Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.4.1.7).

Ausb.: quant.

Schmp.: 66 °C

Lit.: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.85 (d, 2H, (³J = 8.4), H₇), 7.8 (d, 2H, (³J = 8.2), H₅), 7.45 (d, 2H, (³J = 8.4), H₈), 7.3 (d, 2H, (³J = 8.5), H₃), 3.7 (s, 2H, H₁₀), 2.85-2.5 (bm, 20H, H_{NH} und H_{11,12,13,14}), 2.45 (s, 3H, H₁);

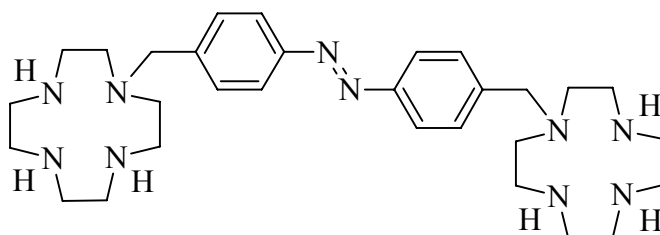
^{13}C -NMR (75.4 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 152$ (C_q , C_6), 151 (C_q , C_5), 142 (C_q , C_9), 141 (C_q , C_2), 129.7 und 129.6 (C_t , $\text{C}_{4,7}$), 122.9 und 122.7 (C_t , $\text{C}_{3,8}$), 59.3 (C_s , C_{10}), 51, 47.4, 46.4 und 45.4 (C_s , $\text{C}_{11,12,13,14}$), 21 (C_t , C_1);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3400, 3350, 3250 (w, NH), 3090 (w, Aryl-H), 2814 (m, Alkyl-H), 1575 (w, Aryl-N=N), 1449 (m, Alkane), 1346 (m, Alkane), 826 (w, *p*-subst. Aromat), 759 (m, Alkane);

Elementaranalyse:

	C	H	N
$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6$	berechnet: 69.441	8.476	22.086
$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6 + 2.5 \text{H}_2\text{O}$	berechnet: 62.100	8.563	16.901
	gefunden: 62.475	8.267	16.156.

5.4.1.9 4,4'-Azo-bis(benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**10**)

**10**

Man erhielt ein orangenen, amorphen Feststoff (Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.4.1.7).

Ausb.: quant.

Schmp.: 186 °C (*trans*)

Lit.: k.A.

trans:

^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 7.85$ (d, 4H, ($^3\text{J} = 8.4$), H_{ArNN}), 7.45 (d, 4H, ($^3\text{J} = 8.4$), H_{ArCH_2}), 3.7 (s, 4H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{-Ar}}$), 2.85-2.5 (bm, 40H, H_{NH} , H_{CH_2});

^{13}C -NMR (75.4 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 152$ (C_q , C), 142 (C_q , C), 129.7 (C_t , C), 123 (C_t , C), 59.3 (C_s , C), 51.6 (C_s , C), 47.4 (C_s , C), 46.4 (C_s , C), 45.4 (C_s , C);

cis:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25°C, TMS): $\delta = 7.2$ (d, 4H, H_{ArCH_2}), 6.8 (d, 4H, H_{ArNN}), 3.6 (s, 4H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{-Ar}}$), 2.83 (bs, 6H, $\text{H}_{\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)}$), 2.65-2.55 (b, 32H, H_{NH} , H_{CH_2});

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 152$ (C_q , C), 142 (C_q , C), 129.2 (C_t , C), 120.8 (C_t , C), 59 (C_s , C), 51.6 (C_s , C), 47.4 (C_s , C), 46.2 (C_s , C), 45.4 (C_s , C);

MS (ESI): m/z (%) = 551 (20) $[\text{M} + 1]$;

trans:

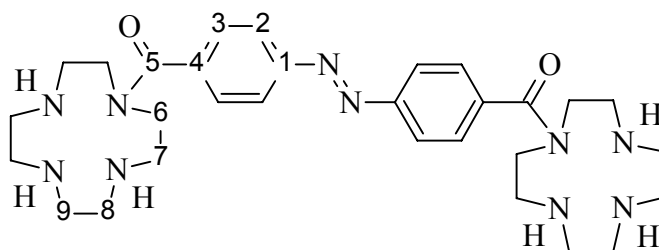
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3400, 3350, 3250 (w, NH), 3090 (w, Aryl-H), 2814 (m, Alkyl-H), 1575 (w, Aryl-N=N), 1449 (m, Alkane), 1346 (m, Alkane), 826 (w, *p*-subst. Aromat), 759 (m, Alkane);

UV/Vis (MeCN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 333 (4.60), 440 (3.74);

Elementaranalyse:

	C	H	N
$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{10}$	berechnet: 65.424	9.150	25.432
$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{10} + 2 \text{H}_2\text{O}$	berechnet: 61.910	9.280	23.901
	gefunden: 61.432	9.483	23.211.

5.4.1.10 4,4'-Azo-bis[benzoyl-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan)] (82a)



82a

Man erhielt einen orangenen, amorphen Feststoff (Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.4.1.7).

Ausb.: quant.

Schmp.: ab 150 °C Zersetzung

Lit.: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 7.95 (d, 4H, (³J = 8.4 Hz), H₂), 7.55 (d, 4H, (³J = 8.4 Hz), H₃), 3.8-3.25 (bm, 16H, H_{7,8,9,10});

¹³C-NMR (75.4 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 171 (C_q, C₅), 152 (C_q, C₁), 139 (C_q, C₄), 127 (C_t, C₃), 123 (C_t, C₂), 51.4-49 (C_s, C_{6,7,8,9});

MS (ESI): m/z (%) = 601 (10) [M + Na⁺], 312 (100) [(M⁺ + Na⁺)/2];

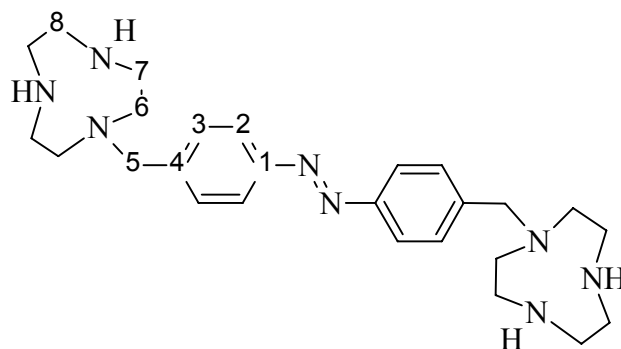
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3387 (w, NH), 3010 (w, Aryl-H), 2847 (m, Alkyl-H), 1618 (s, CON), 1457, 1412, 1346 (m, Alkane), 826 (w, *p*-subst. Aromat), 759 (m, Alkane);

UV/Vis (MeCN): λ_{\max} (lg ε) = 448 (3.67), 330 (3.82);

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	61.101	8.033	11.876
gefunden:	59.082	8.172	11.562.

5.4.1.11 Azo-bis(benzyl 1,4,7-triazacyclononan) (**85a**)



85a

Man erhielt einen orangenen, amorphen Feststoff (Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.4.1.7).

Ausb.: quant.

Lit.: k.A.

Schmp.: 131 °C

Lit.: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 7.85 (d, H₂, (³J = 8.1 Hz), 4H), 7.5 (d, H₃, (³J = 8.3 Hz), 4H), 3.8 (s, H₅, 4H), 2.85-2.3 (bm, H_{6,7,8}, 24H);

¹³C-NMR (75.4 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 152 (C_q, C₁), 143 (C_q, C₄), 130 (C_t, C₂), 123 (C_t, C₃), 61 (C_s, C₅), 55, 54, 52, 49 und 46 (C_s, C_{6,7,8});

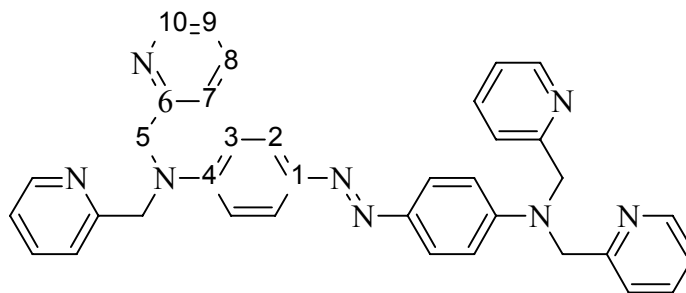
MS (ESI, CHCl₃): m/z (%) = 465 (10) [M + 1];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3400, 3350, 3250 (w, NH), 3090 (w, Aryl-H), 2814 (m, Alkyl-H), 1575 (w, Aryl-N=N), 1449 (m, Alkane), 1346 (m, Alkane), 826 (w, *p*-subst. Aromat), 759 (m, Alkane);

UV/Vis (MeCN): λ_{\max} (lg ε) = 331 (4.21), 393 (3.62), 415 (3.63).

5.4.2 Darstellung von 87 und 88

5.4.2.1 4,4'-Bis[bis(pyridin-2-yl-methyl-amino)]-azobenzol (87)

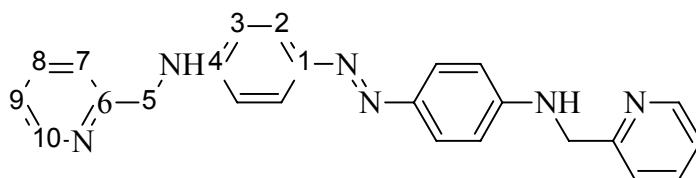


87

2.68 g (10.6 mmol) 2-(Bromomethyl)-pyridin-Hydrobromid (**104a·HBr**) wurden zusammen mit 10 g Kaliumcarbonat in 50 mL abs. DMF 15 min im Ultraschall-Bad behandelt. Danach wurden 0.47 g (2.36 mmol) **102** hinzugefügt und bei 100 °C für 3 d gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, die Mischung mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Kaliumcarbonat (1:1) wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f: 0.4, DCM 2 : CH 5).

Ausb.: nur **114** erhalten

Lit.^[168]: 44 % (für *N,N,N',N'*-Tetrakis(2-pyridyl-methyl)benzol-1,4-diamin (**112**))



114

¹H-NMR (300 MHz, [D]DMSO, 25 °C, TMS): δ = 8.8 (d, 2H, (³J = 4.7 Hz), H₁₀), 8.3 (d, 2H, (³J = 8.2 Hz), H₈), 7.7 (m, 4H, H_{7,9}), 7.6 (d, 4H, (³J = 8.9 Hz), H₂), 6.75 (d, 4H, (³J = 8.9 Hz), H₃), 4.7 (s, 4H, H₅);

¹³C-NMR (75.4 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 152 (C_q, C₆), 148 (C_t, C₁₀), 145 (C_q, C₁), 136 (C_t, C₇), 123 (C_t, C₂), 122 (C_t, C₉), 121 (C_t, C₈), 121 (C_q, C₄), 111 (C_t, C₃), 48 (C_s, C₅);

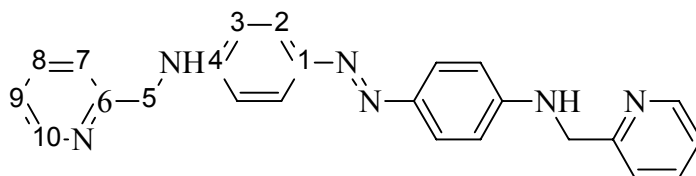
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 395 (100) [M + 1];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3364 (m, NH), 3090 (w, Aryl H), 2980 (w, Alkyl H), 1590 (s, Aryl-Ringe), 1510, 1470, 1431 (m, Aryl), 1275 (s, CH), 1143 (Alkan), 830 (s, *p*-subst. Aromat), 750 (s, vier benachbarte Aryl-H);

UV/Vis (MeCN): λ_{\max} (lg ϵ) = 319 (3.87), 410 (4.40), 456 (4.23);

HR-MS(EI): C ₂₄ H ₂₂ N ₆	gef.: 394.19057	ber.: 394.19058	(Δ = 0.0 ppm)
C ₂₃ ¹³ C ₂ H ₂₂ N ₅		ber.: 394.19424	(Δ = 9.3 ppm)
C ₂₃ ¹³ CH ₂₂ N ₆	gef.: 395.19387	ber.: 395.19394	(Δ = 0.2 ppm).

5.4.2.2 4,4'-(Diazenyl-N-(pyridin-2-yl-methyl))anilin (114)



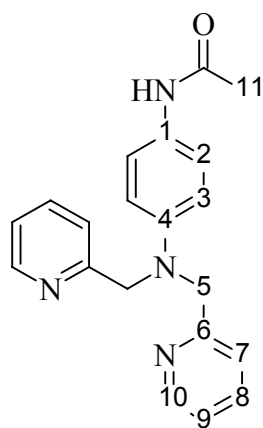
114

2.5 g (12 mmol) **102** wurden mit 12.5 g (77 mmol) **104b·HCl** und 15 g Kaliumcarbonat in 250 mL abs. Acetonitril für 2 d im Ultraschallbad behandelt. Der entstandene Feststoff und die Lösung wurden vom Kaliumcarbonat abdekantiert. Der Feststoff abfiltriert und mit Acetonitril nachgewaschen. Das Filtrat wurde i.Vak. vom Lösungsmittel befreit, in Wasser

aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt einen orange-braunen, amorphen Feststoff. Man erhielt fast nur die Edukte und teilweise einfachumgesetztes Produkt.

Ausb.: n.b.

5.4.2.3 *N*-[4-[Bis(pyridin-2-ylmethyl)amino]phenyl]acetamid (**117a**)



117a

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden zu 2.3 g (15 mmol) **62** in 20 mL Wasser 25 g (0.15 mol) **104b·HCl** in 20 mL Wasser gegeben. Zu dieser Mischung wurde langsam unter starkem Rühren eine Lösung von 7 g Kaliumcarbonat in 35 mL Wasser getropft. Die Reaktionsmischung wurde 10 d unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit konz. Natronlauge auf pH 12 gebracht und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt ein dunkelrotes, hochviskoses Öl.

Ausb.: 3.2 g (64 %)

Lit.: k.A.

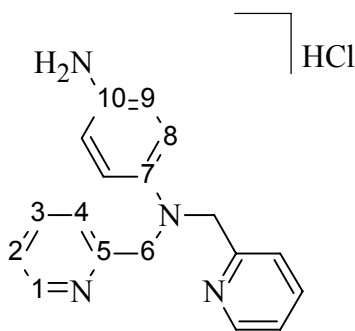
¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.55 (dd, 2H, (³J = 4.8, ⁴J = 0.8), H₁₀), 7.65 (t, 2H, (³J = 8.7, ⁴J = 2.5), H₉), 7.35 (d, 1H, (³J = 7.8), H₇), 7.3 (m, 2H, H₈), 7.25 (d, 2H, (³J = 7.8), H₂), 6.6 (d, 2H, (³J = 8.8), H₃), 4.8 (s, 4H, H_{CH2}), 2.05 (s, 3H, H₁₁);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 332 (7) [M^+], 240 (100) [M^+ -Picolyl];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 333 (100) [$M + 1$];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3350 (m, NH (Amide)), 3090 (w, Aryl H), 2986 (Alkyl-H), 1655 (s, monosubst. Amide), 1511, 1490, 1414 (s, Aryl), 1275 (m, CH), 810 (m, p-subst. Aromat), 755 (m, vier benachbarte Aryl-H).

5.4.2.4 *N*-[4-[Bis(pyridin-2-ylmethyl)amino]phenyl]-amin-Hydrochlorid (**117·HCl**)



117 HCl

1.00 g (3 mmol) **117a** wurden mit 30 mL 5 N Salzsäure und 30 mL Methanol aufgenommen und für 1 h unter Rückfluss gerührt. Die abgekühlte Lösung wurde solange eingengt, bis das Produkt ausfiel. Der Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb.: 0.62 g (71 %)

Lit.: k.A.

Schmp.: 242.5 °C

Lit.: k.A.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O , 25°C): δ = 8.75 (dd, 2H, (3J = 6.5 Hz, 4J = 1.5 Hz) H_1), 8.5 (dt, 2H, (3J = 8.0 Hz, 4J = 1.6 Hz) H_2), 7.95 (t, 2H, (3J = 3.5 Hz) H_3), 7.9 (d, 2H, (3J = 8.2 Hz) H_4), 7.25 (d, 2H, (3J = 9.2 Hz), H_8), 6.8 (d, 2H, (3J = 9.2 Hz), H_9), 5.3 (s, 4H, H_6);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, D_2O , 25 °C): δ = 152 (C_q , C_5), 146 (C_t , C_1), 145 (C_q , C_7), 142 (C_t , C_4), 126 (C_t , C_4), 125 (C_t , C_2), 124 (C_t , C_3), 121 (C_q , C_{10}), 114 (C_t , C_8), 53 (C_s , C_6);

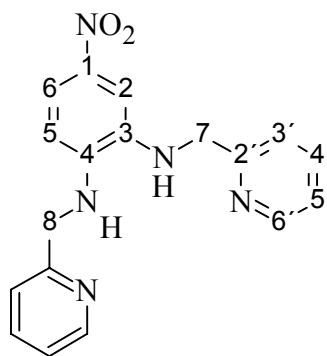
MS (ESI): m/z (%) = 291 (8) [M + 1], 198 (100) [(M + 1) - (92 (Picolyl, Anilin))];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450 (w, Amin), 3090 (w, Aryl H), 2986 (s, Alkyl-H), 2557 (m, $-\text{N}=\text{}$), 1616 (s, $-\text{NH}_3$), 1511, 1458 (s, Aryl), 1357 (m, CH), 821 (m, p-subst. Aromat), 765 (m, vier benachbarte Aryl-H);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 270 (4.21), 452 (3.15).

Die Daten der Röntgenkristallstruktur sind im Anhang hinterlegt (s. 6.4.6).

5.4.2.5 4-Nitro-*N,N'*-bis(pyridin-2-yl-methyl)benzol-1,2-diamin (**120**)



120

In einem 100 mL Kolben wurden 5 g (31 mmol) **104b·HCl** mit 0.93 g (6.1 mmol) 4-Nitrophenylen-1,2-diamin (**118**) in 5 mL Wasser suspendiert und langsam unter starkem Rühren mit 1.4 g Kaliumcarbonat, in 7 mL Wasser gelöst, versetzt. Die Mischung wurde 10 d gerührt. Danach wurden 7 mL 50 proz. Natronlauge hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde i.Vak. eingedunstet und man erhielt einen orange-roten, amorph-kristallinen Feststoff.

Ausb.: 4.5 g (80 %)

Lit.: k.A.

Schmp.: 143 °C

Lit.: k.A.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25°C, TMS): δ = 8.55 (dd, 2H, ($^3\text{J} = 4.8$, $^4\text{J} = 0.8$), H_6), 7.75 (dd, 1H, ($^3\text{J} = 8.7$, $^4\text{J} = 2.5$), H_6), 7.65 (dq, 2H, ($^3\text{J} = 7.8$, $^4\text{J} = 1.8$), H_5), 7.5 (d, 1H, ($^3\text{J} = 2.5$),

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.3 (d, 1H, ($^3\text{J} = 7.8$), $\text{H}_{3'}$), 7.25 (dd, 1H, ($^3\text{J} = 7.8$, $^4\text{J} = 4.8$), $\text{H}_{3''}$), 7.15 (d, 2H, $\text{H}_{5'}$), 6.5 (d, 1H, ($^3\text{J} = 8.8$), H_5), 5.95 (s, 1H, H_{NH}), 4.8 (bs, 1H, H_{NH}), 4.55 (s, 2H, H_8), 4.45 (s, 2H, H_7);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 157$ (C_q , $\text{C}_{2'}$), 156 (C_q , $\text{C}_{2''}$), 149 (C_t , $\text{C}_{6',6''}$), 143 (C_q , C_4), 139 (C_q , C_1), 136 (C_t , $\text{C}_{4',4''}$), 122 (C_t , $\text{C}_{3',3''}$), 122 (C_t , $\text{C}_{5',5''}$), 121 (C_t , C_3), 117 (C_t , C_5), 108 (C_t , C_6), 107 (C_t , C_2), 49 (C_s , C_7), 48 (C_s , C_8);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 335 (38) [M^+], 318 (100) [$\text{M}^+ - (\text{OH})$];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 336 (100) [$(\text{M}^+ + 1)$];

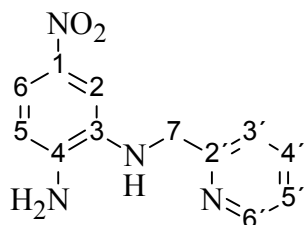
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3347 (m, NH), 3100 (w, Aryl-H), 2900 (w, Alkyl-H), 1738 (w, konj.cycl. C=N), 1582, 1533 (s, Aryl- NO_2), 1459, 1428 (s, Alkane, CH_2), 853 (s, *p*-subst. Aromat), 740 (s, vier benachbarte Aryl-H), 729 (s, *o*-subst. Aromat);

UV/Vis (MeCN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 411 nm (4.01), 334 nm (3.61), 271 nm (4.07);

Elementaranalyse:

	C	H	N
$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$	berechnet: 65.424	9.150	25.432
$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2 + 1.5 \text{H}_2\text{O}$	berechnet: 59.541	5.560	19.270
	gefunden: 59.660	5.135	18.835.

5.4.2.6 4-Nitro-2-N-(pyridin-2-yl-methyl)benzol-1,2-diamin (**129**)



129

In einem 100 mL Kolben wurden 5 g (0.031 mol) Picolylechlorid Hydrochlorid mit 4.73 g (0.031 mol) 4-Nitrophenylen-1,2-diamin (**118**) in 5 mL Wasser suspendiert und langsam unter starkem Rühren mit 1.4 g Kaliumcarbonat, in 7 mL Wasser gelöst, versetzt. Die Mischung wurde 10 d gerührt. Danach wurden 7 mL 50 proz. Natronlauge hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde

in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde i.Vak. eingengt und man erhielt einen rot-orangen, kristallinen Feststoff.

Ausb.: 8.31 g (80 %)

Lit.: k.A.

