

Relevanz und Nutzung von Anionen- π Wechselwirkungen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen
University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Michael Rainer Alexander Giese (geb. Müller)

aus Hilden

Berichter: Universitätsprofessor Dr. M. Albrecht
 Universitätsprofessor Dr. D. Enders

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2011

Die präparative Arbeit zu dieser Dissertation wurde im Zeitraum von Mai 2009 bis September 2011 am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen University unter der Betreuung von Prof. Dr. Markus Albrecht angefertigt.

Einige der in diesem Dissertationsmanuskript beschriebenen Daten wurden im Rahmen der Bachelorarbeiten von *Andreas Hoffmann*, *Muharrem Dützdemir*, *Marius Peters* und *Tim Krappitz* erhalten, bei denen ich mich herzlich für die erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken möchte.

Teile der in dieser Dissertation diskutierten Ergebnisse wurden bereits publiziert:

- [1] M. Albrecht, M. Müller, O. Mergel, K. Rissanen, A. Valkonen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5062: "CH-directed anion- π interactions in the crystals of pentafluorobenzyl substituted ammonium and pyridinium salts".
- [2] M. Albrecht, M. Müller, A. Valkonen, K. Rissanen, *Cryst. Eng. Commun.* **2010**, *12*, 3698: "Weak non-covalent interactions control the relative molecular orientation in the crystals of *N*-pentafluorobenzyl aniline derivatives".
- [3] M. Müller, M. Albrecht, V. Gossen, T. Peters, A. Hoffmann, G. Raabe, A. Valkonen, K. Rissanen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12446: "Anion- π interactions in salts with polyhalide anions: Trapping of I_4^{2-} ".
- [4] M. Müller, M. Albrecht, J. Sackmann, A. Hoffmann, F. Dierkes, A. Valkonen, K. Rissanen, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11329: "CH-Anion versus Anion- π Interactions in the Crystal and in Solution of Pentafluorobenzyl Phosphonium Salts".
- [5] M. Giese, M. Albrecht, C. Bannwarth, G. Raabe, A. Valkonen, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8542-8544: "From attraction to repulsion: Anion- π interactions between bromide and fluorinated phenyl groups".
- [6] M. Giese, M. Albrecht, G. Ivanova, A. Valkonen, K. Rissanen, *Supramol. Chem.* **2011**, zur Publikation angenommen: „Geometrically diverse anions in anion- π interactions“.

Herrn Prof. Dr. M. Albrecht danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, sein stetes Interesse am Vorgang diese Arbeit und für die überlassenen Freiheiten. Herrn Prof. Dr. D. Enders danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Supramolekulare Chemie – Definitionen und Grundlegende Konzepte	1
1.2	Wechselwirkungen mit Aromaten.....	2
1.2.1	π -Wasserstoffbrücken und Lonepair- π Wechselwirkungen	3
1.2.2	Kationen- π und Anionen- π Wechselwirkungen	4
1.2.3	Anionen- π Wechselwirkung	5
1.2.3.1	Experimentelle Hinweise im Festkörper	7
1.2.3.2	Experimentelle Hinweise in Lösung.....	10
1.2.3.3	Experimentelle Hinweise in der Gasphase	12
1.2.3.4	Nutzen und potentielle Anwendungen von Anion- π Wechselwirkungen.....	12
2	Aufgabenstellung	14
3	Ergebnisse und Diskussion	15
3.1	Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper.....	15
3.1.1	Einfluss der Substituenten in der Peripherie des Aromaten.....	15
3.1.1.1	Einfluss der Länge des Linkers zwischen Pentafluorophenylgruppe und dirigierender Ammoniumgruppe	15
3.1.1.1.1	<i>Synthese der Pentafluoroammoniumchloride</i>	15
3.1.1.1.2	<i>Struktur im Festkörper</i>	16
3.1.1.2	Einfluss der Substituenten in der Peripherie des elektronenarmen π -Systems	18
3.1.1.2.1	<i>Pentafluorobenzylammoniumsalze</i>	19
3.1.1.2.2	<i>Strukturen im Festkörper</i>	19
3.1.1.2.3	<i>Pentafluorobenzylimidazolium und -pyridiniumsalze</i>	22
3.1.1.2.4	<i>Strukturen im Festkörper</i>	23
3.1.2	Einfluss des Anions auf die Anionen- π Wechselwirkung	24
3.1.2.1	Einfluss der Anionen-Geometrie	24
3.1.2.1.1	<i>Synthese der Ammonium-Salze</i>	24
3.1.2.1.2	<i>Strukturen im Festkörper</i>	25
3.1.2.2	Einfluss der Anionengröße	29
3.1.2.2.1	<i>Strukturen im Festkörper</i>	29
3.1.3	Stabilisierung von Polyhalogeniden unter Beteiligung von Anionen- π Wechselwirkungen	31
3.1.3.1	Strukturen im Festkörper	32

3.1.3.2	Gezielte Stabilisierung von Polyhalogeniden	37
3.1.3.2.1	<i>Pentafluorobenzylloxichinolin</i> salze	37
3.1.3.2.2	<i>1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octanpolyiodide</i>	39
3.1.4	Intramolekulare versus intermolekulare Anionen- π Wechselwirkungen.....	45
3.1.4.1	Synthese der Alkylammoniumbetaine	46
3.1.4.2	Strukturen im Festkörper	46
3.1.4.3	Weitere Betain-Strukturen	48
3.1.5	Einfluss des Fluorierungsgrads	51
3.1.5.1	Strukturen im Festkörper	52
3.1.5.2	Theoretische Studien.....	61
3.1.6	Kooperativität mehrere Pentafluorophenylgruppen.....	62
3.1.6.1	Bis(pentafluorobenzylammonium)-1,4-bisazoniabicyclo[2.2.2]octandibromid	62
3.1.6.1.1	<i>Synthese</i>	62
3.1.6.1.2	<i>Struktur im Festkörper</i>	63
3.1.6.2	N,N',N''-Tris(pentafluorobenzyl)triaminocyclononan	64
3.1.6.2.1	<i>Synthese</i>	64
3.1.6.2.2	<i>Strukturen im Festkörper</i>	65
3.1.6.3	Tetrakis(pentafluorobenzyl)ethyldiammoniumiodid	66
3.1.6.3.1	<i>Synthese</i>	66
3.1.6.3.2	<i>Strukturen im Festkörper</i>	67
3.1.7	Ladungsneutrale Anionen- π Rezeptoren	69
3.1.8	Kristallstrukturdatenvergleich aller in dieser Arbeit erhaltenen Pentafluorophenylammonium und -phosphoniumsalze	71
3.1.8.1	Grafische Auswertung der relativen Orientierung der Anionen zum π -System	72
3.2	Untersuchung der Relevanz von Anionen-π Wechselwirkungen in Lösung	75
3.2.1	Grundlagen der NMR-Titration	75
3.2.2	Pentafluorobenzylphosphonium- und -pyridiniumsalze zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung.....	77
3.2.2.1	Pentafluorobenzylphosphoniumsalze	77
3.2.2.1.1	<i>Synthese der Phosphoniumsalze</i>	77
3.2.2.1.2	<i>Strukturen im Festkörper</i>	78
3.2.2.1.3	<i>Lösungsstudien</i>	81
3.2.2.2	Pentafluorobenzylpyridiniumsalze	84
3.2.2.2.1	<i>Synthese der Pentafluorobenzylpyridiniumsalze</i>	84

3.2.2.2.2	Strukturen im Festkörper.....	85
3.2.2.2.3	Lösungsstudien.....	88
3.2.3	Ladungsneutrale Rezeptoren zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung.....	92
3.2.3.1	Pentafluorophenyl- und Dichlorophenylsalicylamin-Rezeptoren.....	92
3.2.3.1.1	Synthese.....	92
3.2.3.1.2	Struktur im Festkörper.....	93
3.2.3.1.3	Lösungsstudien.....	93
3.2.3.2	Acetamidpentafluorobenzyloxyphenyl-Rezeptoren.....	95
3.2.3.2.1	Synthese.....	96
3.2.3.2.2	Strukturen im Festkörper.....	97
3.2.3.2.3	Lösungsstudien.....	97
3.2.3.3	Pentafluorobenzamid-Rezeptoren.....	98
3.2.3.3.1	Synthese.....	99
3.2.3.3.2	Strukturen im Festkörper.....	99
3.2.3.3.3	Lösungsstudien.....	100
3.2.3.4	Carbazolrezeptoren.....	106
3.2.3.4.1	Synthese.....	107
3.2.3.4.2	Lösungsstudien.....	108
3.2.4	Problematik der Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung.....	110
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	112
5	Experimenteller Teil.....	115
5.1	Allgemeine Anmerkungen.....	115
5.2	Anmerkungen zur Analytik.....	115
5.3	Bestimmung der Bindungskonstanten.....	116
5.4	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV).....	119
5.5	Syntheseanleitungen.....	120
5.5.1	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.1.....	120
5.5.1.1	Synthese der Pentafluorophenylammoniumchloridsalze.....	120
5.5.1.2	Synthese der Pentafluorobenzyltrialkylammoniumsalze.....	123
5.5.1.3	Synthese der Pentafluorobenzylpyridiniumsalze und -imidazoliumsalze.....	127
5.5.2	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.2.....	129
5.5.2.1	Synthese der Benzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octansalze.....	129
5.5.2.2	Synthese der Pentafluorobenzyltriethylammoniumsalze.....	133

5.5.2.3	Synthese der Bis[(pentafluorobenzyl)diphenylphosphonium]propansalze.....	134
5.5.3	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.3	136
5.5.3.1	Pentafluorohydroxychinolinderivate.....	136
5.5.3.2	Synthese der Benzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octansalze.....	138
5.5.4	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.4	139
5.5.5	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.5	143
5.5.5.1	Benzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octansalze.....	143
5.5.5.2	Benzyltriethylammoniumbromide	146
5.5.6	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.6	149
5.5.6.1	Synthese von 1,4,7-Tris(pentafluorobenzyl)-1,4,7-triazonan (47b).....	150
5.5.7	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.2.2	154
5.5.7.1	Synthese der Pentafluorobenzylphosphoniumsalze	154
5.5.7.2	Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumsalze	155
5.5.7.3	Benzyltriphenylphosphoniumsalze	158
5.5.7.4	Synthese der Pentafluorobenzylpyridiniumsalze	159
5.5.7.5	Pentafluorobenzyl-tert-butylpyridiniumsalze	161
5.5.8	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.2.3	162
5.5.8.1	Salicylimine und -amine.....	162
5.5.8.2	Synthese der Aminopyridiniumsalze	164
5.5.8.3	Synthese der Hydroxyphenylacetamiderivate	166
5.5.8.4	Synthese der Verbindungen Pentafluorobenzamide	168
5.5.8.5	Synthese der Carbazolderivate.....	169
6	Literaturverzeichnis.....	174
7	Appendix	176
7.1	Danksagung.....	176
7.2	Lebenslauf	177

Abkürzungsverzeichnis

ber.	berechnet
DABCO	Diazabicyklooctan
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
entmin.	entmineralisiert
eq.	Äquivalent
ESI-MS	Electrospray Ionization Mass Spectrometry
Ether	Diethylether
EtOH	Ethanol
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
M	Molar
m	Multipllett
MeOH	Methanol
min	Minute(n)
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
PFBBBr	Pentafluorobenzylbromid
ppm	parts per million
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
Vis	Visible

1 Einleitung

1.1 Supramolekulare Chemie – Definitionen und Grundlegende Konzepte

J.-M. Lehn definierte die Supramolekulare Chemie als die Chemie der nicht-kovalenten Wechselwirkungen und erhielt zur Würdigung seiner Arbeiten im Jahre 1987 zusammen mit *C. J. Pedersen* und *D. J. Cram* den Nobelpreis für Chemie.^{1,2} Grundlegende Prinzipien wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts von *E. Fischer* formuliert.³ Nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip⁴ bilden sich stabile molekulare Aggregate, wenn die Gestalt der beiden Untereinheiten zueinander komplementär ist. Ein solcher molekularer Erkennungsprozess wurde beispielsweise von *C. J. Pedersen* zwischen Alkalimetallkationen und zyklischen Kronethern beobachtet.⁵ Ein weiteres Grundprinzip der Supramolekularen Chemie ist die Selbstorganisation, bei der einzelne Moleküle durch selektive Organisationsprozesse zu definierten Aggregaten zusammenfinden. Die Triebkraft der Bildung solcher Über- oder Supramoleküle sind inter- und intramolekulare Wechselwirkungen.⁶

Die einzeln gesehen schwachen intermolekularen Kräfte besitzen aufgrund ihres komplexen Zusammenspiels in biologischen und chemischen Prozessen eine essentielle Bedeutung. Der Begriff „nicht-kovalente Wechselwirkung“ hat eine breite Reichweite und umfasst zahlreiche attraktive sowie repulsive Interaktionen. Die wichtigsten attraktiven Wechselwirkungen sind van-der-Waals⁷ und elektrostatische Wechselwirkungen⁸ zwischen Ionen und Dipolen sowie Interaktionen zwischen Aromaten⁹ (π - π -Stapelung, CH- π - oder Kationen- π Interaktionen), Wasserstoffbrückenbindungen,¹⁰ hydrophobe Effekte¹¹ und koordinative Bindungen in Metall-Ligand-Komplexen¹². Abb. 1 fasst die unterschiedlichen attraktiven zwischenmolekularen Kräfte sowie ihre relativen Bindungsstärken zusammen.

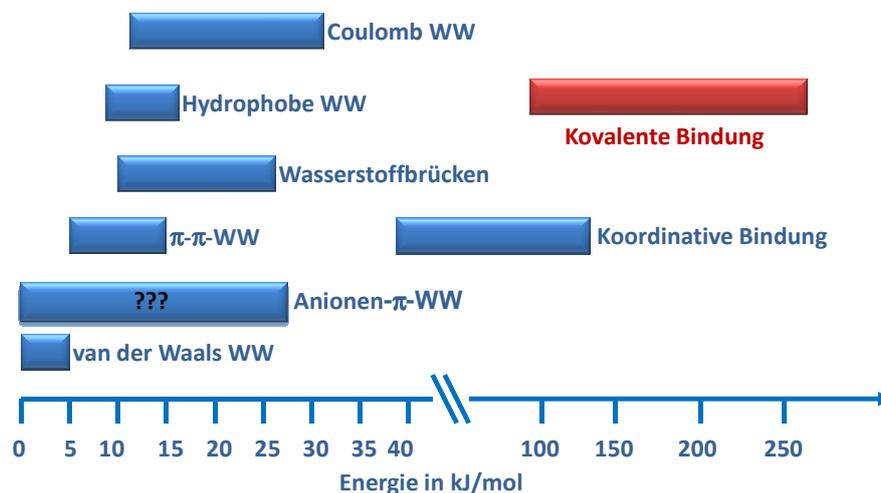


Abb. 1: Übersicht attraktiver, nicht-kovalenter Wechselwirkungen und ihre entsprechenden Bindungsenergien (blau: nicht-kovalente Interaktionen; rot: kovalente Bindungen).

Ziel der aktuellen Bemühungen im Bereich der Supramolekularen Chemie ist es Selbstorganisationsprozesse zu nutzen um neuartige, funktionelle Molekülaggregate aufzubauen und diese für Katalyse, chemische Sensoren oder molekulare Speicher zu nutzen.

1.2 Wechselwirkungen mit Aromaten

In vielen biologischen und chemischen Prozessen spielen nicht-kovalente Wechselwirkungen unter Beteiligung aromatischer Systeme eine bedeutende Rolle.¹³ Eine Vielzahl von Kristallstrukturen von Proteinkomplexen belegt die Allgegenwärtigkeit von attraktiven Wechselwirkungen zwischen Aromaten und anderen Seitenketten von Proteinen sowie Substratmolekülen. Ein Beispiel für die Vielseitigkeit dieser Wechselwirkungen zeigt die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes von Acetylcholinesterase (Enzym) und dem Alzheimer-Medikament Aricept (Substrat, E2020) in Abb. 2.¹⁴ Anhand der schematischen Darstellung wird klar, dass biologische Erkennungsprozesse auf einer Serie von nicht-kovalenten, selektiven Wechselwirkungen basieren, in denen Aromaten eine entscheidende Rolle spielen (π - π -Stapelung, Kationen- π -, OH- π -Wechselwirkungen).

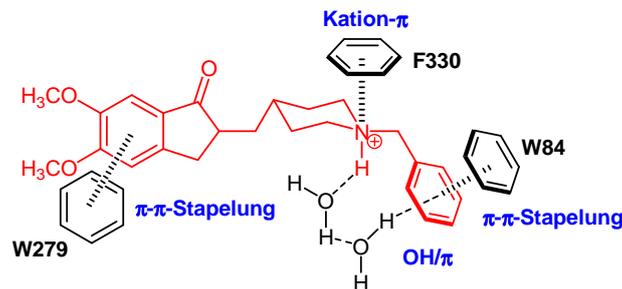


Abb. 2: Nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen dem aktiven Zentrum der Acetylcholinesterase (aus *Torpedo Californica*) und dem Alzheimer-Medikament E2020 (PDB-Code: 1EVE).¹⁴

Zwischen aromatischen Systemen sind vier verschiedene Orientierungen zueinander denkbar – Face-to-Face- (A-1), parallel verschobene Face-to-Face- (A-2), T-förmige Edge-to-Face- (A-3) und Y-förmige Edge-to-Face-Anordnung (A-4) (Abb. 3).

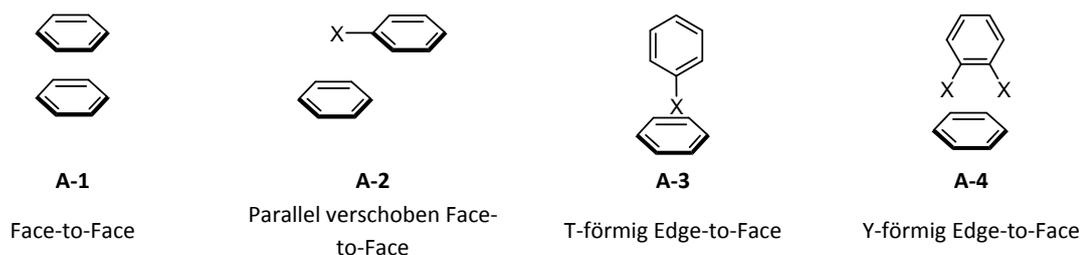


Abb. 3: Mögliche Aromat-Aromat-Wechselwirkungen in chemischen und biologischen Systemen.

Alle diese Orientierungen wurden durch theoretische Arbeiten¹⁵ sowie Analysen von Kristallstrukturdatenbanken bestätigt. Aren-Aren-Wechselwirkungen bestimmen in Proteinen maßgeblich die Tertiär- und Quartärstruktur¹⁶ und stabilisieren durch die Basenpaarstapelung die DNA-Doppelhelix.¹⁷ Neben der biologischen Bedeutung von Aren-Aren-Wechselwirkungen dokumentieren zahlreiche Publikationen die Bedeutung aromatischer Wechselwirkungen in der organischen Synthese,¹⁸ wie beispielsweise in der enantioselektiven Dreikomponentensynthese von Propargylaminen.¹⁹

Während in den Kristallstrukturen von Benzol²⁰ bzw. Hexafluorobenzol vor allem die Edge-to-Face-Orientierungen zu beobachten sind, zeigt ein Cokristall der beiden Aromaten alternierende Face-to-Face Anordnung. Der erhöhte Schmelzpunkt des Cokristallisats im Vergleich zu den reinen Aromaten sowie eine negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz deuten auf eine attraktive

Wechselwirkung²¹ zwischen den Aromaten mit inversen Quadrupolmomenten hin (Hexafluorobenzol: +8.48 B; Benzol: - 9.50 B; 1 B = $3.336 \cdot 10^{-40}$ C). Die parallele Stapelung von aromatischen Systemen ist zum Aufbau supramolekularer Strukturen im Festkörper ein vielversprechendes neues Bindungsmotiv und konnte bereits erfolgreich zum Aufbau linearer Kupferkomplexe²² sowie einer verzahnten Struktur von Pentafluorobenzoessäure und Diphenylacetylen²³ eingesetzt werden. Die biochemische Relevanz solcher Aren-Aren-Paare wird derzeit intensiv untersucht. Erste Ergebnisse zeigen attraktive Wechselwirkungen zwischen perfluorierten Aromaten und Proteinen. Dies ist im speziellen zur Untersuchung von Struktur-Aktivitätsbeziehungen für potentielle Arzneimittel interessant.²⁴

1.2.1 π -Wasserstoffbrücken und Lonepair- π Wechselwirkungen

Neben CH-Brücken zum aromatischen System, wie sie in der Molekülpackung von Benzol beobachtet werden können, wechselwirken aromatische Systeme auch über Wasserstoffbrücken mit anderen Molekülen. Theoretische Berechnungen sowie kristallographische Studien belegen, dass π -Wasserstoffbrücken in Proteinen zur Stabilisierung der Proteinstruktur beitragen.²⁵ Desweiteren konnte gezeigt werden, dass die stabilste Geometrie bei der Wechselwirkung zwischen einem π -System und Wasser bzw. Ammoniak die Interaktion eines Wasserstoffatoms mit dem Zentrum des aromatischen Systems ist.²⁶

Ab initio Berechnungen durch *Dougherty et al.* beschreiben eine der π -Wasserstoffbrücke (B-1) entsprechende Wechselwirkung zwischen elektronenarmen Aromaten und den freien Elektronenpaaren am Sauerstoffatom des Wassers (siehe Abb. 4). Diese Wechselwirkung wird als Lonepair- π Interaktion (B-2) bezeichnet. Neben der Lonepair- π Wechselwirkung zeigen die Berechnungen eine weitere günstige Anordnung, bei der die Wasserstoffatome mit den Fluoratomen des Hexafluorobenzols wechselwirken (B-3).²⁷

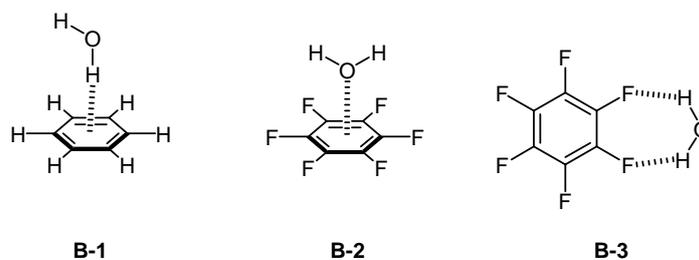


Abb. 4: Bindungsmodi zwischen einem Wassermolekül und einem π -System: A) π -Wasserstoffbrücke zum elektronenreichen π -System, B) Lone-pair- π Interaktion zu einem elektronendefizienten aromatischen System und C) Wasserstoffbrücken zu den Fluoratomen des Hexafluorobenzols.

Weiterführende quantenmechanische Berechnungen sowie Strukturdatenbankanalysen belegen, dass Lonepair- π Wechselwirkungen in Biomolekülen wie Proteinen oder Nukleotiden nicht ungewöhnlich sind. Im Falle einer positiven Ladung am aromatischen System sind die Bindungsenergien vergleichbar mit starken Wasserstoffbrückenbindungen.

Eine besondere Bedeutung kommt in Proteinen der Wechselwirkung zwischen aromatischen Systemen der Aminosäureseitenkette mit schwefelhaltigen Aminosäuren wie Methionin und Cystein zu. Dabei können verschiedene Wechselwirkungsgeometrien beobachtet werden, welche am Beispiel des Cysteins kurz erläutert werden (siehe Abb. 5). Die schwefelhaltige Aminosäure kann über SH- (für Cystein) bzw. SCH₃-Brücken (für Methionin) (C-1) oder durch Lonepair- π Interaktionen (C-2)

mit dem π -System wechselwirken. Desweiteren ist eine Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren am Schwefel und den Wasserstoffatomen des aromatischen Ringes (C-3) möglich.²⁸

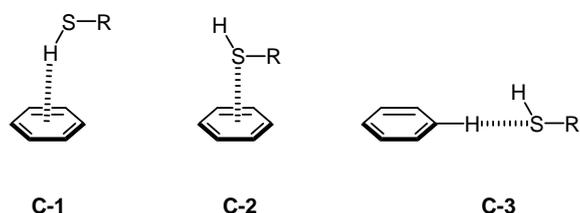


Abb. 5: Bindungsgeometrien zwischen Cystein und aromatischen Systemen: C-1: π -Wasserstoffbrücken, C-2: Lone-pair- π Wechselwirkung, C-3: CH-Brücken zwischen den aromatischen Wasserstoffatomen und dem Schwefel.

Quantenmechanische Studien belegen, dass die SH- π Wechselwirkung (C-1) für das Cystein bevorzugt ist.²⁹ Kristallographische Daten hingegen zeigen eine klare Präferenz der Lonepair- π Wechselwirkung.²⁸

1.2.2 Kationen- π und Anionen- π Wechselwirkungen

Aromatische Systeme können auch mit Ionen wechselwirken. Grundlegende Arbeiten von *Dougherty et al.* haben einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Natur von Kationen- π Wechselwirkungen geleistet.³⁰ Während in der Natur im Wesentlichen die Wechselwirkung zwischen Oxoniumionen sowie Ammoniumionen und aromatischen Systemen eine Rolle spielt, wird in der organischen Synthese versucht Kationen- π Interaktionen zur selektiven Bindung von Metallkationen zu nutzen bzw. durch Abschirmung die Stereochemie bzw. Regiochemie von metallorganischen Reaktionen zu steuern. Problematisch dabei ist, dass beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetalle in der Gasphase eine hohe Affinität zu aromatischen Systemen aufweisen, in Lösung aber aufgrund von Solvatationseffekten nur noch schwach mit π -Systemen interagieren.³¹ Aus diesem Grunde sind bislang nur wenige Beispiele zur Nutzung der Kationen- π Wechselwirkung in der organischen Synthese bekannt. So lässt sich diese intermolekulare Wechselwirkung nutzen, um die Regiochemie einer intramolekularen Schmidt-Reaktion zu steuern. Dabei stabilisiert die Wechselwirkung zwischen einem Aromaten und dem Diazoniumkation des 2-Azidoalkylketon ein untypisches Intermediat. Durch elektronenschiebende Substituenten am Aromaten kann die Regioselektivität der Reaktion noch erhöht werden.³² Desweiteren ist es möglich die Stereoselektivität von Diels-Alder-Reaktionen mit Hilfe von Kationen- π Wechselwirkungen zu verbessern³³ und auch bei der intramolekularen Olefinmetathese konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Methylchinoliniumsalzen durch Kationen- π Wechselwirkungen die Produktbildung katalysiert.

Die nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen elektronenarmen Aromaten und Anionen wurde lange Zeit übersehen. Erste experimentelle Hinweise auf die mögliche Wechselwirkung zwischen Aromaten und negativ-geladenen Gruppen konnten durch *Schneider et al.* erbracht werden. Im Jahre 2002 veröffentlichten *Mascal*,³⁴ *Alkorta*,³⁵ *Frontera* und *Deyà*³⁶ zeitgleich theoretische Studien, die eine attraktive Wechselwirkung zwischen Anionen und elektronendefizienten π -Systemen belegen und führten den Begriff Anion- π Wechselwirkung ein.³⁶ Mittlerweile belegen sowohl theoretische als auch experimentelle Studien die Existenz sowie die Relevanz von Anionen- π Wechselwirkungen.³⁷ Ziel der aktuellen Bemühungen auf dem Gebiet der Anion- π Forschung ist es, die Natur dieser neuen intermolekularen Kraft zu verstehen und durch das Design sowie durch die Synthese neuartiger

Anionen-rezeptoren zu nutzen. Desweiteren gilt es die Rolle der Anionen- π Wechselwirkungen in biologischen Systemen aufzuklären.

Im Folgenden soll eine kurze Einführung in die bestehenden theoretischen sowie experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Anionen- π Forschung gegeben werden.

1.2.3 Anionen- π Wechselwirkung

Anionen können auf verschiedene Weisen mit elektronenarmen Aromaten wechselwirken (siehe Abb. 6). Zum einen können die Anionen über CH-Anion Wechselwirkungen (**D-1**) in der Peripherie des aromatischen Systems gebunden werden, über eine stark kovalente σ -Bindung als Meisenheimer-Intermediat (**D-2**) der nukleophilen aromatischen Substitution oder über eine schwache kovalente Bindung (**D-3**). Alle drei Bindungstypen sollten bei der Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen als Bindungsmotive berücksichtigt werden.^{37c} Gasphasenuntersuchungen an Hexafluorobenzol...Cl⁻, Br⁻ und I⁻-Komplexe zeigen eine symmetrische, nicht-kovalente η^6 -Wechselwirkung (**D-4**) wohingegen Fluorid kovalent gebunden wird.³⁸

Im Jahre 2008 veröffentlichten *Albrecht et al.* eine kristallographische Studie, die eine hohe Flexibilität in der Positionierung des Anions über dem π -System (**D-5**) zeigt und führten die in der metallorganischen Chemie etablierte Haptizitätsnomenklatur für Anionen- π Komplexe ein.³⁹

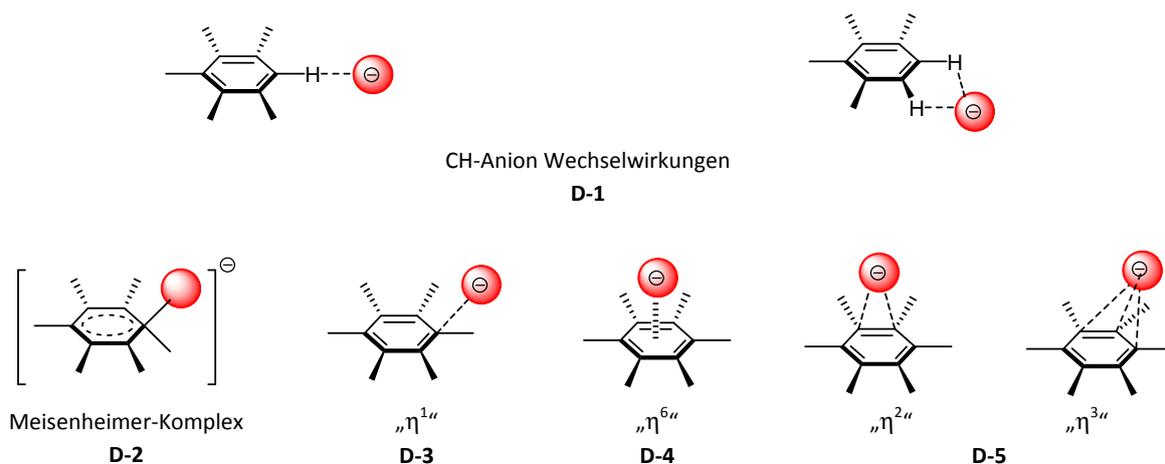


Abb. 6: Bindungsmodi zwischen elektronenarmen Aromaten und Anionen.

Seit 2002 wurden zahlreiche theoretische Studien zur Aufklärung der Natur von Lonepair- π und Anionen- π Wechselwirkungen durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass Anionen- π Wechselwirkungen im Wesentlichen von zwei Faktoren abhängen. Zum Einen vom Quadrupolmoment des aromatischen Systems und zum Anderen von der durch das Anion-induzierten Polarisation des π -Systems.^{35, 36}

Die Anionen-induzierte Polarisation $\alpha_{||}$ des Aromaten, lässt sich mit der Polarisierbarkeit des π -Systems korrelieren. Bei Aromaten wie Hexafluorobenzol spielt der durch die Anion-induzierte Polarisation verursachte Bindungsanteil mit ca. 27% (für Chlorid) eine wichtige Rolle bei der Gesamtbindungsenergie.⁴⁰

Um attraktive Wechselwirkungen zwischen einem Anion und einem Aromaten zu beobachten, ist ein positives Quadrupolmoment Q_{zz} erforderlich. Das Quadrupolmoment Q_{zz} ist dabei ein Maß für die Ladungsverteilung relativ zur C_6 -Achse, die durch das Zentrum des aromatischen Systems läuft und

senkrecht zur Ringebene steht. Aromaten mit positiven Quadrupolmomenten Q_{zz} sind beispielsweise Hexafluorobenzol ($Q_{zz} = +8.48$ B), 1,2,4,5-Tetracyanobenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol ($Q_{zz} = +20$ B) oder 1,3,5-Triazin ($Q_{zz} = +8.23$ B). Die Simulation der elektrostatischen Potentialoberfläche ermöglicht die Visualisierung der Ladungsverteilung innerhalb eines aromatischen Systems und gibt einen Eindruck des Quadrupolmoments des Aromaten (siehe Abb. 7). Somit ist es möglich auf einfache Weise die relative Stärke der Anionen- π Wechselwirkung zwischen einer Reihe verschiedener Aromaten und Anionen abzuschätzen.^{35, 36}

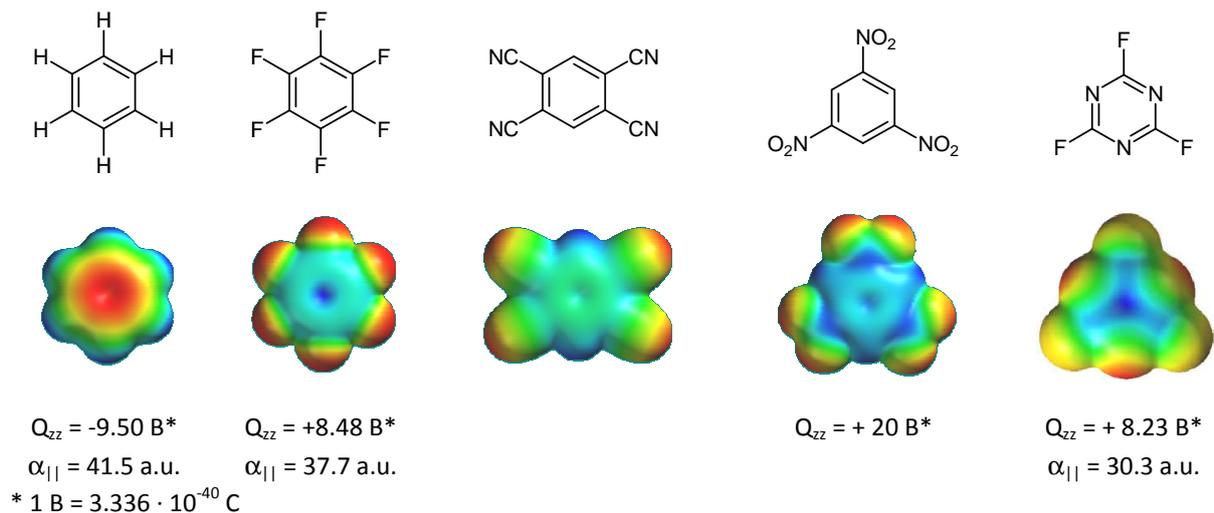


Abb. 7: Strukturformel und Simulation der Ladungsdichte von Benzol, Hexafluorobenzol, 1,2,4,5-Tetracyanobenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol und 1,3,5-Trifluorotriazin (blau: negative Ladung; rot: positive Ladung).

Alkorta, Frontera und *Deyà* konnten in ihren Arbeiten zeigen, dass die Gesamtbindungsenergie von Anionen- π Wechselwirkungen bei Aromaten mit großem Quadrupolmoment vom elektrostatischen Anteil dominiert wird. Der durch van-der-Waals Wechselwirkungen verursachte Anteil an der Bindung ist vernachlässigbar klein.

Einige experimentelle Ergebnisse legen die Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes zwischen Aromat und Anion nahe. *Kim, Frontera* und *Deyà* führten jedoch quantenchemische Berechnungen durch, die belegen, dass in allen untersuchten Komplexen der Charge-Transfer-Bindungsanteil an der Gesamtbindungsenergie zu vernachlässigen ist.

Desweiteren konnten *Frontera* und *Deyà* anhand von Studien an Trifluoro-1,3,5-Triazin (TFZ)-Halogenid-Komplexen die Additivität von Anionen- π Wechselwirkungen nachweisen.⁴¹ Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Berechnete Bindungsenergien (ΔE , kcal·mol⁻¹) für TFZ-Komplexe mit Chlorid simuliert für Chloroform, Wasser und in Gasphase auf MP2(full)/6-31++G**/RI-MP2(full)/6-31++G**-Level.

Komplex	ΔE (CHCl ₃)	ΔE (H ₂ O)	ΔE^{BSSE} (Gasphase)
TFZ...Cl ⁻	-5.9	-3.5	-15.0
TFZ ₂ ...Cl ⁻	-11.1	-7.0	-28.5
TFZ ₃ ...Cl ⁻	-31.7	-24.2	-41.0

Frontera, Quinonero und *Deyà* veröffentlichten im Jahre 2011 eine Studie zur Richtungsabhängigkeit von Anionen- π Wechselwirkungen für Triazin und Hexafluorobenzol und verglichen die Ergebnisse

mit entsprechenden Berechnungen zur Kationen- π Wechselwirkung.⁴² Dazu fixierten sie ein Chloridion in verschiedenen Abständen über dem elektronenarmen π -System sowie an unterschiedlichen Positionen auf einer Ebene über dem π -System (für Hexafluorobenzol: C_6F_6 -Ebene: 3.05 Å; Triazin: $C_3H_3N_3$ -Ebene: 2.94 Å) und berechneten die Gesamtenergie des Systems (siehe Abb. 8).

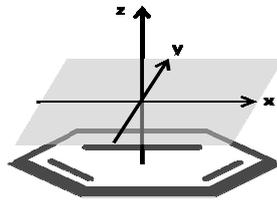


Abb. 8: Schematische Darstellung der Aromatenfläche zur Untersuchung der Richtungsabhängigkeit der Bindungsenergie von Anionen- π Komplexen.

Dabei stellte sich heraus, dass der Energieverlust in der Anionen- π Wechselwirkung beim Wegrücken vom Zentrum in der x,y -Ebene über dem aromatischen System nur gering ausfällt. Dies deuten die Autoren als Grund für die hohe Flexibilität der Orientierung von Anionen über elektronenarmen π -Systemen, welche durch zahlreiche Kristallstrukturen belegt ist. Das Entfernen des Anions vom π -System in Richtung der z -Achse ist mit einem deutlich größeren Energieverlust verbunden. Den Grund dafür sehen die Autoren in der elektrostatischen Natur der Anionen- π Wechselwirkung.

1.2.3.1 Experimentelle Hinweise im Festkörper

Seit den Arbeiten von *Frontera*, *Ballester* und *Deyà* aus dem Jahre 2002 wurden zahlreiche Kristallstrukturen veröffentlicht, die Wechselwirkungen eines elektronenarmen Aromaten mit Anionen zeigen. Die bislang veröffentlichten Analysen von kristallographischen Daten zeigen, dass Anionen- π Wechselwirkungen sowohl häufig als auch außergewöhnlich sind, je nachdem welche Suchkriterien angewandt werden.

Im Jahre 2009 veröffentlichten *Hay et al.* eine Kristalldatenbankanalyse (CSD)⁴³ mit deutlich strikteren Kriterien als die von *Deyà et al.* im Jahre 2002. Dabei wurden nur Anionen- π Kontakte berücksichtigt, bei denen das π -System neutral ist, das Anion zentral über dem π -System steht und der Abstand zwischen dem Anion und den Kohlenstoffatomen des Aromaten kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien ($<\Sigma VdW$) ist. Mit diesen Suchkriterien wurden keine eindeutigen Anionen- π Kontakte in der CSD gefunden. Außerdem wurde für das Chlorid eine hohe Präferenz für CH-Anion Wechselwirkungen gefunden, welche das Anion in die Peripherie des aromatischen Systems zwingen.

Eine weitere kristallographische Datenbankanalyse durch *Reedijk* und *Gamez* mit etwas weiter gefassten Suchkriterien führte zu zahlreichen Anionen- π Kontakten zwischen heteroaromatischen 6-Ringen und diversen Anionen.⁴⁴ Im Folgenden sollen einige Beispiele für Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper vorgestellt werden.

Dunbar et al. zeigten, dass die Komplexierung von Nickel(II)-tetrafluoroborat bzw. -hexafluoroantimonat mit 3,6-Bis(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (**bptz**) in Koordinationsoligomeren resultiert, welche zahlreiche Wechselwirkungen der Anionen mit den elektronenarmen Heteroaromaten aufweisen.⁴⁵ Dabei konnte beobachtet werden, dass sich in Abhängigkeit der Größe des Anions verschiedene Koordinationspolymere bilden (siehe Abb. 9). Im Falle des $[Ni_4(\mathbf{bptz})_4(CH_3CN)_8 \subset BF_4][BF_7]_7$ (Abb. 9A) ergibt sich ein Quadrat wohingegen der Hexafluoroantimonat-Komplex zum $[Ni_5(\mathbf{bptz})_5(CH_3CN)_{10} \subset SbF_7][SbF_6]_9$ -Pentagon (Abb. 9B) führt.

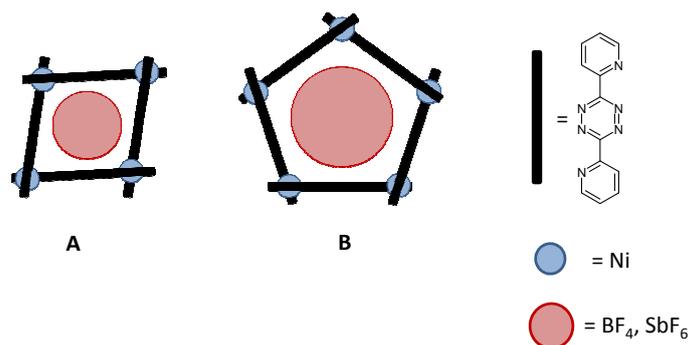


Abb. 9: Schematische Darstellung der Nickel(II)-(**bptz**)-Komplexe mit Tetrafluoroborat (A) und Hexafluoroantimonat (B).

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften verschiedener Metallkomplexe des Hexakis(pyridin-2-yl)-[1,3,5]-triazin-2,4,6-triamins (**hptta**) konnten Meyer und Mitarbeiter Anionen- π Wechselwirkungen in der Kristallstruktur des $[(\mathbf{hptta})_2(\text{CuCl})_3][\text{CuCl}_4]\text{Cl}$ -Komplexes beobachten.⁴⁶ Dabei sind die beiden **hptta**-Liganden in einer Face-to-Face-Orientierung angeordnet, die das Chlorid in einem Käfig über der Triazineinheit fixieren. Der Abstand zwischen dem Anion und dem elektronenarmen Aromaten liegt mit 3.11 Å nahe an den von Mascà³⁴ und Deyà³⁶ berechneten Erwartungswerten.

Reedijk *et al.* nutzten 2008 ein 2-(*N,N*-Di(pyridin-2-yl)-4-(pentafluorophenoxy)-6-phenoxy-[1,3,5]triazin (**dppftz**), um die Konkurrenz verschiedener aromatischer Systeme bei der Wechselwirkung mit Anionen zu untersuchen (siehe Abb. 10).⁴⁷ Durch Komplexierung von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit zwei Äquivalenten **dppftz** wurde $[\text{Cu}(\mathbf{dppftz})_2(\text{ClO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_5$ erhalten. Diese Kristallstruktur zeigt sowohl für den Pentafluorophenylrest (C) als auch das zentrale Triazinsystem (D) Anionen- π Kontakte mit dem Perchlorat. Die Phenylgruppe (B) hingegen weist keine räumliche Nähe zu einem Anion auf. Gleiches gilt für die beiden Pyridylreste (A).

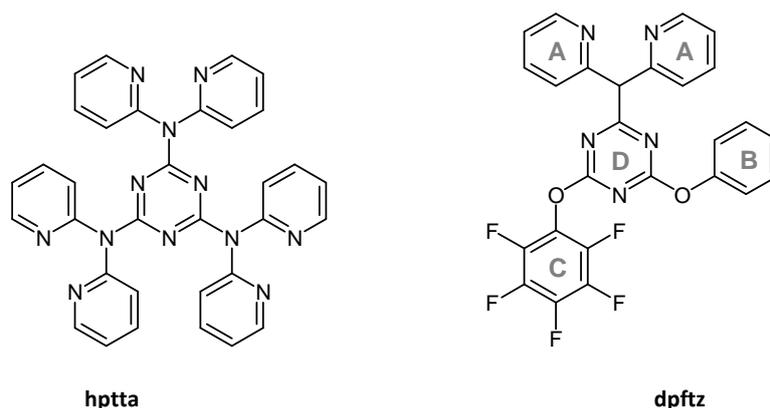


Abb. 10: Struktur der Liganden **hptta** (Meyer *et al.*) und **dppftz** (Reedijk *et al.*). Die entsprechenden CuCl bzw. CuClO_4 -Komplexe weisen Anionen- π Wechselwirkung mit verschiedenen aromatischen Systemen auf.

Wie schon zuvor erwähnt, beruhen die meisten kristallographischen Ergebnisse auf Strukturen mit geladenen π -Systemen oder an Metallzentren koordinierte Heteroaromaten. Im Jahre 2005 berichteten Deyà, Quinonero und Garau über ein metallfreies Cyanursäuresystem, dessen aromatisches System keine Ladung trägt.⁴⁸ Kurze Zeit später veröffentlichten Albrecht *et al.* eine Studie über Pentafluorophenylamidiniunsalze mit verschiedenen Halogeniden als Gegenion.³⁹ Beide

Arbeiten zeigen, dass Anionen mit Hilfe von dirigierenden NH-Anion Wechselwirkungen über dem π -System fixiert werden können.

Ein tripodales, metallfreies System wurde 2008 von *Ghosh et al.* publiziert.⁴⁹ Durch Umsetzung des Tris(pentafluorobenzyl-2-aminoethyl)amins mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure konnten das Chlorid bzw. Bromidsalz erhalten werden, das aus Methanol kristallisiert werden konnte. Die Kristallstrukturen zeigten Anionen- π Kontakte zwischen den fluorierten Aromaten und dem Anion. Allerdings ist die Wechselwirkung zwischen der Ammoniumgruppe und dem Anion die dominierende intermolekulare Kraft. Analoge Harnstoffsysteme zeigten keine Anionen- π Kontakte mit den fluorierten Aromaten.⁵⁰ Das Anion wurde in diesen Systemen ausschließlich von NH-Gruppen des Harnstoffs fixiert. Abb. 11 stellt die untersuchten Systeme von *Ghosh et al.* und *Albrecht et al.* zusammenfassend dar.