Schmp.: 179.5 °C

Lit.: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 8.6 (dq, 1H, (³J = 4.9, ⁴J = 0.8, 1.7), H_{6'}), 7.75 (dq, 1H, (³J = 8.6, ⁴J = 2.5, 1.8), H₆), 7.65 (t, 1H, (³J = 2.4), H_{4'}), 7.5 (d, 1H, (³J = 2.4), H₂), 7.35 (d, 1H, (³J = 7.8), H_{3'}), 7.25 (dd, 1H, (³J = 4.9, ⁴J = 0.7, 2.6), H_{5'}), 6.5 (d, 1H, ³J = 8.5), H₅), 5.95 (s, 2H, H_{NH}), 4.8 (bs, 1H, H_{NH}), 4.45 (s, 2H, H₇);

¹³C-NMR (75.4 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 156 (C_q, C_{2'}), 149 (C_t, C_{6'}), 142 (C_q, C₁), 140 (C_q, C₄), 136 (C_t, C_{4'}), 135 (C_q, C₃), 122.6, 122.2 (C_t, C_{3',5'}), 116 (C_t, C₂), 113 (C_t, C₆), 107 (C_t, C₅), 49 (C_s, C₇);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 245 (38) [M⁺];

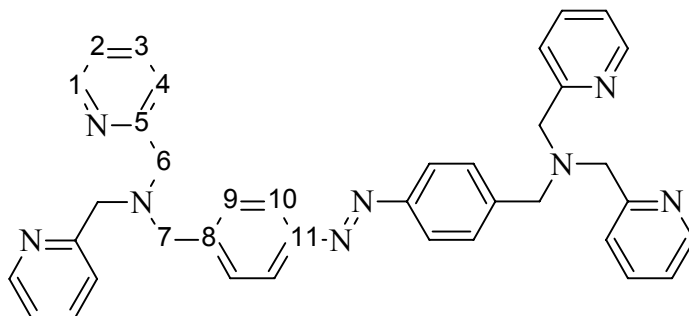
MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 246 (100) [(M⁺+1)];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3412 (m, NH₂), 3100 (w, Aryl-H), 2900 (w, Alkyl-H), 1590 (m, Aryl C=C), 1575, 1518 (s, Aryl-NO₂), 1459 (s, Alkane, CH₂), 837 (s, *p*-subst. Aromat), 762 (s, *o*-subst. Aromat);

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (lg ε) = 269 (3.38), 330 (3.65), 407 (4.02);

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	59.014	4.952	22.940
gefunden:	59.153	5.004	23.222.

5.4.2.7 4,4'-Azo-bis(benzylidipicolylamin) (**145**)**145**

1.0 g (5.0 mmol) Dipicolylamin **146** wurden mit 0.77 g (2.1 mmol) Azo-bis(benzylbromid) (**37**) und 5 g Kaliumcarbonat für 3 d bei 100 °C in abs. Acetonitril gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.2; DCM 10 : CH 5 : TEA 1). Man erhielt ein dunkelorange Öl.

Ausb.: 0.52 g (41 %)

Lit.^[233]: k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.5 (2dd, 4H, (³J = 4.8, ⁴J = 1.7), H₁), 7.9 (m, 4H, H₁₀), 7.65-7.5 (2m, 8H, H_{3,4}), 7.35 (d, 4H, (³J = 7.7), H₉), 7.15 (bm, 4H, H₂), 3.8 (s, 8H, H₆), 3.7 (s, 4H, H₇);

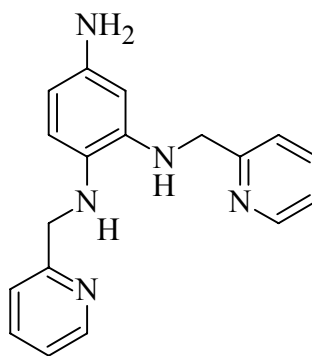
MS (ESI): m/z (%) = 627 (15) [M + Na⁺], 605 (60) [M + 1];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3424 (m, NH), 3090, 3020 (w, Aryl H), 2950, 2814 (w, Alkyl H), 1697 (s, konj. cycl C=N), 1588 (s, Aryl-Ringe), 1568 (m), 1470, 1431 (m, Aryl), 1216 (s, CH), 1147 (Alkan), 835 (s, *p*-subst. Aromat), 752 (s, vier benachbarte Aryl-H);

UV/Vis (MeCN): λ_{\max} (lg ϵ) = 330 (4.11), 444 (2.76);

Elementaranalyse:

	C	H	N
C ₃₈ H ₃₆ N ₈	berechnet: 75.473	6.000	18.529
C ₃₈ H ₃₆ N ₈ + 0.5 CH ₂ Cl ₂	berechnet: 71.510	5.766	17.101
	gefunden: 72.341	5.766	16.555.

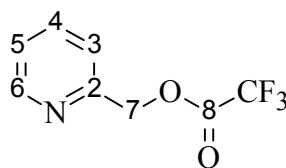
5.4.2.8 4-Amino-(*N,N'*-dipicolyl)-benzol-1,2-diamin (**131**)**131**

500 mg (1.5 mmol) **120** wurden in einer Hydrierungsapparatur nach *Becker, Köhler* und *Reichardt* mit 50 mg Ru/C (10 % Ru) in 200 mL Ethanol unter Wasserstoff-Atmosphäre hydriert. Die Lösung wurde nach 12 h über ein Celite-Bett filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel i.Vak. befreit.

Ausb.: Edukt erhalten

500 mg (1.5 mmol) **120** wurden in einer Hydrierungsapparatur nach *Becker, Köhler* und *Reichardt* mit 50 mg Pd/C (10 % Pd) in 200 mL Ethanol unter Wasserstoff-Atmosphäre hydriert. Die Lösung wurde nach dem Ende der Wasserstoff-Aufnahme über ein Celite-Bett filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel i.Vak. befreit. Man erhielt ein schwarzes Öl, welches nicht weiter aufgetrennt werden konnte.

Ausb.: n.b

5.4.2.9 Pyridin-2-yl-methyltrifluoroacetat (**107**)**107**

Zu einer Lösung von 10 g (9.2 mmol) Pyridylmethanol (**120**) in 100 mL Tetrachlorkohlenstoff wurden 19.3 g (9.22 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid gegeben. Die

Mischung wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhielt eine klare Flüssigkeit.

Ausb.: 11.3 g (57 %)

Lit.^[234]: k.A.

Siedepkt.: 76 °C / 0.05 mbar

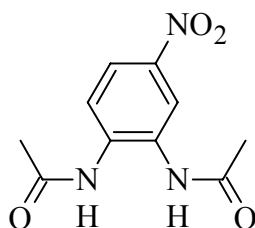
Lit.^[234]: 109 °C / 0.5 Torr

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.6 (dd, 1H, (³J = 7.3, ⁴J = 1.0), H₆), 7.7 (dt, 1H, (³J = 7.7, ⁴J = 1.8), H₄), 7.4 (t, 1H, (³J = 7.7), H₃), 7.3 (t, 1H, (³J = 3.7, ⁴J = 0.6), H₅), 5.5 (s, 2H, H₇);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 205 (11) [M⁺];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 206 (50) [(M⁺+1)], 110 (100) [(M⁺+1)-??].

5.4.2.10 4-Nitro-*N,N'*-diacetyl-1,2-phenylendiamin (**126**)



126

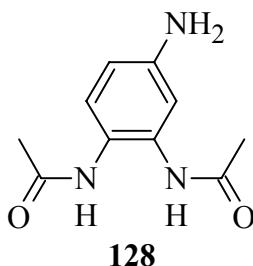
20 g 4-Nitro-phenylen-1,2-diamin (**118**) wurden in einem 1 L Kolben mit 250 mL Acetylchlorid versetzt und 6 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Die graue Mischung wurde filtriert und der Rückstand mit Eisessig gewaschen und dann aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt einen grauen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 29.7 g (96 %)

Lit.^[235]: 94 %

Schmp.: 249 °C

Lit.^[236]: 255 °C

5.4.2.11 4-Amino-*N,N'*-diacetyl-1,2-phenylendiamin (**128**)

Zu 16 g (68 mmol) 4-Nitro-*N,N'*-diacetyl-1,2-phenylendiamin (**126**) wurden 1.2 g Pd/C-Katalysator gegeben und in 300 mL Ethanol suspendiert. Die Mischung wurde in einer Hydrierungsapparatur nach *Becker, Köhler* und *Reichardt* unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt bis die Wasserstoffaufnahme beendet war. Die Mischung wurde über Celite filtriert und der Rückstand mit Ethanol gewaschen. Das Filtrat wurde i.Vak. eingeeengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt farblose Prismen.

Ausb.: quant.

Lit.^[235]: 70 % (für Ru/C)

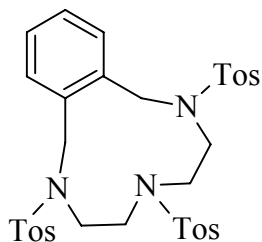
Schmp.: 202 °C

Lit.^[236]: 205 °C

5.4.3 Darstellung benzylicher Azakronen und ihrer Nitroanaloga**5.4.3.1** Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von benzylichen Azakronen

In 500 mL abs. Dimethylformamid wurden 26 mmol des jeweiligen Tosylethylenamins und 8.2 g (68 mmol) Kaliumcarbonat für 1 h bei 30 °C gerührt. Dazu wurden über 16 h 32 mmol der α,α' -Dichlor-*o*-xylol-Verbindung, in 250 mL abs. Dimethylformamid gelöst, gegeben. Die Mischung wurde für weitere 16 h gerührt bzw. bis das Ende der Reaktion über Dünnschichtchromatographie (DCM 95 : MeOH 5) nachgewiesen wurde. Die Lösung wurde auf ca. 65 mL eingeeengt, mit Eiswasser versetzt, der Feststoff abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen bis das Filtrat neutralen pH-Wert zeigte. Danach wurde der Feststoff in ca. 100 mL Ethanol aufgenommen und 1 h unter Rückfluss gerührt. Die Mischung wurde heiß filtriert und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.4, DCM 99 : MeOH 1).

5.4.3.2 9,10-Benzo-1,4,7-tris-*N*-tosyl-1,4,7-triazacycloundecan (**94**)

**94**

Nach Vorschrift 5.4.3.1 wurden 4.7 g (26.8 mmol) α,α' -Dichlor-*o*-xylol mit 12.6 g (21.8 mmol) *N,N',N''*-Tritosyl-diethylentriamin (**31**) umgesetzt.

Ausb.: 9.87 g (80%)

Lit.^[105]: 85 %

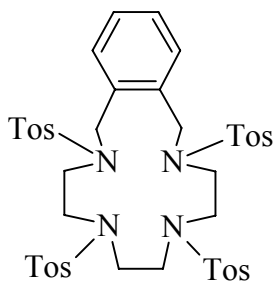
Schmp.: 209.5 °C

Lit.^[105]: 208-210 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.75 (dd, 4H, (³J = 8.2 Hz), H_{Ar-SO₂}), 7.5 (dd, 4H, (³J = 8.2 Hz), H_{Ar-SO₂}), 7.45 (dd, 6H, (³J = 8.2 Hz), H_{Ar}), 7.2 (dd, 2H, (³J = 8.2 Hz), H_{Ar-CH₃}), 4.45 (bm, 4H, H_{CH₂-Ar}), 3.5 (s, 4H, H_{CH₂-CH₂}), 3.0 (bm, 4H, H_{CH₂-CH₂}), 2.45 (s, 6H, H_{CH₃}), 2.35 (s, 3H, H_{CH₃});

MS (ESI): *m/z* (%) = 690 (100) [M + Na⁺], 668 (3) [M + 1].

5.4.3.3 12,13-Benzo-1,4,7,10-tetra-*N*-tosyl-1,4,7,10-tetraazacyclotetradecan (**95**)

**95**

Nach Vorschrift 5.4.3.1 wurden 3.37 g (20.83 mmol) α,α' -Dichlor-*o*-xylol mit 18.6 g (26 mmol) *N,N',N'',N'''*-Tetratosyl-triethylentriamin (**32**) umgesetzt.

Ausb.: 14 g (62%)

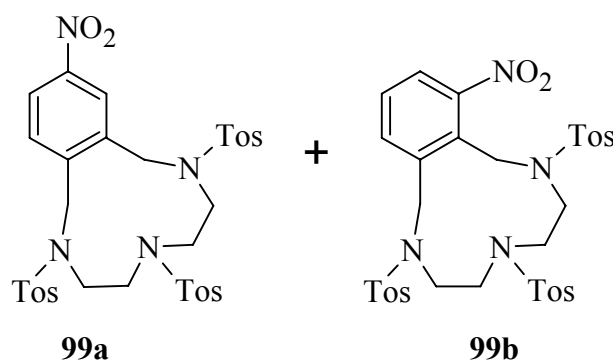
Lit.^[105]: k.A.

Schmp.: 277 °CLit.^[105] : k.A.

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.8 (d, 4H, (³J = 8.2 Hz), H_{Ar-SO₂}), 7.7 (d, 4H, (³J = 8.2 Hz), H_{Ar-SO₂}), 7.4 (s, 2H, H_{Ar}), 7.38 (d, 4H, (³J = 8.2 Hz), H_{Ar-CH₃}), 7.32 (s, 2H, H_{Ar}), 7.3 (d, 4H, (³J = 8.2 Hz), H_{Ar-CH₃}), 4.15 (s, 4H, H_{CH₂-Ar}), 2.95 (m, 4H, H_{CH₂-CH₂}), 2.82 (m, 4H, H_{CH₂-CH₂}), 2.5 (bm, 4H, H_{CH₂-N}), 2.46 (s, 6H, H_{CH₃}), 2.44 (s, 3H, H_{CH₃});

MS (ESI): m/z (%) = 865 (100) [M⁺ + 1].

5.4.3.4 9,10-(3'- und 4'-Nitrobenzo)-1,4,7-tri-N-tosyl-1,4,7-triazacyclo-
undecan (**99a,b**)



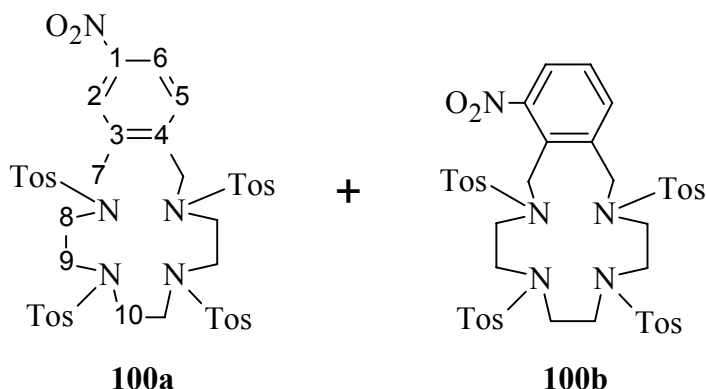
Nach Vorschrift 5.4.3.1 wurden 3.66 g (26.64 mmol) der Nitro- α,α' -Dichlor-*o*-xylol-Verbindung mit 11.93 g (21.34 mmol) N,N',N''-Tritosyldiethylentriamin umgesetzt. (Die Reaktion wurde mit dem Gemisch aus 3- und 4-Nitro- α,α' -1,2-dichlorxylol (**101a,b**) durchgeführt.)

Ausb.: (76 %, Rohausbeute)Lit.^[105] : k.A.

MS (ESI): m/z (%) = 754 (100) [M⁺ + 1 + (MeCN)], 713 (5) [M + 1];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3100 (w, Aryl-H), 1968 (w, Alkyl-H), 1521 (m, Aryl NO₂), 1335, 1154 (s, O-SO₂NR₂), 1594 (m, Aryl C=C), 1445 (m, Alkane), 903 (w, isoliertes Aryl H), 813 (s, 1, 3,4 trisubst. Aromat);

5.4.3.5 (3'- und 4'-Nitrobenzo)-1,4,7,10-tetra-*N*-tosyl-1,4,7,10-tetraazacyclotetradecan (**100a,b**)



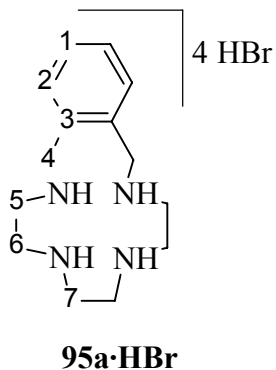
Nach Vorschrift 5.4.3.1 wurden 10.4 g (47.3 mmol) der Nitro- α,α' -Dichlor-*o*-xylyl-Verbindung mit 29.3 g (38.41 mmol) N,N',N''-Tritosyldiethylentriamin. Auch mehrfaches Aufkochen in Methanol oder Ethanol führten zu keinem Reinigungseffekt. (Die Reaktion wurde mit dem Gemisch aus 3- und 4-Nitro- α,α' -1,2-dichlorxylyl (**101a,b**) durchgeführt.)

Ausb.: n.b. (Rohausbeute)

Lit.^[105]: k.A.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3100 (w, Aryl-H), 1968 (w, Alkyl-H), 1521 (m, Aryl NO₂), 1335, 1154 (s, O-SO₂NR₂), 1594 (m, Aryl C=C), 1445 (m, Alkane), 903 (w, isoliertes Aryl H), 813 (s, 1,3,4 trisubst. Aromat).

5.4.3.6 12,13-Benzo-1,4,7,10-tetra-*N*-tosyl-1,4,7,10-tetraazacyclotetradecan·Tetrahydrobromid (**95a·HBr**)



Zu 8 g (9.3 mmol) **95** wurden 16 g Phenol und 160 mL Bromwasserstoffsäure in Eisessig (33 proz.) gegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und mit viel Dichlormethan und dann Ethanol gewaschen, bis an Luft keine Rosafärbung mehr auftrat. Man erhielt ein farblosen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 4.1 g (75 %)

Lit.^[94]: 74 %

Schmp.: 340 °C (Zers.)

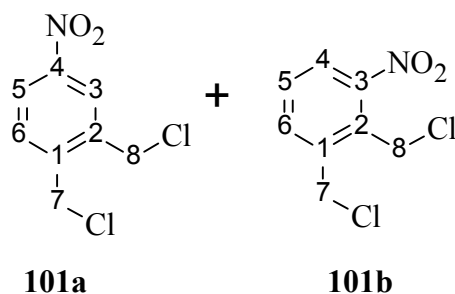
Lit.: k.A.

¹H-NMR (600 MHz, D₂O, 25 °C, TMS): δ = 7.85 (s, 4H, H_{1,2}), 4.55 (s, 4H, H₄), 3.5 (pt, 4H, (³J = 7.2, ³J = 7.5), H₅), 3.1 (pt, 4H, (³J = 7.2, ³J = 7.5), H₆), 3.0 (s, 4H, H₇);

¹³C-NMR (151 MHz, D₂O, 25 °C, TMS): δ = 134 (C_q, C₃), 133.8 (C_t, C_{1,2}), 59, 52 (C_s, C_{4a,b}), 44, 43, 42 (C_s, C_{5,6,7});

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 249 (100) [M + 1].

5.4.3.7 3- und 4-Nitro- α,α' -dichlor-1,2-xylyl (**101a,b**)



Zu 12 g α,α' -Dichlor-1,2-xylyl (**93**) wurden unter Eiskühlung und starkem Rühren 24 mL einer frisch bereiteten Nitriersäure-Lösung (14 mL 96 proz. Schwefelsäure und 10 mL 100 proz. Salpetersäure) langsam getropft. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde auf Eis gegossen und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f: 0.5, DCM 1 : CH 3).

Man erhielt ein leicht gelbes Öl, welches ein Isomerengemisch aus 3- und 4-Nitro- α,α' -1,2-dichlorxylole **101a,b** von 1:3 enthielt. Dieses konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Ausb.: 14 g (92 %)

Lit.^[237]: k.A.

3-Nitro- α,α' -1,2-dichlorxylole (**101b**)

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.9 (d, 1H, H₄, (⁴J= 8.2 Hz)), 7.7 (d, 1H, H₆, (³J= 7.9 Hz)), 7.5 (t, 1H, H₅, (³J= 7.9 Hz)), 4.9 (s, 2H, H₈), 4.75 (s, 2H, H₇);

¹³C-NMR (75.4 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 148 (C_q, C₃), 139 (C_q, C₂), 134 (C_t, C₆), 131 (C_q, C₁), 130 (C_t, C₅), 123 (C_t, C₄), 42 (C_s, C₈), 36 (C_s, C₇);

4-Nitro- α,α' -1,2-dichlorxylole (**101a**)

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.25 (d, 1H, H₃, (⁴J= 2.4 Hz, ⁵J= 0.3 Hz)), 8.20 (dd, 1H, H₅, (³J= 8.4 Hz, ⁴J= 2.4 Hz)), 7.6 (dd, 1H, H₆, (³J= 8.4, ⁵J= 0.3 Hz)), 4.75 (s, 4H, H_{7,8});

¹³C-NMR (75.4 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 149 (C_q, C₄), 143 (C_q, C₂), 137 (C_q, C₁), 133 (C_t, C₆), 125 (C_t, C₃), 123 (C_t, C₃), 42 (C_s, C_{7,8});

Gemisch:

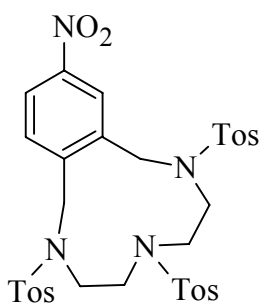
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 221 (18) [M⁺ (³⁷Cl)], 219 (27) [M⁺ (³⁵Cl)], 185 (34) [(M⁺ ³⁷Cl)-³⁵Cl], 183 (100) [(M⁺ ³⁵Cl)-³⁷Cl + [(M⁺ ³⁵Cl)-³⁵Cl];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 224 (12) [M (2x³⁷Cl) +1], 222 (67) [M (³⁷Cl,³⁵Cl) +1], 220 (100) [(M 2x³⁵Cl) +1], 186 (17) [(M+1)-Cl], 184 (35) [(M+1)-Cl];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3075 (w, CH_{Ar}), 2990 (w, CH_{Aliph.}), 1520 (w, NO₂), 1463 (s, CH_{Ar}), 1264 (w, C-Cl);

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	43.666	3.206	6.316
gefunden:	43.562	3.220	5.922.

5.4.3.8 9,10-(4-Nitrobenzo)-1,4,7-tri-N-tosyl-1,4,7-triazacycloundecan (**99b**)**99b**

Variante A: In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Rühren zu 5 g (8 mmol) **94** in 100 mL Chloroform 25 mL frisch hergestellte Nitriersäure-Lösung (10 mL 100 % Salpetersäure und 50 mL Eisessig) über den Tropftrichter gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht weitergerührt.

Ausb.: Edukte zurück erhalten

Variante B: In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Eiskühlung und Rühren zu 5 g (8 mmol) **94** 25 mL frisch hergestellte Nitriersäure-Lösung (10 mL 65 % Salpetersäure und 15 mL 96 % Schwefelsäure) über den Tropftrichter gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht weitergerührt.

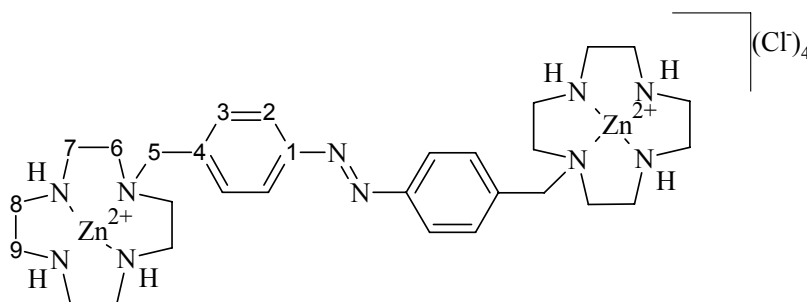
Ausb.: Edukte zurück erhalten

Variante C: In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Eiskühlung und Rühren zu 5 g (8 mmol) **94** 25 mL frisch hergestellte Nitriersäure-Lösung (10 mL 100 proz. Salpetersäure und 15 mL 96 proz. Schwefelsäure) über den Tropftrichter gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht weitergerührt. Man erhielt undefiniertes Produkt.

Ausb.: n.b.

5.4.4 Darstellung der Komplexverbindungen

5.4.4.1 Darstellung von $[Zn_2(11)(MeOH)]Cl_4$ (**ZnCl₂@11**)



ZnCl₂@11

Zu einer Lösung von 550 mg (1 mmol) **11**, gelöst in 25 mL Methanol, wurden 746 mg (2 mmol) Zink(II)chlorid, gelöst in 10 mL Wasser, hinzugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde die Lösung bis zur Trockene eingedunstet. Man erhielt einen orange-roten, amorphen Feststoff.

Ausb.: (85 %)

¹H-NMR (300 MHz, [D₃]MeCN, 25 °C, TMS): $\delta = 7.7$ (d, 4H, (³J = 8.5 Hz), (*trans*-**ZnCl₂@11**) H₂), 7.45 (d, 4H, (³J = 8.5 Hz), (*trans*-**ZnCl₂@11**) H₃), 7.15 (d, 4H, (³J = 8.5 Hz), (*cis*-**ZnCl₂@11**) H₃), 6.85 (d, 4H, (³J = 8.5 Hz), (*cis*-**ZnCl₂@11**) H₂), 3.15 (bs, 4H, H₅), 2.9 (m, 4H, H₆), 2.85-2.5 (m, 12H, H₇₋₉);

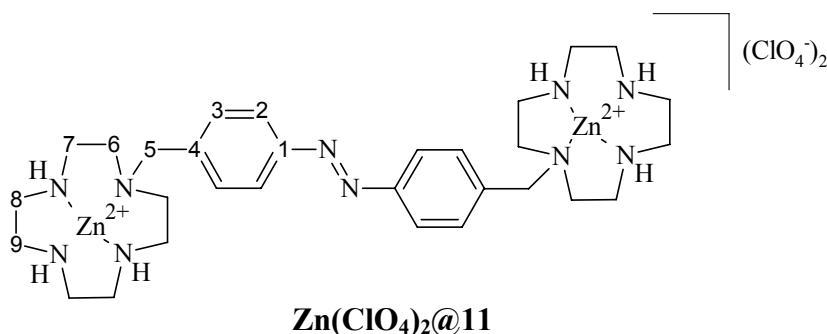
¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₃]MeCN, 25 °C, TMS): $\delta = 154$ (C_q, C₁), 136 (C_q, C₄), 132 (C_t, C₂), 124 (C_t, C₃), 57 (C_s, C₅), 51, 46, 45, 44 (C_s, C_{6,7,8,9});

MS (ESI): m/z (%) = 378 [1/2 M²⁺ (Ligand + 2 Zn²⁺ + 2 ³⁷Cl)] (15), 377 [1/2 M²⁺ (Ligand + 2 Zn²⁺ + 2 ^{35, 37}Cl)] (50), 376 [1/2 M²⁺ (Ligand + 2 Zn + 2 ³⁵Cl)] (100), 360 [1/2 M²⁺-³⁷Cl] (22), 359 [1/2 M²⁺-^{35, 37}Cl] (50), 358 [1/2 M²⁺-³⁵Cl] (95);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3500 (bw, NH), 3233 (w, Ar-H), 2874 (w, Alk-H), 1617 (w, NH), 1438 (w, Alkane), 1376, 1286 (w, C-N), 1086 (bs, Alk-H), 971 (w, Alkane);

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₃₀ H ₅₀ N ₁₀ Zn ₂ Cl ₄	berechnet:	43.76	6.12	17.01
C ₃₀ H ₅₀ N ₁₀ Zn ₂ Cl ₄ + 2 H ₂ O	berechnet:	41.92	6.33	16.29
	gefunden:	41.97	6.27	15.10.

5.4.4.2 Darstellung von $[Zn_2(\mathbf{11})(MeOH)](ClO_4)_4$ ($Zn(ClO_4)_2@11$)

Zu einer Lösung von 550 mg (1 mmol) **11**, gelöst in 25 mL Methanol, wurden 746 mg (2 mmol) Zinkperchlorathexahydrat, gelöst in 10 mL Wasser, hinzugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde die Lösung auf die Hälfte eingedunstet. Der Rückstand wurde zum Kristallisieren stehengelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert. Man erhielt orangefarbene Kristalle.

Ausb.: 655 mg (70 %)

Schmp.: ab 209 °C Zersetzung

trans:

¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 25°C, TMS): δ = 7.95 (d, 4H, (³J = 8.6 Hz), H_{ArNN}), 7.6 (d, 4H, ³J = 8.5 Hz), H_{ArCH₂}), 4.1 (s, 4H, H_{ArCH₂}), 3.25 (m, 4H, H_{N(-CH₂-CH₂)}), 3.1-2.7 (m, 28H, H_{N(-CH₂-CH₂)}),

cis:

¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 25°C, TMS): δ = 7.3 (d, 4H, H_{ArCH₂}), 6.9 (d, 4H, H_{ArNN}), 4.1 (s, 4H, H_{ArCH₂}), 3.25 (m, 4H, H_{N(-CH₂-CH₂)}), 3.1-2.7 (m, 28H, H_{N(-CH₂-CH₂)}),

¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₃]MeCN, 25 °C, TMS): δ = 154 (C_q, C₁), 136 (C_q, C₄), 132 (C_t, C₂), 124 (C_t, C₃), 57 (C_s, C₅), 51, 46, 45, 44 (C_s, C_{6,7,8,9});

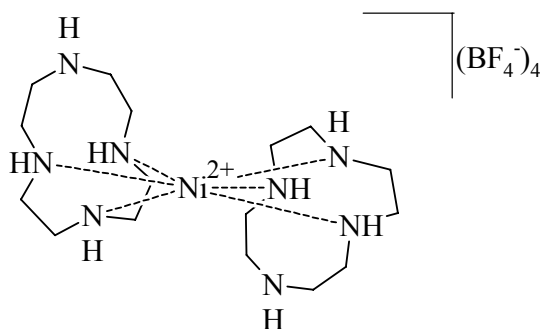
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 470 (8) [M²⁺ (= Ligand + 2Zn + 2ClO₄ + 2MeOH)], 457 (20) [M²⁺ (= Li + 2Zn + 2ClO₄ + 2H₂O)], 440 (20);

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (lg ε) = 328 (4.47), 423 (3.65);

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	32.304	4.880	11.577
gefunden:	31.444	4.871	12.557.

5.4.4.3 Darstellung von *Bis(aza-12-Krone-4)-nickel(II)-bis(acetonitril)-bis(tetrafluoroborat)* ($\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@10_2$)



$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2@10_2$

In einem Schlenkkolben mit Septum wurden 100 mg (0.58 mmol) **10** in 15 mL abs. Acetonitril vorgelegt und unter Rühren und Argon-Atmosphäre mit einer Lösung von 278 mg (0.58 mmol) Nickel(II)hexaacetonitrilbortetrafluorid in 10 mL abs. Acetonitril versetzt. Die Mischung wurde 20 min gerührt und dann i.Vak. auf die Hälfte eingengt. Man erhielt eine violette Lösung, aus der blaue Kristalle ausfielen.

Ausb.: 239 mg (72 %, auf Cyclen (**10**) bezogen)

Lit.: k.A.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_3]\text{MeCN}$, 25°C, TMS): δ = aufgrund des Paramagnetismus breite nicht zuordbare Signale bei 90, 27 und -15 ppm.

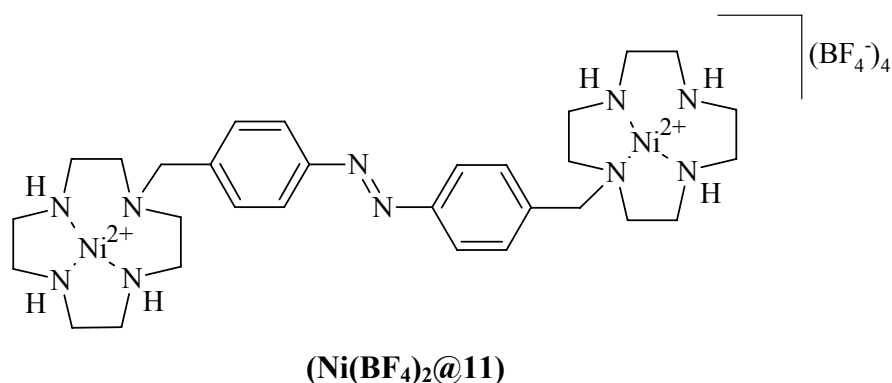
MS (ESI): m/z (%) = 421 (15), 341 (22) $[(\text{Ni} + \text{Cyclen} + \text{BF}_3)^+]$, 229 (100) $[(\text{Ni} + \text{Cyclen})^+]$;

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ $[\text{cm}^{-1}]$ = 3725, 3624 (w, NH), 2877 (w, Alk-H), 2210 (w, CN), 1650 (w, NH), 1452 (w, Alkane), 1376, 1286 (w, C-N) 734 (w, Alkane), 520 (w, BF_4^-);

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 339 (2.46), 893 (2.19);

Elementaranalyse:

	C_{20}	H_{46}	N_{10}
$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{NiB}_2\text{F}_8 + 2 \text{ MeCN}$ berechnet:	36.51	7.04	21.26
gefunden:	36.87	7.43	21.57.

5.4.4.4 Darstellung von $[Ni_2(\mathbf{11})(MeCN)](BF_4)_4$ ($Ni(BF_4)_2@11$)

In einem Schlenkkolben mit Septum wurden 100 mg (0.20 mmol) **11** in 15 mL abs. Acetonitril vorgelegt und unter Rühren und Argon-Atmosphäre mit einer Lösung von 220 mg (0.40 mmol) Nickel(II)hexaacetonitrilbortetrafluorid in 10 mL abs. Acetonitril versetzt. Die Mischung wurde 20 min gerührt und dann mit etwa 20 mL abs. Diethylether versetzt. Die trübe Lösung wurde 15 min in der Zentrifuge behandelt. Man erhielt als Sediment einen gelbbraunen Rückstand. Dieser wurde ohne weitere Aufreinigung (sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich) untersucht.

Ausb.: n.b.

¹H-NMR (300 MHz, [D₃]MeCN, 25°C, TMS): δ = sehr breite Signale: 9.4-8.9, 4.0-2.7;

¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₃]MeCN, 25 °C, TMS): δ = wurde wegen schlechtem Signal zu Rausch Verhältnis nicht ausgewertet;

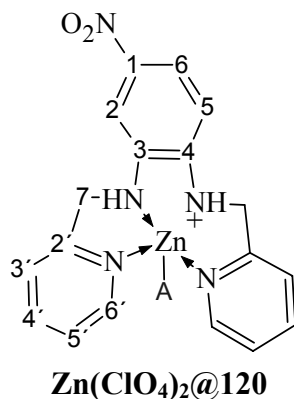
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 436 (8) [Ni₂(BF₄)₂MeOH@11];

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3486 (bw, NH), 3295 (w, Ar-H), 2948 (w, Alk-H), 2293 (w, CN) 1639 (w, NH), 1445 (w, Alkane), 1003 (s, C=C), 859 (w, *p*-subst. Aromat), 764 (w, Alkane), 520 (w, BF₄⁻);

Elementaranalyse:

	C	H	N
C ₃₀ H ₅₀ N ₁₀ Ni ₂ B ₄ F ₁₆	berechnet: 35.488	4.963	13.795
C ₃₀ H ₅₀ N ₁₀ Ni ₂ B ₄ F ₁₆ + H ₂ O	berechnet: 34.868	5.072	13.554
	gefunden: 34.551	5.107	12.912.

5.4.4.5 Zink-Komplex von 4-Nitro-*N,N'*-bis(pyridin-2-yl-methyl)benzol-1,2-diamin ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@120$)



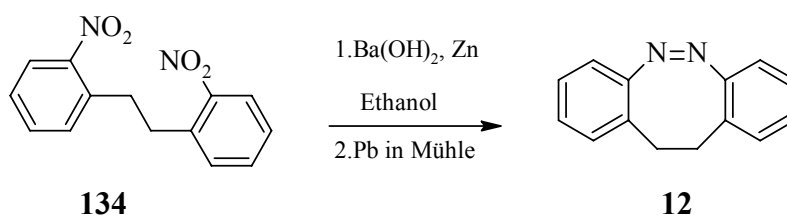
Zu einer Lösung von 335 mg (1 mmol) **120** in 10 mL Methanol wurden 350 mg (1 mmol) Zinkperchlorathexahydrat, in 5 mL Wasser gelöst, gegeben. Die Mischung wurde 10 min gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt einen orange-roten, amorphen Feststoff. Hieraus konnte nur massenspektrometrisch das Produkt nachgewiesen werden.

MS (ESI): m/z (%) = 518.9 (15) [$M = (\mathbf{120} + (\text{ZnClO}_4)^+ + \text{H}_2\text{O})$].

5.5 Darstellung von 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**12**)

5.5.1 Darstellung nach einer Variation von Paudler

5.5.1.1 Gemisch aus 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**12**), 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-1-oxid (**136**) nach einer Variation von Paudler^[142]



Eine Lösung von 7.0 g (0.026 mol) 2,2'-Dinitrodibenzyl (**134**) in 460 mL Ethanol wurde zum Sieden erhitzt, zu dieser Lösung wurden 15.15 g Bariumhydroxidooctahydrat, suspendiert in 116 mL heißem Wasser, gegeben. Nach 10 min wurden innerhalb von 15 min 15 g Zinkstaub hinzu gegeben. Die Mischung wurde weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt, danach 2 h unter Rühren abgekühlt und vorsichtig mit etwa 20 g Trockeneis versetzt. Die Lösung wurde weitere 10 min gerührt und dann abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Man erhielt 1.7 g eines leicht bräunlichen Pulvers, welches sich zu etwa gleichen Teilen aus Nitro-, Azoxy- und Azoverbindung zusammensetzte.

5.5.1.2 Umsetzung der Mischung aus **136** und **12** zu **12**

A: Die Mischung wurde in der Kugelmühle bei 50 Hz zu je 800 mg mit 3.8 g Blei 4 h vermahlen. Das Pulver wurde mit Dichlormethan extrahiert. Man erhielt eine gelbe Lösung, das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (R_f: 0.15, CH 5 : DCM 2).

Ausb.: 600 mg

B: Nach der Reinigung an Kieselgel wurde die Fraktion, die Azoxyverbindung enthielt, in Aceton aufgenommen und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde die Lösung eingengt und zum Auskristallisieren in den Kühlschrank verbracht. Die prismenförmigen, gelben Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet.

Ausb.: quant.

11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (12)

Schmp.: 112 °C

Lit.^[238]: 112.5 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 7.1 (dd, 2H, H₂), 6.95 (2dd, 4H, H_{3,4}), 6.8 (dd, 2H, H₅), 2.77 (m_{sym}, 4H, H₇);

¹³C-NMR (75.4 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 156 (C_q, C₁), 130 (C_t, C₂), 128 (C_q, C₆), 127 (C_t, C₃), 126 (C_t, C₄), 118 (C_t, C₅), 32 (C_s, C₇);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 208 (42) [M⁺], 179 (100) [M⁺-N₂];

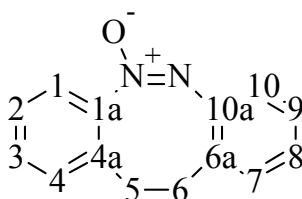
MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 209 (100) [(M⁺+1)], 180 (13) [(M⁺+1)-N₂];

UV/Vis (DCM): λ_{max} (lg ε) = 285 (3.74), 402 (2.67);

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	53.67	6.11	4.47
gefunden:	52.80	6.12	4.20.

5.5.1.3 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-1-oxid (136)



Ein Teil der o.g. Mischung wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (R_f : 0.1, DCM 1 : CH 5).

Schmp.: 162 °C

Lit.^[239]: 161-162 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25 °C, TMS): δ = 7.15 (m, 4H, $\text{H}_{3,4,7,8}$), 7.05 (m, 3H, $\text{H}_{2,9,10}$), 6.9 (d, 1H, H_1), 3.4 (m, 1H, H_{5a}), 3.25 (m, 1H, H_{5b}), 2.98 (m, 1H, H_{6a}), 2.88 (m, 1H, H_{6a});

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}]\text{CHCl}_3$, 25 °C, TMS): δ = 156 (C_q, C_1), 130 (C_t, C_2), 128 (C_q, C_6), 127 (C_t, C_3), 126 (C_t, C_4), 118 (C_t, C_5), 32 (C_s, C_7);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 224 (62) [M^+], 207 (100) [M^+-O];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 225 (100) [(M^++1)], 209 (16) [$(\text{M}^++1)-\text{O}$];

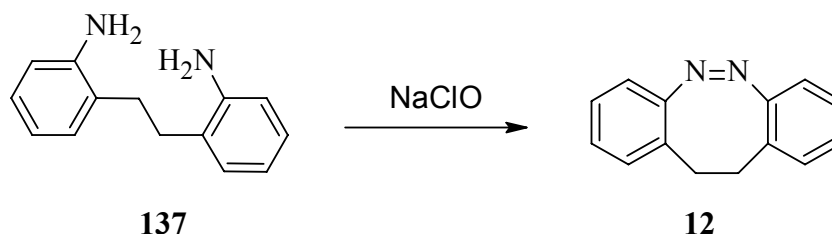
UV/Vis (DCM): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 280 (4.02), 308 (3.17);

Elementaranalyse:

	C_{14}	H_{12}	N_2
berechnet:	75.011	5.433	12.592
gefunden:	75.636	5.467	12.797.

5.5.2 Darstellung von **12** analog nach Vorschriften von *Hopf* und *Bagdar*

5.5.2.1 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**12**) analog nach einer Methode von *Hopf*^[194]



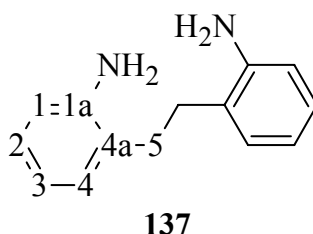
220 mg (1 mmol) 2,2'-Ethan-1,2-di-yl-di-anilin (**137**) wurden in 100 mL Ethanol gelöst. Hierzu wurden 0.55 g Natriumhydroxid-Plätzchen, gelöst in 5 mL Wasser, gegeben. Diese Mischung wurde auf -8 °C abgekühlt. Dann wurden 5 mL 13 proz. Natriumhypochlorit-

Lösung hinzugetropft. Die Mischung wurde nach 30 min. Rühren auf Eis gegossen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert, dieses wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt einen schwarzen Rückstand, der an Kieselgel filtriert wurde (DCM 1 : CH₂Cl₂ 5). Das gewünschte Produkt konnte nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Ausb.: n.b.

Lit.^[194]: 96 % (für 4,15-Azo[2,2]-Paracyclophan (**138**))

5.5.2.2 2,2'-Diaminodibenzyl (**137**)



2.0 g (7.4 mmol) 2,2'-Dinitrodibenzyl wurden in 150 mL Methanol gelöst und mit 100 mg Pd/C (10 % Pd) versetzt. Die Mischung wurde unter Wasserstoff-Atmosphäre in einer Hydrierungsapparatur nach *Becker, Köhler* und *Reichardt* hydriert. Nach dem Ende der Reaktion wurde über Celite filtriert und das Methanol i.Vak. entfernt.

Ausb.: quant.

Schmp.: 72 °C

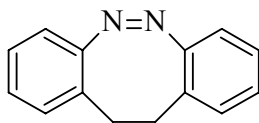
Lit.^[240]: 72-73 °C

¹H-NMR (300 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 7.05 (t, 4H, H₂), 6.75 (t, 2H, H₄), 6.70 (d, 2H, H₁), 3.60 (bs, 4H, NH₂), 2.8 (s, 4H, H₆);

¹³C-NMR (75.4 MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): δ = 144.3 (C_q, C_{1a}), 129.6 (C_t, C₁), 127.3 (C_t, C₄), 126.3 (C_q, C_{4a}), 119.1 (C_t, C₂), 115.9 (C_t, C₃), 31.0 (C_s, C₅);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 212 (26) [M⁺], 106 (100) [M⁺-(C₇H₈N)];

MS (positiv CI-Isobutan): m/z (%) = 213 (100) [(M⁺+1)], 106 (17) [(M⁺-106)].

5.5.2.3 Darstellung von **12** nach Bagdar^[196]**12**

500 mg (1.84 mmol) **134** wurden in 50 mL abs. Benzol gelöst, hierzu wurden 450 mg Lithiumaluminiumhydrid, in 30 mL abs. Ether suspendiert, gegeben. Die braune Mischung wurde 2 h unter Rückfluss und Schutzgas-Atmosphäre gerührt. Die Mischung wurde mit 10 mL Wasser hydrolysiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässriger Kaliumcarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Das gewünschte Produkt konnte im Massenspektrum aus dem Rohprodukt nachgewiesen werden. Auch durch aufwendige Auftrennung mittels HPLC konnte nur wenig Produkt erhalten werden.

Ausb.: n.b.

Lit.^[196]: 91 % für 2,2'-Biphenyldiazocin (**140**)

5.6 Durchführung der Messungen

5.6.1 Bestimmung der Halbwertszeiten der Azobenzolderivate

Für jede Substanz wurde eine Lösung in dem angegebenen Solvens bereitet, so dass sich eine maximale Absorption von 1.5 AU ergab. Somit war eine Einhaltung des *Lambert-Beerschen* Gesetzes für verdünnte Lösungen gewährleistet.