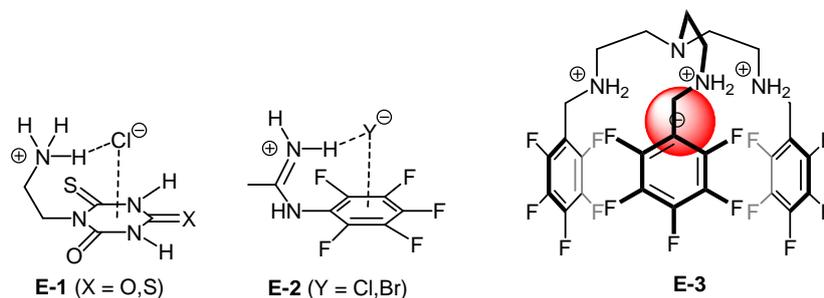


Abb. 11: Metallfreie Systeme zum Nachweis von Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper von *Deyà et al.*, *Albrecht et al.* und *Gosh et al.*

Ein weiteres metallfreies System wurde 2010 von *Dunbar* und Mitarbeiter beschrieben. Im Cokristall von 1,4,5,8,9-Hexaazatriphenylenehexacarbonitril (**hatphn**) mit Tetrabutylammoniumhalogeniden (Br⁻, I⁻) wurden verschiedene Anionen- π Kontakte zwischen Anionen und dem ladungsneutralen **hatphn**-Rezeptor festgestellt.⁵¹ Die Kristallstruktur zeigt eine ABCD-Abfolge der Schichten (siehe Abb. 12), wobei in B und D die **hatphn**-Einheiten parallel zueinander angeordnet sind. In C liegen drei Anionen vor, die in einem η^2, η^2 -Bindungsmodus mit den elektronenarmen Aromaten oberhalb und unterhalb wechselwirken. Das Anion in A hingegen steht über dem zentralen Aromaten des **hatphn** und weist mit 3.55 Å (für Br⁻) und 3.68 Å (für I⁻) Abstände zum Zentrum des aromatischen Systems auf, die unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome liegen.

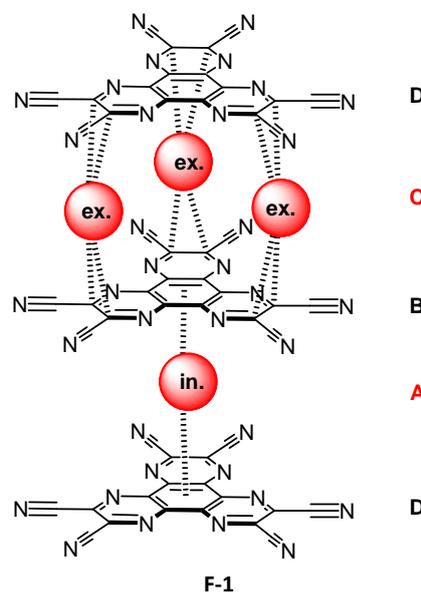


Abb. 12: Schematische Darstellung der Schichtabfolge der **hatphn**-NBu₄Br bzw. NBu₄I-Cokristalle.

1.2.3.2 Experimentelle Hinweise in Lösung

Erste experimentelle Hinweise auf Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung wurden bereits 1993 von *Schneider* und Mitarbeitern erbracht. Bei Aggregationsstudien von 4,4'-Methyldiphenylsulfonaten mit Diphenylamin konnte gezeigt werden, dass die negativ geladene Sulfonatgruppe mit polarisierbaren Aromaten wechselwirken kann. Die Ergebnisse aus den NMR-Titrationsexperimenten in deuteriertem Methanol konnten mit Hilfe von Kristallstrukturen untermauert werden.⁵²

Seit diesen Arbeiten haben verschiedene Gruppen versucht, die Stärke von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung quantitativ nachzuweisen.⁵³ 2004 veröffentlichten *Kochi et al.* eine Studie, in der die Anionen- π Wechselwirkung von neutralen, elektronenarmen Aromaten mit Tetraalkylammoniumhalogeniden mit Hilfe von UV-Vis-Titrationsreihen in Acetonitril untersucht wurden. Die UV-Vis-Spektren zeigen nach der Zugabe des Halogenids eine neue Absorptionsbande, die bei zunehmender Konzentration des Halogenids in der Intensität zunimmt. Die Ergebnisse aus der Lösung konnten mit Hilfe von Kristallstrukturen unterstützt werden.

Verwandte Arbeiten von *Johnson* und *Hay* an 1,2,4,5-Tetracyanobenzol (TCB), welches mit Hilfe der 18-Krone-6-Kaliumiodid- bzw. -bromid-Komplexe kokristallisiert wurden zeigen jedoch, dass CH-Anion Wechselwirkungen die dominierende intermolekulare Kraft darstellen.

Weiterführende Arbeiten von *Johnson et al.* mit neutralen Sulfonsäureamidrezeptoren (siehe Abb. 13) lieferten bei NMR-Titrationsexperimenten für den fluorierten Rezeptor **G-1** Bindungskonstanten zwischen 20 M^{-1} (für NEt_4Br) und 34 M^{-1} (für NEt_4I).⁵⁴ Für das entsprechende Referenzsystem **G-2** konnten keine Bindungskonstanten mittels NMR-Titration bestimmt werden. Dies deutet die Autoren als Hinweis auf Anionen- π Wechselwirkungen zwischen Rezeptor **G-1** und den Halogenid-anionen. Versuche eine Kristallstruktur zu erhalten resultierten in einem Cokristall von Rezeptor **G-1** mit Tetrabutylammoniumbromid. Im Kristall konnten jedoch keine Hinweise auf eine Anionen- π Wechselwirkung gefunden werden. Das Anion ist im Kristall von CH- und NH-Gruppen umgeben.



Abb. 13: Sulfonsäureamidrezeptoren zum Nachweis von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung.

2008 berichteten *Wang et al.* über eine Serie von Tetraoxacalix[2]-aren[2]triazinen als Anionenrezeptoren.⁵⁵ Die gemessenen Bindungskonstanten für die Dichlorotriazincalixarenkomplexe mit Fluorid und Chlorid in Acetonitril lagen mit 4000 M^{-1} deutlich höher als die zuvor beschriebenen Assoziationskonstanten zwischen Rezeptoren mit elektronenarmen Aromaten und Halogeniden.^{53,54} Die Bildung der Anionen- π Komplexe konnte durch Festkörperstrukturen des Rezeptors **H-2** mit verschiedenen Halogeniden bestätigt werden. Die Kristallstrukturen zeigen, dass ein Anion sowie ein kokristallisiertes Wassermolekül über der Triazineinheit des Rezeptors positioniert sind. Die beschriebenen Komplexe sind eines der wenigen Beispiele von Anionen- π Wechselwirkungen

ladungsneutraler, metallfreier Rezeptoren. Allerdings erfordern die ungewöhnlich hohen Bindungskonstanten weitere Untersuchungen der Tetraoxacalix[2]-aren[2]triazin-Rezeptoren.

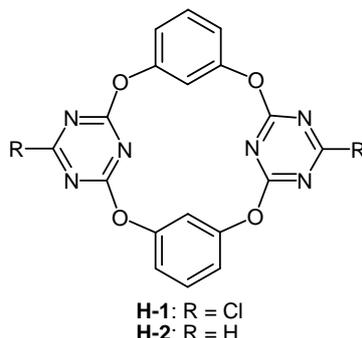


Abb. 14: Tetraoxacalix[2]-aren[2]triazin-Rezeptoren zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung und im Festkörper.

Maeda et al. untersuchten Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin-Komplexe mit Kupfer, Silber und Platin (siehe Abb. 15).⁵⁶ Neben dem Redox-Verhalten wurde auch die Fähigkeit der Komplexe Anionen zu binden untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass Chlorid, Bromid und Iodid effektiv durch die NH-Gruppe gebunden werden können. Basische Anionen wie Fluorid, Dihydrogenphosphat oder Hydroxidionen führen zur Deprotonierung. Der kristallographische Beweis für Anionen- π Wechselwirkungen in solchen Porphyrinsystemen gelang bislang nicht.

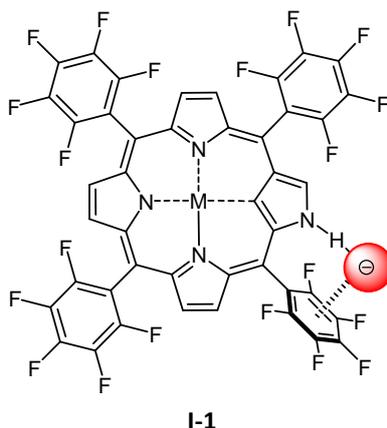


Abb. 15: Schematische Darstellung des Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin-Komplex zum Nachweis von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung.

Lippert und Mitarbeiter berichteten 2010 über einen positiv geladenen, trigonalen Pt_3Pd_3 -Tris(2,2'-bipyrazin)-Rezeptor, der in Lage ist Sulfationen in Wasser zu binden (siehe Abb. 16).

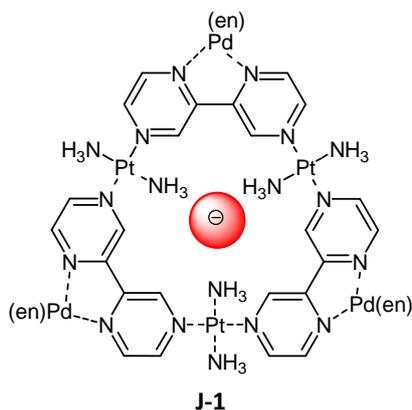


Abb. 16: Struktur des 2,2'-Bipyrazin-Komplex.

Die erhaltene Kristallstruktur zeigt, dass die Sulfationen nicht durch Wasserstoffbrücken sondern unter Beteiligung von Anionen- π Wechselwirkungen im Metallo-Calixaren gebunden werden. Allerdings ist der Hauptgrund für die hohe Affinität zwischen Wirt und Gast in der 12-fachen positiven Ladung des Wirtkomplexes zu sehen.

1.2.3.3 Experimentelle Hinweise in der Gasphase

Mizuse und Hiraoka untersuchten 1986 den $C_6F_6 \cdots F^-$ Komplex in der Gasphase mit Hilfe von gepulster Elektronenstrahl-Massenspektrometrie.⁵⁷ Die experimentell bestimmten Bindungskonstanten deuten auf eine kovalente Bindung zwischen dem Fluorid und dem fluorierten Aromaten (J-1) hin und konnten durch quantenmechanische Berechnungen unterstützt werden. Kurze Zeit später veröffentlichten die beiden Autoren eine weitere Studie, in der sie $C_6F_6 \cdots X^-$ Komplexe ($X = Cl, Br, I$) untersuchten.⁵⁸ Chlorid, Bromid und Iodid sind demnach nicht in der Lage, durch eine nukleophile Addition kovalent an das elektronenarme π -System gebunden zu werden (siehe Abb. 17). Desweiteren postulieren die Autoren einen C_6 -symmetrischen, nicht-kovalenten $C_6F_6 \cdots$ Anion-Komplex.

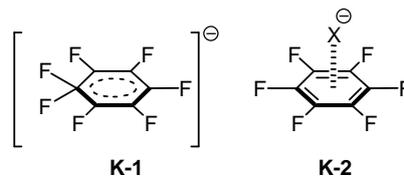


Abb. 17: In der Gasphase untersuchte Anionen- π Komplexe mit A: Fluorid und B: Chlorid, Bromid und Iodid.

2007 veröffentlichten *Weber* und Mitarbeiter eine Studie, in der Komplexe verschiedener fluorierter Aren-Anion-Addukte (Anionen: Cl, I, SF_6) mittels Infrarot-Photodissoziations-Spektrometrie untersucht wurden.⁵⁹ Die mit quantenmechanischen Berechnungen korrelierbaren Messungen zeigen, dass der Aromat vollständig fluoriert sein muss, um Anionen- π Wechselwirkungen in der Gasphase zu zeigen. In allen anderen Fällen wird das Anion über CH-Anion Wechselwirkungen gebunden.

1.2.3.4 Nutzen und potentielle Anwendungen von Anion- π Wechselwirkungen

Aufgrund der geringen Bindungsenergie von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung ist die Relevanz dieser neuartigen intermolekularen Kraft umstritten. *Matile et al.* zeigten jedoch an Oligo-(*p*-phenylen)-*N,N*-naphthalendiimid-Derivaten (NDI), dass Anionen- π Wechselwirkungen die Transportaktivität von Anionen durch Modellmembranen ungewöhnlich beeinflussen können (siehe Abb. 18).⁶⁰ Dabei konnte eine der Hofmeister-Serie gegenläufige Selektivität ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$) beobachtet werden. Die Autoren begründen diese mit starken Interaktionen der aromatischen Systeme des NDI-Gerüsts mit den verschiedenen Anionen. 2010 konnte in einer erweiterten Studie gezeigt werden, dass die Aktivität der Ionenkanäle erhöht werden kann, indem die Elektronendichte der Naphthalen-Systeme durch Cyansubstituenten verringert wird.⁶¹ Mit Hilfe von Tandem-Massenspektrometrie konnte zudem die Selektivität von $Cl^- > Br^- > I^-$ sowie $NO_3^- > AcO^-$ auch in der Gasphase bestätigt werden. Die stabilsten Komplexe gab es dabei zwischen Chlorid und NDI **L-1**.

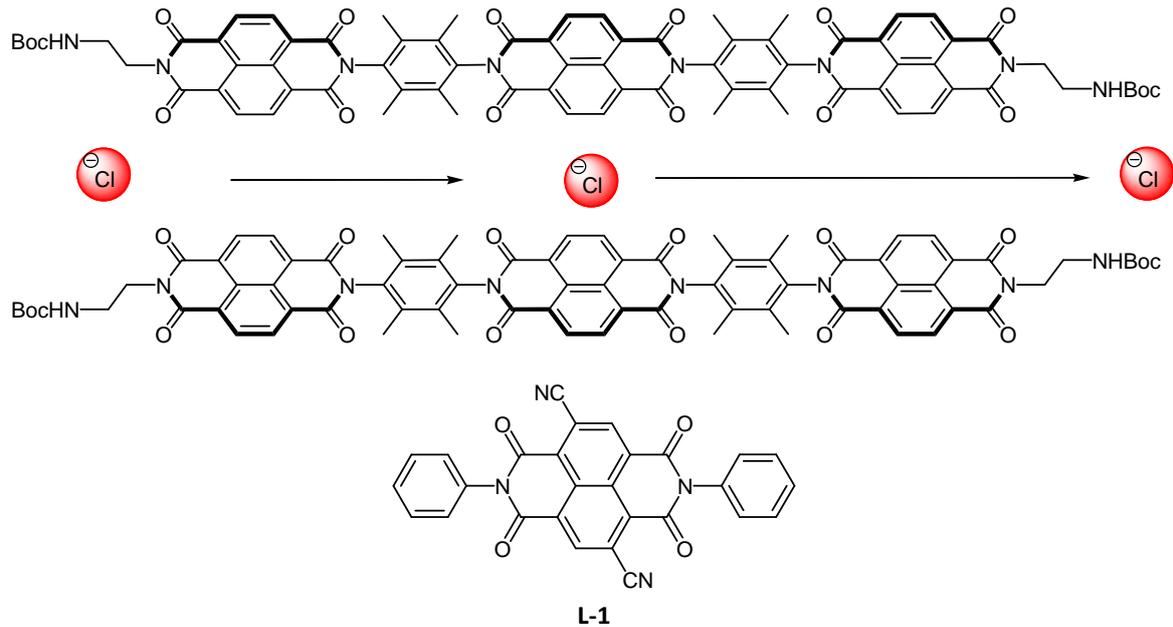


Abb. 18: Schematische Darstellung des Ionentransports durch die Oligo-(*p*-phenylene)-*N,N*-naphthalen-diimid-Kanäle (oben), Struktur der Naphthalendiimideinheit zur Untersuchung der Anion- π Komplexe in der Gasphase (unten).

Über einen selektiven Fluorid-Sensor auf Basis von NDI-Derivaten berichteten 2010 *Guha* und *Saha* (siehe Abb. 19).⁶² Die Arbeiten zeigen, dass sich zunächst ein Anion- π Komplex bildet und anschließend ein $\text{F}^- \rightarrow \text{NDI}$ -Elektronentransfer stattfindet. Das $\text{NDI}^{\cdot-}$ -Radikal wird durch ein weiteres Äquivalent Fluorid zum pink-gefärbten NDI^{2-} -Dianion reduziert. Nach gleichem Mechanismus konnte das Bis-NDI **M-2** erfolgreich zum Nachweis von Fluoridionen in Zahnpasta eingesetzt werden. Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeit zur Nutzung von Anionen- π Wechselwirkung zur selektiven Erkennung von Fluoridionen.

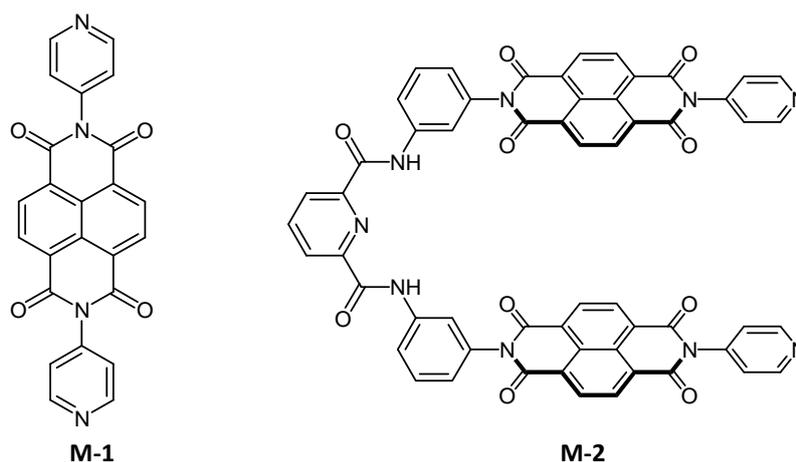


Abb. 19: NDI-Systeme zum Nachweis von Fluoridionen durch Elektronentransfer-Reaktionen zum pinken NDI^{2-} Dianion.

Eine theoretische Arbeit aus dem Jahre 2011 von *Frontera*, *Quinonero* und *Deyà* beschäftigte sich mit der biologischen Relevanz von Anionen- π Wechselwirkungen in Proteinen und Enzymen.⁶³ Basierend auf Kristallstrukturen wurden quantenmechanische Berechnungen durchgeführt die belegen, dass Anionen- π Wechselwirkungen im aktiven Zentrum der Urat-Oxidase (UOX) vorliegen und attraktiv Inhibitoren wie Cyanidionen binden. Dies ist das erste Beispiel für die Relevanz von Anionen- π Wechselwirkungen in biochemischen Prozessen.

2 Aufgabenstellung

Die Einleitung dieser Dissertation zeigt, dass mittlerweile zahlreiche theoretische sowie auch experimentelle Studien Hinweise auf die Existenz einer attraktiven, nicht-kovalenten Wechselwirkung zwischen elektronendefizienten Aromaten und Anionen liefern.

Ein Großteil der bislang geleisteten Arbeiten basiert auf theoretischen (40%) und kristallografischen Ergebnissen (45%). Dabei werden vor Allem geladene aromatische Systeme oder Heterozyklen-Metall-Komplexe untersucht, wohingegen die Interaktion metallfreier und ungeladener π -Systeme mit Anionen selten beschrieben wird. Etwa 10% der Publikationen beschäftigen sich mit dem Verhalten von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung und nur etwa 5% der Studien setzen sich mit intermolekularen Kräften zwischen Anionen und π -Systemen in der Gasphase auseinander.

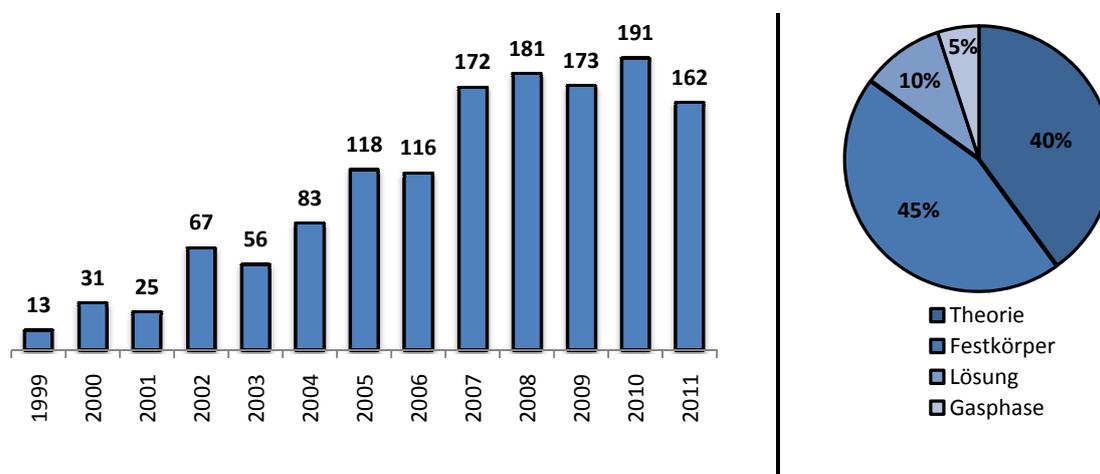


Abb. 20: Anstieg der Publikationsleistung auf dem Gebiet der Anionen- π Wechselwirkung seit 1999 sowie Aufteilung der Studien nach ihrem Schwerpunkt.

Eine Analyse der bislang publizierten Arbeiten auf dem Gebiet der Anionen- π Wechselwirkung zeigt ein stark ansteigendes Interesse an dieser neuartigen Wechselwirkung in den letzten 10 Jahren (siehe Abb. 20). Dies liegt vor allem an der großen Relevanz von Anionen in chemischen und biologischen Prozessen und der damit einhergehenden Bedeutung von selektiven Anionenrezeptoren. Die Anionen- π Wechselwirkung ermöglichen in diesem Kontext den Zugang zu innovativen Anionenrezeptoren zur Erkennung, Separation und Stabilisierung anionischer Moleküle. Um neuartige Anionenrezeptoren unter Nutzung von Anionen- π Interaktionen designen und synthetisieren zu können, müssen zunächst grundlegende Studien die Natur dieser nicht-kovalenten Bindung aufklären.

Im Rahmen dieser Dissertation soll ein Beitrag zum Verständnis einer neuen nicht-kovalenten Wechselwirkung zwischen elektronendefizienten Aromaten und Anionen geleistet werden. Als elektronendefizientes π -System wird die Pentafluorophenyleinheit gewählt, da diese zum Einen ein inverses Quadrupolmoment zur Phenylgruppe aufweist und zum Anderen ist eine Vielzahl von fluorierten Phenylverbindungen kommerziell erhältlich. Die metallfreien Pentafluorophenylsysteme werden auf ihre Interaktion mit Anionen im Festkörper, in Lösung sowie in der Gasphase untersucht. Außerdem soll die Relevanz sowie die Bindungsstärke von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung, welche bislang durch keine der veröffentlichten Studien zweifelsfrei geklärt werden konnte, näher untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper

Die in diesem Kapitel diskutierten Röntgenstrukturdaten wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Arto Valkonen aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Kari Rissanen (Universität von Jyväskylä, Finnland)^A erhalten. Details zu den Strukturdaten und Messmethoden können dort erfragt werden. Die repräsentativen Ausschnitte aus den Kristallstrukturen wurden mit Hilfe der Programme Mercury⁶⁴, Ortep⁶⁵ und PovRay⁶⁶ erstellt.

Kristallstrukturen sind das Resultat eines komplexen Zusammenspiels schwacher, nicht-kovalenter Wechselwirkungen, die im Kristall zu geordneten Moleküllagen führen. Im Folgenden wird zwar die Gesamtpackung des Kristallverbands beschrieben, der Fokus liegt jedoch auf der Diskussion von relevanten Anionen- π sowie π - π -Kontakten zwischen benachbarten Ionenpaaren.

Als attraktive Anionen- π Wechselwirkungen werden dabei solche Kontakte bezeichnet, bei denen das Anion über dem aromatischen System steht und deren Kohlenstoff-Anion-Abstand unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien ($<\Sigma VdW$) der beteiligten Atome zuzüglich einer Toleranz von 0.5 Å liegt.

3.1.1 Einfluss der Substituenten in der Peripherie des Aromaten

3.1.1.1 Einfluss der Länge des Linkers zwischen Pentafluorophenylgruppe und dirigierender Ammoniumgruppe

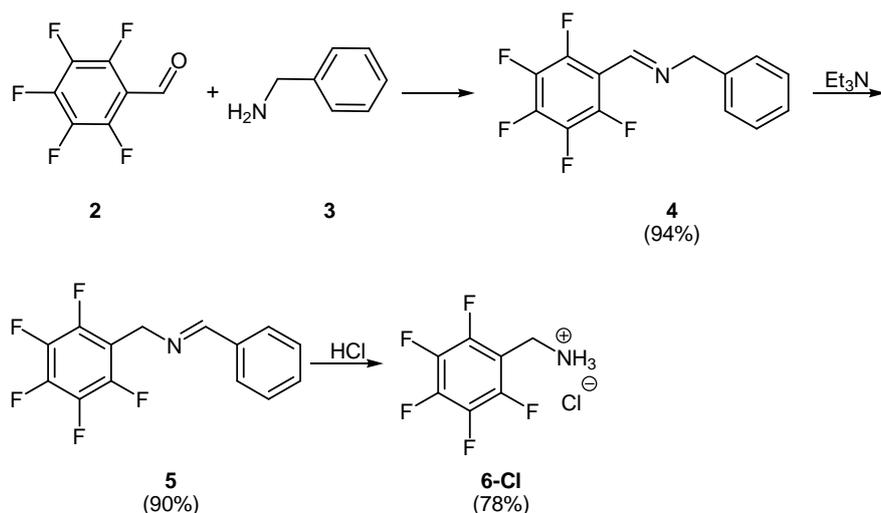
Die Position des Anions über dem elektronenarmen π -System kann durch geeignete Substituenten in der Peripherie gesteuert werden. Um diesen Substituenteneffekt systematisch zu untersuchen wurden Pentafluorophenylammoniumsalze mit verschiedenen Bindungsabständen zwischen der Pentafluorophenyleinheit und der Anionen-dirigierenden Gruppe synthetisiert und im Festkörper untersucht.

3.1.1.1.1 Synthese der Pentafluoroammoniumchloride

Die Struktur des Pentafluoroaniliniumchlorids (**1-Cl**) wurde zuvor bereits durch Albrecht *et al.* erhalten. Dazu wurde kommerziell erhältlichliches Pentafluoroanilin in Acetonitril gelöst und in eine mit HCl-Dampf gesättigte Kammer gestellt.

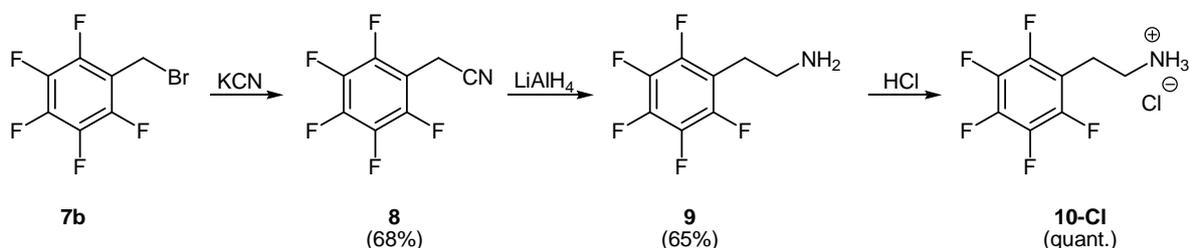
Pentafluorobenzylamin ist nicht kommerziell erhältlich. Versuche, das Amin über die Umsetzung von Pentafluorobenzylbromid und Kaliumphthalimid (Gabriel-Synthese) zu erhalten, führten nicht zum Erfolg. Die Umsetzung äquimolarer Mengen Pentafluorobenzaldehyd (**2**) und Benzylamin (**3**) und anschließender Umlagerung sowie saurer Spaltung in Wasser liefert das gewünschte Pentafluorobenzylammoniumchlorid (**6-Cl**) in einer Gesamtausbeute von 66% (siehe Schema 1). Aus methanolischer Lösung können durch Eindiffundieren von Essigsäureethylester Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

^A Acad. Prof. Dr. K. Rissanen, Nanoscience Center, Department of Chemistry, University of Jyväskylä, P.O.Box 35, FIN-40014 Finland; E-mail: kari.t.rissanen@ju.fi.



Schema 1: Synthese von Pentafluorobenzylammoniumchlorid (**6-Cl**).

Zur Synthese von Pentafluorophenylethylenammoniumchlorid (**10-Cl**) wird zunächst Pentafluorobenzylbromid (**7b**) durch nukleophile Substitution mit Kaliumcyanid in ethanolischer Lösung zum Pentafluorobenzylcyanid (**8**) umgesetzt. Anschließend erfolgt eine Reduktion der Cyanidgruppe durch Lithiumaluminiumhydrid zum 2-Pentafluorophenylethylamin (**9**). In methanolischer Lösung kann durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure das entsprechende Ammoniumchlorid **10-Cl** erhalten werden (siehe Schema 2). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einem Gemisch aus Methanol und Essigsäureethylester erhalten werden.



Schema 2: Synthese von Pentafluorophenylethylenammoniumchlorid (**10-Cl**).

3.1.1.1.2 Struktur im Festkörper

Die Pentafluorophenylalkylammoniumchloride können gut kristallisiert werden. Die Kristallstruktur des Pentafluoroaniliniumsalz wurde durch *Wessel* in der Arbeitsgruppe *Albrecht*³⁹ ausführlich diskutiert und wird in diesem Kapitel nur kurz angesprochen und mit den anderen Strukturen verglichen.

In der Festkörperstruktur des Pentafluoroaniliniumchlorids (**1-Cl**) sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Ammoniumgruppe und dem Anion die dominierende Wechselwirkung ($\text{NH}\cdots\text{Cl} = 2.836 \text{ \AA}, 3.132 \text{ \AA}$). Die Ammoniumgruppen wenden das Anion vom elektronenarmen π -System ab und verbrücken die einzelnen Ionenpaare (siehe Abb. 21). Lediglich zwei Kohlenstoff-Anion-Abstände liegen im Bereich der Summe der entsprechenden Van-der-Waals-Radien ($<\Sigma\text{vdW}$). Da das Anion allerdings nicht über dem aromatischen System positioniert ist und einen großen Abstand zum Zentrum des Aromaten aufweist ($Z_{\text{aryl}}\cdots\text{Cl} = 4.058 \text{ \AA}$), sollte in diesem Zusammenhang nicht von Anionen- π Wechselwirkungen gesprochen werden.

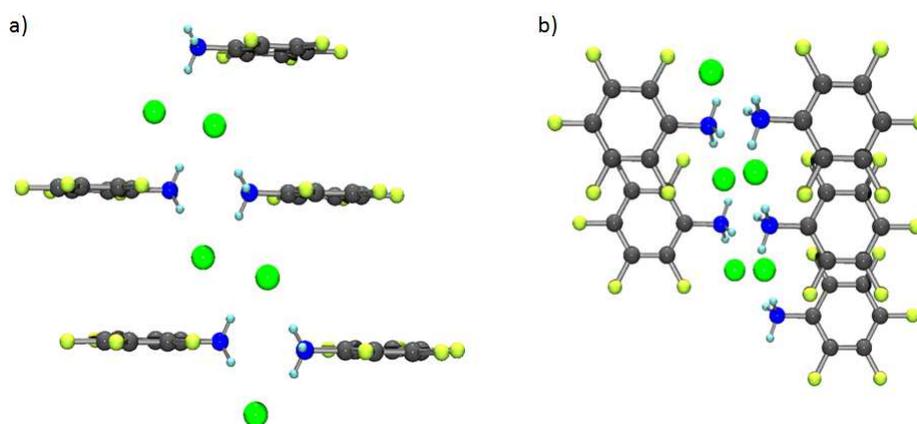


Abb. 21: Ausschnitt aus der molekularen Packung von **1-Cl**: a) Seitenansicht und b) Draufsicht.

Die Kristallstruktur von **6-Cl** zeigt ebenfalls den dominierenden Einfluss der Ammoniumgruppe auf die Position des Anions im Molekülverband ($\text{NH}\cdots\text{Cl} = 2.224 \text{ \AA}, 2.284 \text{ \AA}, 2.484 \text{ \AA}$). Auch hier werden die Ammoniumkationen durch Wasserstoffbrücken zum Anion miteinander vernetzt. Das Anion wird zwar durch die Ammoniumgruppe in Richtung des aromatischen Systems ausgerichtet, besitzt aber durch die zusätzliche CH_2 -Gruppe zwischen der Pentafluorophenyleinheit und Ammoniumgruppe einen größeren Abstand zum Zentrum des Aromaten (4.369 \AA). Zwei der Kohlenstoff-Chlorid-Abstände liegen mit 3.663 und 3.897 \AA etwas über ΣVdW . Somit erfüllt keiner der Anionen-Aromat-Kontakte eindeutig die Kriterien für eine Anionen- π Wechselwirkung.

In der Kristallstruktur von **10-Cl** hingegen steht das Anion über dem aromatischen System und besitzt mit 3.490 \AA den geringsten Abstand zum Zentrum des Aromaten in dieser Serie. Die Ammoniumgruppe fixiert das Anion ($\text{NH}\cdots\text{Cl} = 2.270 \text{ \AA}$) über dem π -System und zwei Kohlenstoff-Anion Abstände ($\text{C}\cdots\text{Cl} = 3.359, 3.419 \text{ \AA}$) sind kleiner als ΣVdW , sodass von einer η^2 -Wechselwirkung mit dem aromatischen System gesprochen werden kann. Zwei weitere Kohlenstoff-Chlorid-Abstände liegen mit 3.711 \AA und 3.800 \AA knapp über ΣVdW . Abb. 22 stellt die Kristallstrukturen der Pentafluorophenylammoniumchloride **1-Cl**, **6-Cl** und **10-Cl** vergleichend dar.

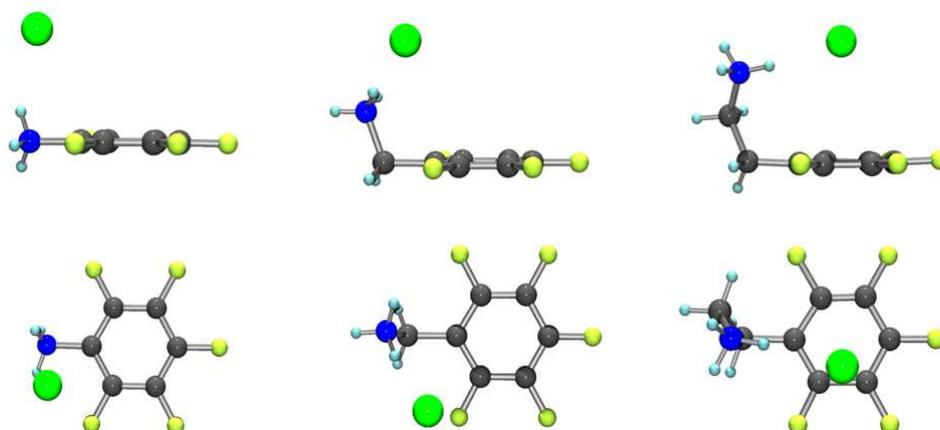


Abb. 22: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Ammoniumchloride **1-Cl** (links), **6-Cl** (mitte) und **10-Cl** (rechts) zur Verdeutlichung des Einfluss der Spacerlänge zwischen Pentafluorophenyleinheit und dirigierender Ammoniumgruppe.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Abstände in den Kristallstrukturen ist in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2: Zusammenfassung der relevante NH/C...Cl⁻-Bindungsabstände [Å] in den Molekülstrukturen von **1-Cl**, **6-Cl** und **10-Cl**.

	1-Cl	6-Cl	10-Cl
NH...Cl⁻	2.836	2.224	2.279
C¹...Cl⁻	3.399	3.897	3.711
C²...Cl⁻	4.276	4.777	3.359
C³...Cl⁻	5.016	5.356	3.419
C⁴...Cl⁻	5.017	5.170	3.800
C⁵...Cl⁻	4.289	4.374	4.126
C₆...Cl⁻	3.407	3.663	4.015
Z_{aryl}...Cl⁻	4.058	4.369	3.490
Fläche_{aryl}...Cl⁻	2.890	3.294	3.312

Ein Vergleich der Strukturen **1-Cl**, **6-Cl** und **10-Cl** zeigt, dass der Linker zwischen der Ammoniumgruppe und der elektronenarmen Pentafluorophenyleinheit einen entscheidenden Einfluss auf die Position des Anions hat. Während in **1-Cl** und **6-Cl** der Linker zu kurz ist, um ein Anion über dem aromatischen System zu fixieren, kann die Ammoniumgruppe in **10-Cl** das Anion über dem aromatischen System positionieren (siehe Abb. 23).

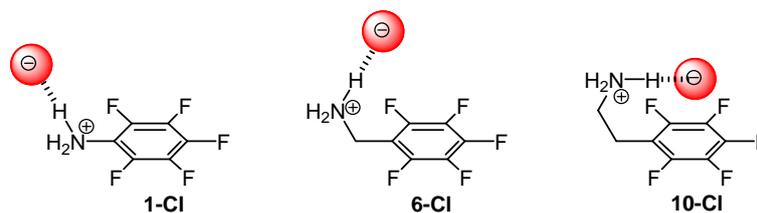


Abb. 23: Grafische Darstellung zur Verdeutlichung des Einfluss der Spacerlänge auf die Position des Anions über dem elektronenarmen π -System.

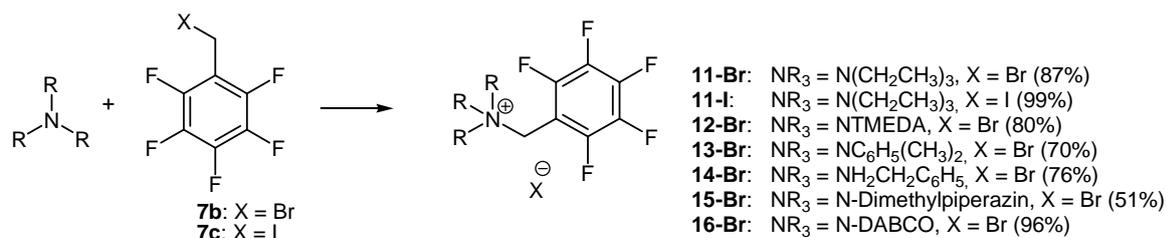
Vier Bindungen zwischen der Pentafluorophenylgruppe und der dirigierenden Wasserstoffbrückenbindung zum Anion scheinen die ideale Geometrie zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper zu sein. Des Weiteren zeigen die kristallographischen Untersuchungen, dass eine Positionierung des Anions über dem Zentrum des aromatischen Systems einen Linker höherer Rigidität erfordert.

3.1.1.2 Einfluss der Substituenten in der Peripherie des elektronenarmen π -Systems

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, Anionen mithilfe von Wasserstoffbrückenbindungen über einem elektronenarmen π -System zu fixieren. Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob auch schwächere Wechselwirkungen wie CH-Anion Brücken in der Lage sind ein Anion über der Pentafluorophenyleinheit zu positionieren. Außerdem soll der Einfluss verschiedener Substituenten auf die Position des Anions über dem elektronendefizienten System untersucht werden. Einfachen *Spartan 08*⁶⁷ Berechnungen zufolge sollten Trialkylpentafluorobenzylammoniumsalze ideale Systeme zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper sein.

3.1.1.2.1 Pentafluorobenzylammoniumsalze

Für eine systematische Studie des Substituenteneffekts auf die Position des Anions über dem perfluorierten Aromaten werden verschiedene tertiäre und quartäre Pentafluorobenzylammoniumsalze synthetisiert und auf Anionen- π Kontakte im Festkörper hin untersucht. Dazu werden die Trialkylaminderivate in einer nukleophilen Substitution mit Pentafluorobenzylbromid (**7b**) umgesetzt (siehe Schema 3). Alle Ammonium- und Pyridiniumsalze werden in moderaten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (51% - 100%). Die farblosen Feststoffe werden durch gängige Analyseverfahren charakterisiert und auf ihre Reinheit hin untersucht.



Schema 3: Synthese der Pentafluorobenzylammoniumsalze **11-Br** – **16-Br**.

3.1.1.2.2 Strukturen im Festkörper

Eine Reihe von quartären Pentafluorobenzylammoniumsalzen mit verschiedenen Substituenten wurde erfolgreich kristallisiert.

Triethyl(pentafluorobenzyl)ammoniumbromid (**11-Br**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit einem Wassermolekül. Die Struktur zeigt, dass zwei Anionen sowie zwei Wassermoleküle einen achtegliedrigen Zyklus zwischen zwei Ammoniumkationen bilden (siehe Abb. 24). Dabei ist die [Br(HOH)₂Br]²⁻-Einheit über einer der beiden Pentafluorophenyleinheiten lokalisiert und durch CH-Anion Interaktionen fixiert (CH...Br = 3.000 Å, 3.118 Å). Die Kohlenstoff-Bromid-Abstände sind mit 4.226-5.895 Å allerdings zu groß um von Anionen- π Wechselwirkungen zu sprechen. Das kokristallisierte Wasser scheint die Wechselwirkung zwischen den Bromidionen und dem π -System zu unterdrücken.

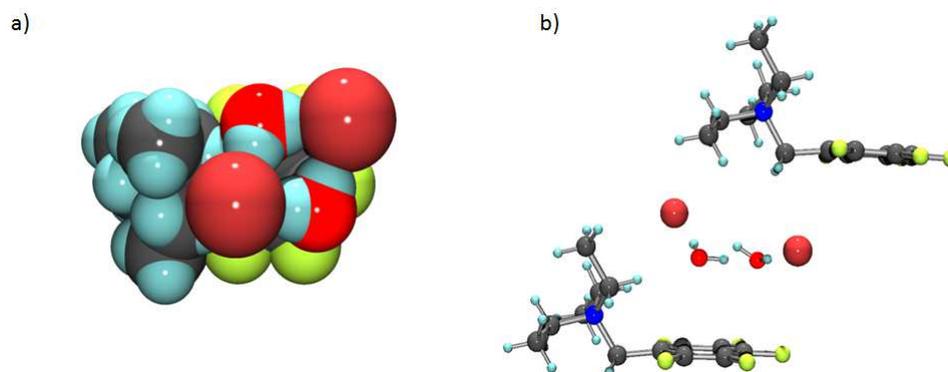


Abb. 24: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **11-Br**: a) Draufsicht zur Veranschaulichung der Position der [Br...(H_2O)₂...Br]²⁻-Einheit über der Pentafluorophenyleinheit (Draufsicht); b) Die Seitenansicht zeigt die molekulare Anordnung des [Br...(H_2O)₂...Br]²⁻Rings zwischen zwei Ammoniumkationen.

Ein analoges Ammoniumsalz mit Iodid als Gegenion (**11-I**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n ohne Wasser. In dieser Struktur wird das Anion wie erwartet über dem Zentrum des π -Systems ($Z_{\text{aryl}} \cdots \text{I} = 3.777 \text{ \AA}$) durch CH-Anion Wechselwirkungen fixiert (CH...I = 3.167 Å, 3.217 Å)

und zeigt zu allen Kohlenstoffatomen des aromatischen Systems einen Abstand der unter der Summe der Van-der-Waals-Radien (ΣVdW) liegt ($C \cdots I = 3.944-4.096 \text{ \AA}$). Somit kann in dieser Kristallstruktur von einer symmetrischen η^6 Wechselwirkung zwischen Anion und elektronenarmem π -System gesprochen werden (siehe Abb. 25).

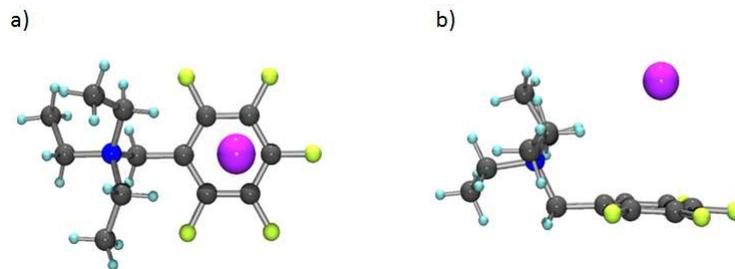


Abb. 25: Draufsicht und Seitenansicht des Ionenpaares in der Kristallstruktur von **11-I**.

2-Dimethylaminoethyldimethyl(pentafluorobenzyl)ammonbromid (**12-Br**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Wassermolekül. In diesem Fall wird das Anion wie auch in **11-I** durch CH-Bromid Wasserstoffbrücken ($CH \cdots Br = 2.975, 3.043 \text{ \AA}$) über dem Zentrum des perfluorierten Aromaten fixiert (siehe Abb. 26a). Die Kohlenstoff-Bromid-Abstände liegen mit $3.633-3.829 \text{ \AA}$ unter ΣVdW und der Abstand zum Zentrum des Aromaten beträgt 3.475 \AA . Aus der Analyse der Abstände sowie der Positionierung des Anions über dem Zentrum der Pentafluorophenyleinheit kann geschlossen werden, dass es sich um eine symmetrische η^6 -Anionen- π Interaktion handelt.

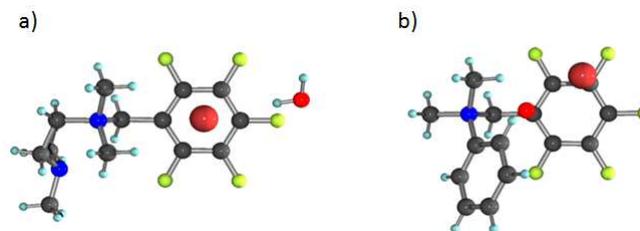


Abb. 26: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von **12-Br** (a) und **13-Br** (b) zur Verdeutlichung des dirigierenden Effekts der Substituenten auf die Position des Anions über der Pentafluorophenyleinheit.

Das Dimethylphenyl(pentafluorobenzyl)ammoniumbromid (**13-Br**) konnte aus einer Mischung aus DMSO und Et_2O in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $1/2$ Wassermolekül pro Elementarzelle kristallisiert werden (siehe Abb. 26b). Im Gegensatz zu **12-Br** ist in **13-Br** das Anion von zwei verschiedenen CH-Anion Wechselwirkungen ($CH_{aryl} \cdots Br = 2.984 \text{ \AA}$; $CH_3 \cdots Br = 3.345 \text{ \AA}$) über dem elektronendefizienten System fixiert. Der größere Raumbedarf der Phenylgruppe führt zu einer Verschiebung des Bromidions vom Zentrum des Aromaten zu einer der beiden Seiten des aromatischen Systems. Dies hat zur Folge, dass lediglich drei Kohlenstoff-Bromid-Abstände unter ΣVdW liegen ($C \cdots Br = 3.842 \text{ \AA}, 3.579 \text{ \AA}, 3.898 \text{ \AA}$) und sich der Abstand zum Zentrum des Aromaten im Vergleich zu **12-Br** auf 3.897 \AA vergrößert (η^3 -Anionen- π Interaktion).

Neben den bislang diskutierten quartären Alkylammoniumverbindungen konnte auch eine Kristallstruktur von Benzyl(pentafluorobenzyl)ammoniumbromid (**14-Br**) erhalten werden. **14-Br** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, in der das Anion durch die Wasserstoffatome der Ammoniumgruppe ($NH \cdots Br = 2.353 \text{ \AA}, 2.437 \text{ \AA}$) und Benzylgruppe ($CH_{benzyl} \cdots Br = 2.826 \text{ \AA}, 3.065 \text{ \AA}, 3.092 \text{ \AA}, 3.629 \text{ \AA}$) fixiert wird, sodass es nicht mit den aromatischen Systemen wechselwirken kann

(siehe Abb. 27). Der Grund dafür ist die ungünstige Geometrie des Rezeptors. Zur Stabilisierung eines Anions über dem aromatischen Systems sollten vier Bindungen zwischen der dirigierenden NH-Br-Wasserstoffbrücke und der Pentafluorophenyleinheit liegen. In **14-Br** ist der Linker zwischen der dominierenden, dirigierenden Gruppe (NH) zu kurz um das Anion über dem π -System zu fixieren. Die Aromaten sind im Kristall in einer parallel-verschobenen Face-to-Face-Anordnung angeordnet und besitzen einen Abstand 3.454 Å.

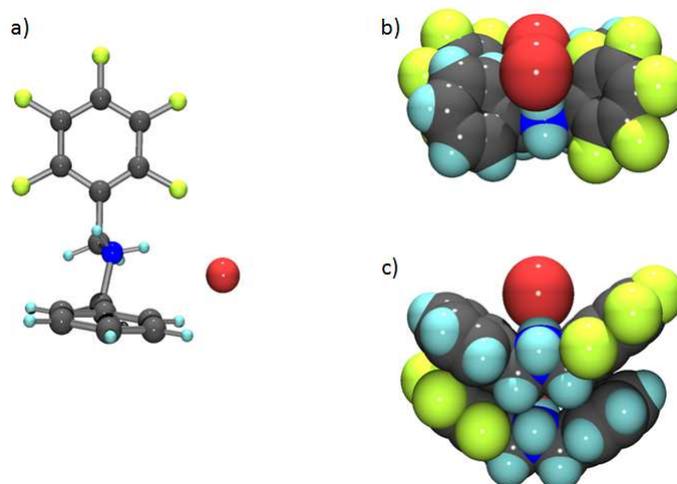


Abb. 27: Ionenpaar aus der Kristallstruktur von **14-Br** (a) sowie eine Draufsicht (b) und Seitenansicht (c) benachbarter Ionenpaare.

Um die dirigierenden Effekte der Substituenten effektiv nutzen zu können ist es erforderlich ein rigides Substituentenrückgrat zu wählen. Aus diesem Grund wurde Dimethylpentafluorobenzylpiperaziniumbromid (**15-Br**) synthetisiert und kristallisiert. Die Kristallstruktur verdeutlicht wiederum den Einfluss der CH-Anion Wechselwirkung ($\text{CH}_2 \cdots \text{Br} = 2.993 \text{ \AA}$, 2.989 \AA ; $\text{CH}_3 \cdots \text{Br} = 2.840 \text{ \AA}$; $\text{CH}_{\text{benzyl}} \cdots \text{Br} = 2.950 \text{ \AA}$) auf die Position des Anions (siehe Abb. 28a). Es sind jedoch keine Anionen- π Kontakte erkennbar. Grund hierfür können Packungseffekte sein, die die schwache Wechselwirkung zwischen Anionen und elektronenarmen Aromaten überlagern.

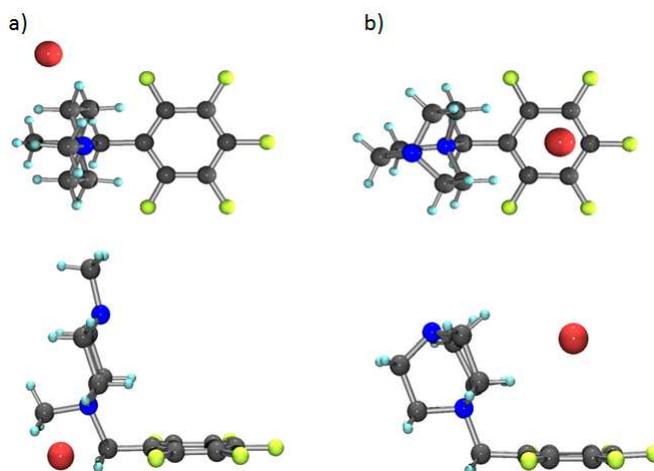


Abb. 28: Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) auf die Ionenpaare in den Kristallstrukturen von **15-Br** (a) und **16-Br** (b).

Ein rigideres Rückgrat besitzt 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniumbicyclo[2.2.2]octanbromid (**16-Br**). **16-Br** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc. Im Kristall ist das Bromidion

nahe dem Zentrum des aromatischen Systems fixiert ($Z_{\text{aryl}} \cdots \text{Br} = 3.669 \text{ \AA}$). Die Kohlenstoff-Anion-Abstände liegen mit $3.809\text{-}4.046 \text{ \AA}$ knapp unterhalb ΣVdW und somit kann man von einer η^6 -artigen Anion- π Wechselwirkung sprechen (siehe Abb. 28b).

Der Vergleich der Strukturen belegt die Möglichkeit der Positionierung des Anions über dem elektronenarmen π -System mit Hilfe von CH-Anion Wechselwirkungen und zeigt, dass die Pentafluorophenylgruppe ein geeignetes System zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper ist. Außerdem wird deutlich, dass Packungseffekte und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle die zentrale Positionierung des Anions über dem π -System verhindern können. Unterschiedlichen CH-Anion-Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einer unsymmetrischen Fixierung des Anions über dem π -System, wohingegen Wasserstoffbrücken gleichartiger Substituenten zu einer symmetrischen η^6 -artigen Wechselwirkung zwischen Anion und π -System führen (siehe Abb. 29).

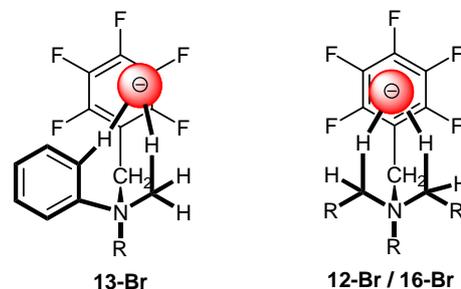
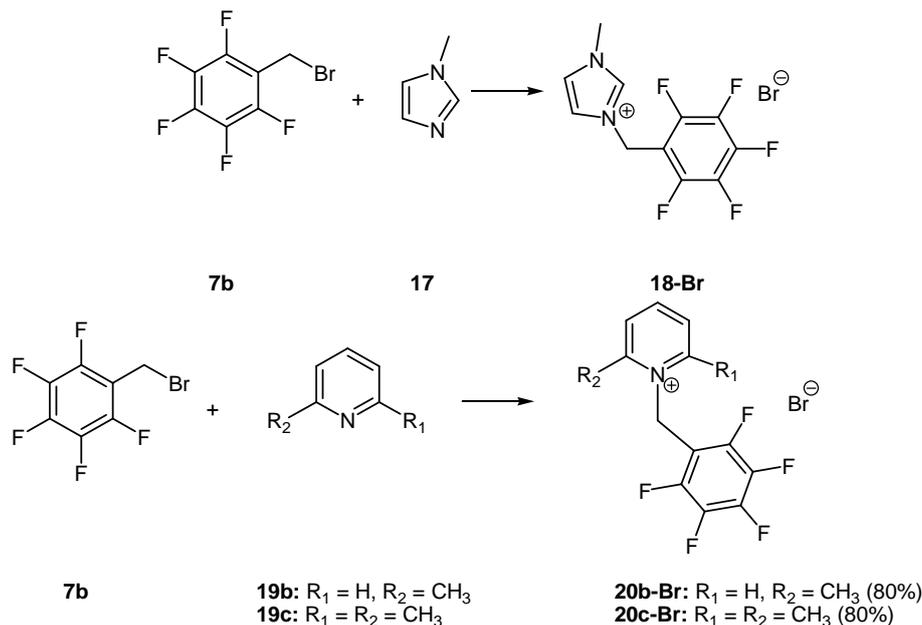


Abb. 29: Grafik zur Verdeutlichung des Einflusses der Substituenten auf die Position des Anions über dem elektronendefizienten Aromaten.

3.1.1.2.3 Pentafluorobenzylimidazolium und -pyridiniumsalze

Neben Pentafluorobenzylammoniumsalzen werden auch Imidazolium- und Pyridiniumderivate synthetisiert und auf Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper untersucht. Die Synthese erfolgt durch direkte Umsetzung der Pyridinderivate bzw. Imidazol mit Pentafluorobenzylbromid (**7b**) (siehe Schema 4).



Schema 4: Synthese der Pentafluorobenzylimidazolium **18-Br** und -pyridiniumderivate **20-Br**.

3.1.1.2.4 Strukturen im Festkörper

Methyl(pentafluorbenzyl)imidazoliumbromid (**18-Br**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Anion wird durch eine CH-Anion-Brücke ($\text{CH}\cdots\text{Br} = 2.768$) über dem π -System lokalisiert ($Z_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 3.497 \text{ \AA}$) und weist zu allen Kohlenstoffatomen Abstände im Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radien auf ($\text{C}\cdots\text{Br} = 3.462 - 4.038 \text{ \AA}$). In der Kristallstruktur ist erkennbar, dass das Methylimidazolium-Rückgrat nicht die optimale Geometrie zur Fixierung eines Anions über dem Zentrum des Aromaten besitzt und daher in einem Winkel von 83.69° zum perfluorierten Aromaten ausgerichtet ist (siehe Abb. 30).

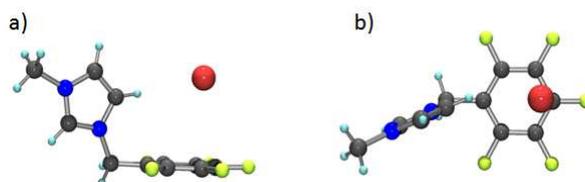


Abb. 30: Seitenansicht (a) und Draufsicht (b) des Ionenpaars in der Kristallstruktur von **18-Br** (a).

2-Methyl- (**20b-Br**) und 2,6-Dimethyl(pentafluorbenzyl)pyridiniumbromid (**20c-Br**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (siehe Abb. 31a) bzw. in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (siehe Abb. 31b). In beiden Strukturen wird das Anion durch CH-Anion Interaktionen über den Pentafluorophenylsystemen fixiert (**20b-Br**: $\text{CH}\cdots\text{Br} = 2.885 \text{ \AA}$; **20c-Br**: $\text{CH}\cdots\text{Br} = 2.901 \text{ \AA}$). Durch die Methylgruppe in **20b-Br** liegen die Aromaten in einem Winkel von 70.10° zueinander. Dies führt zu einer Fixierung des Bromidions über der $\text{C}_2\text{-C}_3$ -Bindung des perfluorierten Aromaten ($\text{C}_2\cdots\text{Br} = 3.750 \text{ \AA}$; $\text{C}_3\cdots\text{Br} = 3.609 \text{ \AA}$) und resultiert somit in einer η^2 -artigen Anionen- π Wechselwirkung. Durch die zusätzliche Methylgruppe werden die beiden aromatischen Systeme in **20c-Br** in eine nahezu orthogonale Geometrie (89.07°) zueinander gezwungen. Dadurch weist die Methylgruppe auf das Zentrum des aromatischen Systems und fixiert das Bromidion darüber ($Z_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 3.488 \text{ \AA}$; $\text{C}\cdots\text{Br} = 3.496 - 3.974 \text{ \AA}$).

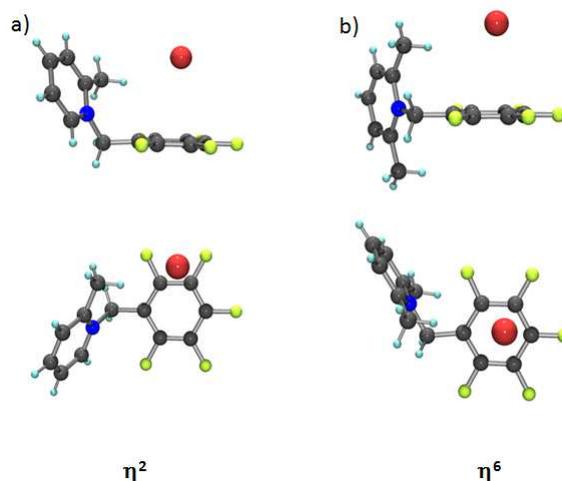


Abb. 31: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) der Ionenpaare in den Kristallstrukturen von **20b-Br** (a) und **20c-Br** (b).

Die Festkörperstudie an Pentafluorobenzylammonium, -imidazolium und -pyridinium Salzen ergibt zusammenfassend, dass die Pentafluorophenylgruppe zur Untersuchung der Anionen- π Wechselwirkung in Kristallstrukturen geeignet ist. Die Kristallstrukturen unterstreichen die elektrostatische ungerichtete Natur der Anion- π Wechselwirkung durch eine variable Positionierung

des Anions über dem elektronendefizienten Aromaten und zeigen, dass die Position durch Nutzung von CH-Anion Wechselwirkungen kontrolliert werden kann. Dabei führt eine hohe Symmetrie im Kationrückgrat (**11-I**, **12-Br**) zu einer Fixierung des Anions über dem Zentrum des π -Systems (η^6 -artige Anion- π Wechselwirkung). Besonders das DABCO-System (**16-Br**) scheint aufgrund der hohen Symmetrie und der Rigidität des Ammoniumrückgrats für weiterführende Anionen- π Studien im Festkörper geeignet zu sein. Jedoch handelt es sich um eine schwache intermolekulare Kraft, die leicht durch Packungseffekte (**14-Br**, **15-Br**) sowie cokrystallisierte, protische Lösungsmittel (**11-Br**, **20a-Br**) unterdrückt werden kann.

3.1.2 Einfluss des Anions auf die Anionen- π Wechselwirkung

3.1.2.1 Einfluss der Anionen-Geometrie

In der Literatur wird die Diversität der Anionengeometrie oft als ein Faktor diskutiert, der eine selektive Anionenerkennung erschwert.⁶⁸ Um den Einfluss der Anionengeometrie sowie der Größe des Anions systematisch zu studieren, werden das 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan- sowie das Triethylpentafluorobenzylammoniumsystem ausgewählt und mit verschiedenen Anionen wie Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_3^- , IBr_2^- , BF_4^- , PF_6^- kombiniert (siehe Abb. 32). Beide Ammoniumsalze haben sich zuvor aufgrund ihres symmetrischen und relativ rigiden Substitutionsmusters als geeignet zur Untersuchung für Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper herausgestellt.

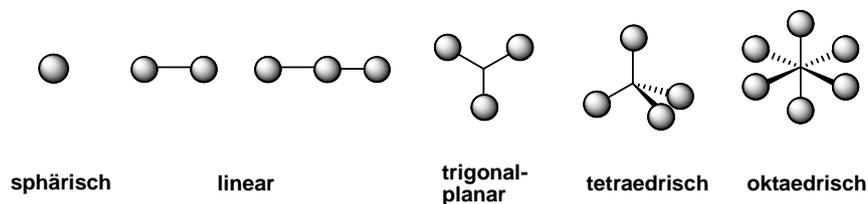
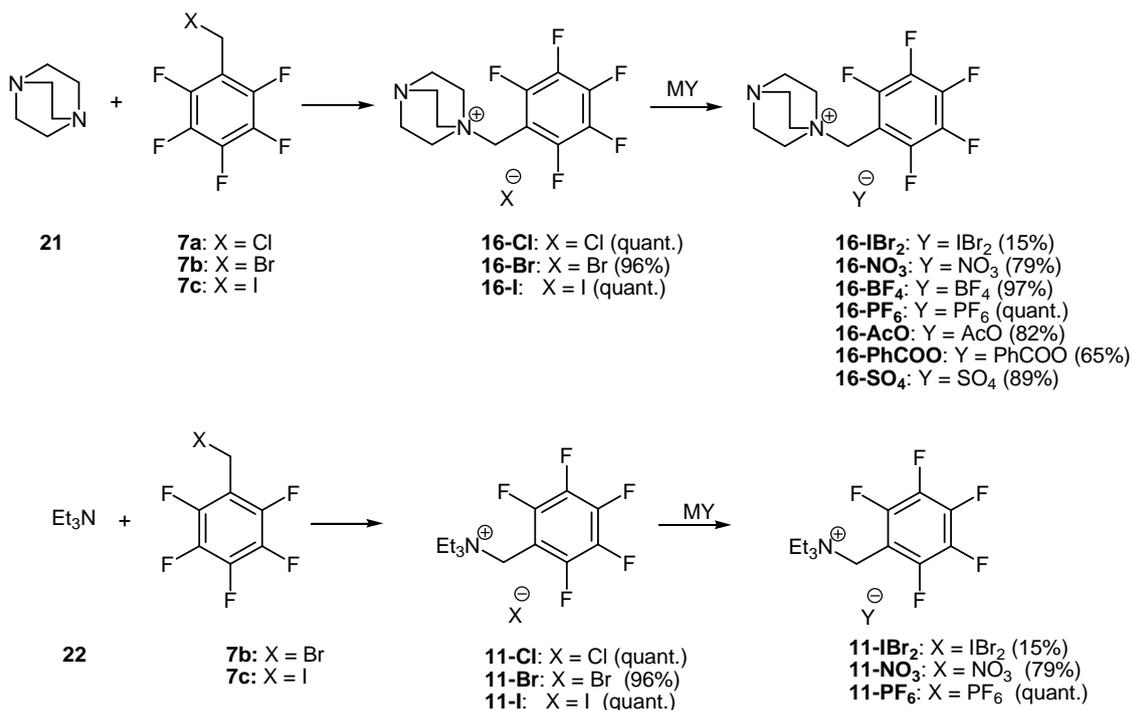


Abb. 32: Diversität der Anionengeometrie.

3.1.2.1.1 Synthese der Ammonium-Salze

Die Synthese der Halogenide erfolgt durch Umsetzung äquimolarer Mengen des entsprechendenamins mit Pentafluorobenzylchlorid (**7a**), -bromid (**7b**) oder -iodid (**7c**). In einer nukleophilen Substitution in Chloroform werden die entsprechenden Pentafluorobenzylammoniumhalogenide als farblose Feststoffe erhalten. Die anderen Ammoniumsalze können über Salzmetathese in wässriger Lösung hergestellt werden. Dazu werden gesättigte Lösungen des Pentafluoroammoniumbromids mit Lösungen von Ag_2O , AgNO_3 , NH_4BF_4 bzw. NH_4PF_6 versetzt. Im Falle der Silbersalze wird das entstehende Silberbromid mittels Filtration abgetrennt. Das entsprechende Pentafluorobenzylammoniumsalz kann durch Abtrennen des Wassers bei reduziertem Druck erhalten werden. Beim Tetrafluoroborat sowie Hexafluorophosphat fällt das gewünschte Produkt aus der Lösung aus und kann durch Filtration isoliert werden (siehe Schema 5).



Schema 5: Synthese der Pentafluorobenzylammoniumsalze.

Die Interhalogenide **11-** und **16-IBr₂** wird durch Umsetzung des in Wasser gelösten Pentafluoroammoniumbromids mit in Dichlormethan gelöstem Iodbromid in einer Zweiphasenreaktion erhalten.

3.1.2.1.2 Strukturen im Festkörper

Es konnte eine Reihe von Trialkylpentafluorobenzylammoniumsalzen aus diversen Lösungsmittelgemischen kristallisiert werden.

Die Festkörperstrukturen der DABCO-Derivate **16-Cl**, **16-Br** und **16-I** ermöglichen die Untersuchung des Einflusses der Anionengröße auf die Anionen- π Wechselwirkung im Kristall (siehe Abb. 33). In allen drei Halogenidsalzen ist das Anion durch CH-Anion-Brückenbindungen (**16-Cl**: CH \cdots Cl = 2.763, 2.758 Å; **16-Br**: CH \cdots Br = 2.838, 2.853 Å; **16-I**: CH \cdots I = 3.048, 3.051 Å) nahe dem Zentrum des elektronenarmen Aromaten lokalisiert. Die Kohlenstoff-Anion-Abstände liegen für die jeweiligen Halogenide unterhalb der Summe der entsprechenden Van-der-Waals-Radien (**16-Cl**: C \cdots Cl = 3.757 – 3.951 Å; **16-Br**: C \cdots Br = 3.809 – 4.046 Å; **16-I**: C \cdots I = 3.833 – 4.207 Å). Somit kann man für alle Halogenidstrukturen von einer η^6 -artigen Wechselwirkung sprechen. Wie zu erwarten, nimmt mit zunehmendem Anionenradius der Abstand zwischen dem Zentrum des Aromaten und des Anions von 3.596 Å (Cl⁻) über 3.669 Å (Br⁻) bis 3.777 Å (I⁻) zu.

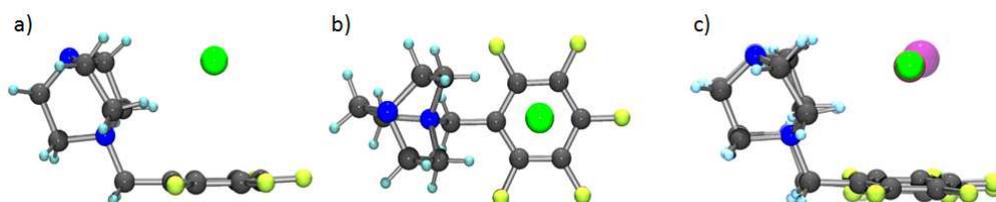


Abb. 33: Seitenansicht (a) und Draufsicht auf das DABCO-Derivat **16-Cl** sowie eine Overlay-Darstellung (c) der DABCO-Halogenide: Chlorid **16-Cl** (grün), Bromid **16-Br** (rot) und Iodid **16-I** (violett).

Durch Umsetzen mit Iodbromid kann aus **16-Br** das Interhalogenidsalz **16-IBr₂** erhalten werden. Die Kristallstruktur von **16-IBr₂** offenbart, dass das lineare Br \cdots I \cdots Br⁻-Anion mit mehreren Pentafluorophenyleinheiten unter Beteiligung von Anionen- π Wechselwirkungen interagiert (siehe Abb. 34). Sowohl das zentrale Iodatome als auch die flankierenden Bromatome weisen Anionen- π Kontakte (C \cdots Br¹ = 3.976 Å, 3.917 Å [η^2]; C \cdots I = 4.017 – 4.141 Å [η^6]; C \cdots Br² = 3.686 Å, 3.770 Å, 3.798 Å [η^3]) auf.

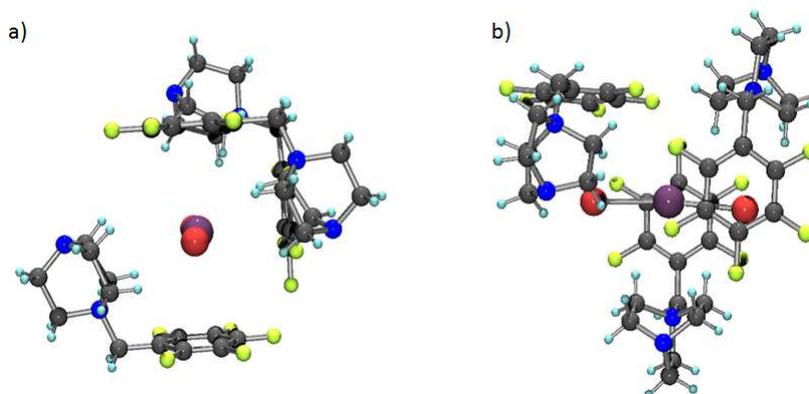


Abb. 34: Seitenansicht (a) und Draufsicht (b) auf das Anion in **16-IBr₂** und benachbarte Pentafluorobenzyl-ammoniumkationen.

In Tab. 3 sind die Strukturdaten der 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]-octanhalogenide (**16-Cl**, **16-Br**, **16-I**) sowie des Interhalogenids **16-IBr₂** zusammengefasst.

Tab. 3: Zusammenfassung der relevanten CH/C \cdots X⁻-Bindungsabstände [Å] in den Kristallstrukturen der Halogenide **16-Cl**, **16-Br** und **16-I** sowie des Interhalogenids **GI-29A**.

	16-Cl (X = Cl)	16-Br (X = Br)	16-I (X = I)	(X = Br ¹)	16-IBr₂ (X = I)	(X = Br ²)
CH\cdotsX⁻	2.749	2.838	3.017			
CH\cdotsX⁻	2.746	2.853	3.039			
C¹\cdotsX⁻	3.835	3.943	4.097	4.156	4.131	4.025
C²\cdotsX⁻	3.927	3.839	4.206	3.976	4.141	3.798
C³\cdotsX⁻	3.959	3.809	4.136	3.917	4.120	3.686
C⁴\cdotsX⁻	3.857	3.872	3.938	4.037	4.032	3.770
C⁵\cdotsX⁻	3.779	4.007	3.833	4.232	4.017	4.003
C⁶\cdotsX⁻	3.757	4.046	3.898	4.287	4.071	4.129
Z_{aryl}\cdotsX⁻	3.596	3.669	3.777	3.865	3.846	3.665

16-NO₃ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc und weist zwei Ionenpaare (**16-NO₃A** und **16-NO₃B**) pro Elementarzelle auf (siehe Abb. 35). In beiden Untereinheiten der Elementarzelle wird das Anion über CH-Anion Brücken über der Pentafluorophenylgruppe fixiert (**16-NO₃A**: CH \cdots ONO₂ = 2.319 Å, 2.415 Å; **16-NO₃B**: CH \cdots ONO₂ = 2.465 Å, 2.474 Å). Während in **16-NO₃A** das Nitration nahezu parallel zum elektronenarmen Aromaten (4.52°) steht, ist in **16-NO₃B** das Nitrat um 45.03° gedreht und zeigt mit einem Sauerstoffatom auf die Kante des elektronenarmen π -Systems. Die Kohlenstoff-Anion-Abstände liegen zwischen 4.004 Å und 4.302 Å für **16-NO₃A** sowie zwischen 3.964 und 4.261 Å für **16-NO₃B**. Die Abstände zwischen den Zentren der Aromaten und der Anionen liegen mit 3.924 Å (**16-NO₃A**) und 3.876 Å (**16-NO₃B**) deutlich über der Summe der entsprechenden Van-der-Waals-

Radien. Im Falle von **16-NO₃A** kann jedoch aufgrund des geringen Abstands zwischen dem Sauerstoffatom und den Kohlenstoffatomen C⁵ und C⁶ (C⁵...ONO₂: 3.145 Å; C⁶...ONO₂: 3.297 Å) von einer η^2 -artigen Wechselwirkung mit dem π -System gesprochen werden.

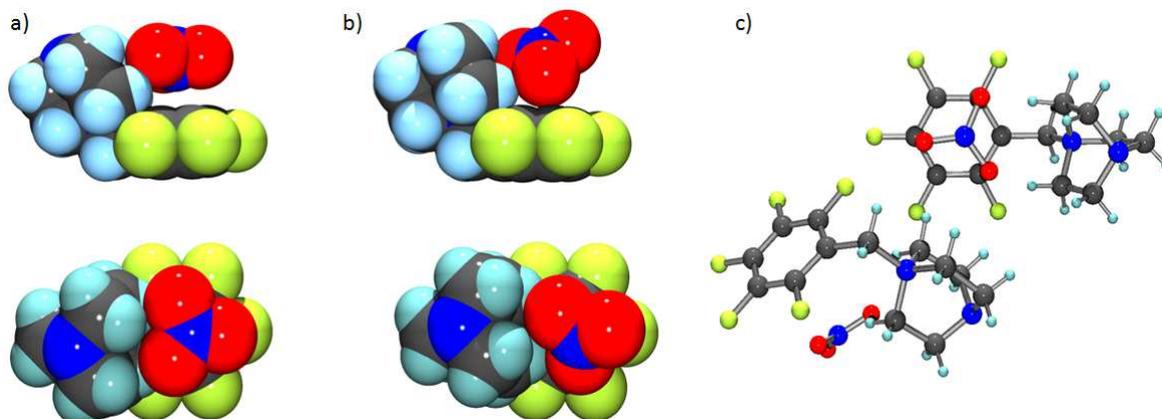


Abb. 35: Darstellung der beiden Ionenpaare in der Elementarzelle von **16-NO₃** (**A** und **B**) sowie ein Ausschnitt, der die Lage der beiden Ionenpaare zueinander zeigt (c).

1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octantetrafluoroborat (**16-BF₄**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc und zeigt ebenfalls zwei Ionenpaare pro Elementarzelle (**16-BF₄A** und **16-BF₄B**). In beiden Untereinheiten wird das tetraedrische Tetrafluoroborat durch CH...FBF₃ Interaktionen (**16-BF₄A**: 2.982 Å, 2.490 Å; **16-BF₄B**: 2.522 Å, 2.430 Å) über dem elektronendefizienten Aromaten fixiert (siehe Abb. 36a und b). Die Lage der Anionen über dem π -System unterscheidet sich jedoch. Während in **16-BF₄A** ein Fluoratom direkt auf das Zentrum der Pentafluorophenylgruppe weist ($Z_{\text{aryl}} \cdots \text{FBF}_3 = 2.829$ Å), ist das Anion in **16-BF₄B** gedreht, sodass drei Fluoratom auf das π -System ausgerichtet sind ($Z_{\text{aryl}} \cdots \text{FBF}_3 = 3.314 - 3.885$ Å). Für beide Untereinheiten liegen die gemessenen Kohlenstoff-Anion-Abstände unterhalb der Summe der korrespondierenden Van-der-Waals-Radien. Es handelt sich um eine η^6 -artige Anionen- π Wechselwirkung.

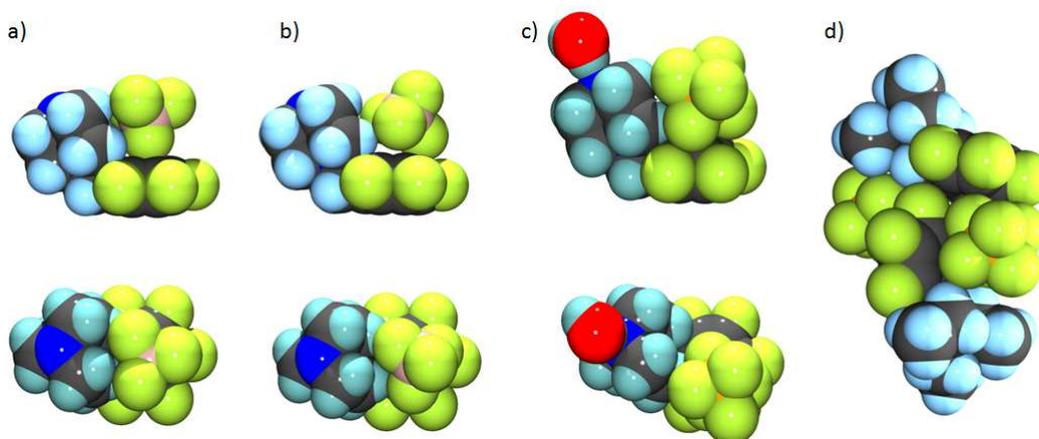


Abb. 36: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) in den Festkörperstrukturen von **16-BF₄** (**A** und **B**), **16-PF₆** (c) und eine Darstellung zweier benachbarter Ionenpaare in **11-PF₆** (d).

In der Kristallstruktur von **16-PF₆** ist das oktaedrische Hexafluorophosphat vom Zentrum zu einer der Kanten des aromatischen Systems verschoben ($Z_{\text{aryl}} \cdots \text{PF}_6 = 4.445$ Å), sodass lediglich eine η^2 -artige Wechselwirkung mit dem aromatischen System auftritt (C...PF₆ = 3.970 Å, 4.138 Å) (siehe Abb. 36c). Zum Vergleich wird das Hexafluorophosphat des Triethylpentafluorobenzylammoniums **11-PF₆**

synthetisiert und kristallisiert (siehe Abb. 36d). In diesem Fall ist das Anion durch CH \cdots Anion-Brücken (CH \cdots PF₆ = 3.522 Å, 3.776 Å) deutlich näher am Zentrum des Aromaten (Z_{aryl} \cdots PF₆ = 4.048 Å) fixiert. Die kürzesten Kohlenstoff-Anion-Abstände liegen zwischen 3.301 – 3.533 Å, sodass die Wechselwirkung zwischen dem Hexafluorophosphat und der Pentafluorophenylgruppe als η^6 -Modus bezeichnet wird. Des Weiteren zeigt ein größerer Ausschnitt der molekularen Packung eine η^2 -artige Anion- π Wechselwirkung mit dem aromatischen System eines benachbarten Triethylpentafluorobenzylammoniumkations. In Tab. 4 sind die relevanten Abstände der Tetrafluoroborat- sowie der beiden Hexafluorophosphatstrukturen zusammengestellt.

Tab. 4: Zusammenfassung der relevanten CH/C \cdots X⁻-Bindungsabstände [Å] in den Kristallstrukturen der beiden Untereinheiten von **16-BF₄** sowie der Hexafluorophosphate **16-PF₆** und **11-PF₆**.

	16-BF₄		16-PF₆	11-PF₆
	A (X = BF ₄)	B (X = BF ₄)	(X = PF ₆)	(X = PF ₆)
C¹\cdotsX⁻	4.298	4.247	4.798	4.499
C²\cdotsX⁻	4.417	4.147	5.252	4.552
C³\cdotsX⁻	4.384	3.896	5.122	4.331
C⁴\cdotsX⁻	4.224	3.764	4.500	4.031
C⁵\cdotsX⁻	4.125	3.888	3.970	3.996
C⁶\cdotsX⁻	4.153	4.110	4.138	4.223
Z_{aryl}\cdotsX⁻	4.039	3.768	4.445	4.048

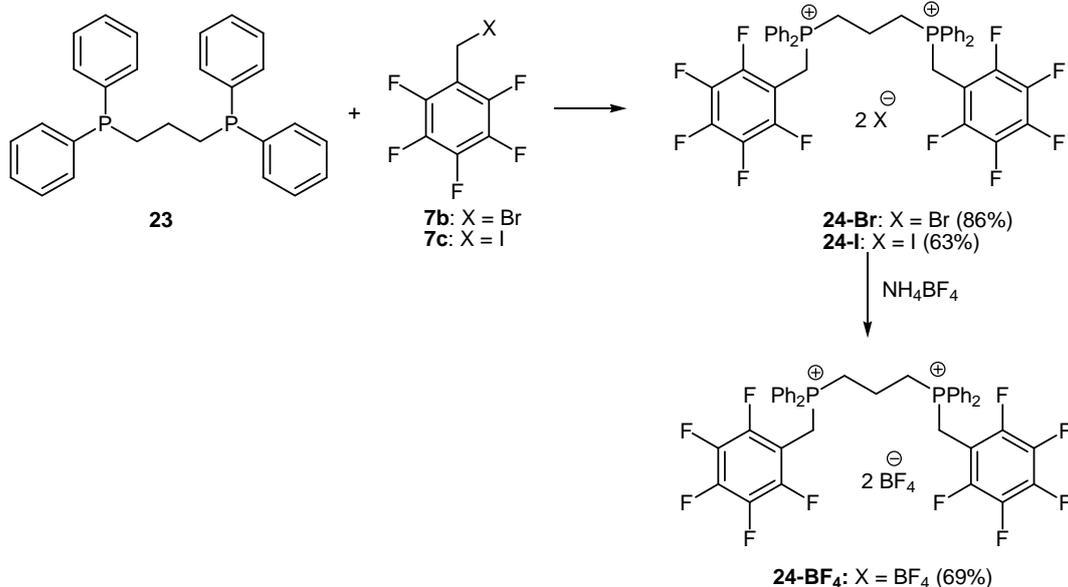
* abgeschätzte VdW-Radien: BF₄ = 2.85 Å, PF₆ = 3.07 Å

Ein Vergleich der Halogenid-, der Tetrafluoroborat- sowie der Hexafluorophosphatstrukturen gestaltet sich aufgrund der unterschiedlichen Geometrien der Anionen schwierig. Allerdings kann das tetraedrische Tetrafluoroborat sowie das oktaedrische Hexafluorophosphat idealisiert als sphärisches Anion betrachtet werden. Die entsprechenden Van-der-Waals-Radien können durch Bestimmung der B-F- sowie P-F Abstände und anschließender Addition des Van-der-Waals-Radius von Fluor abgeschätzt werden. Sowohl in der Kristallstruktur des Tetrafluoroborats als auch in den Hexafluorophosphatsalzen können demnach Anionen- π Wechselwirkungen beobachtet werden.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass sowohl sphärische (Cl⁻, Br⁻, I⁻), lineare (IBr₂⁻), trigonal-planare (NO₃⁻), tetraedrische (BF₄⁻) sowie oktaedrische (PF₆⁻) Anionen attraktiv mit Pentafluorobenzylammoniumkationen wechselwirken. Die Strukturen **16-NO₃** und **16-BF₄** zeigen die Flexibilität der relativen Ausrichtung des Anions zum π -System und lassen darauf schließen, dass die Geometrie des Anions keinen Einfluss auf die Anionen- π Wechselwirkung besitzt. Aufgrund der elektrostatischen Natur der Anionen- π Wechselwirkung ist auch keine Richtungsabhängigkeit zu erwarten. Der Vergleich der Strukturen von **16-Cl**, **16-Br**, **16-I**, **16-BF₄** und **16-PF₆** zeigt, dass mit zunehmendem Ionenradius der Abstand zum π -System von 3.596 Å bis auf 4.445 Å anwächst. Somit beeinflusst die Größe der Anionen die Wechselwirkung zwischen Anionen und elektronenarmen Aromaten stärker als deren Geometrie.

3.1.2.2 Einfluss der Anionengröße

Um den Einfluss der Anionengröße auf die Anionen- π Wechselwirkung im Festkörper näher untersuchen zu können werden Bisphosphoniumsalze mit Bromid, Iodid und Tetrafluoroborat als Gegenion synthetisiert. Dazu wird das 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (**23**) in einer nukleophilen Substitution mit Pentafluorobenzylbromid (**7b**) bzw. -iodid (**7c**) umgesetzt. Das entsprechende Tetrafluorophosphat wird durch Salzmetathese aus wässriger Lösung erhalten (siehe Schema 6).



Schema 6: Synthese der Bis(diphenylpentafluorobenzylphosphonium)propane Salze **24-Br**, **24-I** und **24-BF₄**.

3.1.2.2.1 Strukturen im Festkörper

Die Verbindung **24-Br** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und weist einen Wasserkanal auf. Die beiden Pentafluorophenyleinheiten stehen voneinander abgewandt auf entgegengesetzten Seiten des Bisphosphoniumrückgrats (siehe Abb. 37a). Über jeder der beiden C_6F_5 -Einheiten wird ein Bromidion durch CH-Anion Brücken (A: $\text{CH}_{\text{aryl}} \cdots \text{Br} = 3.238 \text{ \AA}$, $\text{CH}_2 \cdots \text{Br} = 2.527 \text{ \AA}$; B: $\text{CH}_{\text{aryl}} \cdots \text{Br} = 2.929 \text{ \AA}$, $\text{CH}_2 \cdots \text{Br} = 2.688 \text{ \AA}$) in einem η^4 - bzw. η^2 -artigen Bindungsmodus fixiert (A: $\text{C}^{1-4} \cdots \text{Br} = 3.967 \text{ \AA}$, 3.621 \AA , 3.522 \AA , 3.762 \AA ; B: $\text{C}^{5-6} \cdots \text{Br} = 3.815 \text{ \AA}$, 3.970 \AA). Der Abstand zu den Zentren der elektronendefizienten Aromaten beträgt 3.604 \AA bzw. 4.068 \AA .

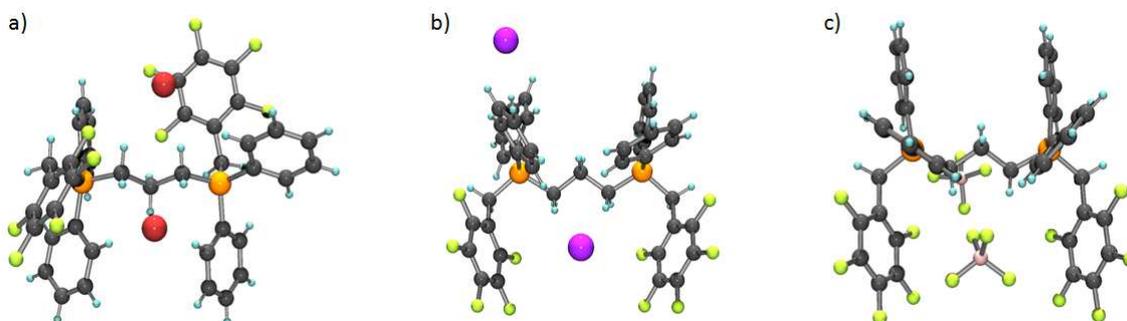


Abb. 37: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen **24-Br** (a), **24-I** (b) und **24-BF₄** (c).

Das Iodid **24-I** kristallisiert aus DMF und Diethylether in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit einem halben Wassermolekül pro Elementarzelle. In dieser Struktur stehen die beiden Pentafluorophenylgruppen zusammen und besitzen einen Abstand von 8.401 \AA zueinander (siehe Abb. 37b). Der Winkel

zwischen den C_6F_5 -Einheiten beträgt 64.59° . Eines der beiden Iodidionen wird zwischen den beiden perfluorierten Aromaten eingelagert. Dabei wird das Anion durch zwei CH_{aryl} -Anion (3.032 \AA , 3.219 \AA) sowie zwei CH_2 -Anion (2.884 \AA , 3.065 \AA) Wechselwirkungen zwischen den elektronenarmen Aromaten fixiert. Zu beiden Aromaten weist das Anion Abstände auf, die im Bereich der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome liegen und somit einem η^2 -artigen Bindungsmodus entsprechen (**A**: $C^{2-3}\cdots I = 4.261 \text{ \AA}$, 4.197 \AA ; **B**: $C^{5-6}\cdots I = 3.982 \text{ \AA}$; 4.110 \AA). Die Abstände des Iodidions zu den Zentren der elektronendefizienten π -Systeme betragen 4.350 \AA und 4.300 \AA . Das zweite Iodidion hingegen ist ausschließlich von CH-Anion Interaktionen im Kristall umgeben ($CH_{\text{aryl}}\cdots I = 3.340 \text{ \AA}$, 3.426 \AA).

Analog zu **24-I** konnte **24-BF₄** ebenfalls aus DMF und Diethylether kristallisiert werden. Das Salz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Auch im Tetrafluoroborat **24-BF₄** stehen die Pentafluorophenylgruppen zusammen ($Z_{\text{aryl}}\cdots Z_{\text{aryl}} = 8.413 \text{ \AA}$; $\angle_{\text{aryl-aryl}} = 65.38^\circ$) und schließen eines der beiden Anionen ein (siehe Abb. 37c). Die Kohlenstoff-Anion-Abstände lassen auf eine η^3 - ($C^{2-4}\cdots BF_4 = 4.194 \text{ \AA}$, 3.920 \AA , 4.168 \AA) bzw. eine η^2 -artige ($C^{5-6}\cdots BF_4 = 4.383 \text{ \AA}$, 4.521 \AA) Wechselwirkung zwischen dem Anion und den flankierenden π -Systemen schließen und die Abstände zwischen dem Tetrafluoroboratanion und den Zentren der Pentafluorophenyleinheiten beträgt 4.224 \AA und 4.601 \AA . Des Weiteren ist das zweite Anion in Analogie zu **24-I** ausschließlich von CH-Anion Wechselwirkungen ($CH_{\text{aryl}}\cdots BF_4 = 3.740 \text{ \AA}$, 4.786 \AA ; $CH_2\cdots BF_4 = 2.977 \text{ \AA}$, 3.512 \AA) umgeben.

Tab. 5 fasst die relevanten Strukturparameter der Bisphosphoniumsalze **24-Br**, **-I** und **-BF₄** zusammen.

Tab. 5: Zusammenfassung der relevanten CH/C \cdots X-Bindungsabstände [\AA] in den Kristallstrukturen von **24-Br**, **-I** und **-BF₄**.

	24-Br (X = Br)		24-I (X = I)		24-BF₄ (X = BF ₄)	
	A	B	A	B	A	B
CH_{aryl}\cdotsX⁻	3.238	2.929	3.032	3.219	3.093	3.740
CH₂\cdotsX⁻	2.527	2.688	3.065	2.884	3.372	2.977
C¹\cdotsX⁻	3.967	4.449	4.648	4.641	4.705	4.957
C²\cdotsX⁻	3.621	4.708	4.261	4.998	4.194	5.184
C³\cdotsX⁻	3.522	4.604	4.197	4.875	3.920	5.050
C⁴\cdotsX⁻	3.761	4.152	4.514	4.390	4.168	4.672
C⁵\cdotsX⁻	4.086	3.815	4.834	3.982	4.677	4.383
C⁶\cdotsX⁻	4.154	3.970	4.876	4.110	4.912	4.521
Z_{aryl}\cdotsX⁻	3.604	4.068	4.350	4.300	4.224	4.601

Der Vergleich der Festkörperstrukturen der Bis(pentafluorobenzyl)phosphoniumsalze **24-Br**, **24-I** und **24-BF₄** verdeutlicht den Einfluss der Anionengröße auf die Anordnung der Pentafluorophenyleinheiten im Kristall. Die kleineren Bromidionen zeigen zwei separate Anionen- π Wechselwirkungen (Abb. 38) mit den elektronendefizienten Aromaten. Dabei ist das Anion aufgrund der beiden unterschiedlichen CH-Anion Wasserstoffbrückenbindungen ($CH_{\text{aryl}}\cdots Br = 3.238 \text{ \AA}$; $CH_2\cdots Br = 2.527 \text{ \AA}$) in einer η^2 -artige Wechselwirkung über dem π -System fixiert. In den Kristallstrukturen der größeren Anionen Iodid und Tetrafluoroborat sind die C_6F_5 -Einheiten parallel angeordnet (Abb. 38) und schließen eines der beiden Anionen unter Beteiligung von Anionen- π Wechselwirkungen ein. Auch in diesen Strukturen werden die Anionen zusätzlich durch CH_{aryl} - und CH_2 -Anion Wechselwirkungen

zwischen den elektronenarmen Einheiten fixiert. Der Grund dafür ist, dass für die größeren Anionen die Möglichkeit einer beidseitigen Anionen- π Wechselwirkung besteht und die Lücke zwischen den elektronendefizienten Aromaten effektiv gefüllt werden kann. Im Falle des kleineren Bromidion ist es nicht möglich, die Lücke zwischen den beiden Pentafluorophenyleinheiten raumerfüllend zu schließen.