Jede Lösung wurde in einer Quarzküvette mit Licht der Wellenlänge 365 nm nach dem allgemeinen Aufbau (5.1.1.9) für zwanzig Minuten bestrahlt. Danach wurden die Proben im Dunkeln bei den angegebenen Temperaturen gelagert. Die Temperaturstabilität wurde entweder durch eine Klimaanlage oder ein thermostatisiertes Bad gewährleistet. In regelmäßigen Abständen wurden UV-Vis-Spektren aufgenommen. Durch die Auftragung der gemessenen Intensität einer konstanten Wellenlänge gegen die verstrichene Zeit seit der Belichtung konnte eine Kurve der Zunahme an *trans*-Isomer beobachtet werden. Durch einen exponentiellen Fit für einen Zerfallsprozess erster Ordnung wurde die Halbwertszeit bestimmt. Die Graphen hierzu wurden im Anhang hinterlegt, sofern sie nicht schon im Hauptteil gezeigt wurden.

5.6.2 Messung der Komplexassoziationskonstanten

5.6.2.1 Vorbereitung und Durchführung

Für die Bestimmung der Komplexassoziationskonstanten wurden standardisierte Lösungen durch Einwaage der genauen Menge an Substanz mit einer Feinwaage auf $0.0001 \text{ g} \pm 0.00005 \text{ g}$ in einem 50 mL Messzylinder mit abs. Acetonitril hergestellt. Von diesen Lösungen wurden jeweils 3 mL mit einer 5 mL ($\pm 0.05 \text{ mL}$ (Ex) bei 25 °C) Messpipette entnommen und in eine Quarzküvette der Schichtdicke 1 cm verbracht. Die Salzlösungen wurden ebenfalls in einem Messkolben durch Einwaage einer geeigneten Menge Salz und anschließendes Lösen in Acetonitril hergestellt.

Zu der Lösung des Liganden in der Quarzküvette wurden je 3 μL der Salzlösung mit einer Eppendorfpipette titriert und für mindestens 30 sek vermischt. Danach wurde die Lösung für 1 min stehengelassen bevor sich eine UV-Vis-Messung anschloss.

5.6.3 Messungen zur photoinduzierten Dimerisierung der Vanadate

5.6.3.1 *Vorbereitung und Durchführung*

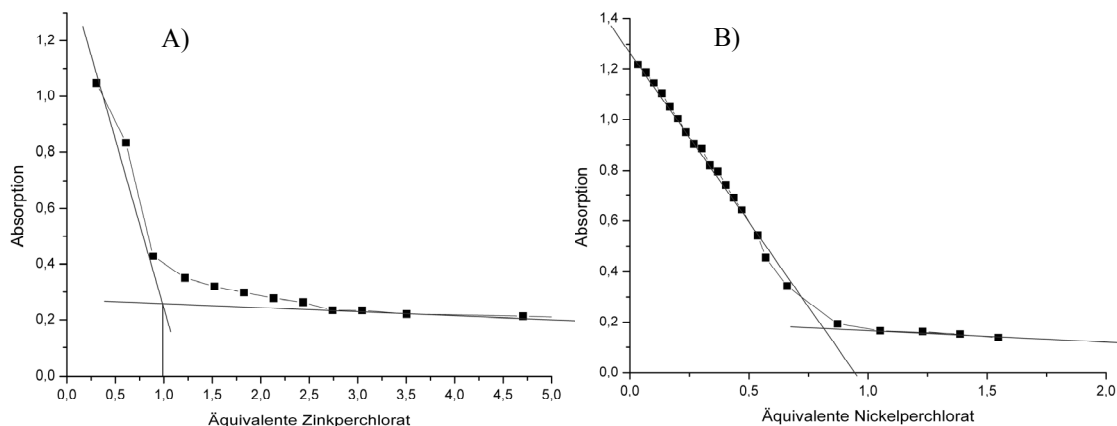
Die bereiteten Lösungen wurden wie oben erwähnt hergestellt und in einer UV-Küvette oder einem NMR-Rohr nach dem allgemeinen Aufbau in Kapitel 5.1.1.9 mit der Hg-Quecksilberlampe und dem jeweiligen Filter belichtet. Die belichteten Lösungen wurden sofort per NMR-Spektroskopie vermessen. Erst wurde ein ^1H -NMR und dann ein ^{51}V -NMR angefertigt. Nach der Messung wurde sofort wieder mit dem jeweiligen anderen Filter belichtet. Danach wurden wieder die NMR-Spektren aufgenommen.

Der Transfer der Lösungen wurde unter Lichtausschluss durchgeführt, um jede weitere Belichtung durch Tageslicht zu verhindern.

6 Anhang

6.1 Komplexassoziationskonstanten

6.1.1 Titrationskurven



Titration curves for the determination of the complex composition: **A) Zn(ClO₄)₂@120**; **B) Ni(ClO₄)₂@120**. ($2.63 \cdot 10^{-4}$ mol/L starting concentration of **120** in acetonitrile at 25 °C).

6.1.2 Herleitung der maximal bestimmbaren Assoziationskonstanten

To determine the maximum association constants, measurement errors and the starting concentration c_0 of the solution must be considered. From the following consideration, the maximum value for the association constant can be estimated.

For the dissociation equilibrium, it holds:

$$K_{Diss} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}$$

K_{Diss} = Dissociation constant

α = Dissociation degree

c_0 = Starting concentration

With an estimated error of 10% for the titration values (resulting from

Geräte-, Wäge-, Rundungs- und Pipettierfehler) ist eine Dissoziation von $\leq 10\%$ ($\alpha \leq 0.1$) nicht mehr bestimmbar.

Daraus ergibt sich für die höchste bestimmbare Assoziationskonstante ($K_{Ass,max}$) bzw. ihren Logarithmus mit der Ausgangskonzentration ($c_0 = 0.001 \text{ mol / L}$) und dem Fehler von 10% ($\Delta c = 0.0001 \text{ mol / L}$):

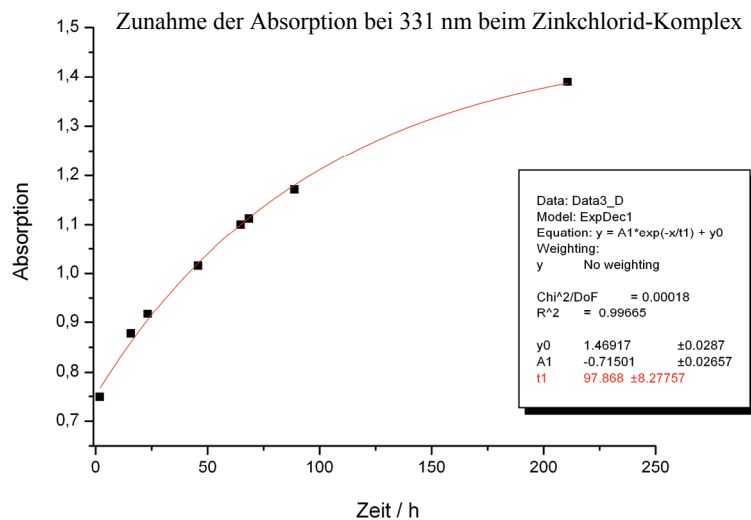
$$K_{Ass,max} = \frac{1}{K_{Diss,max}}, \quad K_{Diss,max} = \frac{\alpha^2 \cdot (c_0 - \Delta c)}{1 - \alpha}$$

$$\log K_{Ass,max} = \begin{array}{l} 5.50 \text{ (Ni(ClO}_4\text{)}_2\text{@129)} \\ 5.93 \text{ (Ni(ClO}_4\text{)}_2\text{@120, Zn(ClO}_4\text{)}_2\text{@120)} \end{array}$$

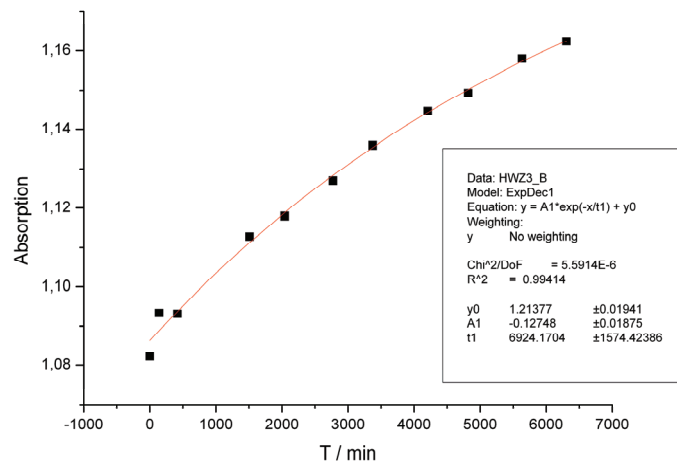
Die bestimmten Werte liegen unterhalb des Maximalwertes.

6.2 Abbildungen zu den Messungen der Halbwertszeiten

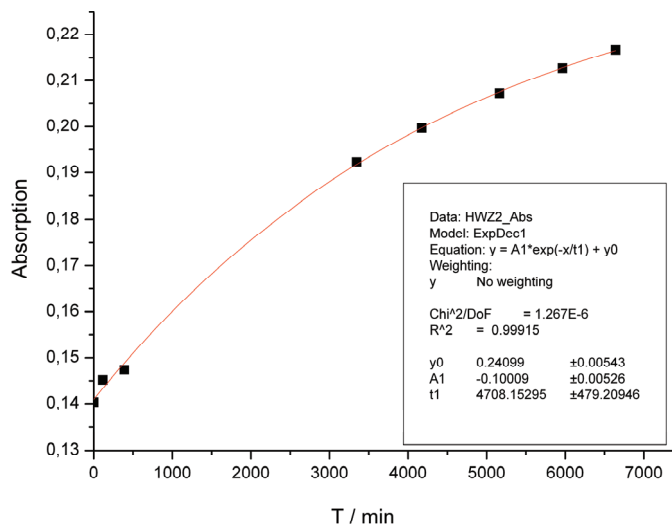
6.2.1 $\text{ZnCl}_2\text{@11}$ in Wasser bei pH 9.0 (331 nm)



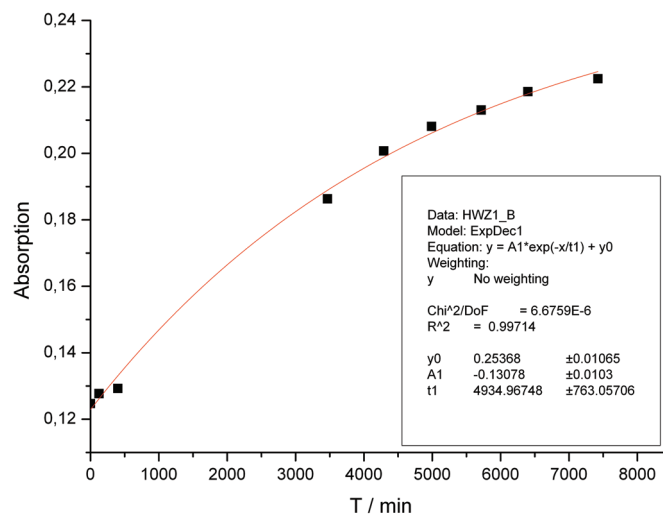
6.2.2 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2(\text{VO}_4)@11$ in Wasser bei pH 10 (330 nm)



6.2.3 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2@11$ in Wasser bei pH 10 (330 nm)



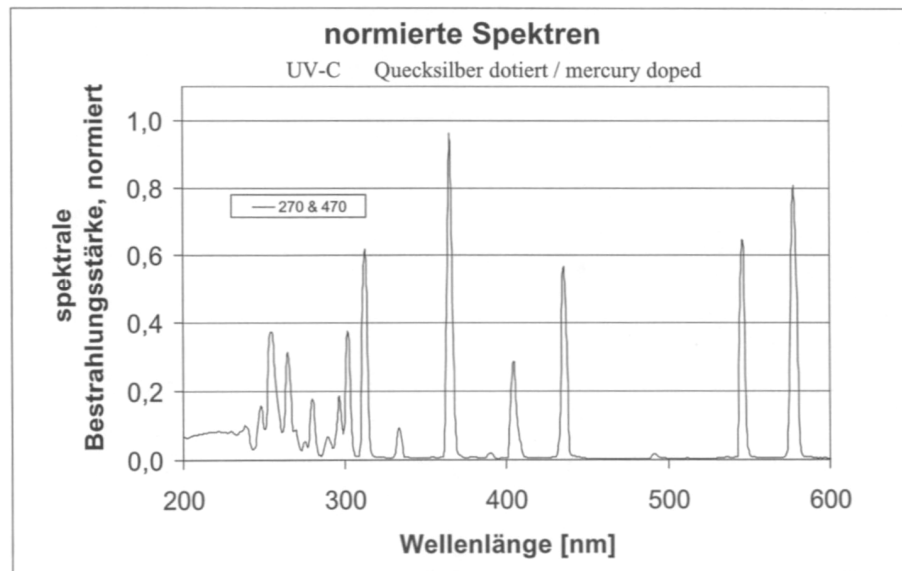
6.2.4 11 in Wasser bei pH 9.0 (334 nm)



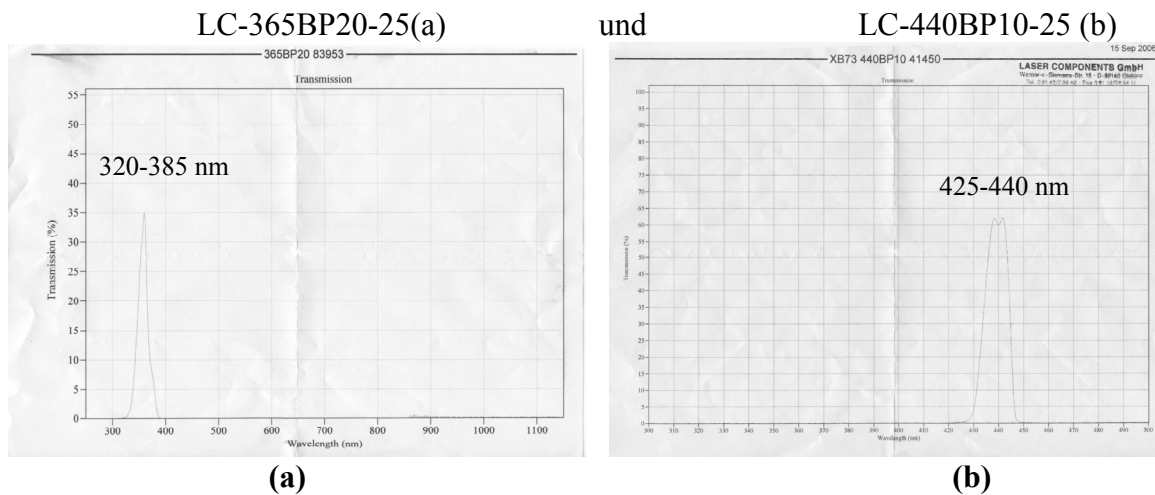
6.3 Spektren der UV-Lampen und Durchlässigkeit der UV-Bandpassfilter

Die Spektren wurden von den mitgelieferten Referenzdaten der Lieferfirmen abgescannt.

6.3.1 Abstrahlspektrum von ES270UV-C Hg vom Hersteller^[241]



6.3.2 Spektren zur Durchlässigkeit der Bandpassfilter vom Hersteller^[242]



6.4 Tabellen zu den Röntgenstrukturanalysenmessungen

6.4.1 Bis(aza-12-crown-4)-nickel(II)-bis(acetonitril)-bis(tetrafluoroborat) Ni(BF₄)₂@10₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for Bis(aza-12-crown-4)-nickel(II)-bis(acetonitrile)-bis(tetrafluoroborate)

Identification code	herges42	
Empirical formula	C ₂₀ H ₄₆ B ₂ F ₈ N ₁₀ Ni	
Formula weight	659.00	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.7601(9) Å	α = 90°.
	b = 12.7634(8) Å	β = 111.580(6)°.
	c = 15.9722(9) Å	γ = 90°.
Volume	2987.6(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.465 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.730 mm ⁻¹	
F(000)	1384	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.58 to 28.04°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	26461	
Independent reflections	6881 [R(int) = 0.0299]	
Completeness to theta = 28.04°	95.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6881 / 100 / 449	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0865	
R indices (all data)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0898	
Extinction coefficient	0.0139(13)	
Largest diff. peak and hole	0.458 and -0.472 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. All H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model. Both tetrafluoroborate anions are disordered and were refined using a riding model.

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)
Ni(1)	7405(1)	5452(1)	2574(1)	14(1)
N(1)	6967(1)	5941(1)	1107(1)	24(1)
C(1)	7586(2)	6796(2)	1071(1)	32(1)
C(2)	7794(2)	7496(2)	1883(2)	39(1)
N(2)	8192(1)	6866(1)	2717(1)	28(1)
C(3)	9164(2)	6599(2)	2915(1)	32(1)
C(4)	9377(1)	5533(2)	3352(1)	30(1)
N(3)	8708(1)	4757(1)	2791(1)	20(1)
C(5)	9057(1)	4337(2)	2115(1)	27(1)
C(6)	8519(2)	3432(2)	1559(2)	36(1)
N(4)	7574(1)	3696(1)	1024(1)	35(1)
C(7)	7459(2)	4485(2)	324(2)	38(1)
C(8)	6729(2)	5272(2)	287(1)	37(1)
N(11)	6222(1)	6219(1)	2655(1)	26(1)
C(11)	6439(2)	6595(2)	3594(2)	34(1)
C(12)	6925(2)	5744(2)	4251(1)	29(1)
N(12)	7752(1)	5411(1)	4086(1)	24(1)
C(13)	8257(2)	4593(2)	4746(1)	34(1)
C(14)	7871(2)	3501(2)	4509(2)	36(1)
N(13)	7984(1)	3115(1)	3691(1)	33(1)
C(15)	7199(2)	2569(2)	3057(2)	37(1)
C(16)	6359(1)	3253(2)	2678(2)	29(1)
N(14)	6461(1)	4164(1)	2148(1)	19(1)
C(17)	5559(1)	4676(2)	1726(1)	29(1)
C(18)	5436(1)	5480(2)	2368(2)	30(1)
N(21)	1487(2)	5646(2)	2821(2)	54(1)
C(21)	1290(2)	5311(2)	2111(2)	37(1)
C(22)	1055(2)	4885(2)	1211(2)	51(1)
N(31)	3355(2)	4206(2)	2074(2)	58(1)
C(31)	3549(2)	4640(2)	2746(2)	37(1)
C(32)	3787(2)	5196(2)	3599(2)	41(1)
B(1)	9538(2)	7400(2)	317(2)	32(1)
F(1)	8678(1)	7419(1)	-353(1)	37(1)
F(2)	10196(1)	7201(1)	-50(1)	43(1)
F(3)	9680(3)	6874(5)	1048(3)	68(2)
F(4)	9718(3)	8534(3)	535(4)	64(1)
F(3')	9477(3)	6373(3)	739(3)	45(1)
F(4')	9666(4)	8123(4)	923(3)	80(2)
B(11)	4784(2)	7294(2)	5334(2)	31(1)
F(11)	4415(2)	6327(2)	5480(2)	50(1)
F(12)	5608(5)	6919(6)	5212(6)	72(2)
F(13)	4968(6)	8036(6)	5882(5)	96(2)
F(14)	4255(7)	7525(8)	4461(5)	80(4)
F(12')	5609(3)	7368(3)	5974(4)	52(1)
F(13')	4195(3)	8008(3)	5628(4)	56(1)
F(14')	4683(9)	7486(9)	4515(5)	101(5)
F(15)	4869(5)	8429(4)	5253(5)	64(2)
F(16)	5193(5)	7116(5)	6251(3)	57(2)
F(17)	3944(3)	7011(4)	4967(4)	50(1)
F(18)	5349(6)	6885(8)	4917(7)	60(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Ni(1)-N(1)	2.2737(15)	Ni(1)-N(11)	2.1522(15)
Ni(1)-N(2)	2.1533(15)	Ni(1)-N(12)	2.2726(15)
Ni(1)-N(3)	2.1451(15)	Ni(1)-N(14)	2.1543(14)
N(3)-Ni(1)-N(11)	167.95(6)	N(2)-Ni(1)-N(12)	90.15(6)
N(3)-Ni(1)-N(2)	81.35(6)	N(14)-Ni(1)-N(12)	100.74(6)
N(11)-Ni(1)-N(2)	95.19(6)	N(3)-Ni(1)-N(1)	100.93(6)
N(3)-Ni(1)-N(14)	104.16(6)	N(11)-Ni(1)-N(1)	89.74(6)
N(11)-Ni(1)-N(14)	81.53(6)	N(2)-Ni(1)-N(1)	79.88(6)
N(2)-Ni(1)-N(14)	167.80(6)	N(14)-Ni(1)-N(1)	88.33(6)
N(3)-Ni(1)-N(12)	88.72(6)	N(12)-Ni(1)-N(1)	164.83(6)
N(11)-Ni(1)-N(12)	79.71(6)		
N(1)-C(1)	1.479(3)	N(11)-C(18)	1.489(3)
N(1)-C(8)	1.491(3)	N(11)-C(11)	1.490(3)
C(1)-C(2)	1.508(3)	C(11)-C(12)	1.509(3)
C(2)-N(2)	1.483(3)	C(12)-N(12)	1.482(3)
N(2)-C(3)	1.485(3)	N(12)-C(13)	1.489(3)
C(3)-C(4)	1.510(3)	C(13)-C(14)	1.513(3)
C(4)-N(3)	1.483(2)	C(14)-N(13)	1.467(3)
N(3)-C(5)	1.480(2)	N(13)-C(15)	1.456(3)
C(5)-C(6)	1.512(3)	C(15)-C(16)	1.514(3)
C(6)-N(4)	1.458(3)	C(16)-N(14)	1.481(2)
N(4)-C(7)	1.466(3)	N(14)-C(17)	1.482(2)
C(7)-C(8)	1.513(3)	C(17)-C(18)	1.513(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-N(1)-C(8)	110.25(15)	C(18)-N(11)-C(11)	111.78(15)
C(1)-N(1)-Ni(1)	106.70(12)	C(18)-N(11)-Ni(1)	109.55(11)
C(8)-N(1)-Ni(1)	129.13(13)	C(11)-N(11)-Ni(1)	108.85(13)
N(1)-C(1)-C(2)	109.99(15)	N(11)-C(11)-C(12)	109.77(15)
N(2)-C(2)-C(1)	109.72(15)	N(12)-C(12)-C(11)	109.75(15)
C(2)-N(2)-C(3)	112.21(15)	C(12)-N(12)-C(13)	110.61(15)
N(2)-C(3)-C(4)	109.97(15)	N(12)-C(13)-C(14)	114.12(17)
N(3)-C(4)-C(3)	109.53(16)	N(13)-C(14)-C(13)	111.25(16)
C(5)-N(3)-C(4)	108.12(14)	C(15)-N(13)-C(14)	115.50(17)
N(3)-C(5)-C(6)	115.24(16)	N(13)-C(15)-C(16)	113.34(17)
N(4)-C(6)-C(5)	113.54(16)	N(14)-C(16)-C(15)	114.77(16)
C(6)-N(4)-C(7)	114.78(18)	C(16)-N(14)-C(17)	108.59(14)
N(4)-C(7)-C(8)	111.38(17)	N(14)-C(17)-C(18)	109.39(16)
N(1)-C(8)-C(7)	113.80(17)	N(11)-C(18)-C(17)	109.84(15)
N(21)-C(21)	1.142(3)	N(31)-C(31)	1.144(3)
C(21)-C(22)	1.452(4)	C(31)-C(32)	1.457(3)
N(21)-C(21)-C(22)	179.1(3)	N(31)-C(31)-C(32)	179.4(3)
B(1)-F(3)	1.292(5)	B(1)-F(2)	1.390(3)
B(1)-F(4')	1.298(5)	B(1)-F(4)	1.492(5)
B(1)-F(1)	1.385(3)	B(1)-F(3')	1.493(5)
F(3)-B(1)-F(1)	120.2(3)	F(3)-B(1)-F(4)	109.8(4)
F(4')-B(1)-F(1)	113.8(3)	F(1)-B(1)-F(4)	102.2(2)
F(3)-B(1)-F(2)	112.2(3)	F(2)-B(1)-F(4)	99.7(3)
F(4')-B(1)-F(2)	120.6(3)	F(4')-B(1)-F(3')	107.8(4)
F(1)-B(1)-F(2)	110.30(18)	F(1)-B(1)-F(3')	99.1(2)
B(11)-F(13)	1.248(5)	B(11)-F(11)	1.420(3)
B(11)-F(14')	1.281(7)	B(11)-F(12)	1.464(5)
B(11)-F(17)	1.287(5)	B(11)-F(15)	1.464(5)
B(11)-F(12')	1.330(5)	B(11)-F(13')	1.494(5)
B(11)-F(14)	1.368(8)	F(11)-F(17)	1.240(6)
B(11)-F(16)	1.384(5)	F(11)-F(16)	1.709(7)
B(11)-F(18)	1.395(9)	F(14')-B(11)-F(11)	115.4(6)
F(13)-B(11)-F(14')	118.7(7)	F(12')-B(11)-F(11)	106.2(3)
F(13)-B(11)-F(17)	117.9(5)	F(14)-B(11)-F(11)	102.8(5)
F(14')-B(11)-F(12')	119.4(6)	F(13)-B(11)-F(12)	110.7(6)
F(17)-B(11)-F(12')	157.2(4)	F(14)-B(11)-F(12)	99.9(5)
F(13)-B(11)-F(14)	116.7(6)	F(11)-B(11)-F(12)	100.0(4)
F(12')-B(11)-F(14)	145.7(6)	F(17)-B(11)-F(15)	110.5(4)
F(14')-B(11)-F(16)	161.0(7)	F(16)-B(11)-F(15)	103.6(4)
F(17)-B(11)-F(16)	115.9(5)	F(18)-B(11)-F(15)	103.4(5)
F(13)-B(11)-F(18)	126.4(6)	F(14')-B(11)-F(13')	110.2(6)
F(17)-B(11)-F(18)	114.1(5)	F(12')-B(11)-F(13')	105.0(4)
F(16)-B(11)-F(18)	108.2(5)	F(11)-B(11)-F(13')	98.0(3)
F(13)-B(11)-F(11)	123.2(5)	F(17)-F(11)-F(16)	99.1(3)

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}
Ni(1)15(1)		14(1)	13(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
N(1) 22(1)		35(1)	18(1)	8(1)	9(1)	7(1)
C(1) 41(1)		33(1)	29(1)	15(1)	21(1)	7(1)
C(2) 65(2)		16(1)	53(1)	8(1)	43(1)	1(1)
N(2) 45(1)		20(1)	29(1)	-8(1)	25(1)	-13(1)
C(3) 36(1)		39(1)	26(1)	-12(1)	17(1)	-26(1)
C(4) 18(1)		53(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	-14(1)
N(3) 13(1)		27(1)	19(1)	4(1)	4(1)	-1(1)
C(5) 20(1)		29(1)	33(1)	1(1)	13(1)	3(1)
C(6) 37(1)		25(1)	57(2)	-10(1)	30(1)	1(1)
N(4) 36(1)		33(1)	41(1)	-22(1)	22(1)	-12(1)
C(7) 37(1)		59(1)	22(1)	-19(1)	15(1)	-9(1)
C(8) 25(1)		70(2)	13(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
N(11)30(1)		23(1)	31(1)	8(1)	20(1)	9(1)
C(11)52(1)		23(1)	42(1)	-2(1)	36(1)	3(1)
C(12)42(1)		29(1)	24(1)	-5(1)	22(1)	-9(1)
N(12)28(1)		30(1)	15(1)	-2(1)	9(1)	-13(1)
C(13)24(1)		59(1)	16(1)	9(1)	2(1)	-9(1)
C(14)28(1)		45(1)	35(1)	27(1)	11(1)	4(1)
N(13)25(1)		29(1)	48(1)	18(1)	15(1)	9(1)
C(15)38(1)		17(1)	60(2)	9(1)	25(1)	0(1)
C(16)24(1)		25(1)	41(1)	1(1)	14(1)	-8(1)
N(14)16(1)		22(1)	20(1)	-3(1)	6(1)	-4(1)
C(17)14(1)		46(1)	22(1)	4(1)	2(1)	-1(1)
C(18)19(1)		40(1)	35(1)	10(1)	13(1)	9(1)
N(21)52(1)		63(2)	51(2)	-9(1)	24(1)	-3(1)
C(21)34(1)		33(1)	45(1)	1(1)	16(1)	-1(1)
C(22)53(2)		49(1)	44(2)	-8(1)	10(1)	10(1)
N(31)70(2)		58(1)	57(2)	-18(1)	36(1)	-19(1)
C(31)40(1)		34(1)	42(1)	-2(1)	21(1)	-8(1)
C(32)41(1)		41(1)	37(1)	-8(1)	10(1)	3(1)
B(1) 24(1)		48(1)	21(1)	3(1)	6(1)	4(1)
F(1) 26(1)		46(1)	34(1)	9(1)	6(1)	6(1)
F(2) 29(1)		64(1)	39(1)	5(1)	18(1)	-5(1)
F(3) 42(3)		125(5)	43(3)	56(3)	24(2)	33(3)
F(4) 49(2)		48(2)	82(3)	-28(2)	12(2)	-2(2)
F(3') 34(2)		56(2)	50(3)	34(2)	23(2)	17(2)
F(4') 102(4)		73(3)	68(3)	-45(3)	34(3)	-30(3)
B(11)26(1)		33(1)	27(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
F(11)47(1)		44(1)	69(2)	0(1)	32(1)	-14(1)
F(12)55(4)		96(5)	97(7)	27(5)	63(5)	27(4)
F(13)105(6)		89(5)	88(5)	-69(5)	30(5)	-30(5)
F(14)108(7)		51(4)	40(4)	4(3)	-21(4)	27(5)
F(12')18(2)		40(2)	81(4)	-1(2)	-4(2)	-10(2)
F(13')49(3)		42(2)	69(3)	-10(2)	13(3)	16(2)
F(14')194(13)		77(6)	49(5)	10(4)	67(7)	-28(8)
F(15)66(4)		29(3)	85(5)	3(3)	16(4)	-6(2)
F(16)75(4)		59(4)	26(2)	-4(2)	5(3)	21(3)
F(17)22(2)		49(3)	74(4)	-17(3)	12(2)	-13(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1N)	6424	6296	1011	29
H(1A)	7296	7212	515	38
H(1B)	8160	6496	1058	38
H(2A)	8229	8049	1871	47
H(2B)	7227	7839	1872	47
H(2N)	8154	7250	3197	33
H(3A)	9562	7133	3322	39
H(3B)	9286	6599	2349	39
H(4A)	10002	5321	3416	36
H(4B)	9348	5561	3961	36
H(3N)	8748	4198	3177	24
H(5A)	9695	4106	2431	32
H(5B)	9065	4912	1702	32
H(6A)	8823	3189	1151	43
H(6B)	8527	2845	1967	43
H(4N)	7277	3078	771	41
H(7A)	7291	4134	-268	46
H(7B)	8045	4855	447	46
H(8A)	6613	5729	-244	45
H(8B)	6156	4891	204	45
H(5N)	6078	6793	2269	31
H(11A)	5869	6789	3681	40
H(11B)	6832	7225	3704	40
H(12A)	7101	6008	4875	35
H(12B)	6512	5138	4178	35
H(6N)	8131	5991	4281	29
H(13A)	8253	4782	5345	41
H(13B)	8900	4590	4790	41
H(14A)	8185	3021	5016	44
H(14B)	7214	3507	4417	44
H(7N)	8498	2689	3857	40
H(15A)	7054	1959	3363	44
H(15B)	7361	2300	2554	44
H(16A)	5846	2816	2290	35
H(16B)	6196	3512	3183	35
H(8N)	6575	3869	1667	23
H(17A)	5068	4144	1583	35
H(17B)	5519	5021	1158	35
H(18A)	4862	5873	2068	36
H(18B)	5395	5123	2902	36
H(22A)	868	5456	770	76
H(22B)	551	4386	1089	76
H(22C)	1586	4527	1166	76
H(32A)	4115	5841	3577	61
H(32B)	4176	4749	4088	61
H(32C)	3229	5371	3704	61

6.4.2 4-Nitro-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)benzol-1,2-diamin (129)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges38.

Identification code	herges38	
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂	
Formula weight	244.26	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 14.5726(9) Å	α = 90°.
	b = 10.9158(6) Å	β = 114.303(7)°.
	c = 16.0758(10) Å	γ = 90°.
Volume	2330.6(2) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.392 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.099 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Crystal size	0.5 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.42 to 28.01°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	10989	
Independent reflections	2752 [R(int) = 0.0562]	
Completeness to theta = 28.01°	97.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2752 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.1144	
R indices (all data)	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1199	
Largest diff. peak and hole	0.289 and -0.297 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. The N-H H atoms were located in difference map, their bond lengths were set to ideal values and afterwards they were refined using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	6384(1)	2079(1)	2305(1)	27(1)
N(2)	6646(1)	-448(1)	5406(1)	27(1)
N(3)	6121(1)	3346(1)	3700(1)	22(1)
N(4)	4317(1)	4877(1)	3116(1)	24(1)
O(1)	6897(1)	-1544(1)	5509(1)	40(1)
O(2)	6428(1)	96(1)	5974(1)	42(1)
C(1)	6324(1)	2101(1)	3789(1)	18(1)
C(2)	6459(1)	1470(1)	3068(1)	20(1)
C(3)	6677(1)	211(1)	3165(1)	26(1)
C(4)	6750(1)	-437(1)	3930(1)	26(1)
C(5)	6605(1)	197(1)	4615(1)	21(1)
C(6)	6402(1)	1453(1)	4555(1)	20(1)
C(7)	5742(1)	3930(1)	4308(1)	23(1)
C(8)	5160(1)	5068(1)	3874(1)	19(1)
C(9)	3761(1)	5853(1)	2710(1)	31(1)
C(10)	4005(1)	7038(1)	3035(1)	33(1)
C(11)	4873(1)	7229(1)	3805(1)	32(1)
C(12)	5471(1)	6226(1)	4232(1)	26(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-C(2)	1.3591(14)	C(2)-C(3)	1.4048(15)
N(2)-O(2)	1.2348(14)	C(3)-C(4)	1.3845(15)
N(2)-O(1)	1.2416(14)	C(4)-C(5)	1.3883(15)
N(2)-C(5)	1.4329(13)	C(5)-C(6)	1.3981(15)
N(3)-C(1)	1.3858(13)	C(7)-C(8)	1.5041(15)
N(3)-C(7)	1.4533(13)	C(8)-C(12)	1.3849(15)
N(4)-C(9)	1.3353(16)	C(9)-C(10)	1.3862(18)
N(4)-C(8)	1.3437(15)	C(10)-C(11)	1.373(2)
C(1)-C(6)	1.3842(14)	C(11)-C(12)	1.3914(18)
C(1)-C(2)	1.4290(14)	C(3)-C(4)-C(5)	117.94(10)
O(2)-N(2)-O(1)	121.07(10)	C(4)-C(5)-C(6)	122.14(10)
O(2)-N(2)-C(5)	119.34(10)	C(4)-C(5)-N(2)	119.61(10)
O(1)-N(2)-C(5)	119.59(10)	C(6)-C(5)-N(2)	118.24(10)
C(1)-N(3)-C(7)	119.05(9)	C(1)-C(6)-C(5)	119.95(9)
C(9)-N(4)-C(8)	117.62(10)	N(3)-C(7)-C(8)	110.41(9)
C(6)-C(1)-N(3)	121.87(9)	N(4)-C(8)-C(12)	122.66(10)
C(6)-C(1)-C(2)	119.17(9)	N(4)-C(8)-C(7)	114.99(9)
N(3)-C(1)-C(2)	118.96(9)	C(12)-C(8)-C(7)	122.35(11)
N(1)-C(2)-C(3)	120.61(9)	N(4)-C(9)-C(10)	123.38(13)
N(1)-C(2)-C(1)	120.56(10)	C(11)-C(10)-C(9)	118.68(12)
C(3)-C(2)-C(1)	118.82(9)	C(10)-C(11)-C(12)	118.86(11)
C(4)-C(3)-C(2)	121.96(10)	C(8)-C(12)-C(11)	118.77(12)

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)	45(1)	22(1)	19(1)	3(1)	19(1)	10(1)
N(2)	37(1)	22(1)	19(1)	5(1)	10(1)	0(1)
N(3)	35(1)	17(1)	20(1)	3(1)	17(1)	8(1)
N(4)	29(1)	20(1)	24(1)	-3(1)	10(1)	3(1)
O(1)	69(1)	18(1)	29(1)	8(1)	16(1)	3(1)
O(2)	70(1)	37(1)	28(1)	10(1)	32(1)	13(1)
C(1)	20(1)	16(1)	18(1)	0(1)	8(1)	2(1)
C(2)	25(1)	19(1)	17(1)	0(1)	10(1)	2(1)
C(3)	42(1)	19(1)	21(1)	-3(1)	16(1)	3(1)
C(4)	39(1)	16(1)	24(1)	0(1)	13(1)	2(1)
C(5)	28(1)	19(1)	16(1)	3(1)	8(1)	1(1)
C(6)	25(1)	20(1)	16(1)	-1(1)	10(1)	2(1)
C(7)	33(1)	21(1)	19(1)	0(1)	14(1)	8(1)
C(8)	26(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	14(1)	2(1)
C(9)	32(1)	30(1)	28(1)	1(1)	9(1)	8(1)
C(10)	42(1)	22(1)	40(1)	8(1)	20(1)	11(1)
C(11)	42(1)	15(1)	46(1)	-4(1)	26(1)	-1(1)
C(12)	29(1)	22(1)	28(1)	-7(1)	14(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(1N1)	6183	2847	2214	32
H(2N1)	6448	1650	1869	32
H(1N3)	5892	3660	3147	26
H(3)	6778	-209	2691	31
H(4)	6896	-1290	3985	31
H(6)	6317	1863	5040	24
H(7A)	6313	4147	4889	28
H(7B)	5300	3353	4447	28
H(9)	3167	5729	2169	37
H(10)	3581	7705	2732	40
H(11)	5062	8031	4042	38
H(12)	6081	6333	4760	31

6.4.3 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-1-oxid (136)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges24.

Identification code	herges24	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O	
Formula weight	224.26	
Temperature	220(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.5158(5) Å	α = 90°.
	b = 13.0370(8) Å	β = 99.259(7)°.
	c = 10.5037(6) Å	γ = 90°.
Volume	1150.93(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.294 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.083 mm ⁻¹	
F(000)	472	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.51 to 26.02°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	8987	
Independent reflections	2252 [R(int) = 0.0679]	
Completeness to theta = 26.02°	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2252 / 1 / 159	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.1132	
R indices (all data)	R1 = 0.0523, wR2 = 0.1196	
Extinction coefficient	0.059(11)	
Largest diff. peak and hole	0.219 and -0.207 e.Å ⁻³	
Comments:		

All non-hydrogen atoms except O1' were refined using anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model.

The oxygen atom is disordered over two positions and was refined using a split model and s.o.f. of 0.95 for O1 and 0.05 for O1'.

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	$U(\text{eq})$
O(1)	6469(1)	4176(1)	5364(1)	42(1)
O(1')	4320(40)	3180(20)	4626(16)	77(8)
N(1)	5465(1)	4010(1)	6090(1)	30(1)
N(2)	4195(1)	3528(1)	5689(1)	35(1)
C(1)	3053(2)	3453(1)	6550(1)	30(1)
C(2)	1702(2)	4060(1)	6245(1)	39(1)
C(3)	455(2)	3966(1)	6918(2)	51(1)
C(4)	549(2)	3249(2)	7902(2)	55(1)
C(5)	1882(2)	2649(1)	8200(1)	49(1)
C(6)	3168(2)	2725(1)	7541(1)	36(1)
C(7)	4570(2)	2025(1)	7909(2)	56(1)
C(8)	6232(2)	2490(1)	8008(1)	42(1)
C(9)	6327(2)	3604(1)	8359(1)	31(1)
C(10)	6855(2)	3954(1)	9609(1)	39(1)
C(11)	6954(2)	4984(1)	9885(1)	46(1)
C(12)	6533(2)	5706(1)	8930(1)	44(1)
C(13)	6011(2)	5392(1)	7672(1)	35(1)
C(14)	5914(1)	4358(1)	7429(1)	27(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

O(1)-N(1)	1.2527(14)	C(5)-C(6)	1.390(2)
O(1')-N(2)	1.228(10)	C(6)-C(7)	1.503(2)
N(1)-N(2)	1.2633(16)	C(7)-C(8)	1.527(2)
N(1)-C(14)	1.4688(15)	C(8)-C(9)	1.4977(19)
N(2)-C(1)	1.4341(17)	C(9)-C(14)	1.3903(18)
C(1)-C(2)	1.3897(19)	C(9)-C(10)	1.3947(18)
C(1)-C(6)	1.4002(18)	C(10)-C(11)	1.373(2)
C(2)-C(3)	1.373(2)	C(11)-C(12)	1.381(2)
C(3)-C(4)	1.386(3)	C(12)-C(13)	1.3862(18)
C(4)-C(5)	1.373(3)	C(13)-C(14)	1.3728(19)
O(1)-N(1)-N(2)	121.01(10)	C(5)-C(6)-C(7)	119.03(13)
O(1)-N(1)-C(14)	115.58(10)	C(1)-C(6)-C(7)	124.10(14)
N(2)-N(1)-C(14)	123.32(10)	C(6)-C(7)-C(8)	117.75(12)
O(1')-N(2)-N(1)	107.0(15)	C(9)-C(8)-C(7)	114.49(12)
O(1')-N(2)-C(1)	135.8(15)	C(14)-C(9)-C(10)	115.93(12)
N(1)-N(2)-C(1)	117.06(10)	C(14)-C(9)-C(8)	120.99(11)
C(2)-C(1)-C(6)	120.93(13)	C(10)-C(9)-C(8)	123.07(12)
C(2)-C(1)-N(2)	115.83(11)	C(11)-C(10)-C(9)	121.21(13)
C(6)-C(1)-N(2)	122.74(12)	C(10)-C(11)-C(12)	120.89(13)
C(3)-C(2)-C(1)	120.67(14)	C(11)-C(12)-C(13)	119.84(13)
C(2)-C(3)-C(4)	119.18(15)	C(14)-C(13)-C(12)	117.88(12)
C(5)-C(4)-C(3)	120.03(15)	C(13)-C(14)-C(9)	124.25(11)
C(4)-C(5)-C(6)	122.32(14)	C(13)-C(14)-N(1)	118.70(11)
C(5)-C(6)-C(1)	116.87(14)	C(9)-C(14)-N(1)	116.87(11)

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)	54(1)	29(1)	1(1)	17(1)	3(1)
N(1)	37(1)	33(1)	20(1)	1(1)	6(1)	6(1)
N(2)	43(1)	38(1)	24(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(1)	35(1)	30(1)	23(1)	-4(1)	-3(1)	-5(1)
C(2)	37(1)	40(1)	36(1)	2(1)	-6(1)	-4(1)
C(3)	32(1)	56(1)	62(1)	-7(1)	0(1)	-4(1)
C(4)	43(1)	69(1)	55(1)	-10(1)	13(1)	-24(1)
C(5)	58(1)	49(1)	36(1)	3(1)	1(1)	-28(1)
C(6)	44(1)	29(1)	31(1)	0(1)	-6(1)	-10(1)
C(7)	67(1)	30(1)	62(1)	8(1)	-15(1)	-1(1)
C(8)	53(1)	34(1)	36(1)	3(1)	-3(1)	15(1)
C(9)	28(1)	36(1)	27(1)	2(1)	0(1)	4(1)
C(10)	40(1)	49(1)	26(1)	4(1)	-5(1)	-1(1)
C(11)	53(1)	55(1)	27(1)	-8(1)	-1(1)	-13(1)
C(12)	55(1)	37(1)	39(1)	-9(1)	9(1)	-15(1)
C(13)	41(1)	34(1)	30(1)	2(1)	7(1)	-6(1)
C(14)	25(1)	35(1)	21(1)	-1(1)	3(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(2)	1642	4539	5570	47
H(3)	-452	4382	6714	61
H(4)	-300	3175	8367	66
H(5)	1927	2169	8873	58
H(7A)	4485	1468	7276	67
H(7B)	4481	1716	8745	67
H(8A)	6958	2107	8657	50
H(8B)	6601	2402	7178	50
H(10)	7149	3477	10275	47
H(11)	7313	5200	10736	55
H(12)	6600	6409	9132	52
H(13)	5732	5873	7006	41

6.4.4 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2] diazocin (12)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges18.

Identification code	herges18	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ N ₂	
Formula weight	208.26	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.5090(6) Å	α = 90°.
	b = 13.1425(7) Å	β = 92.759(8)°.
	c = 9.9040(6) Å	γ = 90°.
Volume	1106.28(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.250 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.075 mm ⁻¹	
F(000)	440	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.58 to 28.07°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -12 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	10511	
Independent reflections	2666 [R(int) = 0.0432]	
Completeness to theta = 28.07°	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2666 / 0 / 165	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1251	
R indices (all data)	R1 = 0.0682, wR2 = 0.1372	
Extinction coefficient	0.15(2)	
Largest diff. peak and hole	0.193 and -0.179 e.Å ⁻³	

Comments:

All nonhydrogen atoms were refined anisotropic. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model.