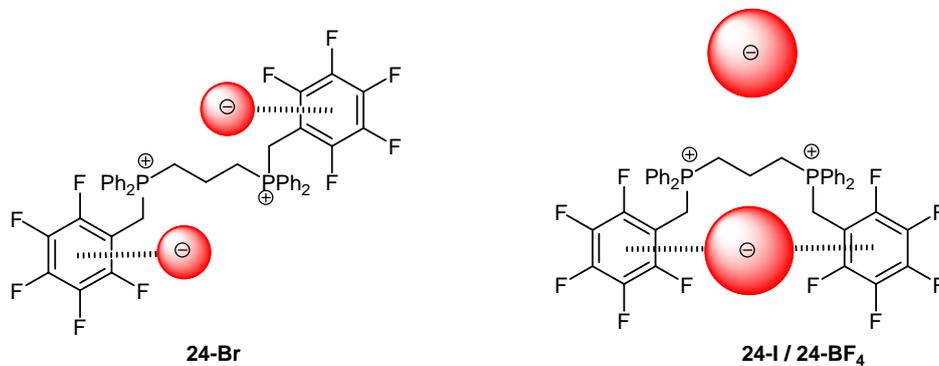


Abb. 38: Abhängigkeit der Ausrichtung der Pentafluorophenylgruppen in Abhängigkeit der Anionengröße.

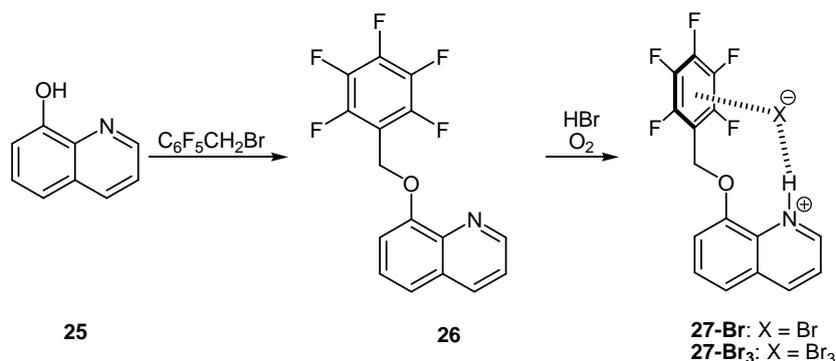
3.1.3 Stabilisierung von Polyhalogeniden unter Beteiligung von Anionen- π Wechselwirkungen

Polyhalogenide sind Charge-Transfer-Komplexe aus den Dihalogenen und den Halogenidionen. Aufgrund ihrer Reaktivität in Oxidations- und Additionsreaktionen⁶⁹ sowie der Einsatzmöglichkeit als organische, elektrische Leiter⁷⁰ kommt ihnen ein besonderes Interesse in der Synthese und den Materialwissenschaften zu. Polyhalogenide bilden sich durch die Reaktion des Halogens mit den entsprechenden Halogenidionen. Das Dihalogen kann aber auch in situ durch Luftoxidation aus einer Lösung der Halogenide gebildet werden und durch anschließende Aggregation mit einem weiteren Halogenidion zum Polyhalogenid führen. Zu den bekanntesten Vertretern der Polyhalogeniden gehören die Trihalogenide Tribromid oder Triiodid. Es sind allerdings auch höhere Polyhalogenide bekannt, wie beispielsweise das äußerst instabile und selten-beobachteten Tetraiodiddianion.⁷¹ Während weiterführender Studien zum Einfluss der Anionengeometrie und -größe auf die Wechselwirkung zwischen elektronenarmen Aromaten und Anionen wurde durch Zufall eine Reihe von Polyhalogeniden (Br₃⁻, I₃⁻, I₅⁻) erhalten, darunter das äußerst seltene und labile Tetraiodiddianion (I₄²⁻), deren Strukturen im Festkörper im folgenden detailliert diskutiert werden sollen.

Die vorhergehenden Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkung zwischen Anionen und elektronendefizienten Aromaten im Wesentlichen durch zwei Faktoren kontrolliert wird: 1) Durch elektrostatische Anziehung zwischen Aromat und Anion und 2) durch die Substituenten in der Peripherie des elektronenarmen Aromaten. Um den Einfluss der Substituenten weiter zu untersuchen wurde 8-Pentafluorobenzoyloxychinolin als neuer π -Rezeptor untersucht. Durch Protonierung des Chinolins sollte es möglich sein, ein Anion durch eine NH⁺...Anion Interaktion über dem Zentrum der Pentafluorophenyleinheit zu positionieren.

Über eine Williamson-Ethersynthese ist das Pentafluorobenzoyloxychinolin (**26**) zugänglich und kann durch anschließendes Eindiffundieren von Bromwasserstoff in eine Lösung von **26** in Toluol in das

entsprechende Hydrobromid **27-Br** überführt werden (siehe Schema 7). Die Kristallisation unter Luftsauerstoff führte zu zwei verschiedenen Kristallen (**27-Br**, **27-Br₃**). Für alle drei Feststoffe liegen Kristallstrukturen vor.



Schema 7: Synthese von Pentafluorobenzoyloxichinolin **26** und der Umsetzung zum entsprechenden Hydro-bromid **27-Br** sowie Hydrotribromid **27-Br₃**.

3.1.3.1 Strukturen im Festkörper

Das Chinolinderivat **26** kann aus Dichlormethan in der tetragonalen Raumgruppe $P4_3$ kristallisiert werden. Die Festkörperstruktur von **26** zeigt eine π - π -Stapelung zwischen der Pentafluorophenylgruppe eines Moleküls und dem Phenolsystem eines anderen, wobei der intermolekulare Abstand zwischen den gestapelten Aromaten 3.5 Å beträgt (siehe Abb. 39a). Die Ebenen der Pentafluorophenyleinheit und des Chinolinsystems liegen in einem Winkel von 96.38° zueinander und sind somit optimal für die Fixierung eines Anions über dem C_6F_5 -Ring nach vorhergehender Protonierung der Chinolinkomponente präorganisiert.

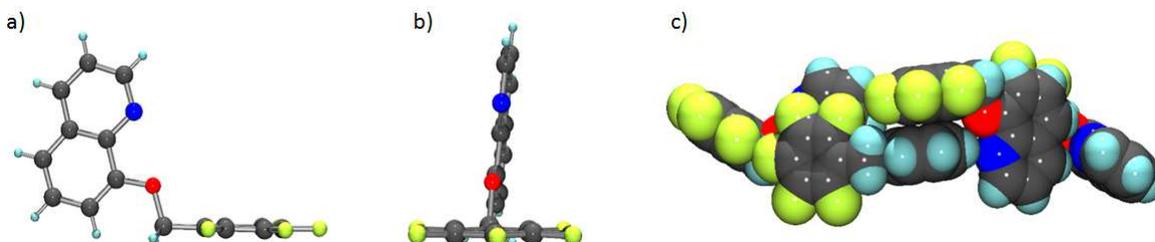


Abb. 39: Seitenansicht (a) und Draufsicht (b) auf die Molekülstruktur im Festkörper von **26** sowie ein repräsentativer Ausschnitt der molekularen Packung.

Aus einer Lösung von Pentafluorobenzoyloxichinolin (**26**) in Toluol können in einer Bromwasserstoffatmosphäre zwei verschiedene Salze auskristallisiert werden. Es werden gelbe Kristalle des erwarteten Chinolin Hydrobromids **27-Br** erhalten, das mit einem Molekül Toluol cokrystallisiert (siehe Abb. 40). Die Kristallstruktur verdeutlicht, dass die Chinoliniumeinheit geeignet ist, um ein Anion über der Pentafluorophenylgruppe zu fixieren ($NH \cdots Br = 2.298 \text{ \AA}$). Allerdings zeigt sich auch, dass die Geometrie des π -Rezeptors nicht ideal ist, um das Anion über dem Zentrum des Aromaten zu lokalisieren. Nur ein Kohlenstoff-Bromid-Abstand liegt im Bereich der Van-der-Waals-Radien ($C^6 \cdots Br = 3.876 \text{ \AA}$) sodass von einer η^1 -artige Anion- π Wechselwirkung gesprochen werden kann. Der Winkel zwischen der Pentafluorophenylgruppe und dem Chinolingerüst beträgt 61.14°. Ein größerer Ausschnitt aus der Molekülpackung der Struktur von **27-Br** offenbart eine π - π -Stapelung der Chinolineinheiten ($\pi \cdots \pi = 3.292 \text{ \AA}$) sowie eine verschobene Stapelung des cokrystallisierten Toluols

mit der Pentafluorophenylgruppe ($\pi \cdots \pi = 3.502 \text{ \AA}$). Das Bromidion interagiert neben der NH^+ -Gruppe des Chinolinsystems mit zwei kokristallisierten Lösungsmittelmolekülen über CH-Anion Wechselwirkungen ($\text{CH} \cdots \text{Br} = 2.990 - 3.126 \text{ \AA}$) sowie mit dem Chinolinrückgrat ($\text{CH} \cdots \text{Br} = 3.509 - 3.624 \text{ \AA}$).

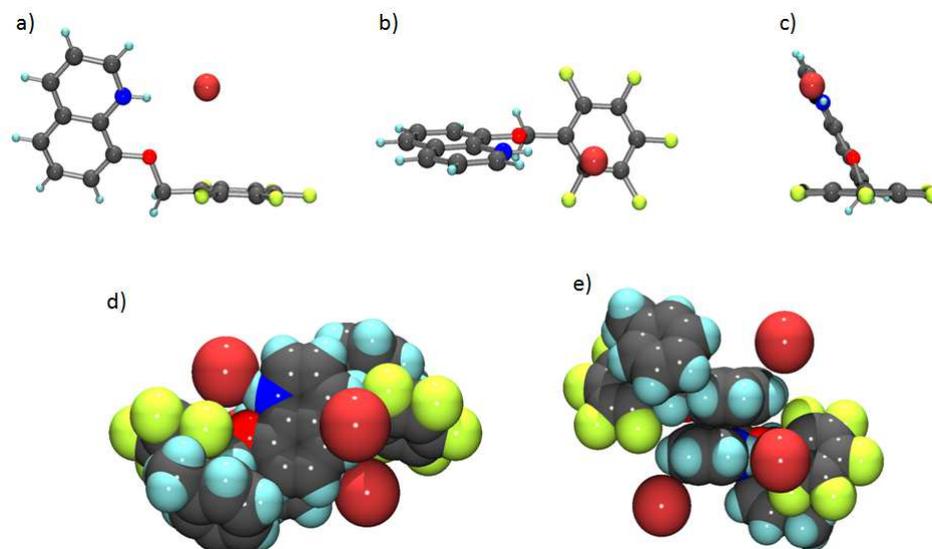


Abb. 40: Verschiedene Ansichten auf das Ionenpaar in der Festkörperstruktur von **27-Br** (a-c) sowie zwei unterschiedliche Darstellungen der molekularen Packung benachbarter Ionenpaare (d, e).

Neben dem erwarteten Chinoliniumhydrobromid **27-Br** kristallisiert unter Einfluss von Luftsauerstoff das analoge Hydrotribromid **27-Br₃** in der triklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Literatur sind sowohl Strukturen mit symmetrischen ($\text{Br}-\text{Br}-\text{Br}^-$) als auch mit unsymmetrischen Tribromidanionen ($\text{Br}-\text{Br} \cdots \text{Br}^-$) bekannt.⁷² Die Kristallstruktur von **27-Br₃** zeigt die Fixierung des unsymmetrischen Tribromids ($\text{Br}^1-\text{Br}^2 = 2.644 \text{ \AA}$, $\text{Br}^2-\text{Br}^3 = 2.469 \text{ \AA}$) über dem elektronenarmen π -System mittels NH-Anion Interaktion ($\text{NH} \cdots \text{Br}^1 = 2.465 \text{ \AA}$) (siehe Abb. 41). Drei Kohlenstoff-Bromid-Abstände liegen mit $3.596 - 3.917 \text{ \AA}$ im Bereich der Van-der-Waals-Radien, sodass von einem η^3 -artigen Bindungsmodus zwischen Br^1 und der Pentafluorophenyleinheit gesprochen werden kann. Das andere Ende des Tribromids (Br^3) interagiert mit dem elektronenarmen π -Systems eines benachbarten Pentafluorobenzyloxychinoliniumkations. Das Bromidion ist dabei leicht vom Zentrum der Pentafluorophenyleinheit verschoben, jedoch kann aufgrund der vorliegenden Bindungsabstände ($\text{C} \cdots \text{Br}_3 = 3.430 - 4.015 \text{ \AA}$) von einer η^6 -Anionen- π Wechselwirkung gesprochen werden.

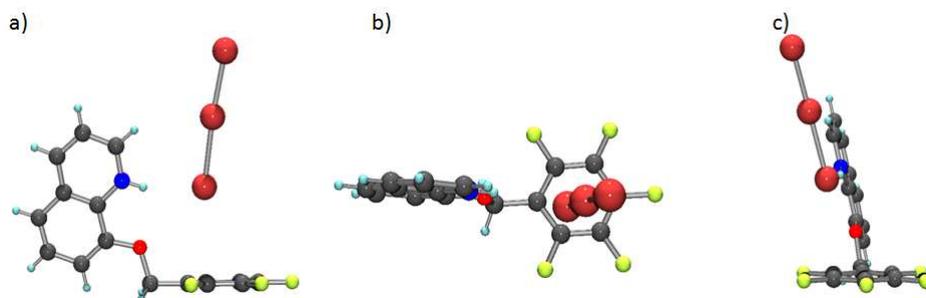


Abb. 41: Drei unterschiedliche Blickrichtungen auf das Ionenpaar in der Kristallstruktur von **27-Br₃**, die die Lokalisierung des Tribromids über dem elektronenarmen π -System veranschaulichen.

Zusätzlich zeigt das Tribromid Anionen- π Wechselwirkungen mit der Pyridiniumeinheit des Chinolins ($C \cdots Br^2 = 3.671$; $N \cdots Br^1 = 3.624$ Å). Ein Blick auf die molekulare Packung von **27-Br₃** zeigt, dass das Tribromid in einer elektronenarmen „Box“ liegt und somit mit vier elektronenarmen π -Systemen wechselwirkt. Die Enden des Tribromids zeigen Anionen- π Interaktionen mit den Pentafluorophenyleinheiten und parallel orientierte Chinoliniumsysteme flankieren die Seiten des linearen Polyhalogenids. Abb. 42 des Kristallgitters verdeutlicht die wabenartige Struktur, die die Polyhalogenidionen ausbilden.

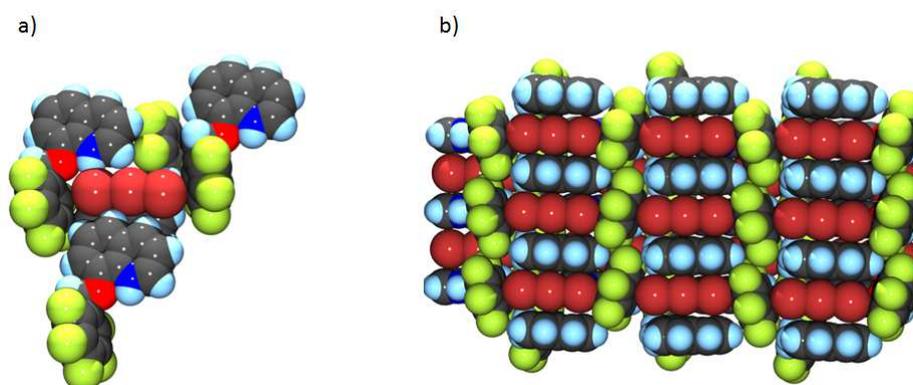


Abb. 42: Molekulare Umgebung des Tribromids in **27-Br₃** (a) sowie eine Darstellung der wabenartigen Packung der Ionenpaare (b).

Ein Vergleich der Kristallstrukturen von **26**, **27-Br** und **27-Br₃** verdeutlicht, dass das Chinolinsystem als π -Rezeptor geeignet ist. Im Besonderen eignet sich das System zur Einlagerung von linearen Anionen. Dies wird durch den Vergleich der Winkel zwischen der Pentafluorophenylgruppe und dem Chinoliniumrückgrat deutlich. Während in **26** die beiden Aromaten mit einem Winkel von 96.38° eine optimale Geometrie zur zentralen Fixierung eines Anions aufweisen (siehe Abb. 43a), stehen in **27-Br** die aromatischen Systeme mit einem Winkel von 61.14° ungünstig zueinander, um ein Anion über dem Zentrum der Pentafluorophenylgruppe zu fixieren (η^1 -Anionen- π Interaktion) (siehe Abb. 43b). In der Struktur von **27-Br₃** stehen die Aromaten mit einem Winkel von 75.89° deutlich günstiger zueinander und ermöglichen somit eine η^3 -artige Wechselwirkung zwischen einem der endständigen Bromatome und dem Pentafluorophenylring (siehe Abb. 43c). Dabei wird das lineare Tribromid in einem warbenartigen Gitter eingelagert, indem sowohl die Pentafluorophenyl- als auch die Chinoliniumeinheit Anionen- π Wechselwirkungen zum Polyhalogenid aufweisen.

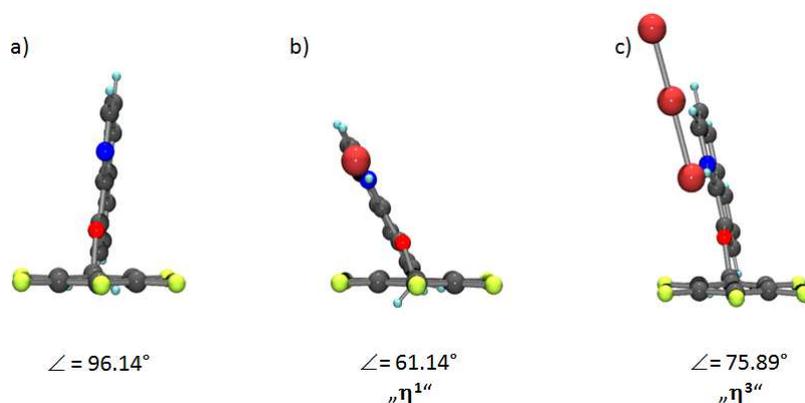
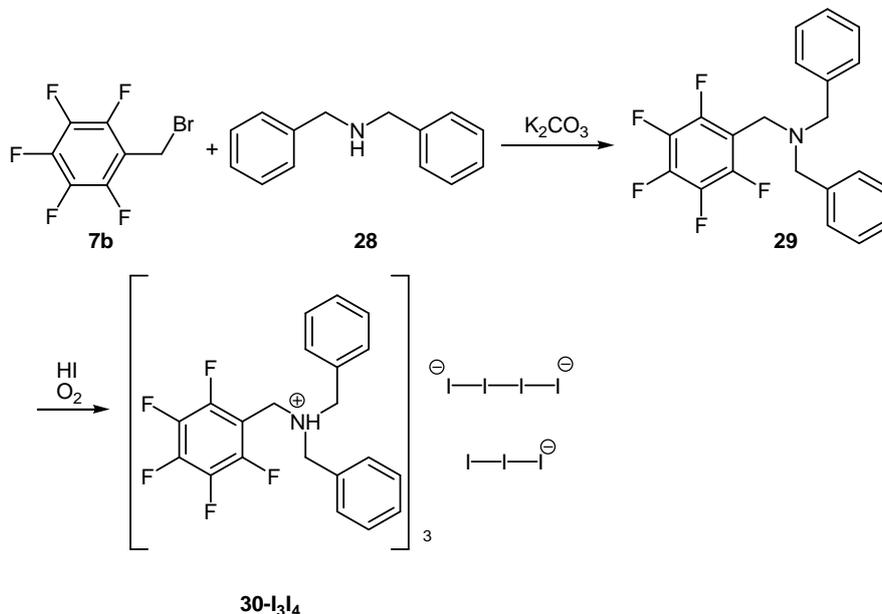


Abb. 43: Vergleichende Darstellung der Chinolin- und Chinoliniumsysteme **26**, **27-Br** und **27-Br₃**.

Neben dem Tribromid **27-Br₃** wurden auch die Polyhalogenide Triiodid und Tetraiodiddianion in den Kristallstrukturen von Pentafluorobenzylammonium und -phosphoniumsalzen beobachtet.

Pentafluorobenzylidibenzylamin wird durch Umsetzung von äquimolaren Mengen von Dibenzylamin und Pentafluorobenzylbromid in Anwesenheit von Kaliumcarbonat in Acetonitril erhalten. Versuche, das in Toluol gelöste Amin **28** durch Eindiffundieren von HI in das entsprechende Hydroiodid zu überführen, resultieren in der Kristallstruktur **30-I₃I₄** (siehe Schema 8).



Schema 8: Synthese des Dibenzylpentafluorobenzylammoniumpolyiodids **30-I₃I₄**.

Unter Einfluss von Luftsauerstoff wird das Iodid zu Triiodid bzw. zum Tetraiodiddianion oxidiert (siehe Abb. 44 und Abb. 45). Beide Polyhalogenide interagieren im Kristallgitter über CH-Anion sowie Anion- π Wechselwirkung mit dem Ammoniumkation. Die Bindungsabstände im Triiodid sind mit 2.896 Å (I-I) und 2.921 Å (I...I) nicht äquidistant, das Tetraiodiddianion hingegen ist symmetrisch aufgebaut und weist Bindungsabstände von I-I = 2.762 Å und I...I = 3.363 Å auf.

Jeweils zwei Triiodidanionen sind von vier Ammoniumkationen umgeben und interagieren mit diesen über CH-Anion Wechselwirkungen der Benzyl- beziehungsweise Phenylgruppen. Jedes der beiden Anionen wird von zwei Pentafluorophenyleinheiten flankiert, wobei die linearen Anionen parallel zur F-C₃-C₆-F-Achse orientiert sind. Die zentralen Iod-Atome liegen dabei über dem Zentrum der elektronendefizienten π -Systeme (C...I = 3.804 – 4.082 Å) und weisen eine η^6 -artige Wechselwirkung auf.

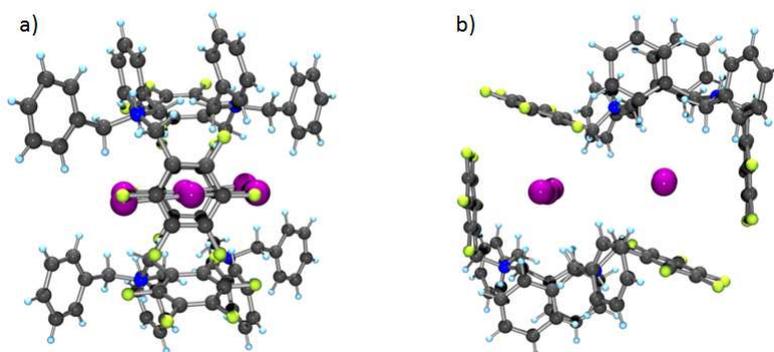


Abb. 44: Unterschiedliche Sichten auf die beiden parallel-orientierten Triiodidionen in **30-I₃I₄** und deren kationische Umgebung.

Das Tetraiodiddianion ist ebenfalls von vier Ammoniumkationen umgeben und wird durch CH- sowie NH-Anion Wechselwirkungen stabilisiert. Zwei der vier elektronenarmen Aromaten weisen Anionen- π Kontakte mit dem I_4^{2-} -Anion auf ($C \cdots I = 3.661 - 4.068 \text{ \AA}$).

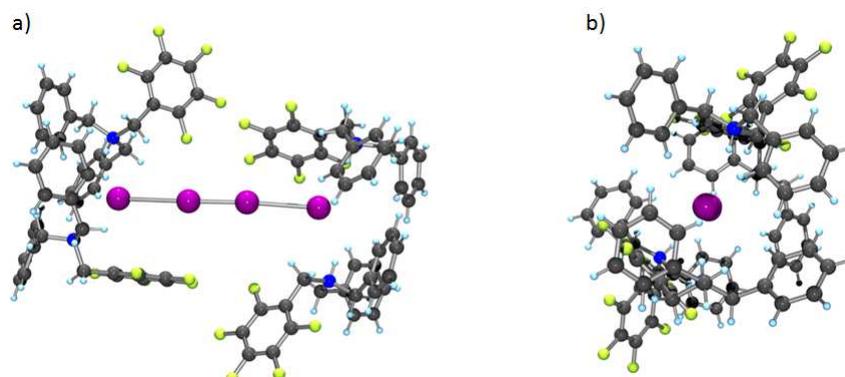


Abb. 45: Repräsentativer Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **30-I₃I₄**, der das Tetraiodiddianion und seine kationische Umgebung aus zwei verschiedenen Blickrichtungen zeigt.

Eine weitere Tetraiodidstruktur konnte bei der Kristallisation von 1,3-Bis(diphenylpentafluorobenzylphosphonium)propaniodid (**24-I**) erhalten werden. Dieses kann durch Umsetzung von Pentafluorobenzyliodid mit 1,3-Bis(diphenylphosphan)propan (**23**) synthetisiert werden. Das NMR-Spektrum der Verbindung zeigt leichte Verunreinigungen mit einem oxidierten Nebenprodukt. Bei Kristallisationsversuchen werden zwei verschiedene Kristalle erhalten. Neben dem zu erwartenden Diiodid **24-I**, dessen Struktur bereits in Kapitel 3.1.2.2 diskutiert wurde, konnte ein Bisphosphoniumsalz eines Iodid-Tetraiodidsalzes (**31-I₄**: $I^- + \frac{1}{2} I_4^{2-}$) erhalten werden. Das Iodidion wird von zwei Pentafluorophenylgruppen eingeschlossen und weist eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem kokristallisierten Wassermolekül auf ($HOH \cdots I = 2.680 \text{ \AA}$) (siehe Abb. 46).

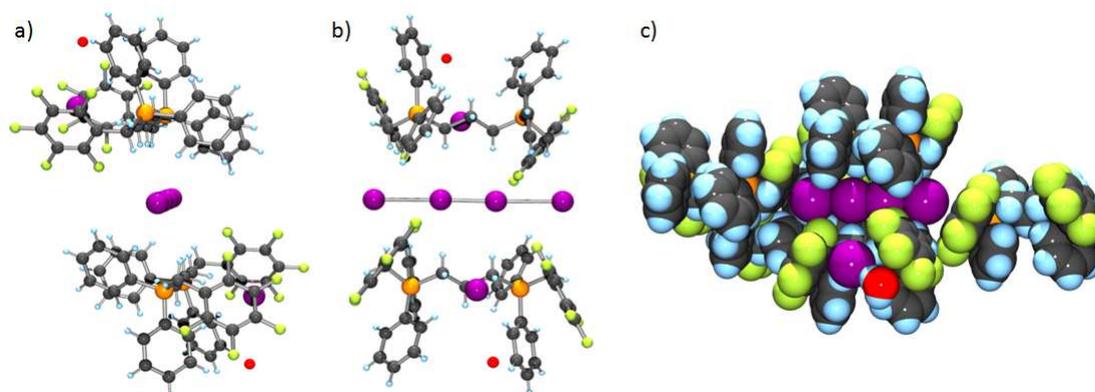


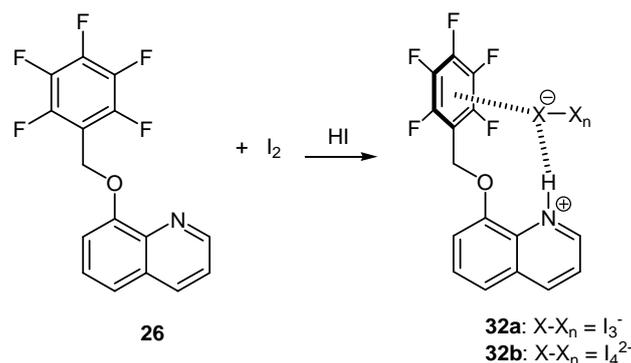
Abb. 46: Repräsentative Ansichten des Bisphosphoniumsalz **31-I₄**.

Jeweils zwei Bisphosphoniumkationen bilden einen Kanal, indem ein Tetraiodiddianion durch CH-Anion Wechselwirkungen stabilisiert wird. Die endständigen Iodatome interagieren dabei mit den Protonen der Benzyl- bzw. Phenylgruppen, wohingegen die beiden inneren Iodatome durch CH-Anion Interaktionen mit den Alkylprotonen stabilisiert werden. Die Enden des linearen Tetraiodiddianions interagieren mit Pentafluorophenylgruppen benachbarter Phosphoniumkationen über eine η^3 -Anionen- π Wechselwirkung ($3.927 - 4.125 \text{ \AA}$). Die Bindungslängen im Polyiodid liegen bei 2.826 \AA für die zentrale I-I-Bindung und bei 3.403 \AA für die endständigen I-I-Bindungen.

3.1.3.2 Gezielte Stabilisierung von Polyhalogeniden

3.1.3.2.1 Pentafluorobenzoyloxychinolinsalze

Basierend auf den zufällig erhaltenen Tetraiodiddianionstrukturen sollen im Folgenden weitere Polyiodide hergestellt werden, bei denen mit Hilfe von Anionen- π Wechselwirkungen das Polyiodid im Festkörper stabilisiert ist. Dazu wird das Chinolinsystem **26** verwendet, da dieses sich in den vorhergehenden Untersuchungen als geeignetes Substrat zur Fixierung von linearen Anionen herausgestellt hat. Um ein Polyiodidanion zu generieren wird das Pentafluorobenzoyloxychinolin **26** zusammen mit Iod in Chloroform gelöst und anschließend mit gasförmigen HI versetzt (siehe Schema 9). Auf diese Weise konnten zwei verschiedene Kristallstrukturen erhalten werden.



Schema 9: Synthesestrategie zur gezielten Synthese von Polyiodiden.

Die Kristallstruktur von **32a-I** zeigt, dass nur jede zweite Pentafluorobenzoyloxychinolineinheit protoniert wird, wobei jeweils eine Chinolinium- mit einer unprotonierten Chinolineinheit über eine NH⁺...N-Brücke (NH...N = 1.900 Å) zu einem Dimer verknüpft wird (siehe Abb. 47). Dabei findet eine π - π -Stapelung zwischen der Pentafluorphenylgruppe des Einen und des Chinolinsystems des Anderen Monomers (π ... π = 3.447 Å) statt. Durch die Dimerisierung des Chinolinrezeptors wird die Pyridiniumeinheit blockiert und kann das lineare Triiodid nicht über dem elektronendefizienten π -System fixieren.

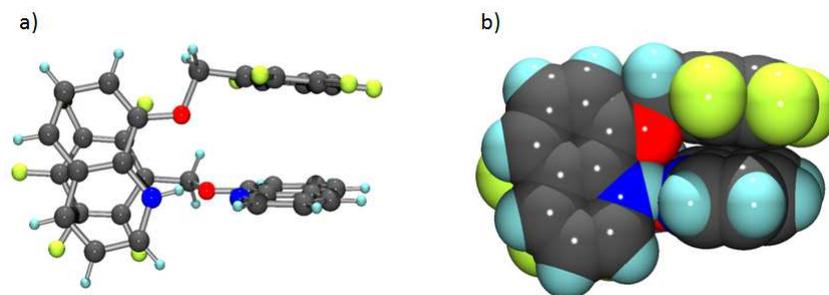


Abb. 47: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **32a-I**, der das Dimer aus dem Chinolinium- und Chinolin-derivat zeigt.

Neben dem Triiodidanion kokristallisiert ein Iodmolekül. Jeweils zwei der unsymmetrischen Triiodid-Hanteln (I^1-I^2 = 2.863 Å; I^2-I^3 = 3.000 Å) liegen parallel zueinander in einem Abstand von 4.844 Å. Die beiden Anionen sind von vier Chinolindimeren umgeben und weisen CH-Anion Wechselwirkungen zu den Protonen der Benzylgruppen ($CH_{\text{benzyl}} \cdots I$ = 3.243 – 3.837 Å) sowie der Chinolineinheit ($CH_{\text{aryl}} \cdots I$ = 3.165 – 3.449 Å) auf (siehe Abb. 48). Die endständigen Iodatome interagieren jeweils mit zwei fluorierten Aromaten mit einer η^2/η^3 -artigen Bindungsgeometrie ($C \cdots I$ = 3.798 – 4.216 Å).

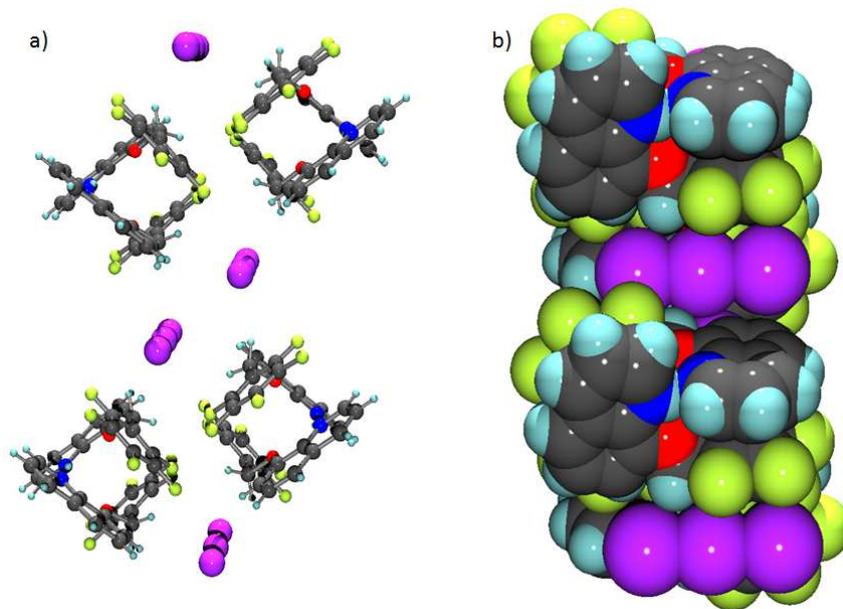


Abb. 48: Repräsentative Darstellung der molekularen Packung von **32a-I**.

Wie in Abb. 49 dargestellt interagiert das kokristallisierte Iod mit den endständigen Iodatomen zweier parallelorientierter Triiodidmolekülen und verknüpft diese mit zwei weiteren Triiodidionen ($I_2 \cdots I_3^- = 3.378 \text{ \AA}, 4.007 \text{ \AA}$) zu einer Polyiodidkette.

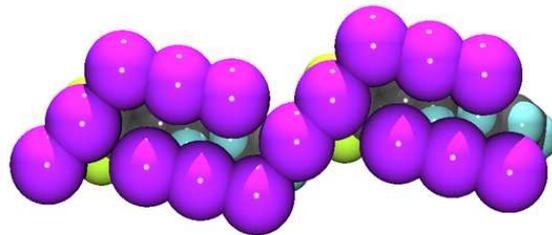


Abb. 49: Polyhalogenidkette in der Kristallstruktur von **32a-I**.

Bei der zweiten erhaltenen Struktur **32b-I** handelt es sich um eine Triiodidstruktur, welche eine fehlgeordnete Polyiodidkette aufweist (siehe Abb. 50). Das Triiodid ist durch die NH-Gruppe der Chinoliniumeinheit ($NH \cdots I_3^- = 2.775 \text{ \AA}$) über dem perfluorierten Aromaten fixiert und zeigt Anionen- π Wechselwirkungen ($C \cdots I_3^- = 3.860 - 4.392 \text{ \AA}$). Die fehlgeordnete Polyiodidkette wird von zwei Seiten durch Pentafluorophenylgruppen flankiert. Desweiteren weist die Festkörperstruktur CH-Anion Wechselwirkungen zwischen der Polyiodidkette und dem Chinoliniumgrundgerüst sowie Halogen-Halogen-Interaktionen zu kokristallisiertem Iod auf. Aufgrund der Fehlordnung der Polyiodidkette werden an dieser Stelle keine Bindungsabstände im Kristallgitter diskutiert.

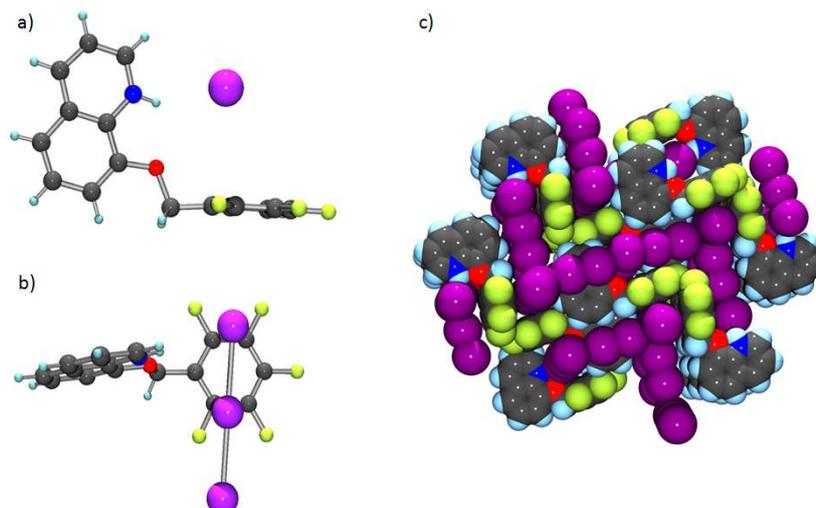


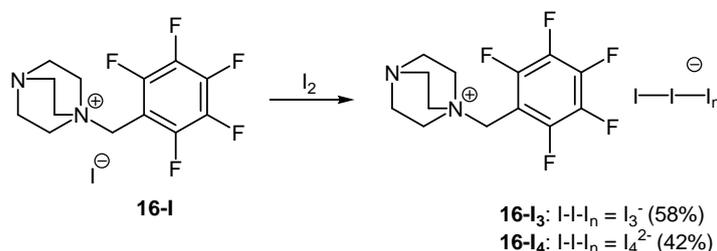
Abb. 50: Seitenansicht (a) und Draufsicht (b) auf das Ionenpaar sowie ein repräsentativer Ausschnitt aus der Molekülpackung (c) von **32b-I**.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass eine Synthese von Polyiodiden über den gewählten Syntheseweg möglich ist und dass diese im Festkörper zu langen Ketten miteinander verknüpft sind. Außerdem zeigt die Studie, dass elektronenarme Aromaten mit den Polyiodidketten über Anionen- π Wechselwirkungen interagieren. Die gezielte Synthese eines Tri- oder Tetraiodiddianions gelang bislang jedoch nicht.

3.1.3.2.2 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octanpolyiodide

3.1.3.2.2.1 Synthese

In früheren Studien konnte bereits gezeigt werden, dass sich das DABCO-System zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen linearen Anionen (BrI^-) und der Pentafluorophenylgruppe eignet. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf ein solches System zurückgegriffen, um gezielt ein Triiodid- bzw. Tetraiodidsalz zu erhalten. Dazu wird für die Synthese des Triiodids das 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octaniodid (**16-I**) in methanolischer Lösung mit einem, beziehungsweise einem halben Äquivalent Iod für die Synthese des Tetraiodiddianions umgesetzt (siehe Schema 10). Nach einigen Minuten fällt aus der rot-braunen Lösung ein tiefblauer Feststoff aus, der durch Filtration abgetrennt und untersucht wird.



Schema 10: Synthese der 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octantriiodids (**16-I₃**) und -tetraiodids (**16-I₄**).

Unabhängig von den eingesetzten Stoffmengenverhältnissen handelt es sich bei dem Abfiltrierten Feststoff um das Tetraiodidsalz. Das Triiodid lässt sich aus der Lösung nach Abtrennen des Lösungsmittels gewinnen. Um zu überprüfen ob es sich bei den erhaltenen Feststoffen nicht um ein einfaches Gemisch des Iodids (**16-I**) und Iod hält wird eine Probe der erhaltenen Feststoffe leicht

erwärmt (siehe Abb. 51a). Eine Referenzprobe aus **16-I** und Iod zeigt dabei violette Dämpfe die auf sublimierendes Iod hinweisen. Für die erhaltenen Feststoffe **16-I₃** und **16-I₄** konnte keine Bildung von violetten Dämpfen festgestellt werden.

Versuche das Triiodid- sowie das Tetraiodidsalz **16-I₃** und **16-I₄** zu kristallisieren, führte in beiden Fällen zu roten Kristallen (siehe Abb. 51b). Die kristallografische Analyse zeigt zwar, dass sowohl perfluorierte Aromaten als auch Polyiodide im Festkörper vorliegen, jedoch konnte aufgrund der geringen Qualität dieser Kristalle die Kristallstruktur nicht gelöst werden, sodass weitere kristallografische Daten noch ausstehen.



Abb. 51: a) Gemisch aus Iod und 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octaniodid (**16-I**) (links) und 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octantetraiodid (**16-I₄**) (rechts) nach langsamen Erhitzen. Im einfachen Gemisch sublimiert elementares Iod, wohingegen beim Tetraiodid keine Bildung von Iod zu beobachten ist; b) Rote Kristalle des Tetraiodids.

3.1.3.2.2 UV-Vis spektroskopische Untersuchungen

Neben der erhaltenen Festkörperstrukturen, soll auch das Verhalten der Polyiodide in Lösung studiert werden. UV-Vis-Spektren der Polyiodide sowie des 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octaniodids (**16-I**) und Iod in Methanol aufgenommen (siehe Abb. 52). Dazu werden äquimolare Lösungen der Substanzen bezogen auf die jeweilige Iod-Spezies hergestellt (0.01 mol/L). Im UV-Vis-Spektrum von **16-I₃** zeigt sich ein Absorptionsmaximum bei 268 nm. In den Spektren des Iods, Triiodids und des Tetraiodiddianions treten allerdings Absorptionsmaxima bei 294 nm und 363 nm auf, die charakteristisch für den Charge-Transfer-Komplex zwischen Iodid und Iod sind. Der Vergleich der Absorptionsspektren des Triiodids und des Tetraiodiddianions zeigt die gleichen Absorptionsmaxima mit unterschiedlichen Intensitäten. Der Grund dafür könnte sein, dass es sich bei dem Tetraiodid möglicherweise um das Triiodid handelt und aufgrund der auf die Iodidspezies bezogene äquimolaren Einwaage nur durch eine höhere Konzentration an Triiodidionen zu erklären ist. Entsprechend könnten die deutlich schwächeren Absorptionsbanden für das Iod erklärt werden. Für Iod ist fällt die gemessene Absorption im UV-Vis-Bereich deutlich geringer aus (siehe Referenzprobe Iod).

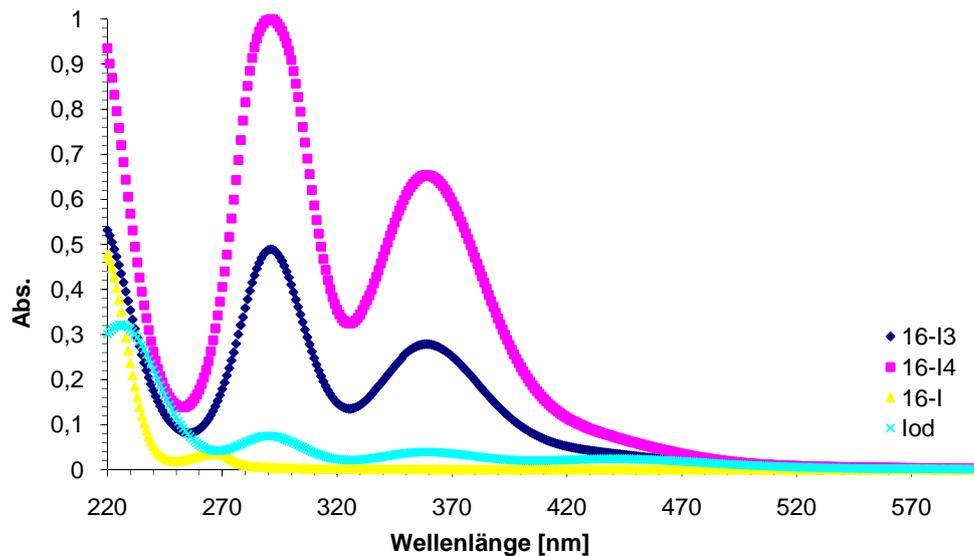


Abb. 52: UV-Vis-Spektren von 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octaniodids (**16-I**), -triodids (**16-I₃**), -tetraiodid (**16-I₄**) sowie von Iod in Methanol ($c = 0.01 \text{ mol/L}$).

3.1.3.2.3 Massenspektrometrische Untersuchung

Bei einer massenspektrometrischen Analyse von **16-I₄** zeigen sich im negativen Messmodus der Elektrospray-Ionisation (ESI) drei Messsignale die den Anionen Iodid ($m/z = 126.90$), Triiodid ($m/z = 380.71$) und dem Tetraiodiddianion ($m/z = 253.80$) zugeordnet werden können (siehe Abb. 53).

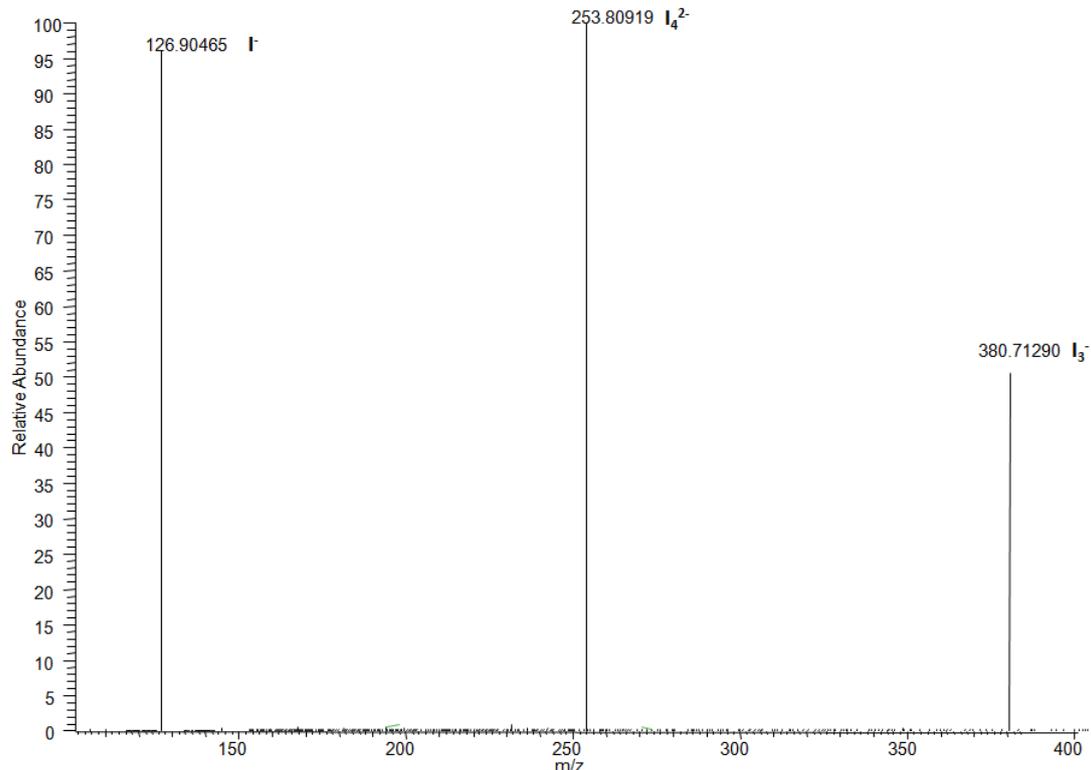


Abb. 53: Hochauflösendes Massenspektrum von **16-I₄** im negativ Modus [100.00-2000.00V].