Two carbon atoms are disordered and were refined using a split model.

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	$U(\text{eq})$
N(1)	4425(1)	6349(1)	609(1)	33(1)
N(2)	5733(1)	6021(1)	1008(1)	37(1)
C(1)	6037(1)	5723(1)	2404(1)	33(1)
C(2)	6338(2)	4700(1)	2636(1)	43(1)
C(3)	6802(2)	4374(1)	3922(2)	50(1)
C(4)	6997(2)	5074(1)	4956(2)	49(1)
C(5)	6702(2)	6082(1)	4710(1)	47(1)
C(6)	6212(2)	6440(1)	3430(1)	39(1)
C(7)	5758(8)	7583(4)	3483(8)	47(1)
C(8)	4497(9)	7953(6)	2468(8)	38(1)
C(7')	6125(6)	7525(3)	2968(6)	45(1)
C(8')	4423(11)	7924(6)	2926(8)	56(2)
C(9)	3105(2)	7221(1)	2466(1)	35(1)
C(10)	1738(2)	7328(1)	3160(2)	49(1)
C(11)	474(2)	6691(2)	2926(2)	58(1)
C(12)	539(2)	5915(1)	1976(2)	54(1)
C(13)	1877(2)	5796(1)	1259(1)	39(1)
C(14)	3149(1)	6438(1)	1517(1)	27(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-N(2)	1.241(2)	C(7)-C(8)	1.515(10)
N(1)-C(14)	1.448(2)	C(8)-C(9)	1.526(8)
N(2)-C(1)	1.447(2)	C(7')-C(8')	1.539(11)
C(1)-C(2)	1.386(2)	C(8')-C(9)	1.507(8)
C(1)-C(6)	1.389(2)	C(9)-C(10)	1.387(2)
C(2)-C(3)	1.383(2)	C(9)-C(14)	1.395(2)
C(3)-C(4)	1.381(2)	C(10)-C(11)	1.374(3)
C(4)-C(5)	1.368(2)	C(11)-C(12)	1.390(3)
C(5)-C(6)	1.397(2)	C(12)-C(13)	1.380(2)
C(6)-C(7')	1.498(5)	C(13)-C(14)	1.386(2)
C(6)-C(7)	1.552(6)		
N(2)-N(1)-C(14)	121.2(1)	C(7)-C(8)-C(9)	108.8(6)
N(1)-N(2)-C(1)	121.0(1)	C(6)-C(7')-C(8')	111.5(5)
C(2)-C(1)-C(6)	121.6(2)	C(9)-C(8')-C(7')	119.0(6)
C(2)-C(1)-N(2)	116.3(2)	C(10)-C(9)-C(14)	117.3(2)
C(6)-C(1)-N(2)	121.6(2)	C(10)-C(9)-C(8')	114.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.7(2)	C(14)-C(9)-C(8')	127.8(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(2)	C(10)-C(9)-C(8)	127.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	119.9(2)	C(14)-C(9)-C(8)	114.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)	122.2(2)	C(8')-C(9)-C(8)	17.5(3)
C(1)-C(6)-C(5)	116.9(2)	C(11)-C(10)-C(9)	121.5(2)
C(1)-C(6)-C(7')	114.8(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120.3(2)
C(5)-C(6)-C(7')	127.3(3)	C(13)-C(12)-C(11)	119.5(2)
C(1)-C(6)-C(7)	131.5(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119.5(2)
C(5)-C(6)-C(7)	111.1(3)	C(13)-C(14)-C(9)	121.8(2)
C(7')-C(6)-C(7)	23.2(2)	C(13)-C(14)-N(1)	116.0(2)
C(8)-C(7)-C(6)	117.3(5)	C(9)-C(14)-N(1)	121.5(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)	41(1)	38(1)	21(1)	2(1)	4(1)	1(1)
N(2)	38(1)	49(1)	26(1)	6(1)	8(1)	3(1)
C(1)	23(1)	49(1)	25(1)	7(1)	6(1)	0(1)
C(2)	44(1)	52(1)	34(1)	1(1)	8(1)	19(1)
C(3)	51(1)	56(1)	43(1)	13(1)	5(1)	20(1)
C(4)	38(1)	75(1)	33(1)	15(1)	-4(1)	4(1)
C(5)	38(1)	65(1)	36(1)	-4(1)	-11(1)	-10(1)
C(6)	30(1)	45(1)	42(1)	5(1)	-8(1)	-13(1)
C(7)	48(3)	45(2)	48(3)	-7(2)	-5(2)	-21(2)
C(8)	48(2)	24(2)	42(3)	3(3)	-2(2)	-6(1)
C(7')	57(2)	34(2)	45(2)	-1(2)	3(2)	-21(2)
C(8')	91(4)	25(2)	50(3)	-2(3)	-12(3)	-6(2)
C(9)	41(1)	27(1)	35(1)	1(1)	0(1)	6(1)
C(10)	55(1)	51(1)	41(1)	1(1)	9(1)	24(1)
C(11)	39(1)	78(1)	58(1)	27(1)	17(1)	22(1)
C(12)	30(1)	61(1)	70(1)	25(1)	-6(1)	-6(1)
C(13)	39(1)	38(1)	40(1)	4(1)	-11(1)	-4(1)
C(14)	32(1)	28(1)	22(1)	6(1)	-1(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(2)	6225	4225	1915	51
H(3)	6987	3671	4092	60
H(4)	7334	4856	5838	58
H(5)	6836	6554	5433	56
H(7A)	5405	7731	4400	57
H(7B)	6721	7988	3359	57
H(8A)	4921	7983	1556	46
H(8B)	4152	8645	2715	46
H(7C)	6544	7578	2056	54
H(7D)	6788	7952	3591	54
H(8C)	4203	8163	3846	67
H(8D)	4375	8528	2327	67
H(10)	1674	7853	3814	58
H(11)	-450	6781	3414	70
H(12)	-331	5470	1823	64
H(13)	1926	5279	592	47

6.4.5 4,4'-Azo-bis(benzylbromid) (37)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges29.

Identification code	herges29	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ N ₂	
Formula weight	368.08	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	?	
Space group	?	
Unit cell dimensions	a = 12.9723(14) Å	α = 90°.
	b = 4.4944(4) Å	β = 102.527(14)°.
	c = 11.6290(15) Å	γ = 90°.
Volume	661.86(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.847 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.106 mm ⁻¹	
F(000)	360	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	3.22 to 27.97°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -5 ≤ k ≤ 5, -15 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	4288	
Independent reflections	1575 [R(int) = 0.0397]	
Completeness to theta = 27.97°	99.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1575 / 11 / 108	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0370, wR ₂ = 0.0859	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0555, wR ₂ = 0.0930	
Extinction coefficient	0.011(2)	
Largest diff. peak and hole	0.584 and -0.569 e.Å ⁻³	

Remarks:

The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined using fixed isotropic displacement parameters using the riding model. Large parts of the molecule are disordered in two orientations and were refined using a split model with restraints and anisotropic displacement parameters for the orientation with higher occupancy (sof = 0.77) and isotropic displacement parameters for the orientation with lower occupancy (sof = 0.23).

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)
Br(1)	9342(1)	6400(1)	3382(1)	34(1)
N(1)	5000(3)	650(10)	4521(3)	22(1)
C(1)	5884(4)	2595(11)	4584(7)	18(1)
C(2)	5900(3)	4099(12)	3549(7)	20(1)
C(3)	6727(7)	6034(19)	3482(6)	22(2)
C(5)	7533(7)	4910(20)	5513(7)	25(2)
C(6)	6712(6)	3043(12)	5580(6)	22(1)
N(1')	5377(10)	400(30)	5390(11)	12(4)
C(1')	6107(15)	2430(40)	5042(19)	16(4)
C(2')	5881(13)	3620(40)	3935(18)	17(5)
C(3')	6590(20)	5550(70)	3560(20)	19(7)
C(5')	7720(20)	5240(80)	5500(30)	20(7)
C(6')	7030(20)	3340(70)	5840(20)	41(9)
C(4)	7551(2)	6397(8)	4438(3)	22(1)
C(7)	8434(3)	8415(9)	4311(4)	33(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Br(1)-C(7)	1.983(4)	N(1')-N(1'A)	1.24(3)
N(1)-N(1A)	1.257(9)	N(1')-C(1')	1.433(14)
N(1)-C(1)	1.431(6)	C(1')-C(2')	1.366(18)
C(1)-C(2)	1.384(8)	C(1')-C(6')	1.407(19)
C(1)-C(6)	1.413(9)	C(2')-C(3')	1.395(18)
C(2)-C(3)	1.397(9)	C(3')-C(4)	1.48(3)
C(3)-C(4)	1.374(8)	C(5')-C(4)	1.32(3)
C(5)-C(6)	1.372(9)	C(5')-C(6')	1.357(18)
C(5)-C(4)	1.421(9)	C(4)-C(7)	1.493(5)
N(1A)-N(1)-C(1)	113.1(6)	C(4)-C(5')-C(6')	123(2)
C(2)-C(1)-C(6)	119.4(4)	C(5')-C(6')-C(1')	120(2)
C(2)-C(1)-N(1)	114.7(6)	C(5')-C(4)-C(3)	130.8(11)
C(6)-C(1)-N(1)	126.0(6)	C(5')-C(4)-C(5)	11.0(11)
C(1)-C(2)-C(3)	120.6(5)	C(3)-C(4)-C(5)	119.9(5)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(6)	C(5')-C(4)-C(3')	119.0(12)
C(6)-C(5)-C(4)	119.9(6)	C(3)-C(4)-C(3')	11.8(9)
C(5)-C(6)-C(1)	120.1(5)	C(5)-C(4)-C(3')	108.1(9)
N(1'A)-N(1')-C(1')	116.5(18)	C(5')-C(4)-C(7)	111.1(11)
C(2')-C(1')-C(6')	119.2(15)	C(3)-C(4)-C(7)	118.1(5)
C(2')-C(1')-N(1')	119.7(17)	C(5)-C(4)-C(7)	122.0(5)
C(6')-C(1')-N(1')	121.0(18)	C(3')-C(4)-C(7)	129.9(9)
C(1')-C(2')-C(3')	121.0(16)	C(4)-C(7)-Br(1)	109.6(3)
C(2')-C(3')-C(4)	117.4(17)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, -y, -z+1$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropicdisplacement 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}
Br(1)	28(1)	40(1)	38(1)	8(1)	18(1)	3(1)
N(1)	24(2)	22(2)	23(2)	0(2)	11(2)	-1(2)
C(1)	18(2)	17(2)	21(3)	1(2)	6(2)	0(2)
C(2)	23(2)	20(3)	19(3)	1(2)	8(2)	-2(2)
C(3)	26(3)	18(4)	27(3)	0(2)	16(2)	-5(2)
C(5)	22(3)	29(4)	27(3)	-2(2)	12(3)	-8(3)
C(6)	25(3)	20(3)	24(3)	-1(2)	12(3)	-1(2)
C(4)	20(1)	21(2)	27(2)	-5(1)	10(1)	-2(1)
C(7)	29(2)	25(2)	49(2)	-7(2)	19(2)	-4(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)	5343	3812	2878	24
H(3)	6721	7100	2775	27
H(5)	8088	5219	6184	30
H(6)	6701	2046	6297	27
H(2')	5235	3124	3410	21
H(3')	6453	6289	2780	23
H(5')	8346	5749	6051	25
H(6')	7168	2618	6631	49
H(7A)	8857	8942	5100	39
H(7B)	8144	10273	3910	39

6.4.6 *N,N*-(Bispicolyl)-1,4-diaminobenzoltrihydrochlorid (117·HCl)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges45 (B117HCl).

Identification code	herges45	
Empirical formula	C ₁₈ H _{21.67} Cl ₃ N ₄ O _{0.33}	
Formula weight	405.74	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.6600(7) Å	α = 91.898(9)°.
	b = 10.7095(9) Å	β = 103.506(9)°.
	c = 16.3186(12) Å	γ = 110.484(9)°.
Volume	1525.5(2) Å ³	
Z	3	
Density (calculated)	1.325 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.461 mm ⁻¹	
F(000)	634	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.28 to 26.02°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	9820	
Independent reflections	9473 [R(int) = 0.0364]	
Completeness to theta = 26.02°	96.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9473 / 3 / 685	
Goodness-of-fit on F ²	0.949	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1070	
R indices (all data)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1147	
Absolute structure parameter	0.00(14)	
Extinction coefficient	0.0090(16)	
Largest diff. peak and hole	0.937 and -0.681 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. All H atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model.

The crystal is racemically twinned and was refined using a twin refinement (BASF parameter: 0.28(6)). A search for higher metric symmetry suggests space group P-1. In this case one of the three crystallographically independent molecules must be located on a center of inversion and therefore, is disordered.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	2833(1)	-3409(1)	7251(1)	30(1)
Cl(2)	8636(1)	2044(1)	6063(1)	36(1)
Cl(3)	6121(1)	7564(1)	10285(1)	31(1)
Cl(4)	1082(1)	82(1)	444(1)	33(1)
Cl(5)	-1394(1)	5640(1)	4493(1)	34(1)
Cl(6)	4365(1)	1069(1)	3444(1)	28(1)
Cl(7)	967(2)	-3451(2)	9568(1)	45(1)
Cl(8)	6091(2)	1025(2)	1105(1)	35(1)
Cl(9)	12807(1)	10950(1)	5949(1)	30(1)
N(1)	4701(4)	7617(4)	2192(3)	18(1)
N(2)	3922(5)	2113(4)	1703(3)	21(1)
C(1)	4483(5)	6257(5)	2088(3)	16(1)
C(2)	3343(5)	5373(5)	1420(3)	20(1)
C(3)	3123(6)	4025(5)	1291(3)	21(1)
C(4)	4099(5)	3546(5)	1844(3)	18(1)
C(5)	5218(5)	4375(5)	2524(3)	20(1)
C(6)	5422(5)	5736(5)	2661(3)	22(1)
C(11)	2072(5)	7530(5)	1977(3)	18(1)
N(3)	773(5)	7305(5)	1365(3)	35(1)
C(12)	-628(6)	6793(8)	1500(5)	49(2)
C(13)	-778(7)	6477(7)	2291(5)	41(2)
C(14)	526(7)	6714(6)	2944(4)	36(1)
C(15)	1949(6)	7228(6)	2772(4)	30(1)
C(16)	3551(5)	8094(5)	1713(3)	19(1)
C(21)	7440(6)	8988(5)	2878(3)	20(1)
N(4)	7674(4)	9081(4)	2101(3)	23(1)
C(22)	9090(6)	9624(6)	1975(4)	32(1)
C(23)	10341(6)	10089(6)	2657(4)	36(1)
C(24)	10139(6)	9957(6)	3468(4)	31(1)
C(25)	8691(6)	9407(6)	3581(4)	28(1)
C(26)	5805(6)	8480(5)	2948(3)	22(1)
N(11)	3827(4)	-5276(4)	5149(3)	25(1)
N(12)	5192(4)	315(4)	5240(2)	22(1)
C(31)	4163(4)	-3902(4)	5138(3)	20(1)
C(32)	5637(4)	-3012(4)	5136(3)	18(1)
C(33)	5967(4)	-1651(5)	5178(3)	20(1)
C(34)	4838(4)	-1137(4)	5193(3)	18(1)
C(35)	3363(5)	-1995(4)	5156(3)	23(1)
C(36)	3033(4)	-3365(4)	5135(3)	22(1)
C(41)	6108(5)	-5579(5)	6056(3)	22(1)
N(13)	7621(4)	-5123(4)	6099(3)	25(1)
C(42)	8710(7)	-4869(6)	6834(4)	37(2)
C(43)	8309(8)	-5051(7)	7575(4)	44(2)
C(44)	6756(8)	-5519(6)	7561(4)	41(1)
C(45)	5671(6)	-5754(6)	6804(3)	33(1)
C(46)	5002(5)	-5858(5)	5186(3)	20(1)
C(51)	1130(5)	-6509(5)	4423(3)	22(1)
N(14)	-316(5)	-7093(4)	4478(3)	28(1)
C(52)	-1534(7)	-7461(6)	3780(5)	42(2)
C(53)	-1307(8)	-7239(7)	2997(5)	49(2)
C(54)	142(8)	-6667(6)	2916(4)	46(2)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(55)	1385(6)	-6273(6)	3631(4)	34(1)
C(56)	2347(5)	-6131(5)	5244(3)	27(1)
N(21)	2448(4)	38(4)	8413(3)	19(1)
N(22)	3226(5)	5519(4)	8945(3)	23(1)
C(61)	2652(5)	1400(5)	8539(3)	18(1)
C(62)	1763(5)	1961(5)	7976(3)	20(1)
C(63)	1961(5)	3294(5)	8103(3)	21(1)
C(64)	3050(5)	4120(5)	8814(3)	20(1)
C(65)	3954(5)	3602(5)	9370(3)	22(1)
C(66)	3775(5)	2262(5)	9248(3)	20(1)
C(71)	-296(5)	-1290(5)	7806(3)	17(1)
N(23)	-464(4)	-1402(5)	8590(3)	24(1)
C(72)	-1811(6)	-1886(7)	8786(4)	32(1)
C(73)	-3133(6)	-2276(6)	8140(4)	30(1)
C(74)	-3043(6)	-2145(6)	7316(4)	26(1)
C(75)	-1612(6)	-1659(5)	7145(3)	23(1)
C(76)	1310(5)	-818(5)	7684(3)	21(1)
C(81)	5149(5)	202(5)	8689(3)	19(1)
N(24)	6381(5)	347(5)	9308(3)	35(1)
C(82)	7817(7)	874(8)	9215(5)	51(2)
C(83)	8045(7)	1304(7)	8466(5)	44(2)
C(84)	6800(7)	1171(6)	7815(4)	38(1)
C(85)	5335(7)	596(6)	7919(4)	31(1)
C(86)	3618(5)	-410(5)	8897(3)	20(1)
O(1)	9530(4)	8575(4)	5437(2)	38(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-C(1)	1.395(6)	C(11)-C(16)	1.514(6)
N(1)-C(16)	1.457(6)	N(3)-C(12)	1.346(7)
N(1)-C(26)	1.461(7)	C(12)-C(13)	1.372(9)
N(2)-C(4)	1.486(6)	C(13)-C(14)	1.385(9)
C(1)-C(2)	1.393(7)	C(14)-C(15)	1.390(7)
C(1)-C(6)	1.415(6)	C(21)-N(4)	1.340(6)
C(2)-C(3)	1.385(7)	C(21)-C(25)	1.384(7)
C(3)-C(4)	1.392(6)	C(21)-C(26)	1.513(7)
C(4)-C(5)	1.376(7)	N(4)-C(22)	1.354(6)
C(5)-C(6)	1.403(7)	C(22)-C(23)	1.364(8)
C(11)-N(3)	1.348(6)	C(23)-C(24)	1.387(8)
C(11)-C(15)	1.370(7)	C(24)-C(25)	1.373(8)
C(1)-N(1)-C(16)	120.2(4)	C(12)-N(3)-C(11)	123.0(5)
C(1)-N(1)-C(26)	119.4(4)	N(3)-C(12)-C(13)	119.9(6)
C(16)-N(1)-C(26)	117.8(4)	C(12)-C(13)-C(14)	119.2(5)
C(2)-C(1)-N(1)	121.3(4)	C(13)-C(14)-C(15)	118.9(6)
C(2)-C(1)-C(6)	117.9(4)	C(11)-C(15)-C(14)	120.9(5)
N(1)-C(1)-C(6)	120.8(5)	N(1)-C(16)-C(11)	111.0(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.6(4)	N(4)-C(21)-C(25)	119.0(5)
C(2)-C(3)-C(4)	118.5(5)	N(4)-C(21)-C(26)	118.1(4)
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(5)	C(25)-C(21)-C(26)	122.8(5)
C(5)-C(4)-N(2)	119.4(4)	C(21)-N(4)-C(22)	122.5(5)
C(3)-C(4)-N(2)	119.6(5)	N(4)-C(22)-C(23)	119.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(4)	C(22)-C(23)-C(24)	119.1(5)
C(5)-C(6)-C(1)	119.6(5)	C(25)-C(24)-C(23)	120.2(5)
N(3)-C(11)-C(15)	118.1(4)	C(24)-C(25)-C(21)	119.4(5)
N(3)-C(11)-C(16)	116.2(4)	N(1)-C(26)-C(21)	113.6(4)
C(15)-C(11)-C(16)	125.8(5)		