Da das Signal bei $m/z = 253.80$ sowohl durch das Tetraiodiddianion (I_4^{2-}) als auch durch ein I_2^- -Anion hervorgerufen werden kann, muss über ein Collision-Induced-Dissociation-Experiment (CID-

Experiment) die mögliche Anwesenheit des Tetraiodiddianions bestimmt werden, indem der Zerfall von Tetraiodid zu Triiodid und Iodid nachgewiesen wird. Dazu wird die CID-Spannung von 10 V auf bis zu 30 V erhöht und die jeweiligen Massenspektren aufgenommen. Der Vergleich der Spektren zeigt bei einer CID-Spannung von 10 V ein Signal bei $m/z = 253.81$ (98%). Bei Erhöhung der CID-Spannung ist eine Zunahme der relativen Häufigkeit des Signals bei $m/z = 126.90$ deutlich zu (10 V = 1% - 30 V = 100%) erkennen, während die Intensität des Signals des Triiodids bei $m/z = 380.71$ nicht ansteigt (siehe Abb. 54).

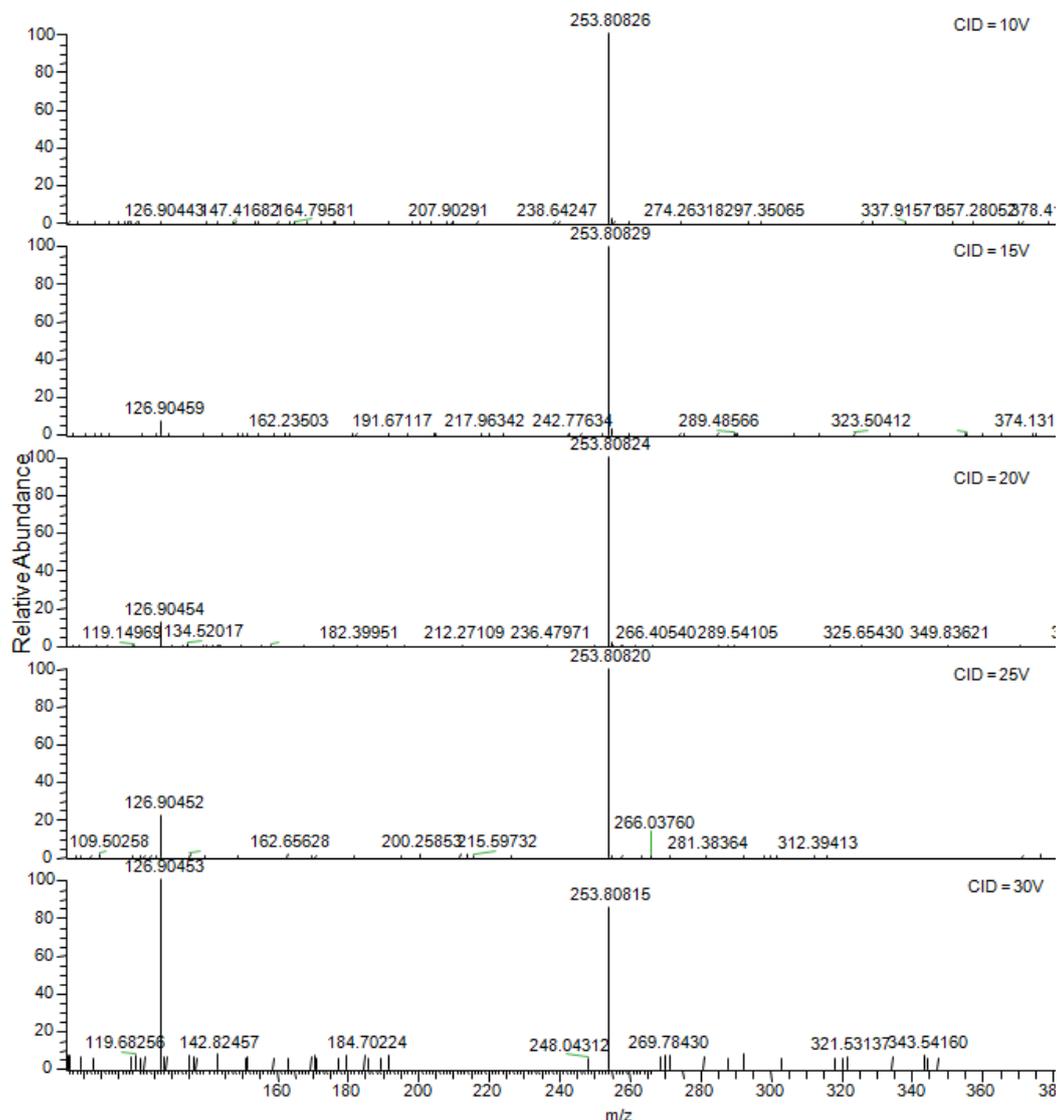
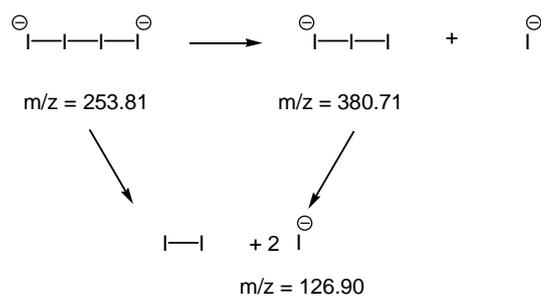


Abb. 54: Massenspektren aus dem CID-Experiment zur Untersuchung des Zerfalls des Tetraiodiddianions (-ESI: [90.00-500.00 V])

Um auszuschließen, dass es sich bei dem beobachteten Zerfall nicht um die Zersetzung eines ionisierten Iodmoleküls zu Iodid und einem Iodradikal handelt, wird unter den gleichen Messbedingungen versucht eine methanolische Iodlösung zu ionisieren. Jedoch gelingt dies unter den gegebenen Bedingungen nicht, sodass das Messsignal bei $m/z = 253.81$ auf das Tetraiodiddianion hinweist, welches im CID-Experiment direkt in Iod und zwei Iodidionen zersetzt wird (siehe Schema 11).



Schema 11: Schematische Darstellung des Zerfalls des Tetraiodiddianions zu Triiodid und Iodid oder zu Iod und zwei Iodidionen.

3.1.3.2.2.4 Theoretische Studien

Um die Bindungsverhältnisse des Tetraiodiddianions sowie den Zerfallsprozess des instabilen Dianions besser verstehen zu können, wurden ergänzende quantenmechanische Berechnungen von *Verena Gossen* unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. Gerhard Raabe* durchgeführt. *Sæthre et al.* haben bereits 1988 vergleichbare Berechnungen auf einfacherem Niveau beschrieben.⁷³ Die erneute Berechnung unter Berücksichtigung der Kernpotentiale sowie der Korrelationsenergie auf Basis der Møller-Plesset-Theorie⁷⁴ (MP2) sollte allerdings ein genaueres Bild der Bindungsverhältnisse im Tetraiodiddianion ergeben.

Die durchgeführten Berechnungen wurden mit Hilfe von Gaussian09⁷⁸ auf MP2/LANL2DZ⁷⁵-Niveau durchgeführt. Details zu den Berechnungen sowie die zugehörigen Datensätze können bei *Herrn Prof. Dr. G. Raabe*^B erfragt werden.

Die Geometrieoptimierung der Tetraiodidstruktur auf MP2/LANL2DZ-Niveau ergibt eine leicht gewinkelte ($\angle\text{I-I-I} = 179.2^\circ$) Polyiodidkette. Eine lineare Tetraiodidstruktur ist ebenfalls denkbar, jedoch ist diese etwas instabiler, was aus der höheren Gesamtenergie ersichtlich ist. Die zentrale Iod-Iod-Bindung ist mit $\text{I}^2\text{-I}^3 = 3.094 \text{ \AA}$ deutlich kürzer als die zwischen den endständigen Iodatomen $\text{I}^1\cdots\text{I}^2 = 3.608 \text{ \AA}$. Die in der Kristallstruktur des Bis(pentafluorobenzyl)phosphoniumsalz (**31-I₄**) erhaltenen Abstände sind aufgrund von Packungseffekten mit 2.762 \AA ($\text{I}^2\text{-I}^3$) und 3.363 \AA ($\text{I}^1\cdots\text{I}^2$) signifikant kürzer. Die Bindungsabstände aus der Geometrieoptimierung des Tetraiodiddianions unter Verwendung verschiedener Basissätze sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6: Zusammenfassung der Bindungsabstände in [\AA] aus der Geometrieoptimierung für **31-I₄** unter Verwendung verschiedener Basissätze.

Functional	LANL2DZ		SDD/MWB46	
	$\text{I}^2\text{-I}^3$	$\text{I}^1\text{-I}^2, \text{I}^3\text{-I}^4$	$\text{I}^2\text{-I}^3$	$\text{I}^1\text{-I}^2, \text{I}^3\text{-I}^4$
full MP2	3.094	3.608	3.055	3.712
B3LYP	3.160	3.571	3.128	3.604
BP86	3.203	3.540	3.177	3.560
B3PW91	3.128	3.505	3.098	3.536
MPW1PW91	3.107	3.484	3.076	3.515
PBE1PBE	3.104	3.474	3.073	3.507

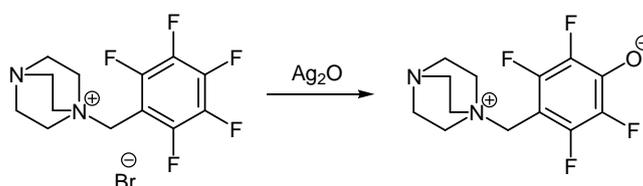
^B Prof. Dr. G. Raabe, Institut für Organische Chemie, RWTH Aachen University, 52074 Aachen; E-mail: Gerd.Raabe@thc.rwth-aachen.de.

Mit Hilfe dieser quantenmechanischen Studie ist das Ausbleiben eines Messsignals für das Triiodid ($m/z = 380.71$) beim Zerfall des Tetraiodiddianions ($m/z = 253.81$) zu erklären. Der direkte Zerfall liefert -11.9 kcal/mol wohingegen ein kaskadenartiger Zerfall zunächst -45.1 kcal/mol freisetzt, im zweiten Schritt jedoch endoenergetisch ist und $+33.2$ kcal/mol erfordert.

Für die Bildung des Tetraiodiddianions hingegen ist zu erwarten, dass zunächst das Triiodid entsteht. Dieser Vorgang ist exoenergetisch und liefert -33.2 kcal/mol. Die anschließende Anlagerung eines weiteren Anions zur Bildung des Tetraiodiddianions erfordert $+45.1$ kcal/mol und kann durch stabilisierende Wechselwirkungen wie CH-Anion und Anion- π Wechselwirkungen kompensiert werden. Dies ist der Grund, warum sich das instabile Tetraiodiddianion trotz der geringen Aktivierungsbarriere von 0.013 kcal/mol im Festkörper nicht explosionsartig zersetzt.

3.1.4 Intramolekulare versus intermolekulare Anionen- π Wechselwirkungen

Versuche durch Salzmetathese in wässriger Lösung aus **16-Br** das entsprechende Hydroxid zu erhalten, führten durch nukleophile Substitution am perfluorierten Aromaten zum Tetrafluorophenolat-Derivat **33** (siehe Schema 13).



Schema 13: Synthese des Tetrafluorophenolats **GI-28**.

Einkristalle von **33** aus einem Gemisch aus Methanol und Essigsäureethylester weisen die orthorhombische Raumgruppe *Pbca* auf. In der Kristallstruktur ist zu erkennen, dass kokristallisiertes Methanol durch eine Wasserstoffbrückenbindung an das Sauerstoffatom des Phenolats ($R-C_6F_4O \cdots HOME = 2.646$ Å) koordiniert ist (siehe Abb. 56). **33** bildet Dimere, indem die Tetrafluorophenolatgruppen in einer Face-to-Face Anordnung ($\pi \cdots \pi = 3.327$ Å) übereinander stehen und durch CH-Anion Wechselwirkungen ($CH \cdots OC_6F_4-R = 2.387$ Å, 2.364 Å) miteinander verbunden sind. Die Abstände des Phenolatsauerstoffatoms zu den Kohlenstoffatomen des nächsten Aromaten zeigen mit $3.515 - 4.353$ Å eine große Spanne und entsprechen somit einem η^2 -Bindungsmotiv ($C_{1,2} \cdots OC_6F_4-R = 3.515$ Å, 3.532 Å).

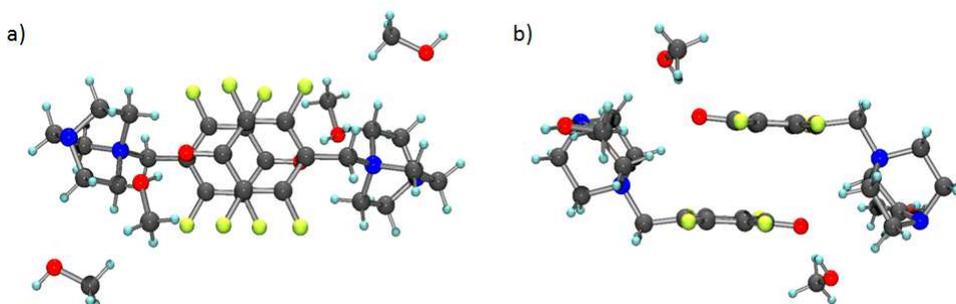


Abb. 56: Draufsicht (a) und Seitenansicht (b) des **33**-Dimers mit kokristallisiertem Methanol.

Ausgehend von der Kristallstruktur des Betains **33** stellt sich die Frage ob, eine intramolekulare Anionen- π Wechselwirkung im Festkörper zu beobachten ist. Dazu werden Pentafluorobenzyl-

ammoniumbetaine synthetisiert und kristallisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Einkristalle gibt Einblick in die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der Betaine im Kristallverband.

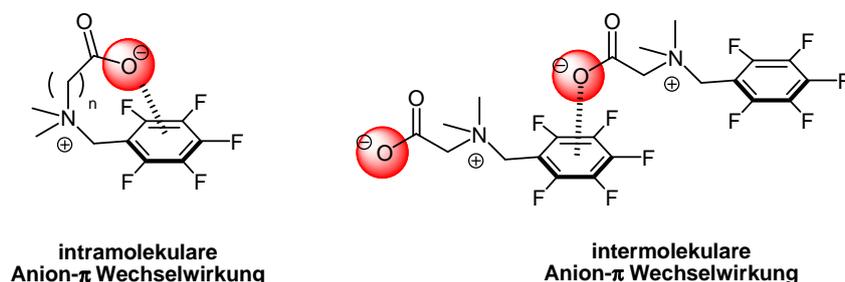
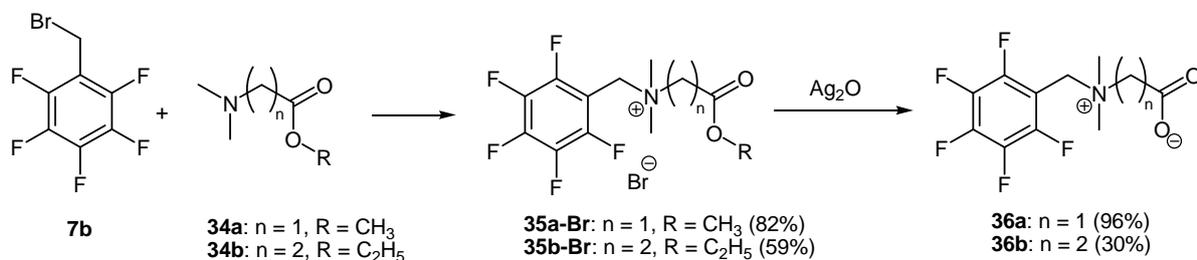


Abb. 57: Intramolekulare versus intermolekulare Anionen- π Wechselwirkungen in Pentafluorobenzyl-ammoniumbetainen.

Um die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen von Pentafluorophenylbetainen im Festkörper näher zu untersuchen, wird eine Reihe weitere Betaine synthetisiert, deren Grundgerüst unterschiedliche Flexibilitäten aufweist.

3.1.4.1 Synthese der Alkylammoniumbetaine

Durch Umsetzung von äquimolaren Mengen an Dimethylglycinmethylester (**34a**) beziehungsweise Dimethylalaninethylester (**34b**) mit Pentafluorobenzylbromid (**7b**) werden in einer nukleophilen Substitution die entsprechenden Ammoniumbromide **35a-Br** und **35b-Br** erhalten. Durch Verseifung mit Silber(I)-oxid in wässriger Lösung werden die Betaine **36a** und **36b** gewonnen (siehe Schema 14).



Schema 14: Synthese der Betaine **36a** und **36b**.

3.1.4.2 Strukturen im Festkörper

35a-Br kristallisiert aus Acetonitril in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. In der Kristallstruktur von **35a-Br** wird das Bromidion durch CH-Wassertoffbrücken zum Anion zentral über dem elektronenarmen π -System fixiert ($\text{CH}_2 \cdots \text{Br} = 2.850 \text{ \AA}$; $\text{CH}_3 \cdots \text{Br} = 2.865 \text{ \AA}$). Die Kohlenstoff-Anion-Abstände liegen zwischen 3.639 \AA und 3.993 \AA und der Abstand zum Zentrum des Aromaten beträgt 3.565 \AA . Somit lässt sich die Wechselwirkung zwischen Anion und elektronenarmen Aromaten als η^6 -Bindungsmotiv beschreiben (siehe Abb. 58). Die Pentafluorophenyleinheiten benachbarter Ionenpaare stehen Y-förmig in einem Winkel von 45.22° zueinander. Der Abstand zwischen den Fluoratomen und dem Zentrum des benachbarten Pentafluorophenylrests beträgt $\text{F}_{4-5} \cdots \text{Z}_{\text{aryl}} = 3.284 \text{ \AA}$ und 3.714 \AA .

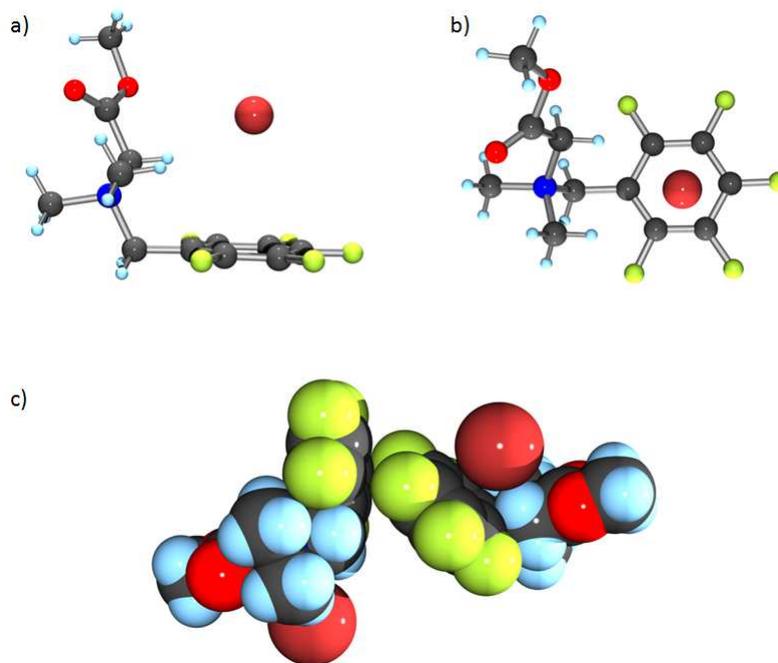


Abb. 58: Seitenansicht (a), Draufsicht (b) sowie eine repräsentative Darstellung der Ionenpaare in der Einheitszelle (c) von **35a-Br**.

Nach Abspaltung der Methylgruppe konnte das Betain **36a** aus Acetonitril kristallisiert werden. In der Kristallstruktur von **36a** (siehe Abb. 59) ist keine intramolekulare Anionen- π Wechselwirkung zu erkennen. Stattdessen ist die Carboxylatgruppe über der Pentafluorophenylgruppe eines benachbarten Moleküls lokalisiert. Durch CH-Anion Wechselwirkungen ($\text{CH}\cdots\text{O-R} = 2.292 \text{ \AA}, 2.555 \text{ \AA}$) wird eines der beiden Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe nahe am Zentrum des elektronendefizienten Aromaten ($Z_{\text{aryl}}\cdots\text{O-R} = 3.146$) fixiert. Drei der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich der Van-der-Waals-Radien, sodass die Wechselwirkung zwischen dem perfluorierten Aromaten und der Carboxylatgruppe des benachbarten Betains am besten durch einen η^3 -Bindungsmodus beschrieben wird. Neben den Anionen- π Wechselwirkungen zeigt sich im Kristall weiterhin eine verschobene Face-to-Face Anordnung der fluorierten Aromaten. Der Abstand der beiden Aromatenebenen beträgt 3.245 \AA .

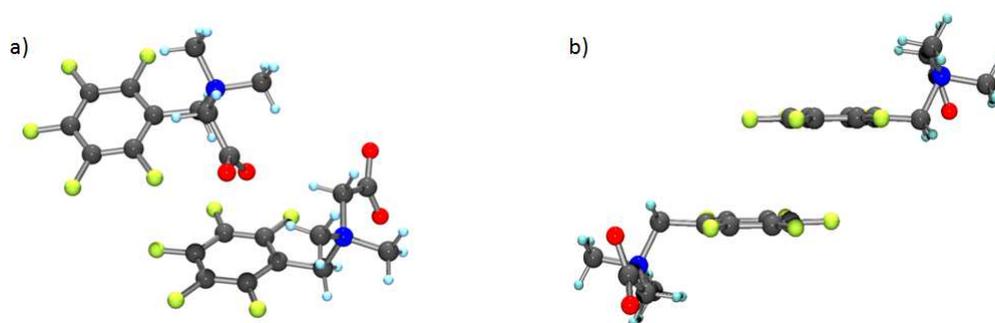


Abb. 59: Der Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **36a** zeigt die intermolekulare Anionen- π Wechselwirkung zweier benachbarter Betaineinheiten.

Grund für die ausbleibende intramolekulare Wechselwirkung der Carboxylatgruppe mit dem elektronendefizienten Aromaten könnte die unzureichende Spacerlänge zwischen der Pentafluorophenylgruppe und der anionischen Carbonsäurefunktion sein. Aus diesem Grund wurde ein analoges β -Alaninbetain synthetisiert.

Die Zwischenstufe **35b-Br** des β -Alaninbetains kristallisiert aus einem Gemisch von Methanol und Ethanol aus. Die Struktur ist in der Ethylkette des Esters fehlgeordnet und zeigt, erwartungsgemäß, dass ein Bromidion durch CH-Anion Wechselwirkungen ($\text{CH}\cdots\text{Br} = 2.955 \text{ \AA}, 3.059 \text{ \AA}$) zentral über der Pentafluorophenylgruppe ($\text{C}\cdots\text{Br} = 3.583 - 3.820 \text{ \AA}; Z_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 3.413 \text{ \AA}$) fixiert wird (siehe Abb. 60).

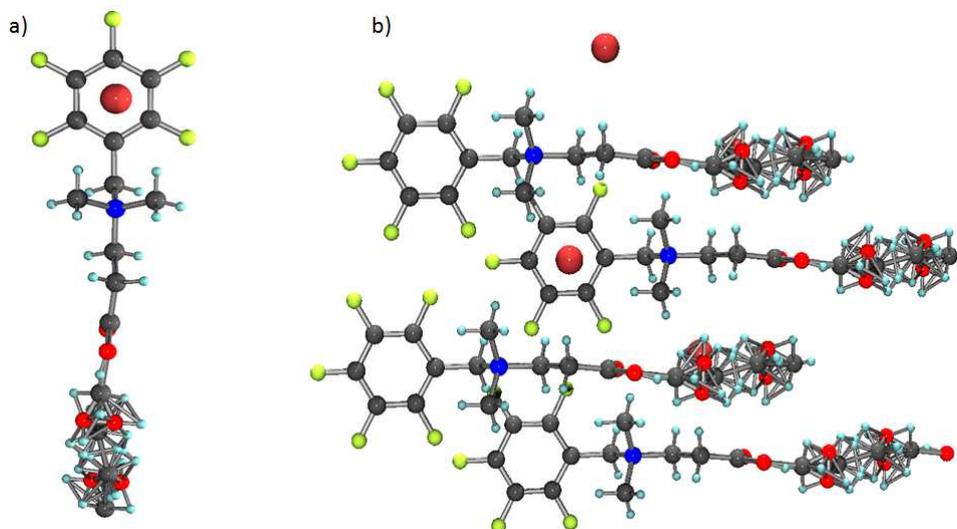


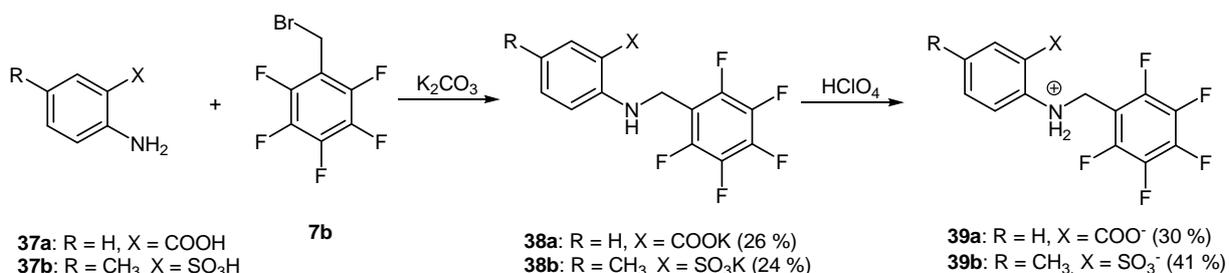
Abb. 60: Ionenpaar sowie Ausschnitt aus der molekularen Packung von **35b-Br** in der Kristallstruktur.

Das entsprechende Betain **36b** ist stark hygroskopisch und konnte bislang nicht kristallisiert werden.

3.1.4.3 Weitere Betain-Strukturen

Neben dem Einfluss der Spacerlänge zwischen Carboxylatgruppe und Pentafluorophenyleinheit ist es ebenfalls interessant, ein rigideres Grundgerüst zwischen den wechselwirkenden Einheiten aufzubauen, welches die beiden Gruppen entsprechend präorganisiert. Dazu werden Aminobenzoesäure (**39a**), Aminophenylsulfonsäure (**39b**) sowie Picolinsäurederivate mit Pentafluorobenzylgruppen verknüpft und durch Ausfällen von Silberbromid in die entsprechenden Betaine überführt.

Durch Umsetzung von Anthranilsäure (**37a**) bzw. 2-Amino-5-methyl-phenylsulfonsäure (**37b**) mit äquimolaren Mengen Pentafluorobenzylbromid (**7b**) in Anwesenheit von Kaliumcarbonat werden die entsprechenden Kaliumsalze der Säuren erhalten. Durch Ausfällen von Kaliumperchlorat nach Zugabe von Perchlorsäure in entmineralisiertem Wasser können die korrespondierenden Betaine isoliert werden (siehe Schema 15).



Schema 15: Synthese der Betaine.

Eine Fällung von Kaliumperchlorat gelang aufgrund der Löslichkeit des Salzes in Wasser nur unvollständig. Dies gilt vor allem bei dem Versuch der Kristallisation von **39b**. Die Festkörperstruktur zeigt, dass Reste des Kaliumsalz **38b** auskristallisiert sind und nicht das erwartete Betain. Dies führt zu einem Netzwerk aus Sulfonsäuregruppen, Kaliumionen und kokristallisierten Dimethylformamid Molekülen, wobei die Pentafluorobenzylgruppen vom Sulfonatrest abgewandt sind. Es können keine Anionen- π Interaktionen beobachtet werden (siehe Abb. 61). Die perfluorierten Aromaten und die Phenyleinheiten stapeln in einer leicht versetzten Face-to-Face Anordnung miteinander und besitzen einen Abstand von 3.424 Å zueinander.

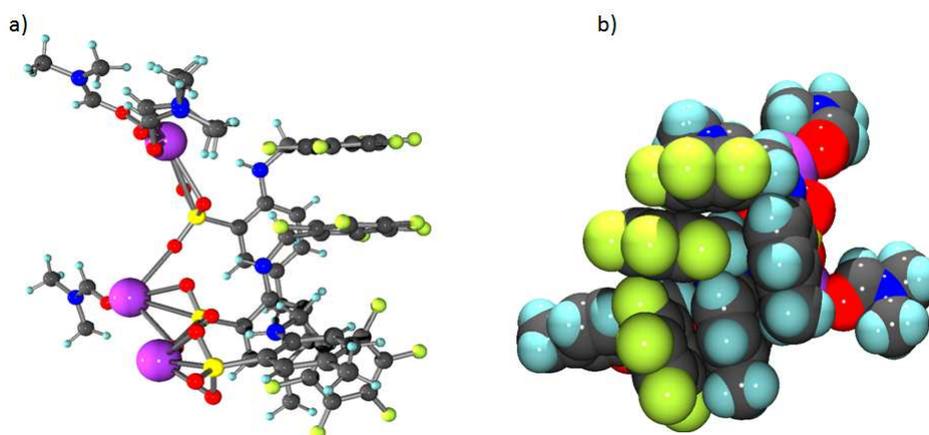


Abb. 61: Zwei unterschiedliche Ansichten auf das Koordinationspolymers von **38b**.

Nach weiteren Kristallisationsversuchen wurde die Betainstruktur **39b** durch Kristallisation aus Dimethylsulfoxid durch langsames Eindiffundieren von Ether erhalten. **39b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Betains zeigt keine intramolekulare Wechselwirkung zwischen der Sulfonsäuregruppe und dem Pentafluorophenylrest (siehe Abb. 62). Allerdings richten sich jeweils zwei Moleküle antiparallel zueinander, sodass die Sulfonsäuregruppe des einen mit dem elektronenarmen Aromaten des anderen Betain interagiert ($C \cdots SO_3 = 3.691 - 4.476$ Å). Dabei ist die Sulfonsäuregruppe so zum Aromaten ausgerichtet, dass zwei Sauerstoffatome zum elektronendefizienten π -System gewandt sind. Die kürzesten Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der C_6F_5 -Einheit und den Sauerstoffatomen des Sulfonats betragen 3.169 Å und 3.266 Å sowie 3.216 Å und 2.981 Å. Außerdem weisen die Sulfonatreste kurze Abstände zu den protonierten Ammonium-Gruppen ($SO_3 \cdots H_2N = 1.821$ Å, 2.041 Å, 2.214 Å) sowie den benzylichen Protonen ($SO_3 \cdots H_{benzyl} = 2.535$ Å) auf.

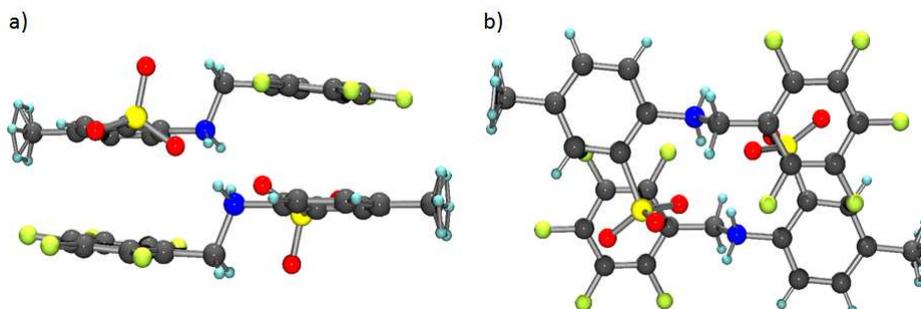


Abb. 62: Seitenansicht (a) und Draufsicht (b) auf zwei benachbarte Betaineinheiten in der Festkörperstruktur von **39b**.

Das analoge Pentafluorobenzylaminbenzoesäure-Derivat **38a** beziehungsweise das entsprechende Betain **39a** konnte bislang nicht kristallisiert werden.

Ein präorganisiertes System für eine intramolekulare Anionen- π Wechselwirkung ist das Pentafluorobenzylpicoliniumcarboxylat (**40**). Die Gruppen sind durch das starre Picoliniumgrundgerüst ideal für eine intramolekulare Interaktion orientiert. Außerdem sollte ein solches System eine Studie zur Konkurrenz von intramolekularen und intermolekularen Anionen- π Wechselwirkungen ermöglichen. Im Betain sollte die Carboxylatfunktion mit dem Pentafluorophenylsystem interagieren (siehe Abb. 63). Durch Zugabe eines Tetrabutylammoniumhalogenids wird eine konkurrierende intermolekulare Wechselwirkung zwischen dem Halogenidion und der elektronenarmen Einheit möglich. Aus kristallografischen Daten sowie ergänzenden Studien in Lösung könnten hieraus Rückschlüsse auf die Konkurrenz zwischen intramolekularen und intermolekularen Wechselwirkungen im gewählten System geschlossen werden.

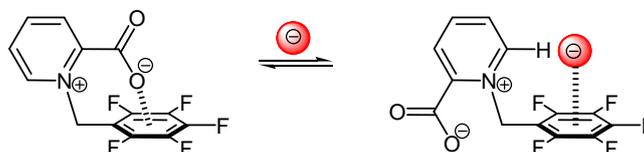
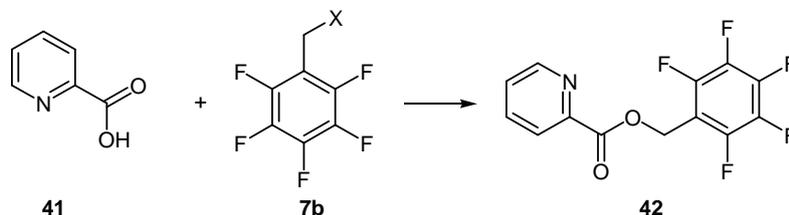


Abb. 63: System zur Untersuchung der Konkurrenz zwischen intra- und intermolekularen Anionen- π Wechselwirkungen.

Versuche Picolinsäure (**41**) mit einer Pentafluorobenzylgruppe zu funktionalisieren, führen allerdings zu einem Pentafluorobenzylpicolinsäureester **42** (siehe Schema 16), der sich aus einem Gemisch aus Methanol und Essigsäureethylester kristallisieren lässt.



Schema 16: Synthese des Pentafluorobenzylpicoliniumcarboxylat (**42**).

Die Kristallstruktur von **42** zeigt eine fast parallele Orientierung der Pentafluorophenyl- und Pyridineinheiten zueinander ($\angle = 8.35^\circ$) mit einem Abstand der Zentren der Aromaten von 3.594 Å. Die Pyridineinheiten benachbarter Dimere stehen in einem Winkel von 72.72° zueinander und sind über Wasserstoffbrücken zwischen dem Pyridinstickstoff- und dem *para*-Wasserstoffatom ($N \cdots H_{para} = 2.446$ Å) zu einer Kette verknüpft (siehe Abb. 64).

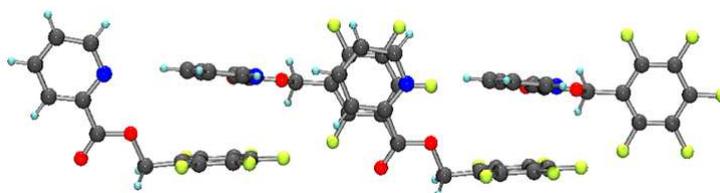


Abb. 64: Der Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (**42**) zeigt die π - π -Stapelung der aromatischen Systeme und die Verknüpfung der gestapelten Dimere über CH \cdots N-Brücken.

Die Synthese des gewünschten Betains durch vorhergehendes Blockieren der Carboxylgruppe und anschließender Umsetzung mit Pentafluorobenzylbromid bleibt ebenfalls erfolglos. In diesem Fall werden die Edukte erhalten, die auch in siedendem Dimethylformamid (153 °C) nicht reagieren.

Die kristallografische Analyse der Betainstrukturen zeigt, dass auch Betaine Anionen- π Wechselwirkungen zu elektronenarmen π -Systemen aufweisen. Es ist allerdings bislang noch nicht gelungen, eine geeignete Struktur zu finden, in der die Wechselwirkung zwischen der Carboxylat-beziehungsweise Sulfonat- mit der Pentafluorophenylgruppe intramolekular stattfindet. Dazu sollte ein Rezeptor synthetisiert werden, in dem die beiden interagierenden Komponenten so präorganisiert sind, dass eine intramolekulare Interaktion bevorzugt ist. Ein solches System wurde für das Pentafluorobenzylpicoliniumcarboxylat erwartet. Allerdings zeigten bisherige Versuche dieses System zu synthetisieren keinen Erfolg.

3.1.5 Einfluss des Fluorierungsgrads

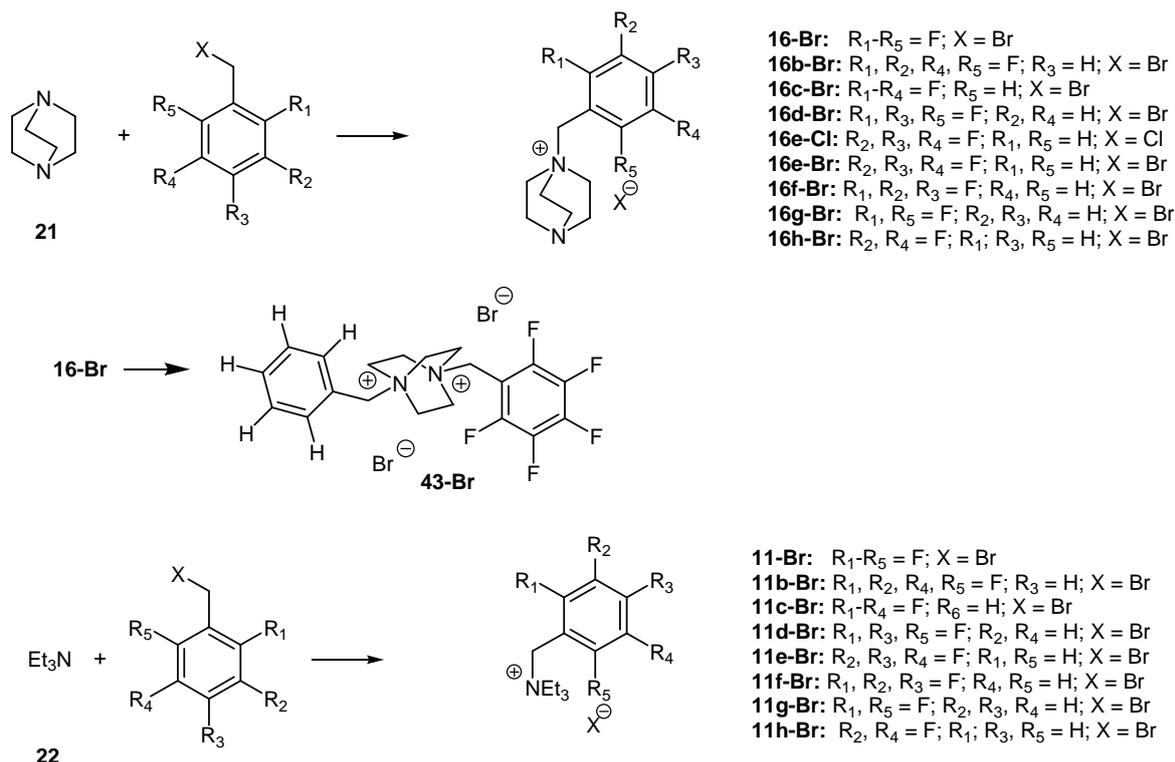
Die nachfolgende kristallografische Studie zur Untersuchung des Einflusses des Fluorierungsgrad auf die Wechselwirkung fluorierter Aromaten mit Anionen wurde durch theoretische Arbeiten von *Christoph Bannwarth* unter der Anleitung von *Prof. Dr. G. Raabe* begleitet. In diesem Kapitel werden nur grundlegende Ergebnisse der theoretischen Studie zusammengefasst, während Details hierzu bei *Herrn Prof. Dr. G. Raabe*^c erfragt werden können.

Der Einfluss des Fluorierungsgrads auf Anion- π Wechselwirkungen wurde bereits 2007 von *Weber et al.* an Fluorobenzolen in der Gasphase untersucht und ergab,⁷⁷ dass der Aromat vollständig fluoriert sein muss um Anionen- π Wechselwirkungen zu beobachten.

Im Festkörper gibt es bislang keine systematische Studie, die den Einfluss des Fluorierungsgrads auf die Wechselwirkung aromatischer Systeme mit Anionen untersucht. Die Studie soll einen tieferen Einblick in die Natur der Anionen- π Wechselwirkung ermöglichen und zeigen, dass die räumliche Nähe von Anionen und Aromaten im Festkörper nicht nur aus Packungseffekten resultiert.

Das DABCO- sowie Triethylaminsystem haben sich als geeignet zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper herausgestellt und werden daher auch in dieser Studie eingesetzt. Dazu werden Fluorobenzylbromide mit verschiedenen Fluorierungsgraden und Substitutionsmustern mit DABCO bzw. Triethylamin umgesetzt und kristallisiert (siehe Schema 17). Zusätzlich wird ein DABCO-Derivat mit einer Pentafluorobenzyl und einer Benzylgruppe synthetisiert und kristallisiert, um die Aromaten mit inverser Elektronendichteverteilung direkt in einer Struktur miteinander vergleichen zu können.

^c Prof. Dr. G. Raabe, Institut für Organische Chemie, RWTH Aachen University, 52074 Aachen; E-mail: Gerd.Raabe@thc.rwth-aachen.de.



Schema 17: Synthese der Fluorobenzyl-DABCO-Derivate **16**, des bisubstituierten DABCO Derivats **43-Br** sowie die analogen Triethylpentafluorobenzylammoniumsalze **11**.

3.1.5.1 Strukturen im Festkörper

Sowohl für das DABCO- als auch für das Triethylaminsystem konnten eine Reihe an Kristallstrukturen erhalten werden. Die Strukturen werden zunächst separat beschrieben, um einen Einblick in die molekulare Packung der Ionenpaare zu erhalten. Sie werden anschließend zusammen mit den theoretischen Ergebnissen vergleichend diskutiert.

Die Struktur von **16-Br** wurde bereits in Kapitel 3.1.1.2 im Detail beschrieben und soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Wie in **16-Br** ist auch in **16b-Br** das Bromidion durch CH-Anionen Wechselwirkungen ($CH \cdots Br = 2.855 \text{ \AA}$, 2.864 \AA) über dem Zentrum der Tetrafluorophenylgruppe ($Z_{\text{aryl}} \cdots Br = 3.658 \text{ \AA}$) fixiert (siehe Abb. 65). Die geringen Abstände des Bromidions zu den Kohlenstoffatomen ($C \cdots Br = 3.844 - 3.959 \text{ \AA}$) zeigen, dass es sich um eine η^6 -artige Wechselwirkung mit dem π -System handelt. Ein größerer Ausschnitt aus der molekularen Packung von **16b-Br** zeigt, dass das Anion von zwei weiteren Ammoniumkationen umgeben ist, zu denen es CH-Anionen Kontakte ($CH \cdots Br = 2.711 \text{ \AA}$, 2.855 \AA , 3.307 \AA , 2.775 \AA , 2.991 \AA , 3.022 \AA ; $CH_{\text{benzyl}} \cdots Br = 3.360 \text{ \AA}$) besitzt.

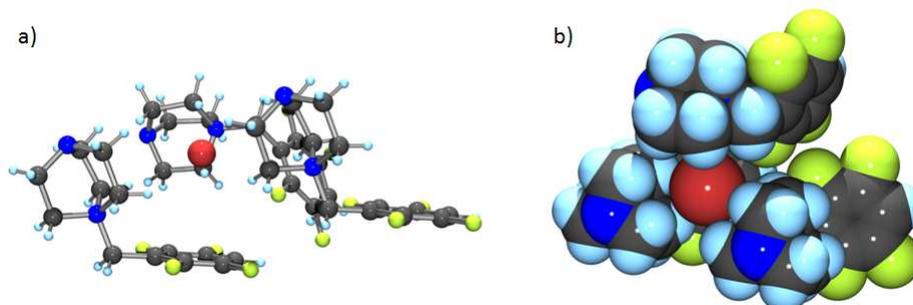


Abb. 65: Repräsentative Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **16b-Br**.

Für das entsprechende Triethyltetrafluorobenzylammoniumbromid **11b-Br** konnten zwei unterschiedliche Kristallstrukturen erhalten werden. In der ersten Struktur verhindert kokristallisiertes DMF durch Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen mit der C_6F_4 -Einheit (3.306 Å) eine Lokalisierung des Bromidions über dem elektronenarmen π -System (siehe Abb. 66a). Das Anion ist eingebettet in eine Vielzahl von CH-Wechselwirkungen der Alkylkette des Ammoniumkations ($CH \cdots Br = 2.975$ Å, 3.279 Å, 2.932 Å), der Benzylgruppe ($CH_{benzyl} \cdots Br = 2.902$ Å) und dem Wasserstoffatom der Phenylgruppe ($CH_{aryl} \cdots Br = 2.727$). Außerdem interagieren die beiden Methylgruppen des kokristallisierten Lösungsmittels ($CH \cdots Br = 3.063$ Å, 3.252 Å) mit dem Anion.