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(11)-C(31)	1.394(6)	C(41)-C(46)	1.512(7)
N(11)-C(56)	1.450(5)	N(13)-C(42)	1.344(7)
N(11)-C(46)	1.465(5)	C(42)-C(43)	1.353(9)
N(12)-C(34)	1.466(5)	C(43)-C(44)	1.400(9)
C(31)-C(36)	1.400(5)	C(44)-C(45)	1.370(8)
C(31)-C(32)	1.409(6)	C(51)-N(14)	1.342(6)
C(32)-C(33)	1.374(6)	C(51)-C(55)	1.386(8)
C(33)-C(34)	1.388(5)	C(51)-C(56)	1.496(7)
C(34)-C(35)	1.385(6)	N(14)-C(52)	1.363(8)
C(35)-C(36)	1.385(6)	C(52)-C(53)	1.361(10)
C(41)-N(13)	1.353(6)	C(53)-C(54)	1.358(10)
C(41)-C(45)	1.380(7)	C(54)-C(55)	1.394(8)
C(31)-N(11)-C(56)	119.6(3)		
C(31)-N(11)-C(46)	121.5(3)	C(42)-N(13)-C(41)	123.0(5)
C(56)-N(11)-C(46)	118.3(3)	N(13)-C(42)-C(43)	119.9(5)
N(11)-C(31)-C(36)	120.3(4)	C(42)-C(43)-C(44)	119.1(5)
N(11)-C(31)-C(32)	121.6(3)	C(45)-C(44)-C(43)	119.8(6)
C(36)-C(31)-C(32)	118.0(4)	C(44)-C(45)-C(41)	120.0(5)
C(33)-C(32)-C(31)	120.6(3)	N(11)-C(46)-C(41)	113.0(4)
C(32)-C(33)-C(34)	120.4(4)	N(14)-C(51)-C(55)	118.8(5)
C(35)-C(34)-C(33)	120.1(4)	N(14)-C(51)-C(56)	116.0(5)
C(35)-C(34)-N(12)	119.5(3)	C(55)-C(51)-C(56)	125.2(4)
C(33)-C(34)-N(12)	120.4(3)	C(51)-N(14)-C(52)	122.0(5)
C(34)-C(35)-C(36)	119.7(4)	C(53)-C(52)-N(14)	120.1(6)
C(35)-C(36)-C(31)	121.1(4)	C(54)-C(53)-C(52)	119.5(6)
N(13)-C(41)-C(45)	118.2(5)	C(53)-C(54)-C(55)	120.3(6)
N(13)-C(41)-C(46)	117.6(4)	C(51)-C(55)-C(54)	119.3(5)
C(45)-C(41)-C(46)	124.2(4)	N(11)-C(56)-C(51)	112.2(4)
N(21)-C(61)	1.404(6)	C(71)-C(76)	1.517(6)
N(21)-C(76)	1.441(7)	N(23)-C(72)	1.340(6)
N(21)-C(86)	1.455(6)	C(72)-C(73)	1.373(8)
N(22)-C(64)	1.451(6)	C(73)-C(74)	1.377(8)
C(61)-C(62)	1.404(6)	C(74)-C(75)	1.395(7)
C(61)-C(66)	1.418(7)	C(81)-N(24)	1.326(6)
C(62)-C(63)	1.375(7)	C(81)-C(85)	1.371(7)
C(63)-C(64)	1.394(7)	C(81)-C(86)	1.516(6)
C(64)-C(65)	1.377(7)	N(24)-C(82)	1.349(7)
C(65)-C(66)	1.386(7)	C(82)-C(83)	1.359(9)
C(71)-N(23)	1.332(6)	C(83)-C(84)	1.366(9)
C(71)-C(75)	1.384(7)	C(84)-C(85)	1.385(8)
C(61)-N(21)-C(76)	119.7(4)	C	
C(61)-N(21)-C(86)	118.8(4)	C(71)-N(23)-C(72)	125.0(5)
C(76)-N(21)-C(86)	119.8(4)	N(23)-C(72)-C(73)	118.6(5)
N(21)-C(61)-C(62)	121.8(5)	C(72)-C(73)-C(74)	119.4(5)
N(21)-C(61)-C(66)	120.6(4)	C(73)-C(74)-C(75)	119.7(5)
C(62)-C(61)-C(66)	117.6(5)	C(71)-C(75)-C(74)	119.8(5)
C(63)-C(62)-C(61)	121.7(5)	N(21)-C(76)-C(71)	112.8(4)
C(62)-C(63)-C(64)	119.9(4)	N(24)-C(81)-C(85)	118.7(4)
C(65)-C(64)-C(63)	119.7(5)	N(24)-C(81)-C(86)	116.4(4)
C(65)-C(64)-N(22)	121.2(5)	C(85)-C(81)-C(86)	124.9(5)
C(63)-C(64)-N(22)	119.1(4)	C(81)-N(24)-C(82)	122.9(5)
C(64)-C(65)-C(66)	121.1(5)	N(24)-C(82)-C(83)	119.8(6)
C(65)-C(66)-C(61)	120.0(4)	C(82)-C(83)-C(84)	118.7(5)
N(23)-C(71)-C(75)	117.5(4)	C(83)-C(84)-C(85)	120.4(6)
N(23)-C(71)-C(76)	118.6(4)	C(81)-C(85)-C(84)	119.3(5)
(75)-C(71)-C(76)	123.9(4)	N(21)-C(86)-C(81)	113.3(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}
Cl(1)	23(1)	37(1)	26(1)	8(1)	4(1)	9(1)
Cl(2)	23(1)	37(1)	41(1)	2(1)	4(1)	5(1)
Cl(3)	23(1)	44(1)	19(1)	-2(1)	4(1)	4(1)
Cl(4)	25(1)	43(1)	21(1)	1(1)	3(1)	3(1)
Cl(5)	27(1)	39(1)	37(1)	5(1)	13(1)	11(1)
Cl(6)	21(1)	37(1)	24(1)	10(1)	2(1)	10(1)
Cl(7)	46(1)	77(1)	24(1)	-6(1)	0(1)	44(1)
Cl(8)	37(1)	45(1)	27(1)	0(1)	3(1)	23(1)
Cl(9)	34(1)	25(1)	37(1)	7(1)	16(1)	14(1)
N(1)	15(2)	23(2)	16(2)	-1(2)	-1(2)	8(2)
N(2)	25(2)	21(2)	18(2)	1(2)	2(2)	11(2)
C(1)	16(2)	25(3)	12(3)	0(2)	3(2)	16(2)
C(2)	19(2)	21(3)	20(3)	5(2)	2(2)	9(2)
C(3)	18(2)	25(3)	19(3)	2(2)	1(2)	9(2)
C(4)	17(2)	17(2)	18(3)	1(2)	3(2)	6(2)
C(5)	15(2)	24(3)	21(3)	5(2)	2(2)	8(2)
C(6)	15(2)	30(3)	16(3)	-1(2)	-3(2)	7(2)
C(11)	18(2)	16(2)	21(3)	2(2)	6(2)	10(2)
N(3)	23(2)	60(4)	29(3)	15(3)	7(2)	21(3)
C(12)	15(3)	78(5)	55(5)	13(4)	5(3)	22(3)
C(13)	26(3)	48(4)	60(5)	7(3)	26(3)	16(3)
C(14)	31(3)	40(3)	47(4)	16(3)	25(3)	15(3)
C(15)	26(3)	35(3)	32(3)	8(3)	13(2)	13(3)
C(16)	15(2)	24(3)	21(3)	10(2)	7(2)	8(2)
C(21)	23(3)	20(3)	17(3)	-1(2)	-1(2)	11(2)
N(4)	11(2)	33(2)	20(3)	1(2)	-3(2)	8(2)
C(22)	24(3)	45(3)	29(3)	9(3)	11(2)	13(3)
C(23)	11(2)	40(3)	48(4)	1(3)	1(2)	5(2)
C(24)	23(3)	35(3)	30(3)	3(3)	-9(2)	15(2)
C(25)	32(3)	33(3)	17(3)	-1(2)	-2(2)	14(2)
C(26)	25(3)	24(3)	16(3)	-2(2)	3(2)	10(2)
N(11)	11(2)	21(2)	39(2)	8(2)	2(2)	6(2)
N(12)	24(2)	24(2)	17(2)	3(2)	5(2)	9(2)
C(31)	16(2)	26(2)	17(2)	4(2)	1(2)	8(2)
C(32)	12(2)	28(2)	15(2)	6(2)	2(2)	10(2)
C(33)	17(2)	29(2)	16(2)	6(2)	4(2)	10(2)
C(34)	16(2)	16(2)	18(2)	1(2)	2(2)	4(2)
C(35)	18(2)	30(2)	21(3)	2(2)	4(2)	11(2)
C(36)	16(2)	21(2)	21(2)	2(2)	1(2)	1(2)
C(41)	17(2)	22(2)	27(3)	5(2)	5(2)	8(2)
N(13)	16(2)	23(2)	32(3)	2(2)	0(2)	7(2)
C(42)	19(3)	35(3)	50(4)	-5(3)	-7(3)	13(3)
C(43)	49(4)	41(4)	29(4)	0(3)	-17(3)	21(3)
C(44)	60(4)	40(3)	24(3)	12(3)	10(3)	18(3)
C(45)	35(3)	36(3)	21(3)	3(2)	4(2)	9(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}
C(46)	13(2)	22(2)	23(3)	0(2)	-1(2)	7(2)
C(51)	16(2)	19(2)	29(3)	1(2)	0(2)	8(2)
N(14)	15(2)	22(2)	42(3)	-2(2)	5(2)	3(2)
C(52)	22(3)	26(3)	64(5)	-7(3)	-10(3)	5(3)
C(53)	40(3)	41(4)	49(5)	-17(3)	-25(3)	19(3)
C(54)	62(4)	34(3)	32(4)	-6(3)	-8(3)	19(3)
C(55)	27(3)	34(3)	31(3)	1(3)	0(2)	4(2)
C(56)	12(2)	26(3)	38(3)	12(2)	4(2)	2(2)
N(21)	12(2)	17(2)	23(3)	4(2)	-1(2)	4(2)
N(22)	20(2)	24(2)	22(3)	1(2)	3(2)	6(2)
C(61)	9(2)	18(2)	22(3)	5(2)	6(2)	-1(2)
C(62)	15(2)	22(3)	19(3)	4(2)	2(2)	4(2)
C(63)	17(2)	27(3)	17(3)	2(2)	1(2)	9(2)
C(64)	18(2)	20(3)	25(3)	2(2)	9(2)	8(2)
C(65)	13(2)	30(3)	15(3)	-1(2)	-2(2)	2(2)
C(66)	18(2)	29(3)	13(3)	1(2)	-2(2)	12(2)
C(71)	14(2)	17(2)	18(3)	5(2)	3(2)	3(2)
N(23)	13(2)	41(3)	14(2)	7(2)	3(2)	6(2)
C(72)	13(2)	55(4)	24(3)	13(3)	5(2)	5(2)
C(73)	16(2)	40(3)	32(3)	10(3)	8(2)	7(2)
C(74)	11(2)	38(3)	23(3)	0(2)	0(2)	4(2)
C(75)	20(2)	29(3)	14(3)	2(2)	-2(2)	7(2)
C(76)	15(2)	21(3)	23(3)	0(2)	6(2)	3(2)
C(81)	15(2)	19(2)	25(3)	7(2)	6(2)	9(2)
N(24)	17(2)	66(4)	26(3)	19(3)	6(2)	19(2)
C(82)	21(3)	81(5)	54(5)	26(4)	10(3)	20(3)
C(83)	29(3)	50(4)	61(5)	13(4)	24(3)	16(3)
C(84)	47(3)	42(3)	37(4)	16(3)	27(3)	19(3)
C(85)	33(3)	43(3)	20(3)	10(3)	8(2)	15(3)
C(86)	18(2)	26(3)	21(3)	8(2)	5(2)	13(2)

H(1N) Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1N)	4680	2054	1480	32
H(2N)	2996	1641	1336	32
H(3N)	3981	1769	2206	32
H(2)	2692	5707	1037	24
H(3)	2324	3440	835	25
H(5)	5857	4025	2902	24
H(6)	6185	6303	3136	26
H(4N)	845	7502	853	42
H(12)	-1512	6651	1049	58
H(13)	-1764	6099	2389	49
H(14)	449	6529	3500	43
H(15)	2849	7372	3212	36
H(16A)	3353	7818	1098	23
H(16B)	3942	9087	1810	23
H(5N)	6878	8778	1656	28

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(22)	9211	9682	1415	38
H(23)	11338	10497	2577	43
H(26)	11004	10248	3947	37
H(25)	8551	9315	4136	34
H(26A)	5746	7972	3443	26
H(26B)	5519	9260	3056	26
H(6N)	5048	554	4706	33
H(7N)	6183	760	5537	33
H(8N)	4563	533	5507	33
H(32)	6408	-3356	5106	22
H(33)	6974	-1059	5197	24
H(35)	2581	-1646	5144	27
H(36)	2024	-3949	5118	26
H(9N)	7905	-4987	5625	30
H(42)	9759	-4562	6833	44
H(43)	9072	-4865	8098	52
H(44)	6455	-5673	8074	50
H(45)	4619	-6037	6795	39
H(46A)	5583	-5489	4767	24
H(46B)	4496	-6842	5024	24
H(10N)	-482	-7243	4980	33
H(52)	-2544	-7875	3840	51
H(53)	-2156	-7481	2510	59
H(54)	310	-6534	2369	55
H(55)	2398	-5849	3577	40
H(56A)	2050	-5656	5664	32
H(56B)	2429	-6958	5468	32
H(11N)	2466	5583	9164	35
H(12N)	3172	5859	8440	35
H(13N)	4151	5993	9313	35
H(62)	1006	1404	7494	23
H(63)	1357	3653	7707	26
H(65)	4714	4174	9845	26
H(66)	4405	1921	9641	24
H(14N)	372	-1138	9012	28
H(72)	-1849	-1956	9359	39
H(73)	-4102	-2635	8261	36
H(74)	-3950	-2384	6866	32
H(75)	-1542	-1581	6576	28
H(76A)	1568	-1612	7568	25
H(76B)	1335	-323	7183	25
H(15N)	6257	87	9800	42
H(82)	8666	945	9672	62
H(83)	9051	1691	8396	53
H(84)	6940	1473	7289	46
H(85)	4469	477	7460	38
H(86A)	3259	-1401	8781	24
H(86B)	3760	-175	9510	24
H(101)	9445	7675	5364	57
H(201)	10518	9243	5606	57

6.5 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
%	Prozent
Å	Angström
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Absch.	Abschnitt
asym.	asymmetrisch
Ausb.	Ausbeute
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CH	Cyclohexan
d	Tag(e)
DCM	Dichlormethan
FLC	Flashflüssigkeitschromatographie
g	Gramm
g/mol	Gramm pro Mol
ges.	gesättigt
griech.	griechisch
Hz	Hertz
i. Vak.	im Vakuum
k.A.	keine Angabe
kJ	kiloJoule
konz.	konzentriert
L	Liter
Lit.	Literatur
M	Molarität
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
min	Minuten
min.	minütig
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol	Mol
mol-äq.	Moläquivalent
N	Normalität
nm	Nanometer
n.a.	nicht angegeben
n.b.	nicht bestimmt
n.e.	nicht erhalten
org.	organisch
pN	picoNewton
proz.	prozentig
ps	Pikosekunde
PTK	Phasentransferkatalyse
quant.	quantitativ
Raumtemp.	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt

sym.	symmetrisch
techn.	technisch
verd.	verdünnt
Zers.	Zersetzung

7 Literatur

- [1] L. Stryer, *Biochemistry*, W.H. Freeman and Company, New York **1995**, p. 445.
- [2] Jakubowski, <http://employees.csbsju.edu/hjakubowski/classes/ch331/oxphos/olcouplingoxphos.html> **2008**.
- [3] T. Meier, www.mpibp-frankfurt.mpg.de/meier/ATPase.jpg **2008**.
- [4] John Wiley, Sons, *Copyright, all rights reserved* **1999**.
- [5] H. Noji, *Nature* **1997**, 386, 300.
- [6] L. Stryer, *Biochemistry*, W.H. Freeman and Company, New York **1995**, p. 393-396.
- [7] Yasuda R Noji H, Yoshida M, Kinoshita K Jr., *Nature* **1997**, 386, 217-219.
- [8] B. A. Feniouk, *Homepage B. A. Feniouk: Die ATPase* **2002**, <http://www.biologie.uni-osnabrueck.de/biophysik/Feniouk/Haupt.html>.
- [9] H. Kalckar, *Enzymologia* **1937**, 2, 47-52.
- [10] E.C. Slater, *Nature* **1953**, 172, 975-978.
- [11] Penefsky H.S., E.P. Maynard, D. Anima, E. Racker, *JBC* **1960**, 235, 3330-3336.
- [12] R.J.P. Williams, *J. Theor. Biol.* **1961**, 1, 1-17.
- [13] Mitchell, *Natur P.* **1961**, 199, 144-148.
- [14] Toyoshima, *Nature* **2000**, 405, 647-655.
- [15] M. W. Hosseini, J.M. Lehn, *Supramoleculuar Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, Chichester, **1997**, p. 421-448.
- [16] J.M. Lehn M. W. Hosseini, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1991**, 451-453.
- [17] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramoleculuar Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Buffins Lane, Chichester, England, **2000**, p. 656-659.
- [18] Jun-Ichi Anzai, Tetsuo Osa, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4039-4070.
- [19] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie-Eine Einführung*, Teubner Studienbücher: Chemie, Stuttgart, **1992**, p. 329.
- [20] S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1980**, 283.
- [21] N.A. Campbell, *Biologie. Spektrum Lehrbuch*, Herausgegeben von J.Markl, Spektrum Verlag, Heidelberg, Berlin, **2003**, p.
- [22] D.-P. Häder, *Photosynthese*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1999**, p. 1-55.
- [23] G. Kluge U. Lüttge, G. Bauer, *Botanik - Ein grundlegendes Lehrbuch. 1. Auflage, 1. korrigierter Nachdruck. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim* **1989**.
- [24] N. Campbell, *Biologie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1997**, p.
- [25] St. E. Palmer, *Vision Science: Photons to Phenomenology* MIT Press: Bradford Books, Cambridge, MA, **1999**, p. 1-60.

- [26] T. Pancur, F. Renth, F. Temps, B. Harbaum, A. Krüger, R. Herges, Chr. Näther, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1–5.
- [27] B. Stehn, *Diplomarbeit Univers. Kiel* **2004**.
- [28] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633.
- [29] H. K. Cammenga, F. Behrens, E. Wolf, *React. Solids [Proc. Int. Symp.]*, Plenum, New York, **1977**, p. 481-486.
- [30] D. Schulte-Frohlinde, *J. Liebigs Ann.* **1957**, *612*, 131-151.
- [31] P.D. Wildes, *J. Am. Chem Soc.* **1971**, *93*, 2004-2008.
- [32] E.V. Brown, *J. Am. Chem Soc.* **1975**, *97*, 621-627.
- [33] T. Pancur, F. Renth, F. Temps, B. Harbaum, A. Krüger, R. Herges, Chr. Näther, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1-5.
- [34] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie-Eine Einführung*, Teubner-Studienbücher: Chemie, Stuttgart, **1992**, p. 15.
- [35] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie-Eine Einführung*, Teubner-Studienbücher: Chemie, Stuttgart, **1992**, p.
- [36] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramoleculuar Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Buffins Lane, Chichester, England, **2000**, p. 14.
- [37] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch d. Anorg. Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1998**, p. 1532.
- [38] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem Soc.* **1967**, *26*, 7017-7036.
- [39] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch d. Anorg. Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1998**, p. 779.
- [40] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch d. Anorg. Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1998**, p. 782.
- [41] R. K. Osterheld, *Topics in Phosporus Chemistry*, Interscience, New York, **1972**, p. k.A.
- [42] K. Weber, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2119-2125.
- [43] E. Carriere, P. Castel, *C. r.* **1928**, *187*, 1292-1294.
- [44] D. C. Crans, A. D. Keramidas, C. Drouza, *Phosporous, Sulfur and Silicon* **1996**, *109*, 245-248.
- [45] J. J. Smee D.C. Crans, *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2003**, *4*, 175-239.
- [46] H. Sigel, A. Sigel, *Metal Ions in Biological Systems: Vanadium and Its Role for Life*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, **1995**, p.
- [47] Kluwer, *Vanadium in Biological Systems* Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, **1990**, p.

- [48] A.S. Tracey, J.S. Jaswal, S.J. Angus-Dunne, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5680-5685.
- [49] M.J. Gresser, A.S. Tracey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4215-4220.
- [50] D. Rehder, C. Weidemann, A. Duch, W. Priebisch, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*.
- [51] O.W. Howarth, R.E. Richards, *J. Chem. Soc.* **1965**, 864-870.
- [52] Harris, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press London, New York, San Francisco, **1978**, p. 5-7.
- [53] K. Schiller, E. Thilo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *310*, 261-285.
- [54] R. E. Richards O. W. Howarth, *J. Chem. Soc.* **1965**, 864-870.
- [55] N. Ingri, F. Brito, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1971-1996.
- [56] G. Geier G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Act.* **1963**, *4*, 906-926.
- [57] Shin Aoki Eiichi Kimura, Tohru Koike, Motoo Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3068-3076.
- [58] Eiichi Kimura Mitsuhiro Shionoya, and Motoo Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6730-6737.
- [59] Satoko Kajitani Tohru Koike, Ikushi Nakamura, Eiichi Kimura, Motoo Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1210-1219.
- [60] Saori Kaido Shin Aoki, Haruto Fujioka, Eiichi Kimura, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1023-1030.
- [61] St. Miltschitzky, B. König, *Synth. Commun.* **2004**, *Vol. 34*,, 1-8.
- [62] O. Wiest, Ch. B. Harrison, N. J. Saettel, R. Cibulka, M. Sax, B. König, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8183-8185.
- [63] R. Reichenbach-Klinke, B. König, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 121-130.
- [64] M. Subat, A. S. Borovik, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3185-3190.
- [65] Shin Aoki, Eiichi Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4542-4548.
- [66] H. Rau, *Photochromism: Molecules and Systems*, H. Dürr, H. Bouas-Laurent ed., Elsevier Science B.V, Amsterdam, **2003**, p. 10.
- [67] H. Satzger, S. Spörlein, J. Wachtveitl, C. Root, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *372*, 216.
- [68] C. Hansch, A. Leo, *Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley, New York, **1979**, p.
- [69] A. Neverov, Zhong-Lin Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16398-16405.
- [70] J. Huskens, D. A. Torres, Z. Kovacs, J. P. Andre, C. F. G. C. Geraldès, A. D. Sherry, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1495-1503.
- [71] P. Antunes, P.M. Campello, I. Santos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 1852-1860.
- [72] Soon Young Kim Dong Hoon Lee, Jong-in Hong, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4881-4884.

- [73] H. Tsukube, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7102-7108.
- [74] L. Burai, J. Ren, Z. Kovacs, E. Brücher, A. D. Sherry, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 69-75.
- [75] S. Mallik, R. D. Johnson, F. H. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8902-8911.
- [76] S. Mallik, R. D. Johnson, F. H. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2518-2520.
- [77] Ja Hyun Im Dong Hoon Lee, Seung Uk Son, Young Keun Chung, Jong-in Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7752-7753.
- [78] Dong Hoon Lee, Ja Hyun Im, Seung Uk Son, Young Keun Chung, Jong-in Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7752 - 7753.
- [79] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecluar Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Buffins Lane, Chichester, England, **2000**, p. 12.
- [80] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Buffins Lane, Chichester, England, **2000**, p. 9.
- [81] F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, Salle, Sauerländer, Frankfurt am Main, Aarau, **1979**, p.
- [82] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie-Eine Einführung*, Teubner Studienbücher: Chemie, Stuttgart, **1992**, p. 32-33.
- [83] S. Shinkai, K. Inuzuka, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1983**, 747.
- [84] S. Shinkai, *J. Am. Chem Soc.* **1983**, *105*, 1851.
- [85] S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 2581.
- [86] S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2879-2884.
- [87] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecluar Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Buffins Lane, Chichester, England, **2000**, p. 614.
- [88] G. Hervé, H. Bernard, N. Le Bris, M. Le Baccon, J.-J. Yaouanc, H. Handel, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 2517-2520.
- [89] A.C. Hervé, J.-J. Yaouanc, J.-C. Clément, H. Des Abbayes, L. Toupet, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 214-222.
- [90] V. Patinec, I. Gardinier, J.-J. Yaouanc, J.-C. Clement, H. Handel, H. Des Abbayes, *Inorg. Chem.* **1996**, 105-108.
- [91] R.C. Hoye, J. E. Richman, G. A. Dantas, M. F. Lightbourne, L.S. Shinneman, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2722-2725.
- [92] J. E. Richman, T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2268-2271.
- [93] C. M. Atkinson, W. Brown, J. McIntyre, C. E. Simpson, *J.* **1954**, 2023.
- [94] M. Chadim, P. Diaz, E. Garcia-Espana, J. Zavada, *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 1132-1139.
- [95] S. Shuguang, J. Saltmarsh, S. Mallik, K. Thomasson, *Chem. Commun.* **1998**, 519-520.

- [96] *Aktueller Preis bei ACROS Organics unter www.acros.be 07.02.2008.*
- [97] M.C. Rezende, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5265-5268.
- [98] R. W. Sandnes, K. Undheim, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 1402-1404.
- [99] G. Hervé, H. Bernard, L. Toupet, H. Handel, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 33-35.
- [100] H. Stetter, K.-H. Mayer, *Review: Zur Kenntnis der makrocyclischen Ringsysteme, VII. Herstellung und Eigenschaften makrocyclischer Tetramine* **1960**.
- [101] H. Stetter, W. Frank, R. Mertens, *Tetrahedron Letters* **1981**, *37*, 767-772.
- [102] B. A. Karcher D. W. White, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4921-4925.
- [103] T. Yoshino H. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 481-484.
- [104] S. Pulacchini, M. Watkinson, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *22*, 4233 - 4238.
- [105] A. D. Sherry F. Chavez, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2990-2992.
- [106] S. Brandès, C. Gros, F. Denat, P. Pullumbi, R. Guillard, *Bull Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 65-73.
- [107] A. C. Benniston, P. Gunning, R. D. Peacock, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 115-123.
- [108] K. P. Pulukkody, T. J. Norman, D. Parker, L. Royle, (in Part) Ch. J. Broan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 605-620.
- [109] B. C. Roy, S. Mallik, *Org. Lett.* **2001**, *Vol. 3*, 1877-1879.
- [110] H.G.O. Becker, *Organikum*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, **1998**, p.
- [111] M. Goerger, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3151.
- [112] Ch. Gansser, *Eur. J. Med. Chem.* **1975**, *10*, 273-275.
- [113] R. J. W Le Fèvre, J. Northcott, *J. Chem. Soc.* **1953**, 867.
- [114] D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann.* **1958**, *612*, 131-151.
- [115] A. Streitwieser, *Org. Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, **1994**, p. 794-975.
- [116] C. N. Banwell, E.M. Mccash, *Molekülspektroskopie - Ein Grundkurs*, R. Oldenbourg, Wien, **1999**, p. 217.
- [117] A. Streitwieser, *Org. Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, **1994**, p. 693.
- [118] R. Hütter, *Bunt und Verführerisch*, Orelli Füssli, Zürich, **1991**, p.
- [119] H. Rau, *Photochromism: Molecules and Systems*, H. Dürr, H. Bouas-Laurent ed., Elsevier Science B.V, Amsterdam, **2003**, p.
- [120] R. Siewertsen, *Diplomarbeit* **2006**.

- [121] P. Haberfield, *J. Am. Chem Soc.* **1975**, *97*, 5804-5806.
- [122] T. Asano, *J. Am. Chem Soc.* **1982**, *104*, 4900-4904.
- [123] P. Otruba (Iii.), *J. Org. Chem.* **1983**, *43*, 3448-3453.
- [124] B. Marcandalli, *J. Chem Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 589-593.
- [125] N. Nishimura, *J. Chem Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1839-1845.
- [126] D.L. Berveridge, *J. Am. Chem Soc.* **1966**, *88*, 1948-1953.
- [127] K. Ishii, S. Takeuchi, T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 398-400.
- [128] W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 385.
- [129] A. Abrash, S. Repinec, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1041.
- [130] D. C. Todd, J. M. Jean, S. J. Rosenthal, A. J. Ruggiero, D. Yang, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8658.
- [131] Houben Weyl, K.H. Schünderhütte, *Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Diarylazoverbindungen*, G. Thieme Verlag Stuttgart, **1965**, p. 219-462.
- [132] S. Gosh, A.K. Banthia, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2889-2896.
- [133] S. Ameerunisha, P.S. Zacharias, *J. Chem Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1679-1682.
- [134] E. Tauer, R. Machinek, *Liebigs Ann.* **1996**, 1213-1216.
- [135] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch d. Anorg. Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1998**, p. 822.
- [136] S. Wada, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8254-8257.
- [137] B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3315-3340.
- [138] B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2350-2352.
- [139] B. Jousselme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, E. Levillain, M. Allain J. Delaunay, P. Richomme, J. Roncali, *Chem. Eur.* **2003**, *9*, 5297-5306.
- [140] A.P. Terentev, Y. D. Mogilyanskii, *Eng.: Zh. Obshch. Khim.* **1961**, *31*, 326-331.
- [141] Houben-Weyl, W. Seidenfaden, *Methoden der Organischen Chemie: Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aromatischen Nitroverbindungen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1971**, p. 821-884.
- [142] W. W. Paudler, A. G. Zeiler, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3237.
- [143] S. Goldschmidt, *Ber. d. Chem. Ges.* **1920**, *53*, 28-45.
- [144] Ya. D. Mogilyanskii A. P. Terent'ev, *Zh. Obsh. Khi.* **1961**, *31*, 298-302.
- [145] Ya. D. Mogilyanskii A. P. Terent'ev, *Zh. Obsh. Khi.* **1957**, 2002-2004.
- [146] A. Wohl, K. Jaschinowski, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1919**, *52*, 51.
- [147] L. Horner, E.H. Winkelmann, *Angew. Chem.* **1961**, *71*, 349-365.

- [148] K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann, E. Winkelmann, *Liebigs Ann.* **1942**, 551, 80.
- [149] H.G.O. Becker, *Organikum*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, **1998**, p. 204.
- [150] T. Hideo, H. Takeshi, *Synlett* **2003**, 5, 702-704.
- [151] S. Han, R. A.V. Moore, Ronald E., *Bioorg. Chem.* **2002**, 30, 81-94.
- [152] S. Herzig, *Synlett* **2005**, 20, 3107-3108.
- [153] F. Wagner E. Kent Barefield, and Keith D. Hodges, *Inorganic Chemistry*, **1976**, Vol. 15, 1370-1377.
- [154] A. W.Snow, E. E. Foos, *Synthesis* **2003**, 4, 509-513.
- [155] F. Kazemi, A. R. Massah, M. Javaherian, *Tetrahedron* **2007**, 63, 5083 - 5087.
- [156] V. Wehner, H. Blum, M. Kurz, H. U. Stilz, *Synth.* **2002**, 14, 2023 - 2036.
- [157] Xia Chuan-Qin, Tan Xin-Yu, Chen Shan-Yong, Yue Yang, Yu Xiao-Qi, *Arkivoc* **2006**, 68-76.
- [158] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* **1993**, 65, 837.
- [159] W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 54, 509-510.
- [160] Arbeitskreis Lindhorst, *Mündl. Mitteilungen* **2005**.
- [161] K. Maie, M. Nakamura, K. Yamana, *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic acids* **2006**, 25, 453-462.
- [162] E. H. Axelrod, G. M. Milne, E. E. Von Tاملen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2139-2141.
- [163] J. P. H. Verheyden, J. G. Moffatt, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2289-2299.
- [164] C. Ciminelli, G. Granucci, M. Persico, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2327.
- [165] T. König, J.S. Wiczorek, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1530-1532.
- [166] M. Sato, Y. Mori, T. Iida, *Synth* **1992**, 539-540.
- [167] Hazell, *Polyhedron* **2000**, 19 1333–1338.
- [168] A. Hazel T. Buchen, L. Jessen, Chr. J. Mckenzie, L. Preuss Nielsen, J. Z. Pedersen, D. Schollmeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2697-2703.
- [169] I. Lednev, Y. Tian-Quing, R.E. Hester, J.N. Moore, *J. Phys. Chem A* **1997**, 101, 4966-4972.
- [170] Atkinson, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2023-2025.
- [171] Lu Xiao-Xia, Qin Sheng-Ying, Zhou Zhong-Yuan, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 346, 49-56.
- [172] D. Peters, *Dissertation Universität Kiel* **2005**.
- [173] S. Heath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6132-6135.

- [174] O. Iranzo, A. Y. Kovalevsky, J. R. Morrow, J. P. Richard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1988-1993.
- [175] C. Basheer, M. Vetrichelvan, V. Suresh, H. K. Lee, *Tet. Lett.* **2006**, *47*, 957-961.
- [176] Harris, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press London, New York, San Francisco, **1978**, p. 203-207.
- [177] G. Schwarzenbach, G. Geier, *Hel. Chim. Act.* **1963**, *46*, 906-926.
- [178] L. Newman, W. J. Lafleur, F. J. Brousaides, A. M. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4491.
- [179] N. Bailey, A. Carrington, K. A. K. Lott, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1960**, 290-297.
- [180] E. Thilo K. Schiller, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1961**, *310*, 261-285.
- [181] Y. J. V. Hatton, Saito, W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.* **1965**, *43*, 47-56.
- [182] G. Schwarzenbach, G. Geier, *Hel. Chim. Acta* **1963**, *46*, 906-926.
- [183] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch d. Anorg. Chemie, 101. Aufl. Walter de Gruyter & Co, Berlin* **1995**, S. 1444.
- [184] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch d. Anorg. Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1998**, p. 1206-1293.
- [185] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch d. Anorg. Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1998**, p. 1248.
- [186] P. R. Shukla, N. Ahmad, *Curr. Sci.* **1988**, *57*, 247.
- [187] R. Reichenbach-Klinke, B. König, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 121-130.
- [188] S. Hui-Chen, T. Nang, C. J. Burrows, St. E. Rokita, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3284-3288.
- [189] M. T. Azcondo, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1237-1244.
- [190] R. Yang, L. Zomba, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1499-1502.
- [191] T. Yokoyama, H. Kitagawa, M. Zenki, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *253*, 1-6.
- [192] R. Herges, *Mündl. Mitteilungen* **2007**.
- [193] Duval, *Bull. Soc. Chim.* **1910**, *7*, 727.
- [194] Hopf, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 567-577.
- [195] T. Winkler, *Dissertation* **2002**, 104.
- [196] G. M. Bagdar, *Soc.* **1951**, 3207.
- [197] K. Hess, *pers. Mitteilung* Kiel, 2005.
- [198] C. Nonnenberg, H. Gaub, I. Frank, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 1455-1461.
- [199] E. Tauer, R. Machinek, *Liebigs Ann.* **1996**, 1213-1216.

- [200] T. Pancur, *Dissertation, Universität zu Kiel* **2004**.
- [201] Y.-C. Lu, C.-W. Chang, E.W.G. Diau, *J. Chin. Chem. Soc.* **2002**, *49*, 693.
- [202] Y.-C. Lu, E.W.-G. Diau, H. Rau, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2090.
- [203] S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Physics* **1962**, *37*, 814-820.
- [204] S. Monti, G. Orlandi, P. Palmeri, *Chem. Phys.* **1982**, *71*, 87.
- [205] P. Cattaneo, M. Persico, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4739.
- [206] T. Ishikawa, T. Noro, T. Shoda, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7503.
- [207] M.L. Tiago, S. Ismail-Beigi, S.G. Louie, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 94331.
- [208] G. Hervé, H. Bernard, N. Le Bris, M. Le Baccon, J.-J. Yaouanc, H. Handel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2517-2520.
- [209] R. W. Sandnes, M. Gacek, K. Undheim, *Act. Chem. Scand.* **1998**, *52*, 1402-1404.
- [210] L. Zhi, K. Undheim, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 1247-1253.
- [211] J. Romba, D. Kuppert, B. Morgenstern, Ch. Neis, St. Steinhauser, Th. Weyhermueller, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2*, 314 - 328.
- [212] Amundsen, Longley, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *62*, 2811.
- [213] H. Schumann, U. A. Boettger, K. Zietzke, H. Hemling, G. Kociok-Koehn, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 267-278.
- [214] F. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2175-2182.
- [215] H. Stetter, K.-H. Mayer, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1410.
- [216] J. E. Richman, H. E. Simmons, *Pergamon* **1974**, *30*, 1769-1774.
- [217] Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 516.
- [218] Drake, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 677.
- [219] B. Jusselme, M. Oae, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 2127-2129.
- [220] Mease, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1797.
- [221] Tomlinson, *J. Chem. Soc.* **1946**, 756.
- [222] Patent: I.G. Farbenindustrie, *DE715820* **1937**.
- [223] Knabe, Kraeuter, *Arch. Pharm.* **1963**, *296*, 190-204.
- [224] Kmiecik, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*.
- [225] D. C. Barman, P. Saikia, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 3407-3412.
- [226] Bacon, Hamilton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2391-2393.
- [227] Y. Normua, H. Anzai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 111-114.
- [228] Dong Hak-Bae, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4448-4455.
- [229] P. Santurri, F. Robbins, R. Stubbings, *Org. Synth. Coll. Vol. V* **1973**, 341.

-
- [230] V. N. Listvan, A. P. Stasyuk, L. N. Kurgan, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1987**, 57, 1366-1371.
- [231] E. Snip, K. Koumoto, S. Shinkai, *Tetrahedron* **2002**, 58, 8863-8873.
- [232] I. S. Cho, L. Gong, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 7288-7291.
- [233] J. Sumaoka, K. Kawata, M. Komiyama, *Chem. Lett.* **1999**, 439-440.
- [234] T. Koenig, J.S. Wieczorek, *J. Org. Chem.* **1968**, Vol. 33, 1531.
- [235] D. F. Dos Santos, M. Argentini, R. Weinreich, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Act.* **2000**, 83, 2926.
- [236] Phillips, *J. Chem. Soc.* **1928**, 174.
- [237] H.G.O. Becker, *Organikum*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, **1998**, p. 498.
- [238] Duval, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1910**, 7, 679.
- [239] Gansser, Yanagida, *Ann. Chim. (Paris)* **1973**, 14, 391-394.
- [240] A. Durland, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 1501-1505.
- [241] Fa. Panacol-Elosol GmbH, D-61440 Oberursel.
- [242] Fa. Laser Components, D-82140 Olding.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eidesstatt, dass die vorliegende Dissertation - abgesehen von der wissenschaftlichen Beratung meines Doktorvaters, Prof. Dr. R. Herges - nach Inhalt und Form die eigene Arbeit ist. Ich habe bislang noch keinen Promotionsversuch unternommen.

A handwritten signature in black ink, reading "B. Buchheim-Stehn". The signature is written in a cursive style with a long horizontal flourish at the end.

Bengt Buchheim-Stehn

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Bengt Mogens Buchheim-Stehn, geb. Stehn
Anschrift: Heider Str. 7, 24106 Kiel
Telefon: 0431/3003705 und 0170/9056917
E-Mail: bmstehn@web.de
Geburtsdatum/-ort: 16.07.1978 in Kiel
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

Studium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel:

Aug. 2004-dato Promotion zum Thema: „Versuche zur Herstellung eines einfachen Modellsystems der ATP-Synthase: Die lichtgetriebene Kondensation von Vanadaten.

Betreuung durch Prof. Dr. R. Herges, Otto-Diels Institut für Organische Chemie der Universität zu Kiel

12. Aug 2004

Diplomhauptprüfung

Diplomarbeitsthema:

„Synthese von Azo-bis(benzokronenethern) und Versuche zu deren Anwendung als molekulare Synthesemaschinen“

Okt. 1999-Aug. 2004

Studium Chemie Diplom

Weiterbildungen

2005-2006

Fernlehrgang: Betriebswirtschaftlehre für Nichtkaufleute

Zivildienst

08.1998-9.1999

Pflegediensthelfer im Alten- und Pflegeheim Haus Gettorf

Schule

1989-1998

Gymnasium Humboldt-Schule Kiel

Abitur in den Fächern Chemie, Latein, Mathematik und Geschichte (Abschluss: 2,1)

1985-1989

Grundschule Gettorf

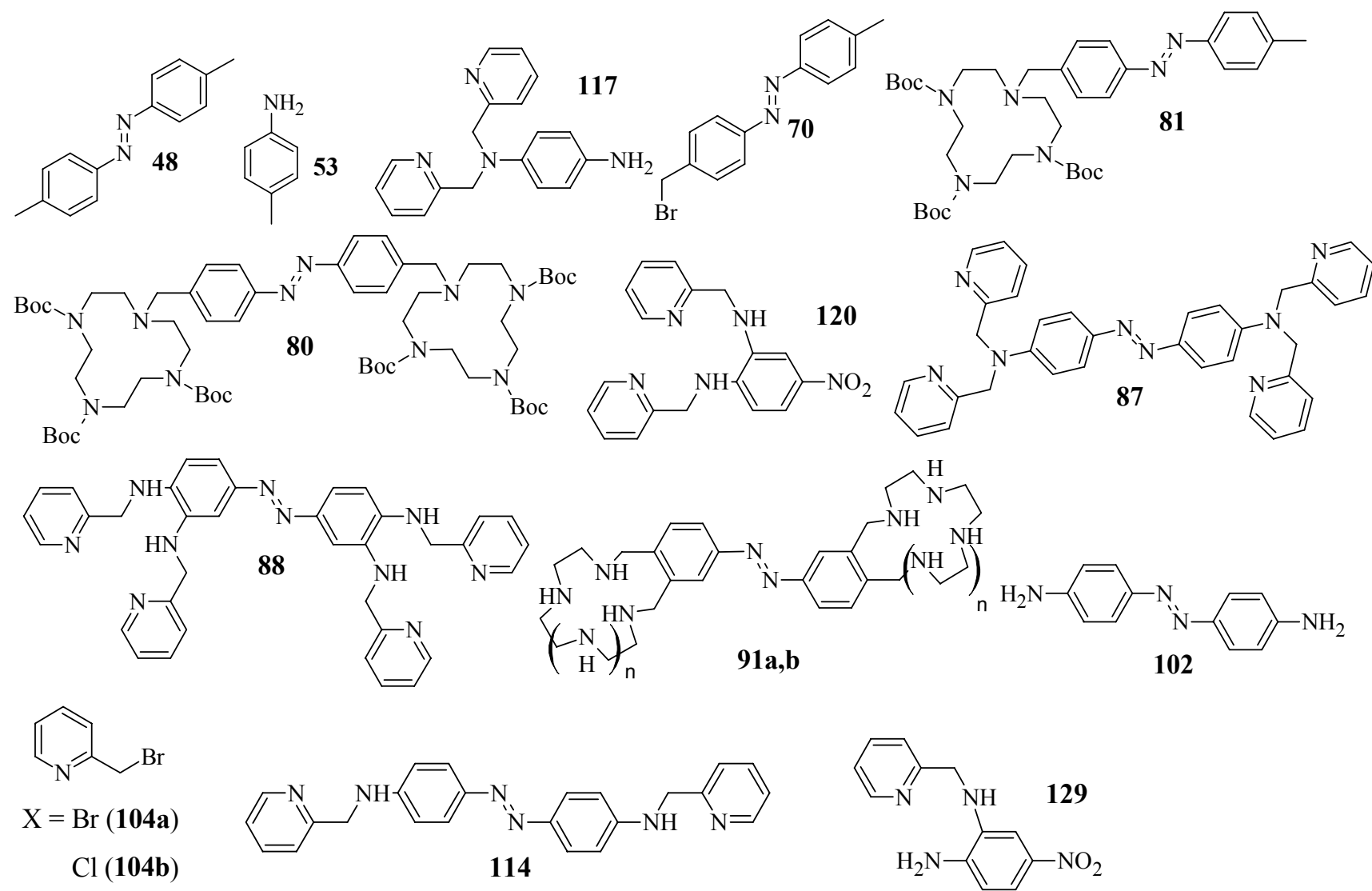
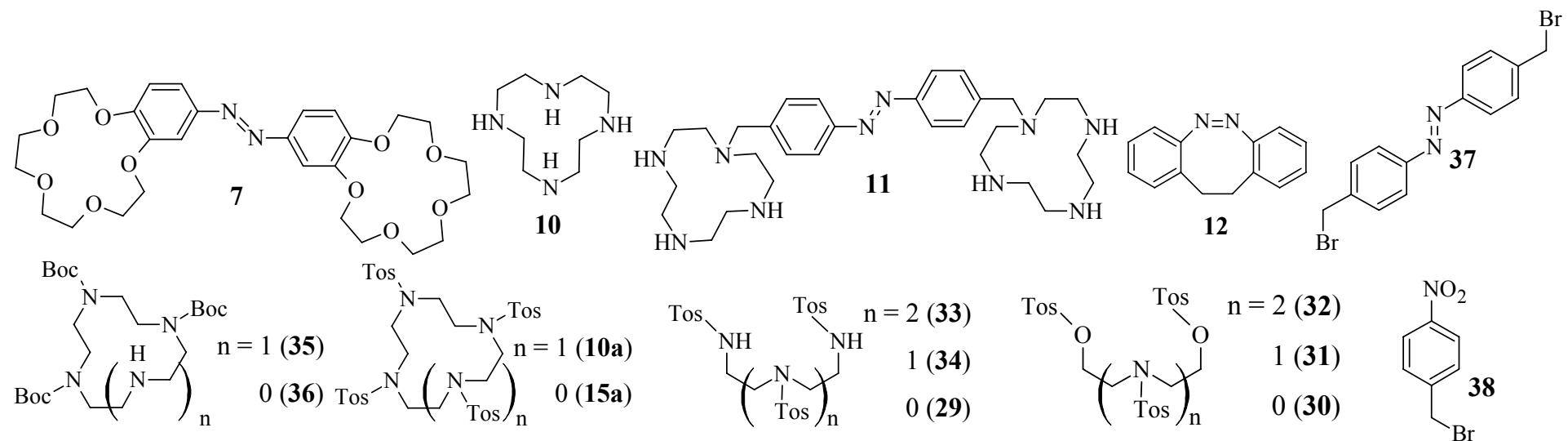
Tätigkeiten

2004-2008

wiss. Angestellter, Universität Kiel;
Betreuung des organisch chemischen Grundpraktikums,
Betreuung des Fortgeschrittenenpraktikums für
Diplomchemiker,
Betreuung von einzelnen Forschungsthemen im Zuge der
Ausbildung von Diplomchemikern
Betreuung der HPLC-Anlagen (Agilent 1100er und 1200er,
Gilson/Abimed) in der Arbeitsgruppe

B. Buchlein-Stein

Kiel, 26.05.2008



Komplexe: $M(A)_x@L_n$ [M = Metallion, A = Anion, L = Ligand, x, n = Anzahl]