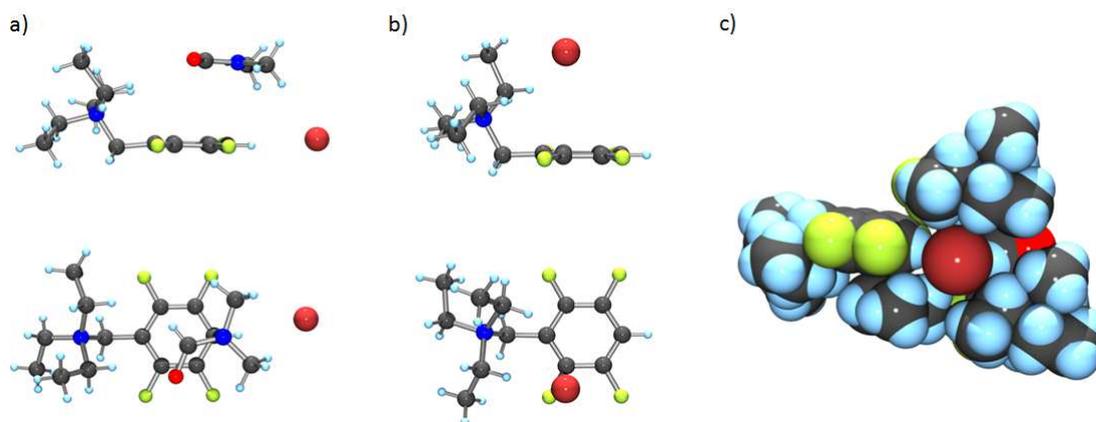


Abb. 66: Repräsentative Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **11b-Br**: a) Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) auf das Ionenpaar. Die „on-top“-Position wird durch das DMF eingenommen und verhindert somit eine Anionen- π Wechselwirkung; b) Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) des Ionenpaars in der zweiten Kristallstruktur von **11b-Br**. Das Anion liegt über dem π -System ist aber deutlich vom Zentrum des π -Systems verschoben; c) Kationische Umgebung des Bromid-Ions.

In der Kristallstruktur von **11b-Br** liegt kein kokristallisiertes Lösungsmittel vor und das Bromidion ist über dem π -System positioniert (siehe Abb. 66a und b). Aufgrund der höheren Flexibilität des Triethylammoniumrückgrats im Vergleich zum DABCO-System **16b-Br** steht das Anion allerdings nicht zentral über dem π -System, was durch die großen Unterschiede in den Kohlenstoff-Bromid-Abständen von $C \cdots Br = 3.871 - 5.334$ Å deutlich wird. Analog zu Struktur **16b-Br** ist das Bromidion auch in **11b-Br** von diversen CH-Gruppen der benachbarten Kationen ($CH \cdots Br = 2.755$ Å, 2.979 Å, 3.125 Å, 3.266 Å) umgeben.

Neben dem Triethyl-2,3,5,6-tetrafluorobenzylammoniumbromid (**11b-Br**) kristallisiert ein entsprechendes Tetrafluorobenzyl-Derivat **11c-Br**, bei dem das Wasserstoffatom die *ortho*-Position an der Tetraphenyleinheit besetzt. Die Elementarzelle weist zwei verschiedene Ionenpaare (**11c-BrA** und **11c-BrB**) auf. In **11c-BrA** steht das Anion nahezu direkt über dem Zentrum des aromatischen Systems, sodass die Kohlenstoff-Bromid-Abstände nur geringfügig variieren ($C \cdots Br = 3.865 - 4.177$ Å). Neben dem Anion oberhalb des π -System („on-top“) zeigt die molekulare Packung aber auch CH-Anion Wechselwirkungen zwischen der CH_{aryl} -Gruppe und einem weiteren Bromidion ($CH_{aryl} \cdots Br = 3.252$) in der Ebene des aromatischen Systems („side-on“) (siehe Abb. 67). In der zweiten Untereinheit **11c-BrB** ist das Anion deutlich vom Zentrum weggerückt und steht über einer der Kanten des aromatischen Systems. Die großen Unterschiede in den Kohlenstoff-Bromid-Abständen ($C \cdots Br = 3.490 - 4.799$ Å) spricht für eine η^2 -artige Anionen- π Wechselwirkung.

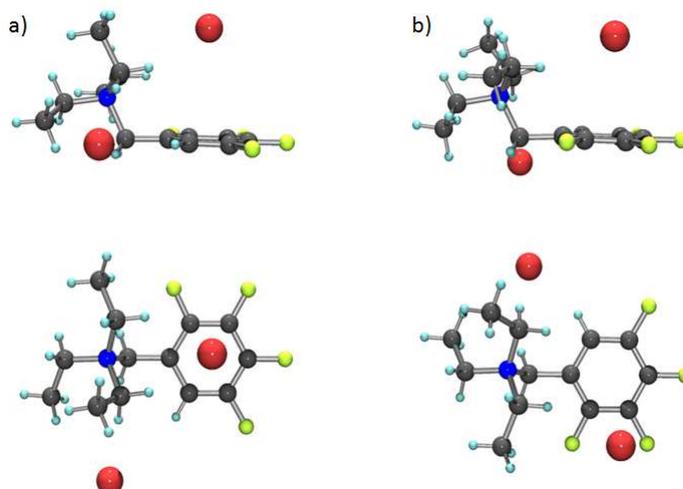


Abb. 67: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) der beiden Ionenpaare in der Kristallstruktur von **11c-Br**. In a) ist zu erkennen, dass sowohl ein Anion die „on-top“-Position über dem Zentrum des Aromats als auch die „side-on“-Position besetzt. Das Ionenpaar in c) zeigt ebenfalls dass beide Positionen besetzt werden, wobei das Anion in der „on-top“-Position deutlich vom Zentrum versetzt ist.

In der Kristallstruktur von **16d-Br** ist das Bromidion durch CH-Anion Wechselwirkungen ($\text{CH}\cdots\text{Br} = 2.837 \text{ \AA}, 3.132 \text{ \AA}$) ebenfalls über der Trifluorophenyleinheit lokalisiert (siehe Abb. 68). Allerdings ist das Anion deutlich weiter vom aromatischen System entfernt ($\text{C}\cdots\text{Br} = 4.101 - 4.724 \text{ \AA}$; $\text{Z}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 4.198 \text{ \AA}$) und steht nicht mehr über dem Zentrum des π -Systems. Zusätzlich ist das kokristallisierte Wasser über eine Wasserstoffbrücke an das Bromid gebunden. Zwei der benachbarten Kationen (A, B) wechselwirken über CH \cdots Anion Wasserstoffbrücken mit dem Bromid (A: $\text{CH}\cdots\text{Br} = 3.093 \text{ \AA}, 3.099 \text{ \AA}$; B: $\text{CH}\cdots\text{Br} = 2.879 \text{ \AA}, 3.169 \text{ \AA}$). Die aromatischen Systeme sind hierbei vom Anion abgewandt, sodass ein drittes Kation über eine $\text{CH}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br}$ -Wasserstoffbrücke an das Bromidion ($\text{CH}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 2.976 \text{ \AA}$) koordinieren kann.

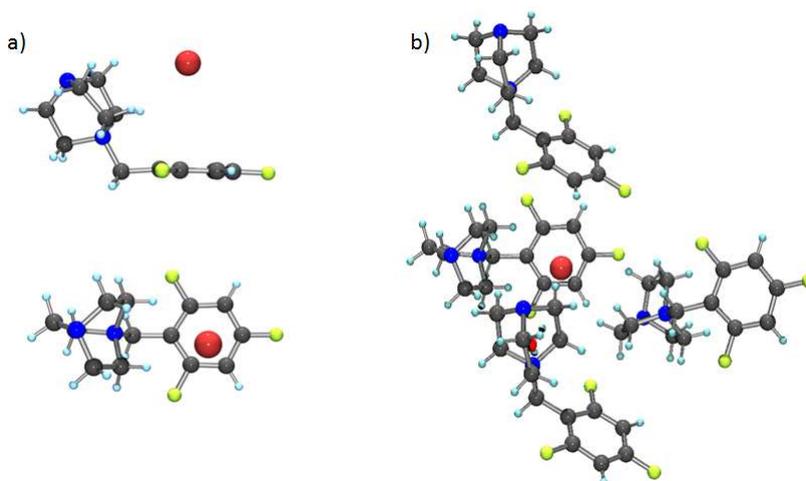


Abb. 68: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) des Ionenpaars (a) sowie ein Ausschnitt aus der molekularen Umgebung des Anions (c) in der Kristallstruktur von **16d-Br**. Kokristallisiertes Wasser wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Die Kristallstruktur des analogen Triethylsystems **11d-Br** zeigt ähnliche Strukturmerkmale wie die von **16d-Br**. Das Anion ist ebenfalls nicht exakt über dem Zentrum des aromatischen Systems lokalisiert,

was sich in der Varianz der Kohlenstoff-Bromid-Abstände ($C\cdots Br = 3.826 - 4.294 \text{ \AA}$) widerspiegelt (siehe Abb. 69). Der Abstand des Anions zum Zentrum des π -Systems liegt aber mit 3.824 \AA unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von Kohlenstoff und Bromid.

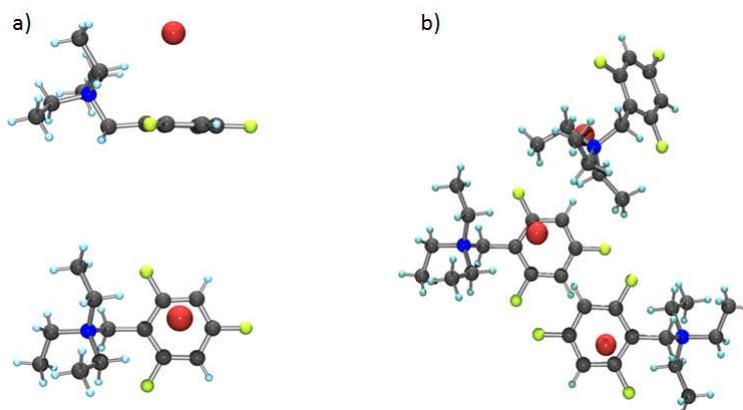


Abb. 69: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) des Ionenpaars (a) sowie ein Ausschnitt aus der molekularen Umgebung des Anions (c) in der Kristallstruktur von **11d-Br**.

Die Kristallstrukturen von **16e-Cl** und **16e-Br** unterscheiden sich deutlich in ihrer Molekül-packung. Beide Salze kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem Wassermolekül pro Elementarzelle. Anders als in den zuvor beschriebenen Strukturen sind in **16e-Cl** und **16e-Br** die Anionen nicht über dem aromatischen System lokalisiert, sondern interagieren ausschließlich über CH-Anion-Wechselwirkungen (**16e-Cl**: $CH\cdots Cl = 2.648 - 3.624 \text{ \AA}$; $CH_{benzyl}\cdots Cl = 2.911 \text{ \AA}, 2.770 \text{ \AA}$; $CH_{aryl}\cdots Cl = 2.739 \text{ \AA}, 2.757 \text{ \AA}$; **16e-Br**: $CH\cdots Br = 2.821 - 3.604 \text{ \AA}$; $CH_{benzyl}\cdots Br = 2.918 \text{ \AA}, 2.822 \text{ \AA}$; $CH_{aryl}\cdots Br = 2.891 \text{ \AA}, 2.879 \text{ \AA}$) sowie einer Wasserstoffbrückenbindung zum cokrystallisierten Wasser (**16e-Cl**: $HOH\cdots Cl = 2.373 \text{ \AA}$; **16e-Br**: $HOH\cdots Br = 2.551 \text{ \AA}$) mit dem System (siehe Abb. 70). Die Aromaten benachbarter Kationen sind in einer antiparallelen π -Stapelung um jeweils eine halbe Phenyleinheit verschoben. Der Abstand zwischen den Ebenen der aromatischen Systeme beträgt 3.678 \AA für **16e-Cl** und 3.773 \AA für **16e-Br**.

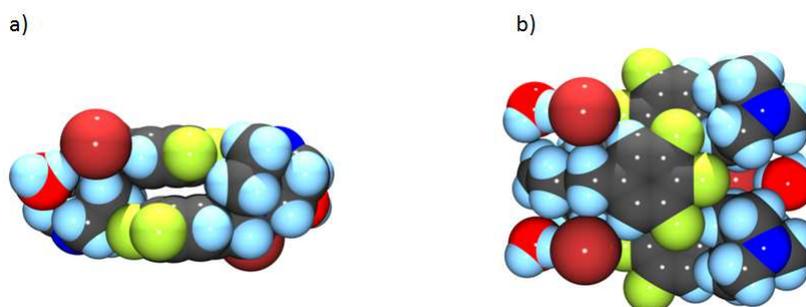


Abb. 70: Repräsentative Ausschnitte auf die molekulare Packung von **16e-Br**. Die Seitenansicht (a) sowie die Draufsicht (b) verdeutlichen die Fixierung des Anions in der „side-on“-Position und die π - π -Stapelung der Trifluorophenyleinheiten.

In der Struktur des analogen Triethylammoniumsystem **11e-Br** ist das Bromidion ebenfalls nicht über dem aromatischen System lokalisiert und zeigt kurze Abstände zu verschiedenen CH-Gruppen benachbarter Ammoniumkationen ($CH\cdots Br = 3.009 \text{ \AA}$; $CH_{benzyl} = 2.968 \text{ \AA}$; $CH_{aryl} = 2.974 \text{ \AA}$) (siehe Abb. 71). Ähnlich wie im Triethylpentafluorobenzylammoniumbromid **11-Br** sind in **11e-Br** zwei Anionen durch zwei Wassermoleküle zu einem 8-gliedrigen Ring verbrückt ($HOH\cdots Br = 2.470 \text{ \AA}; 2.522 \text{ \AA}$). Die

Trifluorophenyleinheiten der benachbarten Kationen zeigen eine T-förmige Aren-Aren-Wechselwirkung, wobei das *meta*-Fluoratom des einen Ammoniumions auf das Zentrum des Aromaten des anderen Ammoniumions weist ($Z_{\text{aryl}\cdots\text{F}} = 3.418 \text{ \AA}$).

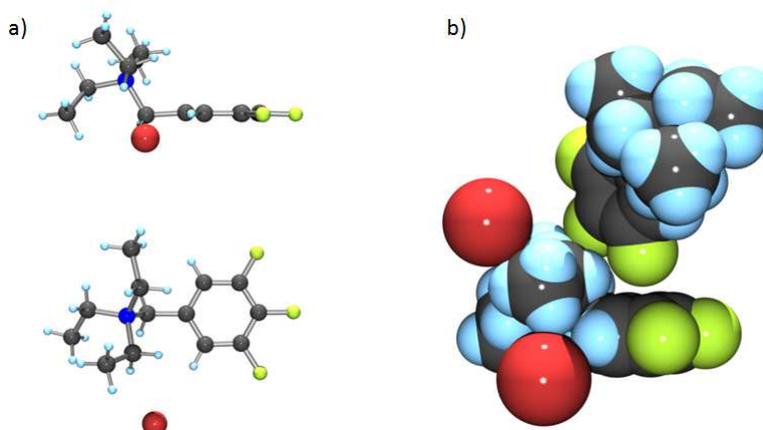


Abb. 71: Repräsentative Darstellung des Ionenpaares von **11e-Br** (a: oben Seitenansicht, unten Draufsicht) sowie ein Ausschnitt der molekularen Packung, der die relative Orientierung der Ionenpaare zueinander zeigt.

Kristalle des 2,3,4-Trifluorophenyl-DABCO-Derivats **16f-Br** werden aus Methanol und Essigsäureethylester erhalten, dabei kristallisiert pro Elementarzelle ein Wassermolekül. Das Anion ist nicht über dem aromatischen System lokalisiert, sondern über CH-Anion Wechselwirkungen ($\text{CH}\cdots\text{Br} = 2.834 \text{ \AA}, 3.038 \text{ \AA}$; $\text{CH}_{\text{benzyl}}\cdots\text{Br} = 2.883 \text{ \AA}$; $\text{CH}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 3.462 \text{ \AA}$) in der Ebene des aromatischen Systems fixiert („side-on“). Desweiteren koordiniert das Wassermolekül über Wasserstoffbrücken an das Anion ($\text{HOH}\cdots\text{Br} = 2.647 \text{ \AA}$). Die Trifluorophenylgruppen benachbarter Ammoniumkationen weisen eine π - π -Stapelung auf ($\pi\cdots\pi = 3.481 \text{ \AA}$), wodurch die DABCO-Einheiten sich voneinander abwenden (siehe Abb. 72).

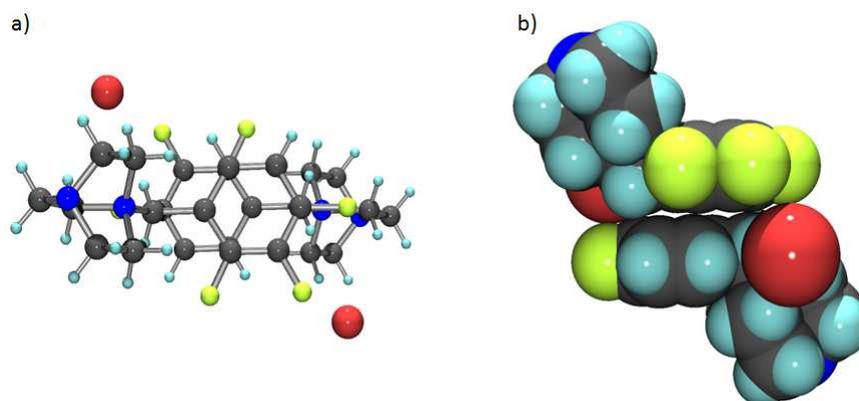


Abb. 72: Repräsentative Ausschnitte aus der molekularen Packung von **16f-Br**. Die Draufsicht (a) und die Seitenansicht (b) zeigen, dass das Anion durch CH-Brücken in der „side-on“-Position fixiert ist.

Das DABCO-Derivat **16g-Br** kristallisiert ebenso wie **16h-Br** mit einem Molekül Wasser pro Elementarzelle (siehe Abb. 73). In **16g-Br** ist das Bromidion durch CH-Wasserstoffbrücken ($\text{CH}\cdots\text{Br} = 3.158 \text{ \AA}, 3.570 \text{ \AA}$) jedoch oberhalb des Aromaten fixiert („on-top“) (siehe Abb. 73a). Die Kohlenstoff-Anion-Abstände ($\text{C}\cdots\text{Br} = 5.398 - 6.891 \text{ \AA}$) liegen hier deutlich über der Summe der Van-der-Waals-Radien, sodass nicht von einer Wechselwirkung mit dem aromatischen System gesprochen werden

kann. In **16h-Br** hingegen wird das Anion durch diverse CH-Anion Wechselwirkungen ($\text{CH}\cdots\text{Br} = 3.133 \text{ \AA}$, 3.564 \AA ; $\text{CH}_{\text{benzyl}}\cdots\text{Br} = 3.007 \text{ \AA}$; $\text{CH}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 3.158 \text{ \AA}$) in der Ebene des Aromaten fixiert („side-on“) (siehe Abb. 73b).

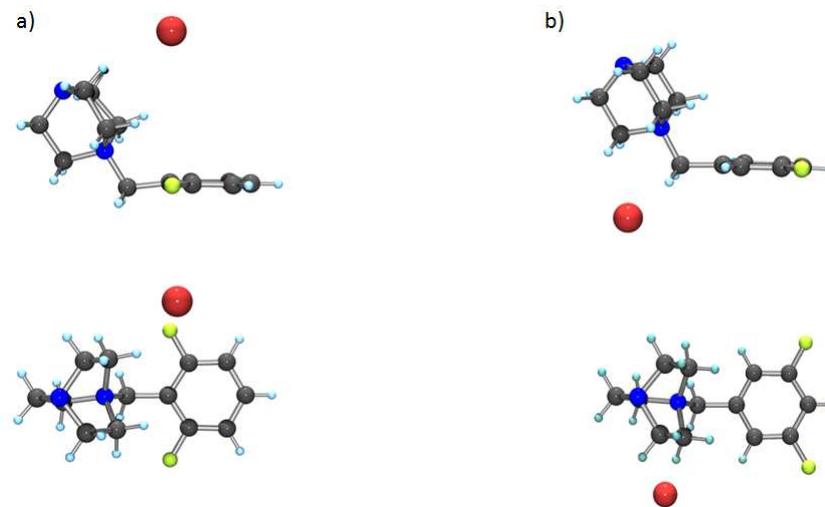


Abb. 73: Repräsentative Darstellungen der Ionenpaare aus den Festkörperstrukturen von **16g-Br** (a) und **16h-Br** (b). In **16h-Br** wird das Anion unter Beteiligung des *ortho*-Wasserstoffatoms der Difluorophenylgruppe in der „side-on“-Position fixiert.

Für das Triethylammoniumsystem **11h-Br** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden, in der das Anion ebenfalls in einer „side-on“-Position durch CH-Anion Interaktionen ($\text{CH}\cdots\text{Br} = \text{ \AA}$, $\text{CH}_{\text{benzyl}}\cdots\text{Br} = \text{ \AA}$, $\text{CH}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = \text{ \AA}$) fixiert ist und ein benachbartes Ammoniumkation mit der Trimethylammonium-einheit über dem π -System der Anderen steht (siehe Abb. 74).

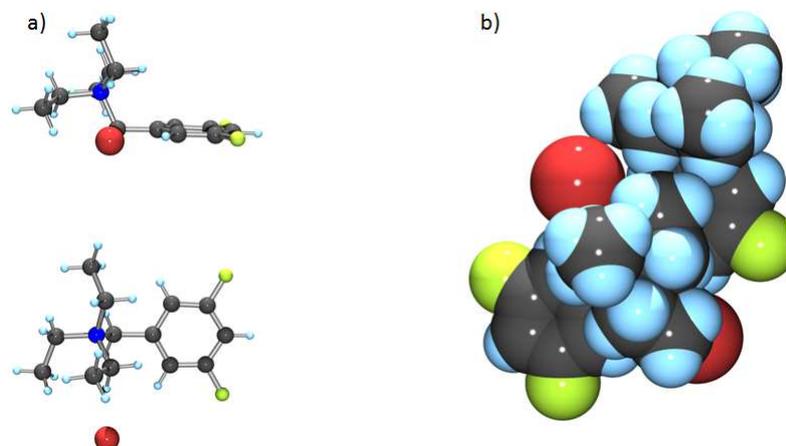


Abb. 74: Darstellung des Ionenpaares in **11h-Br** (a: oben: Seitenansicht, unten: Draufsicht) sowie ein repräsentativer Ausschnitt aus der molekularen Packung benachbarter Ionenpaare(b).

Tab. 8 und Tab. 9 fassen die relevanten Strukturparameter der DABCO- beziehungsweise Triethylaminsysteme zusammen in denen die Anionen in der „on-top“-Position über dem π -System lokalisiert sind.

Tab. 8: Zusammenfassung der relevanten CH/C \cdots X $^-$ -Bindungsabstände [\AA] in den Kristallstrukturen der DABCO-Derivate **16-Br**, **16b-Br**, **16d-Br** und **16g-Br**.

	16-Br [\AA]	16b-Br [\AA]	16d-Br [\AA]	16g-Br [\AA]
CH\cdotsX$^-$	2.838	2.864	2.837	4.910
CH\cdotsX$^-$	2.853	2.855	3.132	3.570
C¹\cdotsX$^-$	3.943	3.898	4.259	5.864
C²\cdotsX$^-$	3.839	3.959	4.537	5.398
C³\cdotsX$^-$	3.809	3.958	4.724	5.744
C⁴\cdotsX$^-$	3.872	3.935	4.553	6.493
C⁵\cdotsX$^-$	4.007	3.863	4.259	6.891
C⁶\cdotsX$^-$	4.046	3.844	4.101	6.585
Z_{aryl}\cdotsX$^-$	3.669	3.658	4.190	6.029

Tab. 9: Zusammenfassung der relevanten CH/C \cdots X $^-$ -Bindungsabstände [\AA] in den Kristallstrukturen der Triethylammoniumsysteme **11-Br**, **11b-Br**, **11c-Br** und **11d-Br**.

	11-Br [\AA]	11b-Br [\AA]	11c-BrA [\AA]	11c-BrB [\AA]	11d-Br [\AA]
CH\cdotsX$^-$	3.118	2.820	2.974	2.876	2.960
CH\cdotsX$^-$	3.000	3.393	2.823	4.488	2.856
C¹\cdotsX$^-$	4.609	4.467	3.983	4.237	3.928
C²\cdotsX$^-$	4.433	5.162	4.145	4.799	3.826
C³\cdotsX$^-$	4.749	5.334	4.177	4.736	3.995
C⁴\cdotsX$^-$	5.204	4.852	4.054	4.134	4.183
C⁵\cdotsX$^-$	5.363	4.073	3.901	3.490	4.294
C⁶\cdotsX$^-$	5.072	3.870	3.865	3.547	4.146
Z_{aryl}\cdotsX$^-$	4.719	4.449	3.777	3.954	3.824

Ein Vergleich der Strukturen zeigt (siehe Tab. 8), dass das flexiblere Triethylammoniumsystem **11** überwiegend geringere Abständen zwischen dem Zentrum des aromatischen Systems und dem Anion zeigt (z.B.: **16d-Br**: Z_{aryl} \cdots Br = 4.190 \AA ; **11d-Br**: Z_{aryl} \cdots Br = 3.824 \AA), jedoch aufgrund der fehlenden Rigidität des Grundgerüsts das Anion vielseitig über dem π -System orientiert sein kann (siehe **11b-Br**, **11c-Br**).

Die DABCO-Strukturen weisen eine starke Abhängigkeit der „on-top“-Anionenposition von der Elektronendichte des aromatischen Systems (siehe Tab. 9, Abb. 75) auf. Mit abnehmendem Fluorierungsgrad des aromatischen Systems entfernt sich das Anion vom Zentrum des aromatischen Systems (**16-Br**: Z_{aryl} \cdots Br = 3.669 \AA < **16b-Br**: Z_{aryl} \cdots Br = 3.658 \AA < **16d-Br**: Z_{aryl} \cdots Br = 4.198 \AA < **16g-Br**: Z_{aryl} \cdots Br = 6.029 \AA) und verschiebt sich zum Rand der Fluorophenyleinheit.

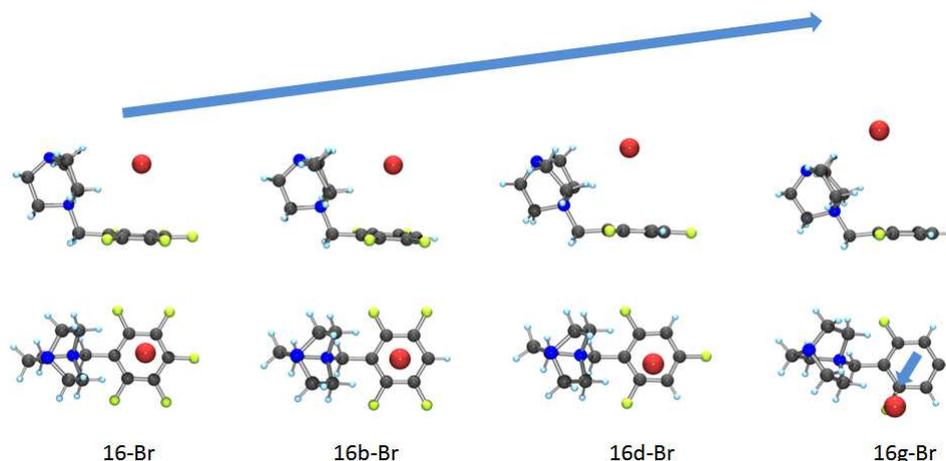


Abb. 75: Vergleichende Darstellung der Ionenpaare in den Strukturen von **16-Br**, **16b-Br**, **16d-Br** und **16g-Br**. Mit abnehmendem Fluorierungsgrad entfernt sich das Anion vom π -System und rückt vom Zentrum weg.

Strukturen in denen die *ortho*-Position des Phenylsystems durch ein Wasserstoffatom besetzt sind zwingen das Anion in eine „side-on“-Position, wobei das Anion durch CH-Anion Wechselwirkung mit Alkyl-, Benzyl- und Phenylprotonen in der Ebene des Aromaten fixiert werden. Ein Spezialfall stellt dabei die Struktur **11c-Br** dar. Diese Struktur zeigt sowohl ein Anion in „on-top“- als auch ein Anion in „side-on“-Position (siehe Abb. 76). Die Analyse der Kohlenstoff-Anion-Bindungsabstände belegt, dass mindestens vier Fluoratome am aromatischen System erforderlich sind, um ein Anion in einem Abstand unterhalb der entsprechenden Van-der-Waals-Radien über dem π -System zu fixieren.

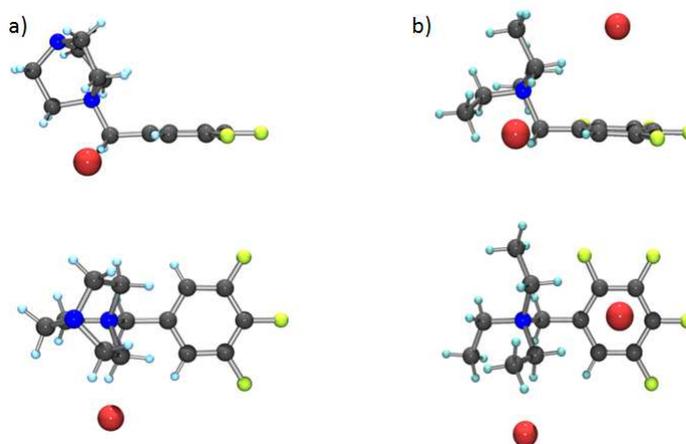


Abb. 76: Repräsentative Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **16e-Br** (a) und **11c-Br** (b) zur Verdeutlichung der „side-on“ Bindung des Anions. In **11c-Br** wird neben dem „side-on“-Bindungsmodus auch ein Anion über der Tetrafluorophenylgruppe fixiert.

Neben den einfach substituierten Systemen **16** wird auch ein bisubstituiertes DABCO-Derivat **43-Br** synthetisiert. Dieses System hat sowohl einen elektronenarmen Aromaten auf der einen als auch einen Aromaten mit einer hohen Elektronendichte auf der gegenüberliegenden Seite. Somit ist zu erwarten, dass ein Anion durch CH-Brücken über der Pentafluorophenyleinheit fixiert wird und attraktiv mit der elektronendefizienten Einheit wechselwirkt, während das andere Anion ausschließlich über verschiedene CH-Anion Interaktionen (Alkyl-, Benzyl- und Phenylprotonen) gebunden wird (siehe Abb. 77).

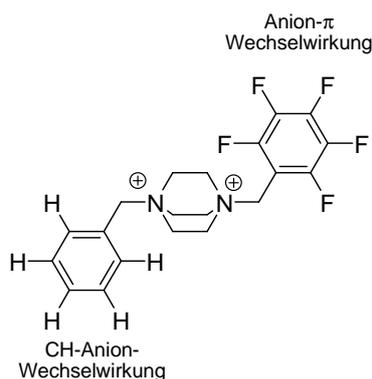


Abb. 77: Struktur des bisubstituierten DABCO-Derivat mit einem elektronenreichen und einem elektronenarmen π -System.

Verbindung **3** konnte aus einem Gemisch aus Ethanol und Ethylacetat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül Ethanol pro Elementarzelle kristallisiert werden. Die Kristallstruktur belegt, dass ein Bromidion durch CH-Anion Wechselwirkungen ($\text{CH}\cdots\text{Br} = 2.891 \text{ \AA}$, 2.866 \AA) über der C_6F_5 -Einheit fixiert wird und aufgrund der geringen Unterschiede in den Kohlenstoff-Bromid-Abständen ($\text{C}\cdots\text{Br} = 3.791 - 3.864 \text{ \AA}$) als η^6 -Wechselwirkung beschrieben werden kann (siehe Abb. 78). Das zweite Anion befindet sich in der „side-on“-Position der Benzyleinheit ($\text{CH}\cdots\text{Br} = 2.792 \text{ \AA}$, 2.883 \AA ; $\text{CH}_{\text{benzyl}}\cdots\text{Br} = 3.009 \text{ \AA}$; $\text{CH}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 3.3400 \text{ \AA}$). Ein größerer Ausschnitt aus der Molekülpackung des DABCO-Dikations zeigt das jedes Kation von sechs Bromidionen umgeben ist, wobei lediglich ein Anion Anionen- π Wechselwirkungen aufweist und über der elektronenarmen Pentafluorophenyleinheit liegt.

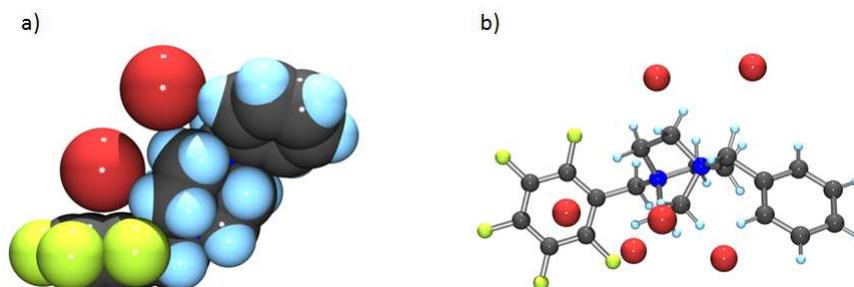


Abb. 78: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des bisubstituierten DABCO-Derivats **43-Br**. Ein Anion ist durch CH-Brücken über dem elektronendefizienten π -System fixiert (a). Das andere Bromidion ist ausschließlich von CH-Gruppen umgeben. Die gesamte anionische Umgebund (b) zeigt, dass nur ein Anion Anionen- π Wechselwirkungen zeigt, wohingegen alle anderen Bromidionen durch CH-Interaktionen umgeben sind.

In Ergänzung zu der vorhergehenden systematischen Studie zeigen diese Ergebnisse, dass die Positionen der Anionen in den erhaltenen Kristallstrukturen nicht ausschließlich auf Packungseffekte zurückzuführen sind, sondern stark von der elektronischen Natur des π -Systems abhängen. Die beobachteten Wechselwirkungen zwischen Anionen und π -Systemen sind demnach als schwache nicht-repulsive Wechselwirkungen einzustufen.

3.1.5.2 Theoretische Studien

Parallel zu den experimentellen Arbeiten zum Einfluss des Fluorierungsgrads auf die Wechselwirkung von Anionen mit elektronenarmen π -Systemen wurden von *Christoph Bannwarth* quantenmechanische Berechnungen durchgeführt, die die Erkenntnisse aus den Kristallstrukturen belegen sollen.

Die quantenmechanischen Berechnungen werden unter Verwendung von *Gaussian 09*⁷⁸ auf dem MP2/6-311++G**-Level durchgeführt. Die Startgeometrien werden mittels *Gaussview 5.0*⁷⁹ generiert. Als vereinfachtes Modellsystem werden die Bindungsenergien für Trimethylfluorobenzylammoniumbromide berechnet. Um die Bindungsenergien der jeweiligen Systeme bestimmen zu können, werden die Energien der Kationen und des Bromidions berechnet und von der Gesamtenergie der Anionenkomplexe subtrahiert. Für die Strukturen **44a-Br** - **44d-Br** zeigen sich lokale Minima, wenn das Anion zentral über dem π -System lokalisiert ist (siehe Abb. 79). Dabei nimmt die Bindungsenergie von **44a-Br** (-96.633 kcal/mol) nach **44d-Br** (-88.895 kcal/mol) zu. Dies korreliert mit der im Kristall beobachteten Zunahme des Abstands des Anions zum fluorierten Phenylsystem in der gleichen Reihenfolge. Diese Beobachtung aus der kristallografischen Studie spiegelt sich auch in der Zunahme der Abstände zwischen Anion und π -System in den Minimumstrukturen wider (**44a-Br**: 3.274 Å; **44d-Br**: 3.415 Å). Allerdings fällt die Differenz zwischen den Strukturen in der Gasphase und im Festkörper, wie zu erwarten, unterschiedlich groß aus. Für Struktur **44e-Br** wird die Bindungsenergie sowohl für den Anionen- π Komplex („on-top“) als auch für den „side-on“-Bindungsmodus berechnet. Dabei zeigt sich, dass der Anionen- π Komplex mit -92.323 kcal/mol etwas ungünstiger ist als der „side-on“-Bindungsmodus mit -99.003 kcal/mol (siehe Abb. 80). Auch dieses Ergebnis kann durch die experimentellen Befunde unterstützt werden.

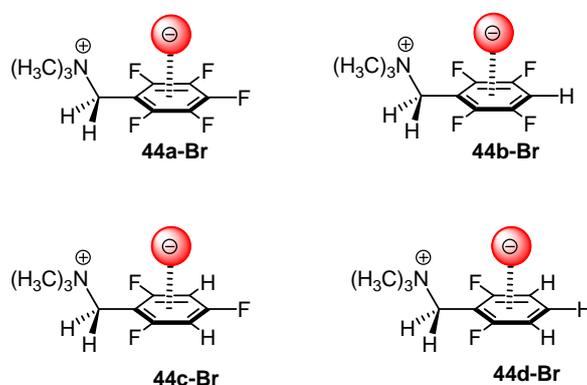


Abb. 79: Ergebnisse der Geometrieoptimierung der Strukturen **44a-Br** - **44d-Br**. Für alle Strukturen wird ein Minimum für den Anionen- π Komplex gefunden.

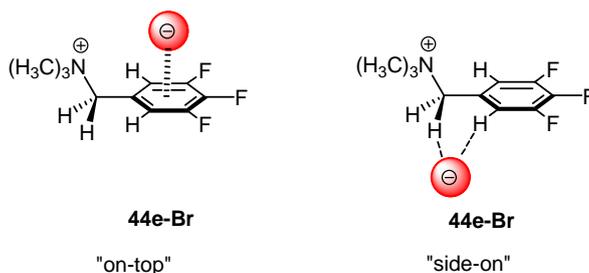


Abb. 80: Vergleich der Strukturen des Anionen- π Komplex mit der Struktur des „side-on“-Bindungsmodus.

Die Ergebnisse der Strukturoptimierung sind in Tab. 10 zusammengefasst:

Tab. 10: Zusammenfassung der Ergebnisse quantenchemischen Analyse der Strukturen **44a-Br** - **44e-Br**.

	Energie [a.u.]	Bindungs- energie [kcal·mol ⁻¹]	Z _{aryl...Br} [Å]
44a-Br	-3512.025	-96.633	3.274
44b-Br	-3412.926	-93.865	3.320
44c-Br	-3313.900	-91.420	3.362
44d-Br	-3214.824	-88.895	3.415
44e-Br (on top)	-3313.884	-92.323	3.347
44e-Br (side on)	-3313.895	-99.003	-

Mit Hilfe der quantenchemischen Berechnungen zu den Fluorobenzyltrimethylammoniumbromid-Komplexen können die experimentellen Ergebnisse aus der kristallografischen Studie untermauert werden. In beiden Studien wird die Abhängigkeit der Anionen- π Wechselwirkung vom Elektronendefizit des aromatischen π -Systems deutlich. Sehr elektronenarme π -Systeme, wie Pentafluorophenyl- und Tetrafluorophenylgruppen führen zu einer attraktiven Wechselwirkung, wohingegen elektronenreichere π -Systeme wie Tri- und Difluorophenylgruppen zwar ein Anion über der Phenyleinheit zeigen, aber aufgrund der großen Distanz keine attraktiven Interaktionen mit Anionen aufweisen. Desweiteren kann die Beobachtung aus den Kristallstrukturen, dass *ortho*-Wasserstoffatome zu einer Fixierung des Anions im „side-on“-Modus führen durch die durchgeführten quantenmechanischen Berechnungen bestätigt werden.

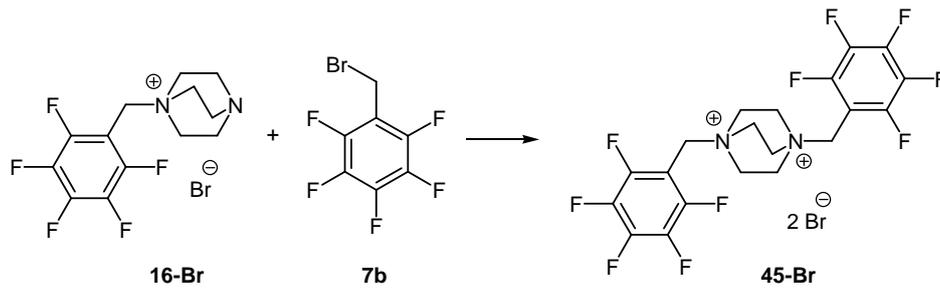
3.1.6 Kooperativität mehrere Pentafluorophenylgruppen

In einer quantenchemischen Studie konnten *Frontera* und *Deyá*⁴¹ die Additivität von Anionen- π Wechselwirkungen zwischen Chloridionen und ein bis drei Trifluorotriazineinheiten zeigen. Basierend auf diesen Ergebnissen sollte ein Rezeptor mit mehreren Pentafluorophenyleinheiten in der Lage sein ein Anion stärker an sich zu binden als ein einfaches System. Außerdem kann durch eine geschickte Wahl der Rezeptorgeometrie eine elektronenarme Kavität erzeugt werden, in welche ein Anion eingelagert werden kann und durch zum Beispiel perfluorierte Aromaten abgeschirmt wird.

3.1.6.1 *Bis(pentafluorobenzylammonium)-1,4-bisazoniabicyclo[2.2.2]octandibromid*

3.1.6.1.1 Synthese

Aufgrund des rigiden Rückgrats und der günstigen Geometrie des DABCO-Systems wird dieses System auch zur Untersuchung der Kooperativität mehrerer elektronenarmer Phenylsysteme eingesetzt. Dazu wird das bereits bekannte 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (**16-Br**) mit einem weiteren Äquivalent Pentafluorobenzylbromid (**7b**) in einer nukleophilen Substitution umgesetzt (siehe Schema 18).



Schema 18: Synthese des Bis(pentafluorobenzylammonium)-1,4-bisazoniabicyclo[2.2.2]octandibromids (**45-Br**).

Die bereits zuvor beschriebenen Bisphosphoniumsalze haben gezeigt, dass zwei verschiedene Bindungsmodi zwischen den Anionen und Bis(pentafluorobenzyl)system **45-Br** möglich sind. In Abb. 81-I wird ein Anion durch beide elektronenarme π -Systeme flankiert, wohingegen in Abb. 81-II jeweils eine Pentafluorophenylgruppe mit einem Anion interagiert.

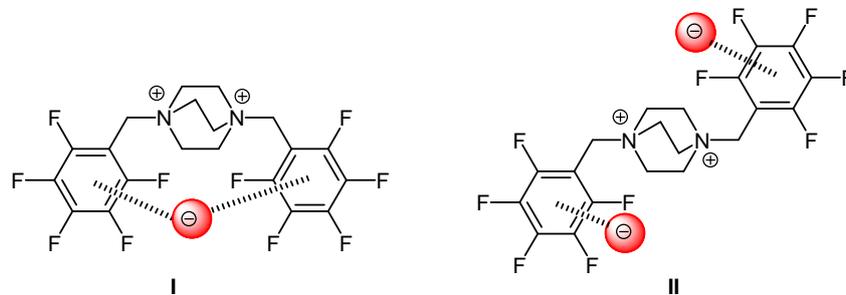


Abb. 81: Erwartete Anionen- π Wechselwirkungen.

3.1.6.1.2 Struktur im Festkörper

Das DABCO-Derivat **45-Br** lässt sich aus Methanol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit drei Molekülen Methanol pro Elementarzelle kristallisieren. Die beiden perfluorierten Aromaten sind in der Festkörperstruktur von **45-Br** voneinander abgewandt (wie in Abb. 81-II) (siehe Abb. 82). Das kokristallisierte Methanol ist durch CH-Anion Wechselwirkungen ($\text{CH}\cdots\text{OHCH}_3 = 2.395 \text{ \AA}, 2.521 \text{ \AA}; 3.317 \text{ \AA}, 2.257 \text{ \AA}$) über den Pentafluorophenylgruppen fixiert und verhindert somit eine Interaktion mit den Bromidionen. Dabei liegt eines der Methanolmoleküle zentral über der Pentafluorophenylgruppe und zeigt lone-pair- π Wechselwirkungen ($\text{C}\cdots\text{OHCH}_3 = 3.503 - 4.078 \text{ \AA}; Z_{\text{aryl}}\cdots\text{OHCH}_3 = 3.537 \text{ \AA}$), wohingegen über dem zweiten Aromaten ein fehlgeordnetes Methanolmolekül zu einer der Kanten des π -Systems verschoben ist ($\text{CH}\cdots\text{OHCH}_3 = 2.257 \text{ \AA}, 3.317 \text{ \AA}; \text{C}\cdots\text{OHCH}_3 = 3.017 - 3.877 \text{ \AA}; Z_{\text{aryl}}\cdots\text{OHCH}_3 = 3.185 \text{ \AA}$). Zusätzlich interagiert diese Pentafluorophenylgruppe mit einem Bromidion in einem η^2 -artigen Bindungsmodus ($\text{C}^{5-6}\cdots\text{Br} = 3.416 \text{ \AA}, 3.411 \text{ \AA}; Z_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 3.833 \text{ \AA}$).

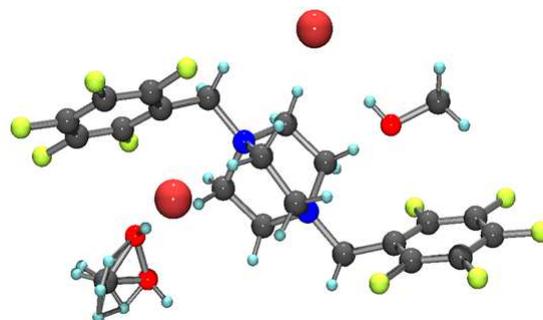


Abb. 82: Repräsentativer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **45-Br**.

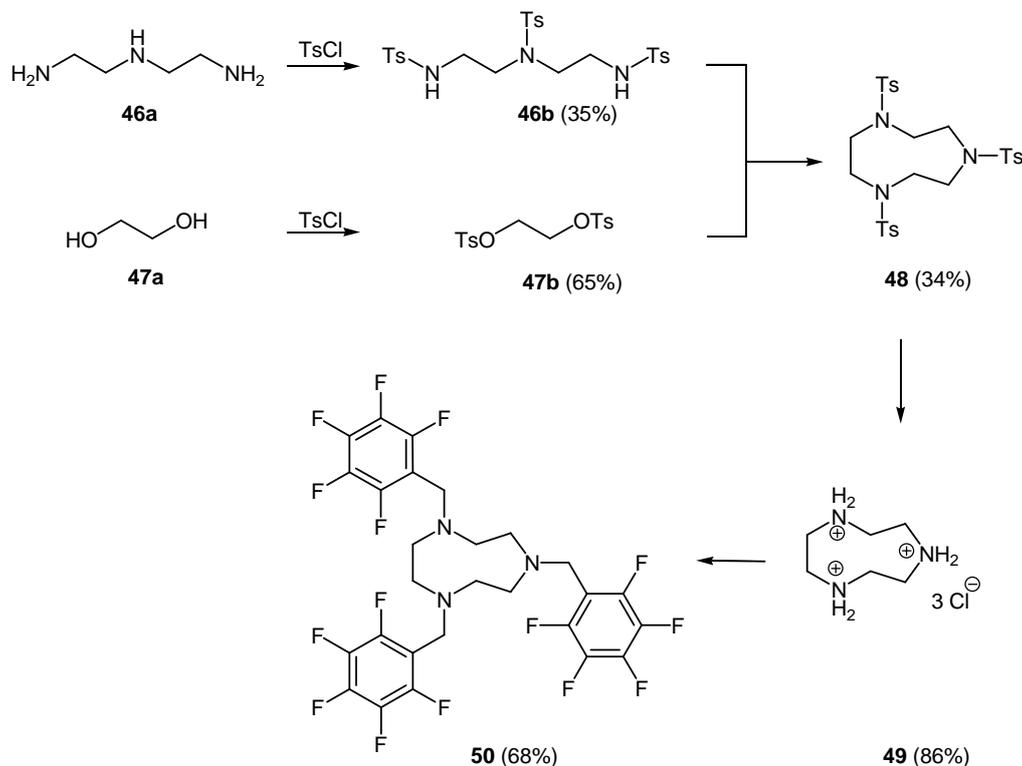
Die Kristallstruktur von **45-Br** verdeutlicht, dass kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sowie Packungseffekte attraktive Wechselwirkungen von Anionen mit elektronendefizienten Aromaten überlagern können.

3.1.6.2 *N,N',N''*-Tris(pentafluorobenzyl)triamincyclononan

Auf der Suche nach einem Rezeptormolekül, das in der Lage ist Anionen durch mehrere Pentafluorophenylgruppen abzuschirmen, wird Tris(pentafluorobenzyl)triamincyclononan (**50**) synthetisiert und durch Eindiffundieren von Iodwasserstoffsäure in das entsprechende Hydroiodid **51-I** überführt.

3.1.6.2.1 Synthese

Zur Synthese von *N,N',N''*-Tris(pentafluorobenzyl)triamincyclononan (**50**) werden zunächst Diethylentriamin (**46a**) und Ethylenglykol (**47a**) in ihre entsprechenden Tosylate **46b** und **47b** überführt und anschließend mit Natrium in ethanolischer Lösung zum 1,4,7-Triazacyclononan-*N,N',N''*-tritoylat (**48**) umgesetzt. Nachfolgend werden die Tosyl-Schutzgruppen durch Zugabe von Schwefelsäure und darauffolgendes Umfällen mit konzentrierter Salzsäure in das Hydrochlorid **49** umgewandelt, welches durch Umsetzung mit 4.0 eq. Pentafluorobenzylbromid in Anwesenheit von Kaliumhydroxid in Toluol zum gewünschten *N,N',N''*-Tris(pentafluorobenzyl)triamincyclononan (**50**) führt (siehe Schema 19). Das Produkt sowie alle Zwischenstufen sind durch analytische Standardmethoden (^1H -/ ^{19}F -NMR, MS, IR und CHN) charakterisiert. Zusätzlich konnte eine Kristallstruktur von **50** erhalten werden.



Schema 19: Syntheseroute zur Darstellung von Tris(pentafluorobenzyl)triamincyclononan (**50**).

3.1.6.2.2 Strukturen im Festkörper

Bei der Synthese von *N,N',N''*-Tris(pentafluorobenzyl)triamincyclononan (**50**) kristallisiert das Produkt in der triklinen Raumgruppe P-1. In der Festkörperstruktur zeigen sich sowohl inter- als auch intramolekulare π - π -Wechselwirkungen zwischen den Pentafluorophenylgruppen (siehe Abb. 83). Bei der intramolekularen Wechselwirkung stehen die Aromaten in einer T-förmigen Geometrie zueinander, wobei das Fluoratom der einen Phenylgruppe auf das Zentrum der Anderen zeigt ($Z_{\text{aryl}} \cdots \text{F-R} = 2.993 \text{ \AA}$). Zwischen den Molekülen sind sowohl verschobene Face-to-Face- ($\text{Aryl} \cdots \text{Aryl} = 3.159 \text{ \AA}$) sowie T-förmige π - π -Anordnungen ($Z_{\text{aryl}} \cdots \text{F-R} = 3.475 \text{ \AA}$) zu beobachten.

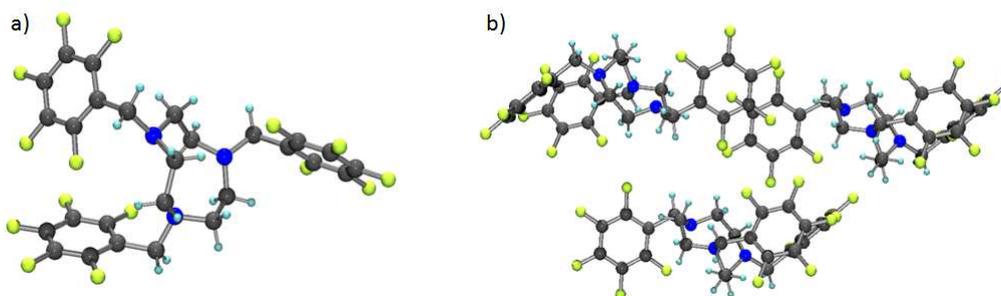
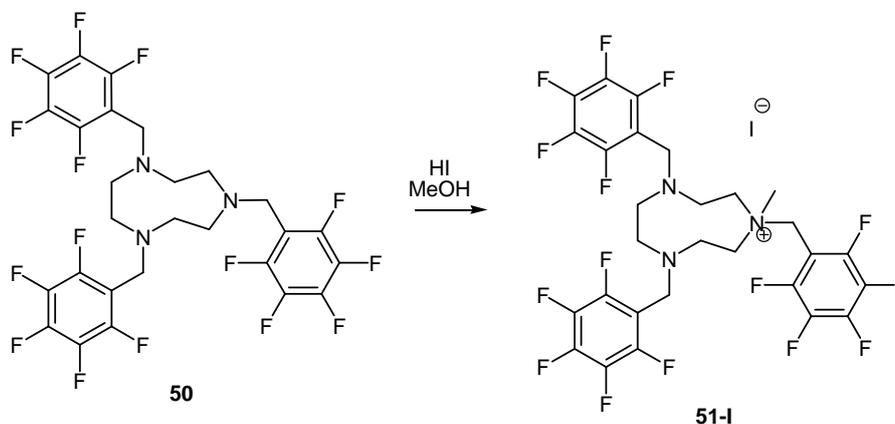


Abb. 83: Repräsentative Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **50** zur Verdeutlichung der intramolekularen (a) sowie intermolekularen π - π -Wechselwirkungen (b).

Durch Eindiffundieren von Iodwasserstoff in eine methanolische Lösung von **50** wird ein Kristall eines Iodidsalzes erhalten. Dabei ist anders als erwartet nicht das Hydroiodid auskristallisiert, sondern das einfach methylierte Ammoniumiodid **51-I**. Der Grund dafür ist eine nukleophile Substitution der Hydroxogruppe des Methanols durch Iodid (siehe Schema 20).



Schema 20: Bildung des Tris(pentafluorobenzyl)methyldiamincyclononanammoniumiodids (**51-I**).

Tris(pentafluorobenzyl)methyldiamincyclononanammoniumiodid (**51-I**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe mit fehlgeordnetem Wasser aus (siehe Abb. 84). Das Iodidion wird durch CH-Anion Interaktionen über der Pentafluorophenyleinheit der Ammoniumgruppe fixiert ($\text{CH} \cdots \text{I} = 3.289 \text{ \AA}, 3.127 \text{ \AA}$) und weist eine η^3 -artige Anionen- π Wechselwirkung ($\text{C}^{4-6} \cdots \text{I} = 4.138 \text{ \AA}, 3.982 \text{ \AA}, 4.040 \text{ \AA}$; $Z_{\text{aryl}} \cdots \text{I} = 3.942 \text{ \AA}$) auf. Die beiden anderen perfluorierten Aromaten sind vom Anion abgewandt. Ein größerer Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **51-I** zeigt jedoch weitere Anionen- π Kontakte mit Pentafluorophenylgruppen benachbarter Moleküle ($\text{C}^{2-3} \cdots \text{I} = 3.969 \text{ \AA}, 3.865 \text{ \AA}$; $Z_{\text{aryl}} \cdots \text{I} = 4.175$; $\text{C}^{5-6} \cdots \text{I} = 4.029 \text{ \AA}, 3.960 \text{ \AA}$; $Z_{\text{aryl}} \cdots \text{I} = 4.480 \text{ \AA}$). Allerdings steht in beiden Fällen das Anion nicht zentral über dem elektronendefizienten π -System, sondern ist zu einer der Kanten des Aromaten verschoben.

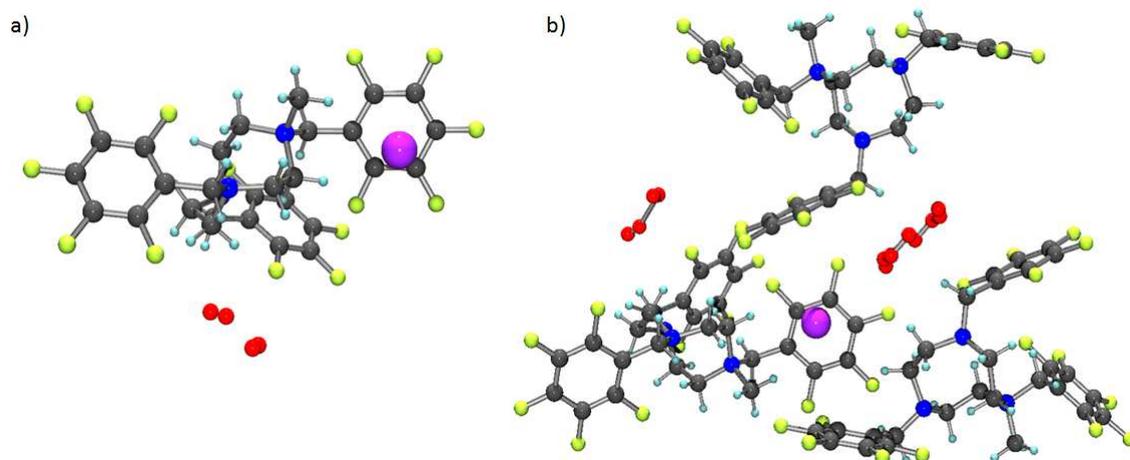
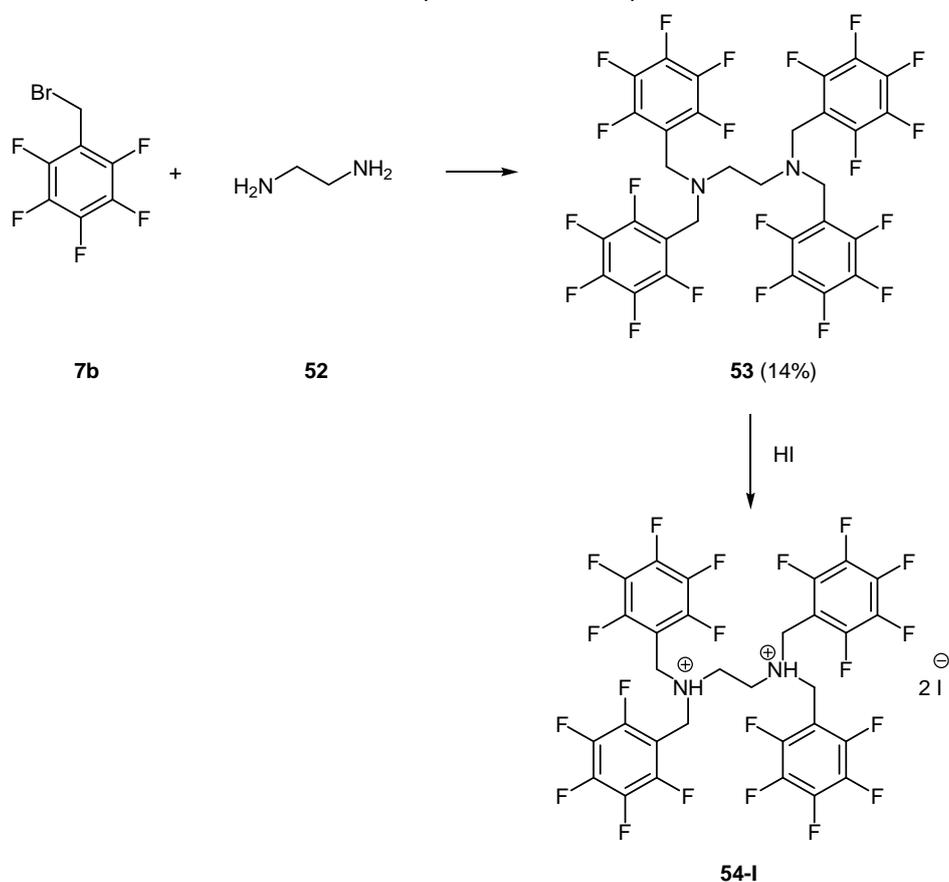


Abb. 84: Ionenpaar in der Festkörperstruktur von **51-I** (a) sowie ein repräsentativer Ausschnitt aus der Molekularenpackung der Ionenpaare (b).

3.1.6.3 Tetrakis(pentafluorobenzyl)ethylen diammoniumiodid

3.1.6.3.1 Synthese

Die Synthese von Tetrakis(pentafluorobenzyl)ethylen diamin (**53**) erfolgt durch Umsetzung von Ethylen diamin (**52**) mit Pentafluorobenzyl bromid (**7b**) in Acetonitril in Anwesenheit von Kaliumcarbonat. Das Hydroiodid **54-I** kann durch Eindiffundieren von Iodwasserstoff in eine Lösung von **53** in Chloroform auskristallisiert werden (siehe Schema 21).



Schema 21: Synthese von Tetrakis(pentafluorobenzyl)ethylen diamin (**3**) und anschließende Kristallisation des Hydroiodids **54-I**.

Sowohl vom Ethylendiaminderivat **53** als auch vom entsprechenden Hydroiodid **54-I** können Kristalle aus Methanol beziehungsweise Chloroform erhalten werden.

3.1.6.3.2 Strukturen im Festkörper

Tetrakis(pentafluorobenzyl)ethylendiamin (**53**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Kristallstrukturen zeigen sich zahlreichen intra- und intermolekulare π - π -Wechselwirkungen zwischen den Pentafluorophenyleinheiten (siehe Abb. 85). Jeweils zwei der vier Pentafluorophenylgruppen sind T-förmig zueinander orientiert ($\angle = 83.71^\circ$, $Z_{\text{aryl}} \cdots \text{F-C} = 3.196 \text{ \AA}$). Benachbarte Moleküle interagieren durch verschobene „Face-to-Face“ π - π -Wechselwirkungen miteinander (Aryl \cdots Aryl = 2.895 \AA).

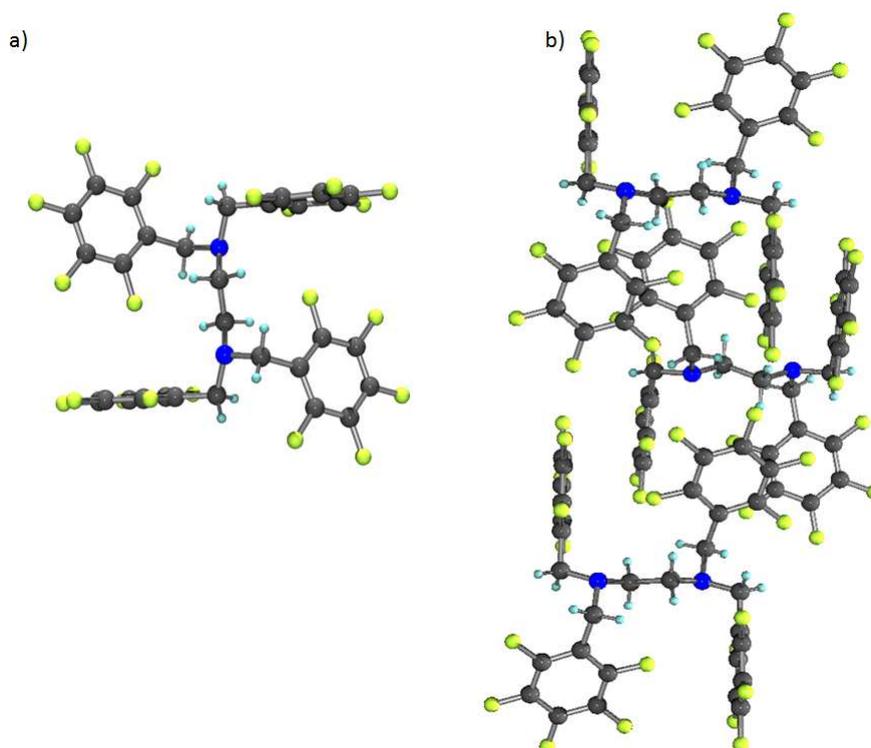


Abb. 85: Repräsentative Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **53** zur Verdeutlichung der intra- (a) und intermolekularen π - π -Wechselwirkungen (b) im Molekülverband.

Durch Eindiffundieren von Iodwasserstoff in eine Lösung von **53** in Chloroform lässt sich das Hydroiodid **54-I** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisieren. Pro Elementarzelle kokristallisiert ein Chloroformmolekül, welches durch CH-Anion Wechselwirkungen mit einem Iodidanion interagiert ($\text{CH} \cdots \text{I} = 3.432 \text{ \AA}$). Durch die Ammoniumgruppe ($\text{NH} \cdots \text{I} = 2.516 \text{ \AA}$; $\text{CH} \cdots \text{I} = 3.115 \text{ \AA}$) wird eines der Anionen zwischen drei Pentafluorophenyleinheiten fixiert, die in einem Winkel von 78.50° bzw. 88.98° zueinander stehen und eine η^2 - η^4 -artigen Anion- π Wechselwirkung mit dem Iodidanion aufweisen (siehe Abb. 86). Die vierte Fläche um das Anion wird durch eine weitere Pentafluorobenzylgruppe geschlossen, mit der es über CH-Anion Wechselwirkungen interagiert ($\text{CH}_{\text{benzyl}} \cdots \text{I} = 3.248 \text{ \AA}$). Die relevanten Bindungsabstände zwischen den Aromaten und dem Iodid sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Tab. 11: Zusammenfassung der relevanten Bindungsabstände zwischen dem zentralen Anion und der flankierenden Pentafluorophenyleinheiten in **54-I** [\AA].

	Aryl₁	Aryl₂	Aryl₃
C₁···I	3.976	3.971	4.015
C₂···I	3.748	3.654	3.669
C₃···I	3.878	4.130	4.218
C₄···I	4.194	4.860	4.973
C₅···I	4.377	5.131	5.266
C₆···I	4.254	4.696	4.835
Z_{aryl}···I	3.838	4.219	4.318

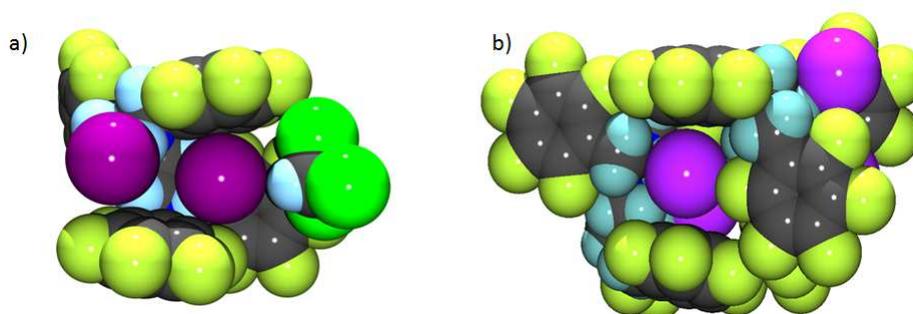


Abb. 86: Repräsentative Abbildung des Ionenpaars (a) und der molekularen Packung (b) aus der Festkörperstruktur von **54-I**.

Das zweite Anion zeigt vor allem CH-Anion Wechselwirkungen zum Rückgrat benachbarter Ammoniumkationen sowie eine η^2 -artige Wechselwirkung mit einem der Pentafluorophenylsysteme ($\text{C}_{5-6} \cdots \text{I} = 3.930 \text{ \AA}, 4.121 \text{ \AA}$).

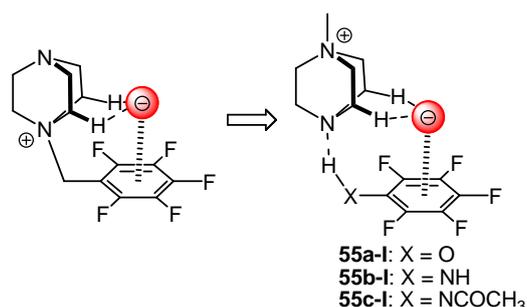
Die erhaltenen kristallografischen Daten deuten darauf hin, dass es möglich ist Rezeptoren zu synthetisieren, in denen ein Anion von mehreren Pentafluorophenylgruppen abgeschirmt wird (**54-I**). Jedoch können Packungseffekte sowie cokristallisierte Lösungsmittel eine attraktive Wechselwirkung (**45-Br** und **51-I**) zwischen dem elektronendefizienten π -System und einem Anion überlagern. Es zeigt sich zudem, dass ein Rezeptorsystem, bei dem ein Anion in eine elektronenarme Kavität eingelagert werden soll, ein rigides Grundgerüst erfordert. Dies gilt im Besonderen für einen Rezeptor in Lösung.

3.1.7 Ladungsneutrale Anionen- π Rezeptoren

Wie schon in der Einleitung erwähnt, sind in der Literatur zahlreiche Kristallstrukturen bekannt in denen ein Anion dicht an einem elektronenarmen Aromaten liegt. In den meisten Studien trägt das aromatische System eine Ladung oder ist an Metallionen (Heteroaromaten) koordiniert. Untersuchungen an metallfreien, ungeladenen Anionen- π -Komplexe sind extrem selten.

Eine Analyse der Cambridge Structural Database (CSD) zu ladungsneutralen Pentafluorophenylsystemen, die mit einem Anion wechselwirken, resultierte in vier Treffern. Wobei nur eine der Strukturen tatsächlich Anionen- π Kontakte aufweist. Dabei handelt es sich allerdings um ein Tris(pentafluorophenyl)ammoniumborat, welches streng genommen als Zwitterion angesehen werden sollte und daher nicht ladungsneutral ist.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollen in diesem Kapitel ladungsneutrale Anionen- π Rezeptoren behandelt werden. Das 1-(Pentafluorobenzylammonium)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octansystem, welches sich in verschiedenen anderen Studien als geeignet zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper erwiesen hat, war Inspiration zur Cokristallisation von 1-Methyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octaniodid (**55**) mit verschiedenen ladungsneutralen Pentafluorophenylverbindungen (siehe Schema 22).



Schema 22: Idee zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen in ladungsneutralen Pentafluorophenylsystemen.

Aus Acetonitril können Kristalle von **55a-I** erhalten werden. Erwartungsgemäß bildet sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Gruppe des Pentafluorophenols und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs im DABCO-System aus ($C_6F_5-OH \cdots N$: 1.847 Å) (siehe Abb. 87). Allerdings zeigt die Kristallstruktur ebenfalls eine Wechselwirkung des Alkylrests mit einem Fluoratom des Pentafluorophenylrings. Dies führt zu einer ungünstigen Geometrie für die Fixierung des Iodids über dem Zentrum des elektronenarmen π -Systems, sodass keine Anionen- π Wechselwirkung in der Festkörperstruktur von **55a-I** zu beobachten ist. Das Anion ist ausschließlich von CH-Gruppen umgeben ($CH_3 \cdots I$ = 3.073 Å; $CH_2 \cdots I$ 3.223 Å, 3.486 Å). Die Pentafluorophenylgruppen sind parallel-verschoben ($\pi \cdots \pi$ = 3.546 Å) zueinander angeordnet.

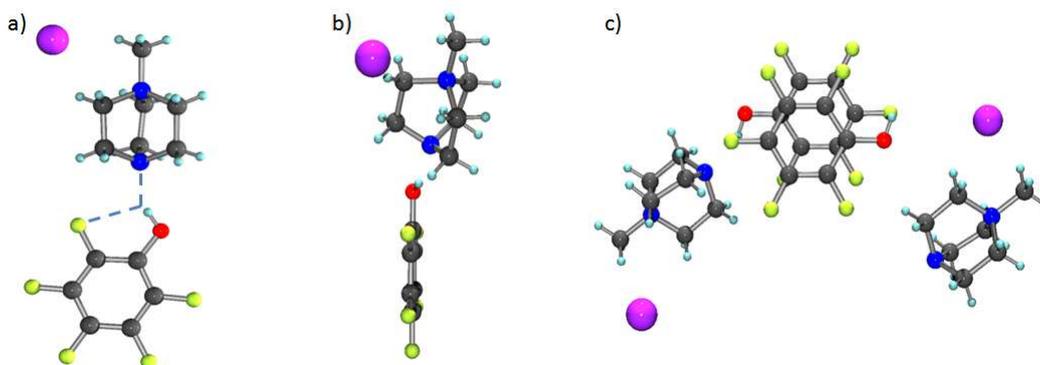


Abb. 87: Unterschiedliche Darstellungen des Ionenpaars in **55a-I**, die verdeutlichen, dass keine Anionen- π Kontakte im Festkörper zu beobachten sind und das Anion ausschließlich von CH-Gruppen umgeben ist.

In weiterführenden Cokristallisations-Experimenten von ladungsneutralen Pentafluorophenylrezeptoren mit Ammoniumhalogeniden gelang es Tetraethylammoniumbromid zusammen mit Pentafluorobenzamid (**56-Br**) zu kristallisieren (siehe Abb. 88). Das Bromidion weist geringe Abstände zu den Alkylgruppen des Ammoniumkations auf ($\text{CH}\cdots\text{Br} = 2.978 - 3.551 \text{ \AA}$). Allerdings ist der NH-Bromid Abstand aufgrund der höheren Azidität der NH-Gruppe noch kürzer ($\text{NH}\cdots\text{Br} = 2.573 \text{ \AA}$). Diese starke Wechselwirkung fixiert das Bromidion über der Pentafluorophenylgruppe. Die Kohlenstoff-Bromid-Abstände liegen zwischen $3.650 - 4.164 \text{ \AA}$ und der Abstand des Anions zum Zentrum des aromatischen Systems beträgt 3.669 \AA . Drei der C-Br-Abstände liegen unter der Summe der Van-der-Waals-Radien, sodass von einer η^3 -artigen Wechselwirkung des Bromids mit der Pentafluorophenyl-einheit gesprochen werden kann.

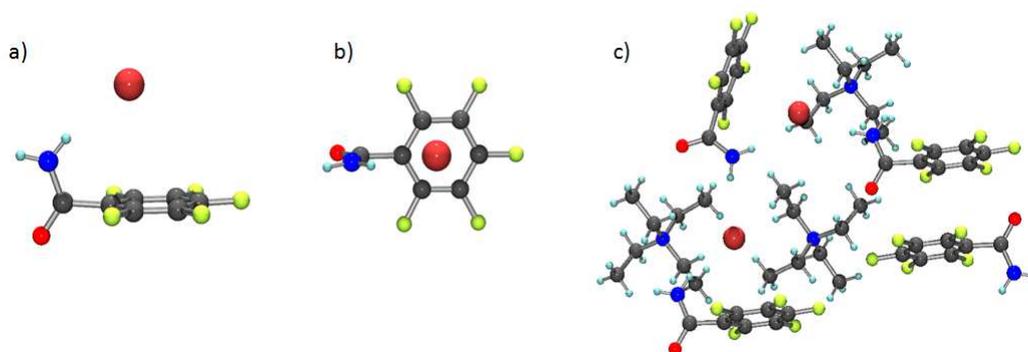


Abb. 88: Seitenansicht (a) und Draufsicht (b) auf den Anionen- π Komplex zwischen Pentafluorobenzamid und Bromid. Das Tetraethylammoniumkationen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Molekulare Packung des Komplexes **56-Br** offenbart, dass jedes Anion nur mit einem Pentafluorophenylrest interagiert.

Diese Kristallstruktur zeigt das erste Beispiel für ein ladungsneutrales Pentafluorophenylsystem, welches Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper aufweist (siehe Abb. 88). Die Untersuchung belegt, dass keine Ladung am oder in der Peripherie des elektronendefizienten π -Systems erforderlich ist, um eine attraktive Wechselwirkung zwischen Anionen und Pentafluorophenyl-Einheiten beobachten zu können.

Weitere Cokristallisations-Versuche führten zu Kristallen, deren Einkristallstrukturanalysen bislang aber noch nicht vorliegen.

3.1.8 Kristallstrukturdatenvergleich aller in dieser Arbeit erhaltenen Pentafluorophenylammonium und -phosphoniumsalze

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass zahlreiche Datenbankanalysen zu Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper durchgeführt wurden.^{37,43,44} In den publizierten Arbeiten wurden Suchkriterien aufgestellt und die CSD nach Anionen- π Interaktionen analysiert. In Abhängigkeit der angewandten Suchkriterien beschrieben die Autoren die schwache Wechselwirkung zwischen elektronenarmen Aromaten und Anionen entweder als extrem selten⁴³ oder als allgegenwärtig.⁴⁴ Der Nachteil dieser Studien ist, dass die untersuchten Strukturen keiner Systematik folgen und die meisten Systeme nicht für die Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen konzipiert und optimiert wurden. Eine systematische Studie an optimierten Systemen sollte ein eindeutigeres Ergebnis liefern und zeigen ob sich Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper untersuchen lassen. Außerdem können aus einer gezielten Studie Kriterien abgeleitet werden, mit denen ein optimaler Rezeptor zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper, in Lösung sowie in der Gasphase entwickelt werden kann.

Zur Beurteilung der Anionen- π Interaktionen werden zunächst die Suchkriterien von *Deyà et al.* sowie von *Hay et al.* aus den Jahren 2007, 2009 und 2011 herangezogen. Die nachfolgenden Diskussionen beziehen sich auf die eigenen Bewertungskriterien, die während der kristallographischen Analyse der Daten abgeleitet wurden.

Deyà und Mitarbeiter definieren im Jahre 2002 alle Kontakte zwischen Anionen und elektronenarmen Aromaten als Anionen- π Wechselwirkung die unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien liegt zuzüglich einer Toleranz von 1.0 Å. Unter Anwendung dieser Suchkriterien sind für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Strukturen in 55 von 68 Ammonium- und Phosphoniumhalogeniden Anionen- π Kontakte zu beobachten. Die Suchkriterien von *Hay et al.* aus dem Jahre 2007 ($Z_{\text{aryl}} \cdots \text{A}^- < 4.0 \text{ \AA}$) resultiert in 40 Festkörperstrukturen. *Hay et al.* veröffentlichen im Jahre 2009 eine weitere Studie bei der alle Kohlenstoff-Anionen-Abstände $< \Sigma \text{vdW} + 0.2 \text{ \AA}$ liegen müssen um als attraktive Wechselwirkung zwischen einem elektronendefizienten π -System und einem Anion zu gelten. Die Anwendung dieser strikten Auswahlkriterien führt sowohl bei der CSD Analyse als auch bei den hier diskutierten Strukturen zu keinen Treffern. Bezugnehmend auf diese Studie wurde im Jahre 2011 von *Deyà et al.* die Richtungsabhängigkeit der Anionen- π Wechselwirkungen untersucht. Die Autoren kritisieren die zu strikten Suchkriterien von *Hay* und argumentieren, dass bei schwachen Wechselwirkungen der Abstand zwischen den interagierenden Molekülen größer als ΣvdW sein sollte und dass die *Hay'schen* Auswahlkriterien Anionen- π Wechselwirkungen, bei denen das Anion nur mit einem Teil des aromatischen System interagiert, unberücksichtigt lassen. Desweiteren wurden die Van-der-Waals-Radien für Fluorid, Chlorid und Bromid neu berechnet. Aus den erhaltenen Ergebnissen leiten die Autoren neue Bewertungskriterien für Anionen- π Interaktionen ab ($< \Sigma \text{vdW} + 0.8 \text{ \AA}$). Die Anwendung dieser Kriterien auf die eigenen Daten ergibt 36 Anionen- π Kontakte zwischen der Pentafluorophenylgruppe und Halogenidionen. **Tab. 12** fasst die Anzahl der erhaltenen Kristallstrukturen unter Berücksichtigung der verschiedenen Auswahlkriterien zusammen.

Tab. 12: Anion- π Kontakte in den Kristallstrukturen der Ammonium- und Phosphonium-Halogeniden unter Berücksichtigung verschiedener Auswahlkriterien.

	<i>Deyà et al.</i> 2002	<i>Deyà et al.</i> 2011	<i>Hay et al.</i> 2007	<i>Hay et al.</i> 2009	<i>Eigene</i> 2011
Cl	6	4	4	0	5
Br	34	22	26	0	29
I	15	10	10	0	13
Σ	55	36	40	0	47

Während der Arbeiten zur Relevanz von Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper werden basierend auf den Arbeiten von *Hay et al.* und *Deyà et al.* eigene Beurteilungskriterien abgeleitet:

- 1) Der Abstand zwischen dem Anion und der Ebene des elektronendefizienten Aromaten muss kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien plus einer Toleranz von 0.5 Å sein ($<vdW + 0.5 \text{ \AA}$).
- 2) Der Winkel zwischen dem Zentrum des Aromaten, den Kohlenstoffatomen und dem Anion muss kleiner 90° plus einer Toleranz von 10° sein ($Z_{\text{aryl}}-\text{C}_{1-6}-\text{Anion}$ muss $<90 + 10^\circ$).
- 3) Die Haptizität der Anionen- π Wechselwirkung ergibt sich aus der Anzahl der Kohlenstoff-Anion Abstände die unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien plus einer Toleranz von 0.5 Å liegen ($<vdW + 0.5 \text{ \AA}$).

Unter Anwendung dieser Kriterien lassen sich für die erhaltenen Ammonium- und Phosphoniumsalzen 47 Interaktionen zwischen den Pentafluorophenylgruppen und den Halogenidionen im Festkörper finden.

3.1.8.1 Grafische Auswertung der relativen Orientierung der Anionen zum π -System

Im Rahmen der Forschungsarbeiten zur Relevanz von Anionen- π Wechselwirkungen wurde eine Vielzahl von Kristallstrukturen mit mindestens einer vollständig oder teilweise fluorierten Phenylgruppe erhalten. Um die Interaktion der elektronenarmen π -Systeme mit den Anionen vergleichen zu können, werden die Positionen der Anionen von 92 Festkörperstrukturen relativ zum Zentrum des elektronenarmen Aromaten bestimmt und ausgewertet.

Dazu wird der Abstand des jeweiligen Anions zur Fläche des Aromaten (y -Koordinate) sowie die Abstände zur den Kohlenstoffatomen C2, C4 und C6 aus den erhaltenen Strukturen bestimmt, um die x - und z -Koordinate des Anions über dem elektronenarmen π -System eindeutig ermitteln zu können. Das Fluorophenylsystem dient dabei als Bezugssystem und liegt in der x,z -Ebene, wobei das C1- und das C4-Kohlenstoffatom auf der x -Achse und das Zentrum des Aromaten im Ursprung eines dreidimensionalen kartesischen Koordinatensystem liegt (siehe Abb. 89).

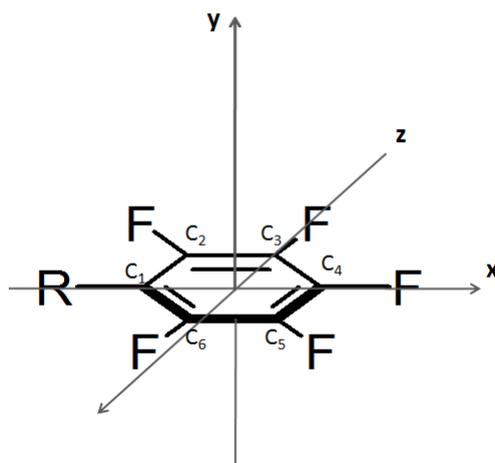


Abb. 89: Schematische Darstellung des Bezugssystems zur Auswertung der Anionenpositionen in den erhaltenen Kristallstrukturen.

Im Rahmen dieser kristallografischen Studie werden die Positionen von insgesamt 102 Anionen ausgewertet, wobei 10 Chlorid-, 54 Bromid-, 13 Iodidsalze sowie 25 Strukturen mit anderen Anionen untersucht werden.

Die grafische Auswertung der Vergleichsstudie zur Positionierung der Anionen zeigt zum einen, dass in 89% der Fälle das Anion über dem π -System („on-top“-Position) lokalisiert ist (siehe Abb. 90). Nur in 11 Fällen wird das Anion in der „side-on“-Position fixiert. Der Grund dafür ist entweder die durch Wasserstoff besetzte *ortho*-Position des Phenylrings oder eine ungünstige Geometrie des Ammonium- beziehungsweise Phosphoniumsalzes, bei der die dirigierenden Gruppen das Anion vom π -System abwenden.

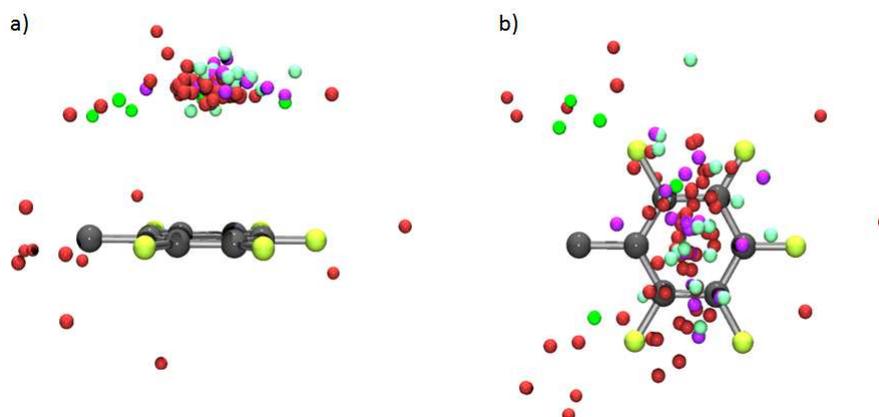


Abb. 90: Grafische Darstellung der Anionenpositionen relativ zum Zentrum des elektronendefizienten π -Systems (a) Seitenansicht und (b) Draufsicht (grün: Chlorid, braun: Bromid, violett: Iodid, blau: andere Anionen).

Außerdem wird deutlich, dass die Position der Anionen über der Phenylgruppe stark variiert. Dabei ist für die verschiedenen Anionen keinerlei Präferenz in der relativen Orientierung zum π -System zu beobachten. Eine genauere Analyse der Bindungsabstände zu den einzelnen Kohlenstoffatomen zeigt zwar, dass in einem Großteil der Strukturen das Anion zentral über dem π -System fixiert ist (23% η^6 -artig), jedoch ist in 43% der Strukturen das Anion zur Kante des π -Systems verschoben (η^2 - und η^3 -

artige Anionen- π Wechselwirkung). In lediglich 3 Strukturen interagiert das Anion mit nur einem einzigen Kohlenstoffatom.

Analysiert man ausschließlich die Strukturen in denen das Anion durch eine starre, symmetrische Seitengruppe über dem Pentafluorophenylsystem fixiert wird und keine Lösungsmittelmoleküle cokrystallisieren, so reduziert sich die Anzahl der Festkörperstrukturen auf 14 (siehe Abb. 91a). Dabei fällt auf, dass sich in allen Fällen das Anion zentral über dem π -System befindet. Ein Vergleich mit entsprechenden Suchkriterien für Salze mit einem weniger symmetrischen, flexiblen Grundgerüst resultiert in 22 Strukturen. Die Streuung der Anionen in diesen Systemen ist deutlich größer und zeigt keine Anionen über dem Zentrum der Perfluorophenylgruppe (siehe Abb. 91b).

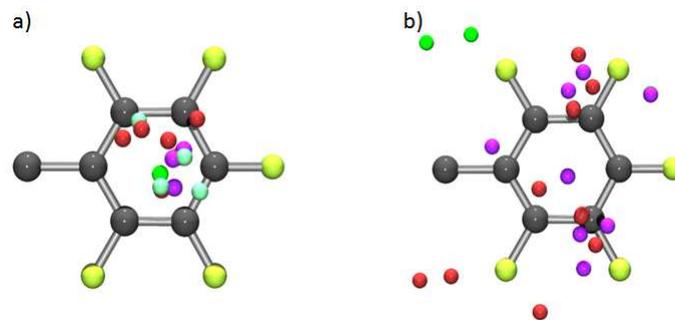


Abb. 91: Vergleichende Ansicht der Anionenpositionen für hochsymmetrische, rigide (a) sowie flexible, unsymmetrischer Grundgerüste (b) Draufsicht (grün: Chlorid, braun: Bromid, violett: Iodid, blau: andere Anionen).

Zusammenfassend zeigt die Studie, dass die Anionen in den untersuchten Ammonium- und Phosphoniumsalzen überdurchschnittlich häufig über dem elektronenarmen π -System lokalisiert sind. Strukturen mit elektronenreichen Phenylgruppen zeigen keinerlei Wechselwirkungen zwischen dem π -System und dem jeweiligen Anion. In diesen Fällen interagiert das Anion ausschließlich über CH-Anion Wechselwirkungen mit dem Aromaten. Desweiteren belegt die Studie eine hohe Flexibilität in der relativen Positionierung des Anions zum elektronendefizienten π -System, wobei durch ein rigides, hochsymmetrisches Grundgerüst des Rezeptors das Anion zentral über dem π -System fixiert werden kann. Dies verdeutlicht noch einmal den schon zuvor diskutierten dirigierenden Effekt von NH- und CH-Anion Wechselwirkungen in den erhaltenen Kristallstrukturen. Aufgrund der gleichartigen Streuung der verschiedenartigen Anionen wird deutlich, dass aufgrund der rein elektrostatischen Natur der Anionen- π Wechselwirkung keine Richtungsabhängigkeit bzw. Selektivität für ein Anion zu erwarten ist.

3.2 Untersuchung der Relevanz von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, konnte die Relevanz sowie die Bindungsstärke von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung bislang durch keine der veröffentlichten Studien zweifelsfrei geklärt werden. In allen Untersuchungen können die erhaltenen Bindungskonstanten auch durch andere intermolekulare Kräfte, wie beispielsweise elektrostatische, NH/CH-Anion Wechselwirkungen oder Solvatationseffekte begründet werden.

Aus diesem Grunde wird in diesem Kapitel die Bindungsrelevanz von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung mittels NMR-Titrations-Experimenten untersucht. Dabei soll überprüft werden, ob die intermolekulare Kraft zwischen Anionen und elektronendefizienten Aromaten in Lösung belegbar ist und ob die NMR-Titration eine geeignete Methode zum Nachweis schwacher intermolekularer Wechselwirkungen in Lösung ist.

3.2.1 Grundlagen der NMR-Titration

NMR-Titrations ermöglichen eine Aussage über Bindungskonstanten.⁸⁰ Dazu wird ein geeignetes Rezeptor-Gast-System untersucht. Während der NMR-Titration wird die chemische Verschiebung in Abhängigkeit der Konzentration des Gastes verfolgt. Bei einer Bildung eines 1:1 Komplexes gilt folgende Reaktionsgleichung:



Für diese Reaktionsgleichung ist die Dissoziationskonstante K_d als Quotient der Konzentration des Rezeptor-Gast-Komplexes [RG] und dem Produkt der Konzentrationen von Gast [G] und Rezeptor [R] definiert:

$$K_d = \frac{[R] \cdot [G]}{[RG]} = \frac{1}{K_a} \quad \text{Gl. 1}$$

K_d :	Dissoziationskonstante	[G]:	Gast-Konzentration
[RG]:	Komplex-Konzentration	K_a :	Assoziationskonstante = Bindungskonstante
[R]:	Rezeptor-Konzentration		

Handelt es sich um einen schnellen Austausch im Gleichgewicht (relativ zur NMR-Zeitskala), so hängt die beobachtete Verschiebung des Kernsignals wie folgt mit der Konzentration der Bindungspartner zusammen:

$$\delta_{beob} = \frac{[R]_0 - [RG]}{[R]_0} \cdot \delta_{OR} + \frac{[RG]}{[R]_0} \cdot \delta_{RG} \quad \text{Gl. 2}$$

δ_{beob} :	beob. chemische Verschiebung	δ_{OR} :	chemische Verschiebung des reinen Rezeptors
$[R]_0$:	Ausgangskonzentration Rezeptor	δ_{RG} :	chemische Verschiebung des reinen Komplexes
[RG]:	Komplekonzentration	$\Delta\delta = \delta_{RG} - \delta_{OR}$	

Es handelt sich bei der beobachteten chemischen Verschiebung um einen gemittelten Wert zwischen der chemischen Verschiebung des freien Rezeptors δ_{0R} und dem komplexierten Rezeptor δ_{RG} . Durch Umstellen der Gleichung 2 erhält man Gleichung 3:

$$\delta_{beob} = \delta_{0R} + \frac{[RG]}{[R]_0} \cdot \Delta\delta \quad \text{Gl. 3}$$

δ_{beob} : beob. chemische Verschiebung
 δ_{0R} : chemische Verschiebung des reinen Rezeptors
 $[RG]$: Komplexkonzentration
 $[R]_0$: Ausgangskonzentration Rezeptor
 $\Delta\delta = \delta_{RG} - \delta_{0R}$

Die chemische Verschiebung des beobachteten Kernsignals ist somit abhängig vom Maß der Komplexbildung von Rezeptor und Gast. Die exakte Konzentration lässt sich bei bekannter Ausgangskonzentration von Gast und Rezeptor sowie bekannte Dissoziationskonstante mit Hilfe von Gleichung 4 berechnen:

$$[RG] = \frac{1}{2} \left[K_d + [R]_0 + [G]_0 - \sqrt{(K_d + [R]_0 + [G]_0)^2 - 4[R]_0[G]_0} \right] \quad \text{Gl. 4}$$

$[RG]$: Komplexkonzentration
 K_d : Dissoziationskonstante
 $[R]_0$: Ausgangskonzentration Rezeptor
 $[G]_0$: Konzentration des Gastes

Die Kombination der Gleichungen 3 und 4 liefert einen exakten Ausdruck für die beobachtete chemische Verschiebung:

$$\delta_{beob} = \delta_{0R} + \frac{\Delta\delta}{2 \cdot [R]_0} \cdot \left[K_d + [R]_0 + [G]_0 - \sqrt{(K_d + [R]_0 + [G]_0)^2 - 4[R]_0 \cdot [G]_0} \right] \quad \text{Gl. 5}$$

δ_{beob} : beob. chemische Verschiebung
 δ_{0R} : chemische Verschiebung des reinen Rezeptors
 $\Delta\delta = \delta_{RG} - \delta_{0R}$
 K_d : Dissoziationskonstante
 $[R]_0$: Ausgangskonzentration Rezeptor
 $[G]_0$: Ausgangskonzentration Gast

Durch Messung der chemischen Verschiebung des Rezeptorsignals δ_0 in Abhängigkeit der Gastkonzentration $[G]_0$ bei gegebener Rezeptorkonzentration $[R]_0$ erhält man eine Titrationskurve.

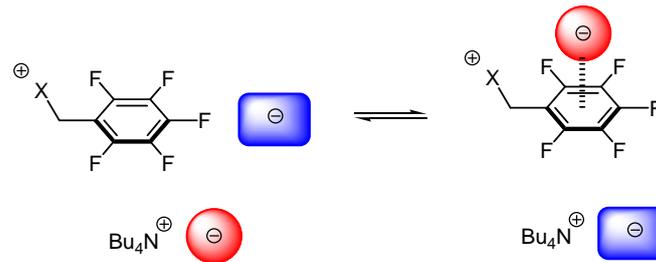
Durch iterative Methoden lässt sich Gleichung 5 an die Messpunkte angleichen und liefert so die Bindungskonstante K_a (Kehrwert der Dissoziationskonstante) sowie die chemische Verschiebung des Komplexes δ_{RG} .

Wie aus der Herleitung von Gleichung 3 ersichtlich wird, besitzt die Gleichung nur für eine Komplexstöchiometrie von 1:1 Gültigkeit.

Die Komplexstöchiometrie lässt sich durch die Methode von Job⁸¹ bestimmen. Dabei werden Lösungen von Rezeptor und Gast in gleicher Konzentration hergestellt und in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Durch dieses Vorgehen wird die Gesamtkonzentration von Gast und Rezeptor konstant gehalten. Für einen 1:1-Komplex muss sich bei der Auftragung des Molenbruchs gegen das Produkt aus der Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ und dem Rezeptoranteil ein Maximum bei einem Molenbruch von 0.5 geben.

3.2.2 Pentafluorobenzylphosphonium- und -pyridiniumsalze zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung

Die bisher diskutierten Daten beziehen sich ausschließlich auf Festkörperstrukturen. Um die intermolekulare Wechselwirkung von Anionen und elektronenarmen π -Systemen auch in Lösung studieren zu können, werden Phosphonium- und Pyridiniumsalze mit schwach-koordinierenden Anionen, wie Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Tetraphenylborat synthetisiert und durch Titration mit Tetrabutylammoniumhalogeniden (Chlorid, Bromid, Iodid) werden differentielle Bindungskonstanten bestimmt.



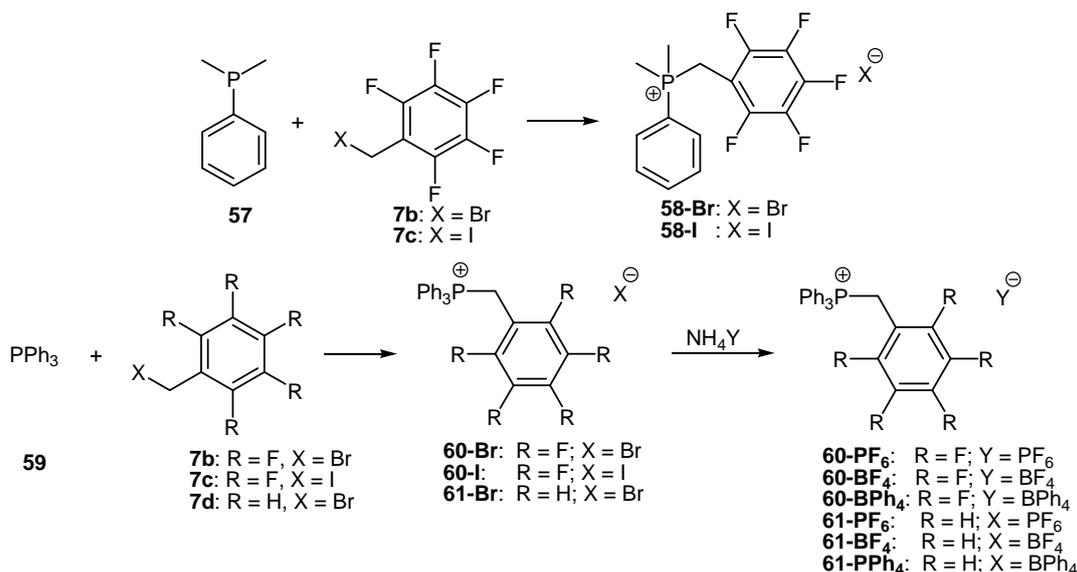
Schema 23: Titrationsgleichgewicht zur Bestimmung differentieller Assoziationskonstanten (blau: schwach-koordinierende Anionen (BF_4 , PF_6); rot: koordinierende Anionen (Cl, Br, I)).

3.2.2.1 Pentafluorobenzylphosphoniumsalze

Kristallografische Arbeiten von C. Wessel aus dem Arbeitskreis Albrecht zeigen, dass in Pentafluorobenzylphosphoniumsalzen Anionen- π Wechselwirkungen mit Bromidionen auftreten. Für eine Studie dieser Wechselwirkung in Lösung werden Triphenylpentafluorobenzylphosphoniumsalze mit schwach-koordinierenden Anionen synthetisiert und mit Tetrabutylammoniumhalogeniden titriert. Als Referenzsystem werden die entsprechenden Benzylphosphoniumsalze hergestellt.

3.2.2.1.1 Synthese der Phosphoniumsalze

Die Pentafluorobenzylphosphoniumsalze werden in einer nukleophilen Substitution aus den entsprechenden Phosphanen mit Pentafluorobenzylhalogeniden erhalten. Die Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat- und Tetraphenylboratsalze sind durch Salzmetathese aus wässrigen Lösungen zugänglich. Die Benzylphosphoniumsalze werden auf analoge Weise synthetisiert.



Schema 24: Synthese der Pentafluorobenzyl- und Benzylphosphoniumsalze.

3.2.2.1.2 Strukturen im Festkörper

Aus einer Mischung von Diethylether bzw. Essigsäureethylester und DMF lassen sich eine Reihe von Phosphoniumsalzen kristallisieren und mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchen.

Das Phosphoniumsalz **58-Br** kristallisiert mit einem halben Wassermolekül und es treten in jeder Elementarzelle zwei Ionenpaare auf. Das Bromidion ist durch CH-Anion Wechselwirkungen der Methyl- sowie Phenylgruppe ($\text{CH}_3 \cdots \text{Br} = 3.353 \text{ \AA}$, 2.933 \AA ; $\text{CH}_{\text{aryl}} \cdots \text{Br} = 2.899 \text{ \AA}$, 3.786 \AA) über dem elektronenarmen π -System fixiert. Eines der beiden Ionenpaare weist eine zusätzliche Wasserstoffbrücke zum kokristallisierten Wassermolekül ($\text{HOH} \cdots \text{Br} = 2.502 \text{ \AA}$) auf. Aufgrund der Kohlenstoff-Bromid-Abstände ($\text{C}^{3-4} \cdots \text{Br} = 3.895 \text{ \AA}$, 3.451 \AA , 3.696 \AA ; $\text{C}^{3-4} \cdots \text{Br} = 3.804 \text{ \AA}$, 3.555 \AA , 4.002 \AA) lässt sich die Wechselwirkung mit der Pentafluorophenyleinheit am besten als η^2 bzw. η^3 -artig beschreiben. Der Grund für die unsymmetrische Fixierung des Anions über der elektronendefizienten Einheit sind die unterschiedlichen Gruppen, die über CH-Wasserstoffbrücken mit dem Anion interagieren. Die größere Phenylgruppe schiebt das Bromidion aufgrund ihres höheren Raumbedarfs in Richtung der sterisch weniger anspruchsvollen Methylgruppe (siehe Abb. 92).

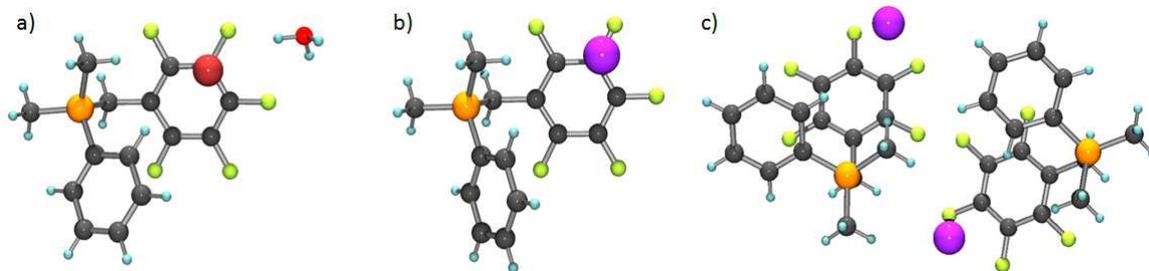


Abb. 92: Die repräsentativen Ausschnitte der Kristallstrukturen von **58-Br** (a) und **58-I** (b) zeigen die Lokalisierung der Anionen über der Pentafluorophenyleinheit sowie die Anordnung der beiden Ionenpaare in der Elementarzelle von **1-I** (c).

Verbindung **58-I** zeigt eine hohe strukturelle Ähnlichkeit zu **58-Br**. Auch **58-I** weist zwei Ionenpaare pro Elementarzelle auf, kristallisiert jedoch ohne zusätzliche Wassermoleküle. Die Anionen der beiden Ionenpaare werden durch CH-Anion Wechselwirkungen ($\text{CH}_3 \cdots \text{I} = 2.933 \text{ \AA}$, 3.103 \AA ; $\text{CH}_{\text{aryl}} \cdots \text{I} = 3.213 \text{ \AA}$, 3.284 \AA) über dem elektronenarmen π -System fixiert und zeigen jeweils zu zwei beziehungsweise drei Kohlenstoffatomen Anionen- π Kontakte ($\text{C}^{3-4} \cdots \text{I} = 4.095 \text{ \AA}$, 3.764 \AA , 4.044 \AA ; $\text{C}^{3-4} \cdots \text{I} = 4.322 \text{ \AA}$, 3.657 \AA , 3.675 \AA), wobei die Abstände aufgrund des größeren Van-der-Waals Radius des Iodids etwas länger sind (siehe Abb. 93).

Die molekulare Packung der Phosphoniumsalze **58-Br** und **58-I** zeigt sowohl für die Pentafluorophenyl- als auch Phenylgruppen benachbarter Kationen eine parallel-verschobene „Face-to-Face“ Orientierung. Die Abstände zwischen den Zentren C_6F_5 -Ringen (**58-Br**: $Z_{\text{aryl}} \cdots Z_{\text{aryl}} = 3.829 \text{ \AA}$; **58-I**: $Z_{\text{aryl}} \cdots Z_{\text{aryl}} = 3.611 \text{ \AA}$) ist dabei etwas kürzer als zwischen den C_6H_5 -Einheiten (**58-Br**: $Z_{\text{aryl}} \cdots Z_{\text{aryl}} = 4.074 \text{ \AA}$; **58-I**: $Z_{\text{aryl}} \cdots Z_{\text{aryl}} = 4.161 \text{ \AA}$). Außerdem wird deutlich, dass benachbarte Ionenpaare im Kristallgitter sowohl durch Anionen- π als auch durch verschiedenartige CH-Anion Wechselwirkungen miteinander interagieren.

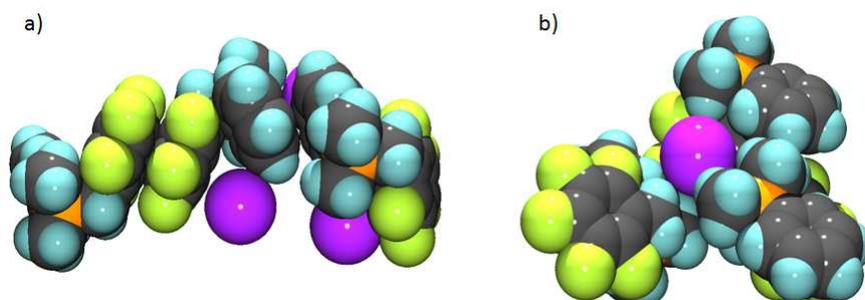


Abb. 93: Repräsentative Darstellung der parallel-verschobenen face-to-face Anordnung der aromatischen Systeme in **58-I** (a) sowie der benachbarten Kationen um ein Ionenpaar von **58-I** (b).

Die Kristallstruktur von **60-Br** wurde bereits ausführlich beschrieben und zeigt eine hohe strukturelle Ähnlichkeit zum analogen Phosphoniumiodid **60-I**. Das Bromidion liegt in **60-Br** über der C_6F_5 -Einheit und zeigt zu zwei Kohlenstoffatomen der Pentafluorophenylgruppe Anionen- π Kontakte ($C^{4-5} \cdots Br = 3.699 \text{ \AA}, 3.707 \text{ \AA}$). Die Position des Anions wird sowohl durch CH-Anion Wechselwirkungen des Ionenpaars ($CH_{\text{aryl}} \cdots Br = 2.922 \text{ \AA}, 3.137 \text{ \AA}$) als auch mit benachbarten Phosphoniumkationen ($CH_{\text{aryl}} \cdots Br = 2.922 \text{ \AA}, 3.137 \text{ \AA}; CH_{\text{benzyl}} \cdots Br = 2.841 \text{ \AA}$) bestimmt. Eine zusätzliche Wasserstoffbrücke besteht zwischen dem Bromidion und dem cokrystallisierten Wasser ($HOH \cdots Br = 2.371 \text{ \AA}$).

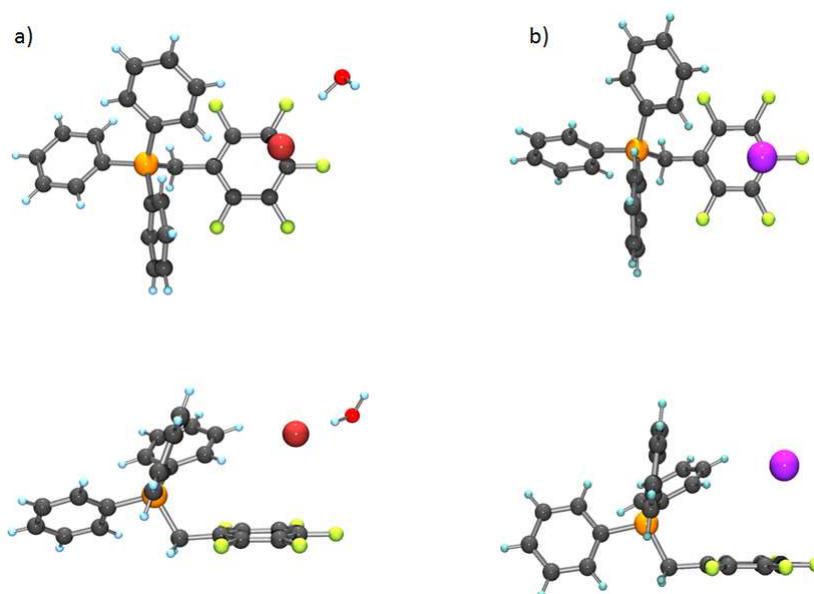


Abb. 94: Draufsicht (oben) und Seitenansicht der Ionenpaare in den Kristallstrukturen von **60-Br** (a) und **60-I** (c).

In der Festkörperstruktur von **60-I** ist das Anion von vier Phosphoniumkationen umgeben mit denen es über CH-Anion ($CH_{\text{aryl}} \cdots I = 3.106 - 4.209 \text{ \AA}; CH_{\text{benzyl}} \cdots I = 3.069 \text{ \AA}$) sowie Anionen- π Wechselwirkungen ($C^{3-5} \cdots I = 3.991 \text{ \AA}, 3.614 \text{ \AA}, 3.782 \text{ \AA}$) interagiert. Der Vergleich der Kristallstrukturen von **60-Br** und **60-I** zeigt die hohe strukturelle Ähnlichkeit (siehe Abb. 94). In beiden Strukturen ergibt sich die Position des Anions durch ein Zusammenspiel aus CH-Anion Wechselwirkungen sowie Anionen- π Interaktionen mit den benachbarten Kationen. Die Unterschiede in den Bindungsabständen liegt in dem größeren Van-der-Waals Radius des Iodids begründet.

Die Strukturen von **60-BF₄** sowie **60-PF₆** zeigen eine hohe strukturelle Ähnlichkeit zu den Halogenidsalzen **60-Br** und **60-I** (siehe Abb. 95). In beiden Fällen wird das Anion durch CH-Wasserstoffbrücken (**60-BF₄**: CH_{aryl}...FBF₃ = 2.434 Å, 2.818 Å) über dem elektronenarmen aromatischen System fixiert. Anders als in den Halogenidstrukturen **60-Br**, **60-I** und **60-BF₄** sind in **60-PF₆** zwei Phenylgruppen an CH-Anion Wechselwirkungen zum Hexafluorophosphat beteiligt (**60-PF₆**: CH_{aryl}...FPF₅: 2.665 Å, 3.088 Å, 2.810 Å, 3.210 Å). Desweiteren interagieren beide Anionen mit dem Pentafluorophenylsystem (**60-BF₄**: C³⁻⁴...BF₄ = 3.656 Å, 3.614 Å; **60-PF₆**: C³⁻⁵ = 4.458 Å, 4.065 Å, 4.389 Å).

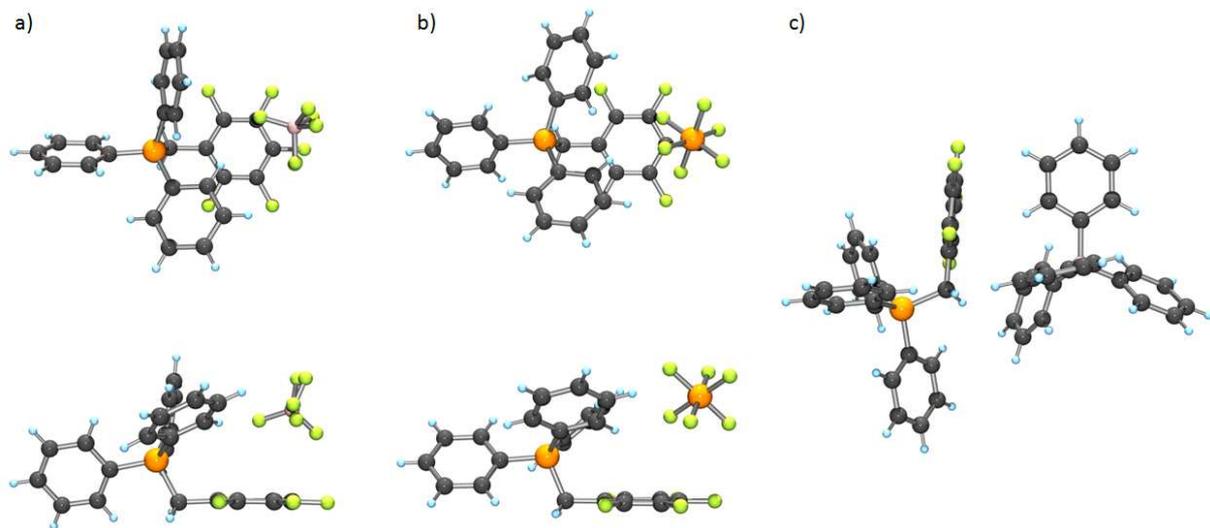


Abb. 95: Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) der Ionenpaare in **60-BF₄** (a), **60-PF₆** (b) und **60-BPh₄** (c).

Einen Spezialfall stellt die Struktur von **60-BPh₄** dar, da das Tetraphenylboratanion zu groß ist um in analoger Weise mit der Pentafluorophenylgruppe wechselwirken zu können. Aufgrund der Geometrie des Anions ist es in diesem Fall schwierig, die Wechselwirkung zu beschreiben. Die Kristallstruktur weist allerdings zahlreiche Edge-to-Face Orientierungen der Phenylgruppen des Ionenpaars auf. Erstaunlicherweise interagiert dabei das Proton einer Phenylgruppe des Anions mit dem elektronenarmen Zentrum des Pentafluorophenylrests (CH... π = 2.952 Å).

Der strukturelle Vergleich der erhaltenen Phosphoniumsalze zeigt, dass mit Ausnahme von **60-BPh₄** in allen Ionenpaaren ein Anion über der elektronendefizienten Einheit fixiert ist. Desweiteren sind in allen Strukturen die Anionen an zahlreichen CH-Anionen Wechselwirkungen mit benachbarten Phosphoniumkationen beteiligt. Durch den Vergleich der Halogenidstrukturen **60-Br** und **60-I** mit den Strukturen schwach-koordinierender Anionen fällt auf, dass die Bindungsabstände für **60-PF₆** deutlich größer sind. Die Struktur von **60-BF₄** zeigt ähnliche Bindungsabstände wie die Phosphoniumhalogenide. Tab. 13 fasst die relevanten Bindungsabstände aus den erhaltenen Strukturen der Phosphoniumsalze zusammen.

Tab. 13: Zusammenfassung der relevanten CH/C \cdots X⁻-Bindungsabstände [Å] in den Kristallstrukturen der Triphenylpentafluorobenzylphosphoniumsalze **60-Br**, **60-I**, **60-BF₄** und **60-PF₆**.

	60-Br (X = Br) [Å]	60-I (X = I) [Å]	60-BF₄ (X = BF ₄) [Å]	60-PF₆ (X = PF ₆) [Å]
CH_{aryl}\cdotsX⁻	2.922	3.253	3.209	3.501
CH_{aryl}\cdotsX⁻	4.365	3.878	4.803	4.015
CH_{benzyl}\cdotsX⁻	3.827	3.069	3.335	4.130
C¹\cdotsX⁻	4.618	4.632	4.561	5.349
C²\cdotsX⁻	4.581	4.469	4.136	5.083
C³\cdotsX⁻	4.174	3.991	3.656	4.458
C⁴\cdotsX⁻	3.699	3.614	3.614	4.065
C⁵\cdotsX⁻	3.707	3.782	4.058	4.389
C⁶\cdotsX⁻	4.187	4.283	4.490	5.010
Z_{aryl}\cdotsX⁻	3.942	3.909	3.863	4.543

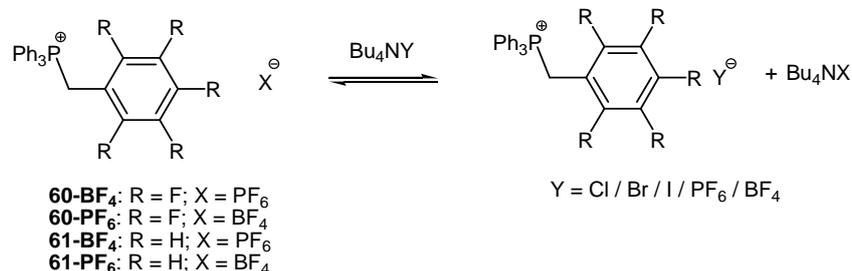
Die synthetisierten Triphenylbenzylphosphoniumsalze **61-Br**, **61-BF₄** und **61-PF₆** wurden nicht kristallisiert, da ihre Kristallstrukturen bereits bekannt sind. Eine Recherche in der CSD ergab keine Fixierung von Anionen über der Phenylgruppe. Die Anionen sind eingebettet in zahlreiche CH-Anion Interaktionen mit Phenyl- bzw. Benzylprotonen.⁸²

3.2.2.1.3 Lösungsstudien

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass verschiedene Studien zur Aufklärung der Bindungsstärke und Relevanz von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösungen durchgeführt wurden.^{54, 56} Die Ergebnisse deuten zwar auf die Existenz der intermolekularen Wechselwirkung zwischen Anionen und elektronendefizienten Aromaten hin, stellen jedoch keinen eindeutigen Beweis für die Existenz dar. Konkurrierende nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen Rezeptor- und Gastmolekülen, wie elektrostatische Wechselwirkungen, π - π - oder CH-Anion-Wechselwirkungen sowie Lösungsmittelleffekte machen eine separierte Aussage über potentielle Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung schwierig. Aus diesem Grund sind weiterführende Studien zur Aufklärung der Relevanz von Anionen- π Wechselwirkungen erforderlich.

In dieser Studie sollen differentielle Bindungskonstanten durch NMR-Titrationsexperimente bestimmt werden. Dazu werden Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumtetrafluoroborat (**60-BF₄**) sowie -hexafluorophosphat (**60-PF₆**) in Chloroform gelöst und mit einer Stammlösung verschiedener *n*-Tetrabutylammoniumhalogenide titriert. Durch den Vergleich der Bindungskonstanten mit den analogen Benzyltriphenylphosphoniumsalzen (**61-BF₄** und **61-PF₆**) soll eine Aussage über den Anteil der Anionen- π Wechselwirkung an der Gesamtbindungskonstante ermöglicht werden. Die Benzyltriphenylphosphoniumtetraphenylborate **60-BPh₄** und **61-BPh₄** sind jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit in Chloroform für eine NMR-Titration ungeeignet. Um Polaritätseffekte durch die Zugabe von Tetrabutylammoniumsalzen auszuschließen, werden parallel Titrationsexperimente mit Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat sowie -hexafluorophosphat durchgeführt.

Die untersuchten Titrationsgleichgewichte zur Bestimmung der differentiellen Bindungskonstanten sind in Schema 1 dargestellt.



Schema 25: Titrationsgleichgewicht zwischen den Phosphoniumsalzen mit schwach koordinierenden Anionen und den entsprechenden Phosphoniumhalogeniden.

Die Analyse der erhaltenen NMR-Daten zeigt, dass das Protonensignal der benzylichen CH₂-Gruppe bei der Zugabe von Tetrabutylammoniumhalogeniden signifikant verschoben wird. Bei der Zugabe der PF₆⁻ sowie BF₄⁻-Salze zeigt sich keine Verschiebung der Signale der Benzylgruppe. Die Stöchiometrie der untersuchten Rezeptor-Gast-Systeme wird mit Hilfe der Methode nach Job bestimmt. Dabei ergibt sich für alle Ionenpaare eine 1:1 Stöchiometrie (siehe Abb. 96).

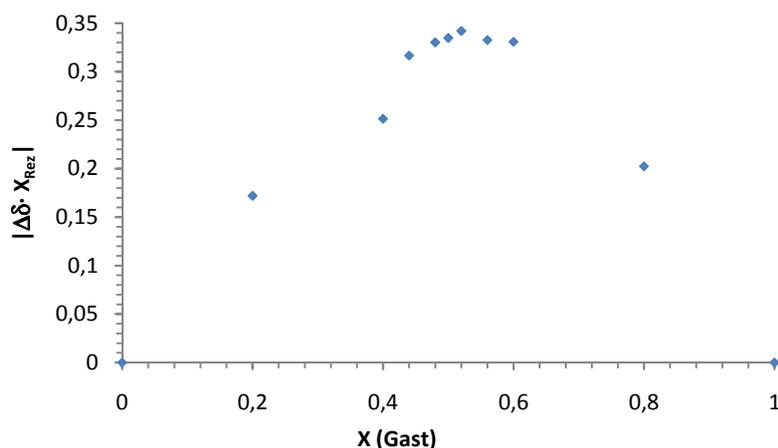


Abb. 96: Repräsentativer Job-Plot für die Titration von **60-PF₆** mit *n*-Bu₄NCl in CDCl₃.

Für die NMR-Titrationsexperimente werden 0.01 M Lösungen der Rezeptoren **60-PF₆**, **60-BF₄**, **61-PF₆** und **61-BF₄** in deuteriertem Chloroform verwendet und mit 0.04 M Lösungen der *n*-Tetrabutylammoniumhalogenide sowie des –hexafluorophosphats und –tetrafluoroborats versetzt. Durch Verfolgen der Protonensignale der Benzylgruppen werden Titrationskurven erhalten, die durch nicht-lineare Regression analysiert werden (siehe Abb. 97). Die so erhaltenen Bindungskonstanten sind in Tab. 14 zusammengefasst.

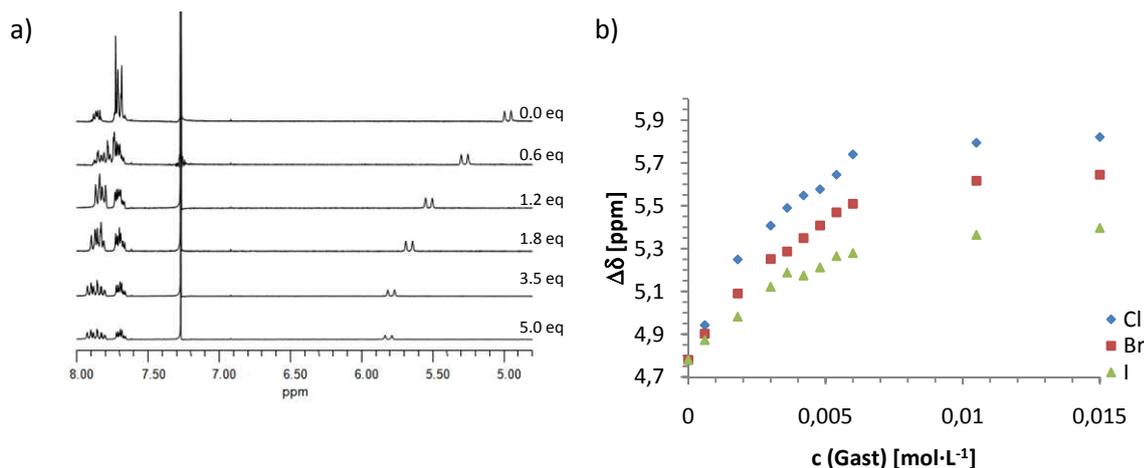


Abb. 97: (a) Repräsentative ¹H-NMR-Spektren des **60-PF₆** ($c = 0.01$ mol/L) während der Titration mit n -Bu₄NCl ($c = 0.04$ mol/L) in CDCl₃. (b) Resultierende Titrationskurven aus der Verfolgung des Benzylsignals im ¹H-NMR-Spektrum.

Tab. 14: Differentielle Bindungskonstanten K_a [M⁻¹] für die 1:1 Komplexe der Phosphoniumsalze **60-PF₆**, **60-BF₄**, **61-PF₆** und **61-BF₄** mit verschiedenen n -Tetrabutylammoniumhalogeniden (Cl, Br, I). Die Bindungskonstanten sind in CDCl₃ durch Verfolgen des Benzylsignals im ¹H-NMR-Spektrum erhalten worden (abgeschätzter Fehler 20 – 25%).

	Cl	Br	I
60-PF₆	1610	1050	1020
60-BF₄	1390	1120	1240
61-PF₆	1120	1140	1150
61-BF₄	1200	960	1180

Die erhaltenen Bindungskonstanten liegen zwischen 960 M⁻¹ und 1610 M⁻¹ und zeigen keine signifikanten Unterschiede, die auf eine Präferenz eines bestimmten Ionenpaars hindeuten. Der Unterschied in den Bindungskonstanten zwischen den Phosphoniumsalzen mit elektronendefizienter Pentafluorophenyl- und den analogen Phenylphosphoniumsalzen folgt keiner Systematik und kann somit nicht durch Anionen- π Wechselwirkungen erklärt werden. Parallele Untersuchungen der entsprechenden ¹⁹F-NMR-Spektren zeigen keine Verschiebung der Fluorsignale. Bei einer Wechselwirkung zwischen den elektronenarmen π -Systemen und den Halogenid-Anionen sollte allerdings eine signifikante Veränderung in den Kernresonanzspektren erwartet werden.

Während die Ergebnisse aus der kristallografischen Untersuchung der Pentafluorobenzyl-triphenylphosphoniumsalze auf Anionen- π sowie CH-Anion- Wechselwirkungen hindeuten, zeigen die NMR-Titrationsexperimente, dass die Interaktion der Anionen mit den aziden Benzylprotonen in Chloroform dominierend ist (siehe Abb. 98).

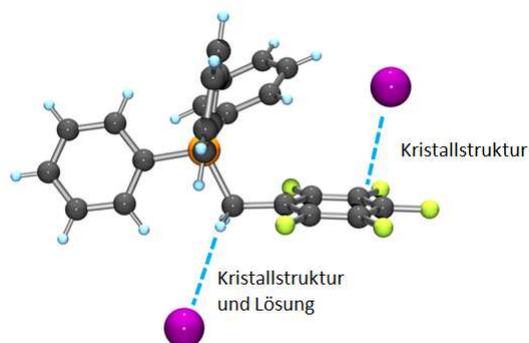


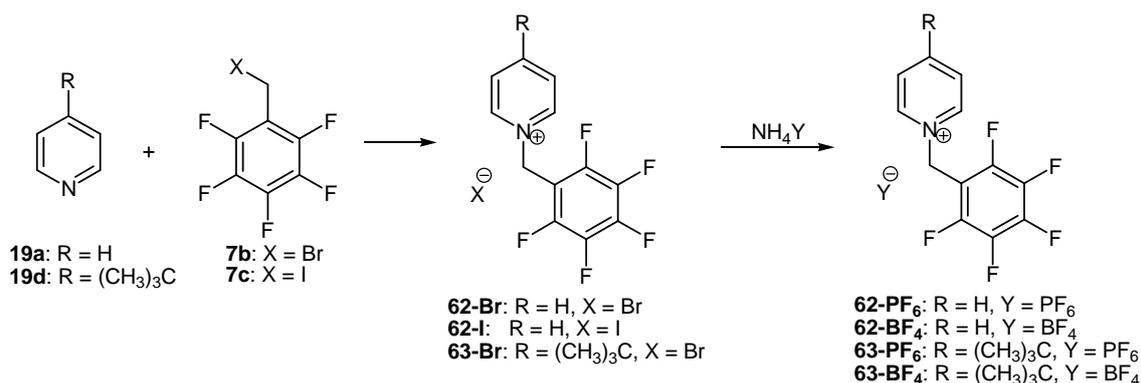
Abb. 98: Repräsentativer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **60-I** zur Verdeutlichung der konkurrierenden Wechselwirkungen im Festkörper sowie in Lösung.

3.2.2.2 Pentafluorobenzylpyridiniumsalze

Die NMR-Titrationsexperimente zu den Phosphoniumsalze zeigen, dass Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung durch CH-Anion Interaktionen überlagert werden. Aus diesem Grund werden im Folgenden analoge Untersuchungen an Pentafluorobenzylpyridiniumsalzen durchgeführt, da die Protonen der Benzylgruppe in Pyridiniumsalzen deutlich weniger azide sind. Durch Verfolgen des Protonensignals der *ortho*-Wasserstoffatome, die ein Anion über der elektronendefizienten Einheit fixiert, sollte die Wechselwirkung zwischen der Pentafluorophenylgruppe und den Anionen besser zu beobachten sein. Außerdem sollen die ^{19}F -NMR-Signale der Pentafluorophenylgruppe auf signifikante Veränderungen während der Titrationsexperimente hin untersucht werden.

3.2.2.2.1 Synthese der Pentafluorobenzylpyridiniumsalze

Die Synthese der Pentafluorobenzylpyridiniumsalze erfolgt durch direkte Umsetzung von Pyridin beziehungsweise *tert*-Butylpyridin in einer nukleophilen Substitutionsreaktion mit Pentafluorobenzylhalogeniden. Durch Salzmetathese in wässriger Lösung werden die entsprechenden Hexafluorophosphat- und Tetrafluoroboratsalze erhalten (siehe Schema 26).



Schema 26: Synthese der Pentafluorobenzylpyridiniumsalze.

3.2.2.2.2 Strukturen im Festkörper

Durch Eindiffundieren von Essigsäureethylester bzw. Diethylether in Lösungen der Pyridiniumsalze in DMF bzw. DMSO können Kristalle von **62-Br**, **62-I**, **62-PF₆** und **62-BF₄** erhalten werden. Bei der Kristallisation ist zusätzlich durch Luftoxidation ein Triiodidsalz **62-I₃** erhalten wurden.

Pentafluorobenzylpyridiniumbromid (**62-Br**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit einem Wassermolekül pro Elementarzelle. Das Bromidion interagiert sowohl mit der Pentafluorophenylgruppe (η^3 -artig: C¹⁻³...Br = 3.921 Å, 3.478 Å, 3.726 Å) als auch mit der Pyridiniumeinheit (η^4 -artig: C^{1,2,5,6}...Br = 3.740 Å, 3.959 Å, 3.824 Å, 3.663 Å) über Anionen- π Wechselwirkungen (siehe Abb. 99). Desweiteren werden die Anionen durch Wasserstoffbrückenbindungen zum kokristallisierten Wasser zu einem Br...HOH...Br-Band (HOH...Br = 2.734 Å, 2.585 Å) verknüpft, welches von elektronendefizienten Pentafluorophenyl- und Pyridiniumgruppen flankiert wird. Zusätzlich weist jedes Anion CH-Interaktionen zu den *meta*- und *para*-Wasserstoffatomen einer benachbarten Pyridiniumeinheit (CH_{aryl} = 3.175 Å, 3.214 Å) auf.

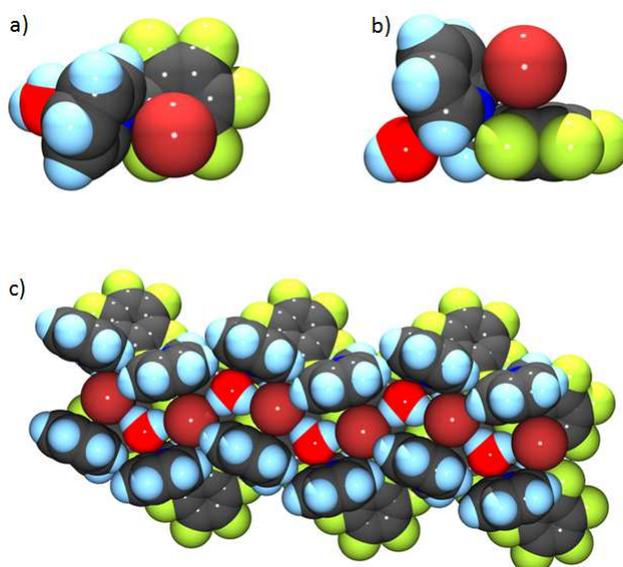


Abb. 99: Draufsicht (a) und Seitenansicht (b) des Ionenpaares sowie ein repräsentativer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **62-Br**.

Das analoge Iodid **62-I** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Ionenpaaren pro Elementarzelle (siehe Abb. 100). In beiden Ionenpaare wird das Anion durch CH_{ortho}-Anion Interaktionen (CH...I = 2.907 Å, 3.178 Å) nahe der perfluorierten Einheit fixiert (C²⁻³...I = 3.953 Å; C⁵⁻⁶...I = 4.005 Å, 3.852 Å). Die Pentafluorophenylgruppen benachbarter Pyridiniumkationen sind T-förmig zueinander orientiert (Aryl...Aryl = 3.259 Å).

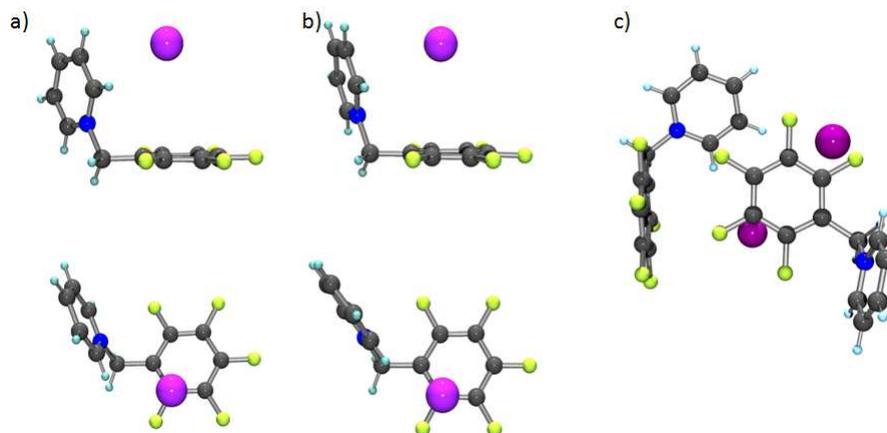


Abb. 100: Darstellungen der beiden Ionenpaare (a) und (b) sowie ein repräsentativer Ausschnitt zur Verdeutlichung der Orientierung der Ionenpaare in der Elementarzelle (c) von **62-I**.

In der Kristallstruktur von Pentafluorobenzylpyridiniumhexafluorophosphat (**62-PF₆**) liegt das Ionenpaar in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* vor. Das Anion liegt zwischen der Pentafluorophenyl- ($C \cdots PF_6 = 4.088 - 4.546 \text{ \AA}$; $Z_{\text{aryl}} \cdots PF_6 = 4.095 \text{ \AA}$) und der Pyridiniumeinheit ($C \cdots PF_6 = 4.032 - 4.730 \text{ \AA}$; $Z_{\text{aryl}} \cdots PF_6 = 4.171 \text{ \AA}$) und weist zu beiden elektronenarmen Aromaten Anionen- π Wechselwirkungen auf (siehe Abb. 101). Dabei ist das Anion leicht zu einer der Kanten der π -Systeme verschoben. Ein größerer Ausschnitt aus der molekularen Packung der Ionenpaare zeigt eine weitere Anionen- π Wechselwirkung zu einem Pyridiniumsystem ($C \cdots PF_6 = 3.987 - 4.867 \text{ \AA}$; $Z_{\text{aryl}} \cdots PF_6 = 4.222 \text{ \AA}$) sowie zahlreiche CH-Anion Interaktionen mit benachbarten Kationen ($CH \cdots PF_6 = 3.374 - 3.778 \text{ \AA}$).

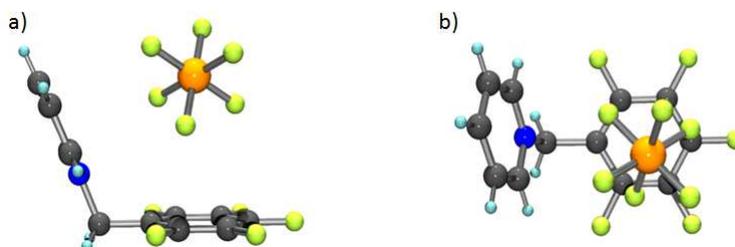


Abb. 101: Seitenansicht (a) und Draufsicht (b) des Ionenpaars in der Kristallstruktur von **62-PF₆**.

62-BF₄ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P-1* mit jeweils zwei Ionenpaaren pro Elementarzelle. In beiden Fällen treten Anionen- π Kontakte zwischen dem Tetrafluoroborat und zwei Kohlenstoffatomen der Pentafluorophenylgruppe (**62-BF₄ A**: $C^{2-3} \cdots BF_4 = 3.943 \text{ \AA}, 4.124 \text{ \AA}$, $Z_{\text{aryl}} \cdots BF_4 = 4.400 \text{ \AA}$; **62-BF₄ B**: $C^{2-3} \cdots BF_4 = 4.147 \text{ \AA}, 4.329 \text{ \AA}$, $Z_{\text{aryl}} \cdots BF_4 = 4.489 \text{ \AA}$) und CH-Anion Interaktion zum *ortho*-Wasserstoffatom der Pyridiniumeinheit (**62-BF₄ A**: $CH \cdots BF_4 = 2.901 \text{ \AA}$; **62-BF₄ B**: $CH \cdots BF_4 = 2.978 \text{ \AA}$) auf (siehe Abb. 102). Beide Anionen interagieren durch CH-Anion Wechselwirkungen, wobei ein Anion vornehmlich durch benzyliche und das andere Anion durch arylische Protonen im Kristallverband fixiert wird (**62-BF₄ A**: $CH_{\text{benzyl}} \cdots BF_4 = 2.946 - 3.113 \text{ \AA}$; **62-BF₄ B**: $CH_{\text{aryl}} \cdots BF_4 = 3.039 - 3.435 \text{ \AA}$). Anionen- π Kontakte zu Pyridiniumeinheiten werden im Festkörper nicht beobachtet.

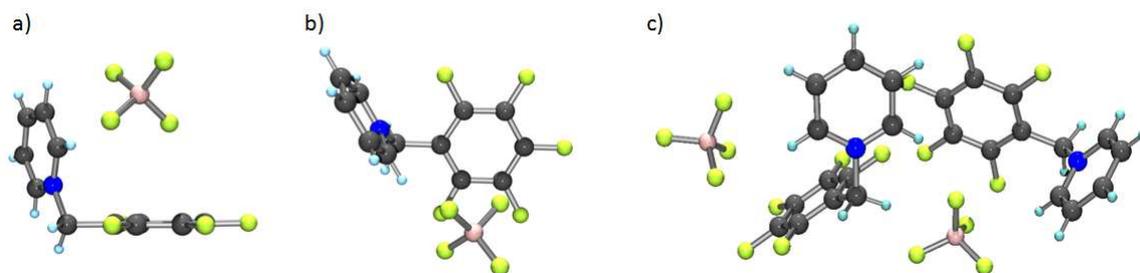


Abb. 102: Exemplarische Seitenansicht (a) und Draufsicht (b) eines Ionenpaares in der Elementarzelle von **62-BF₄** sowie ein repräsentativer Ausschnitt aus der molekularen Packung zur Verdeutlichung der Orientierung der beiden Ionenpaare zueinander (c).

Die Abstände der Anionen zu den Kohlenstoffatomen der Pentafluorophenyl- sowie Pyridiniumgruppe sind in Tab. 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Relevante Bindungsabstände [Å] in den Kristallstrukturen von **62-Br, I, PF₆, BF₄**.

	62-Br		62-I		62-PF₆		62-BF₄	
	C₆F₅	C₅NH₅	A	B	C₆F₅	C₅NH₅	A	B
C¹/N¹...A⁻	3.921	3.750	4.434	4.466	4.268	4.297	4.461	4.548
C²...A⁻	3.478	3.950	5.027	3.953	4.477	4.032	3.943	4.147
C³...A⁻	3.726	4.101	5.134	4.158	4.546	4.115	4.124	4.329
C⁴...A⁻	4.384	4.052	4.674	4.822	4.376	4.493	4.758	4.847
C⁵...A⁻	4.752	3.824	4.005	5.241	4.150	4.730	5.191	5.168
C⁶...A⁻	4.534	3.663	3.852	5.074	4.088	4.623	5.051	5.048
Z_{aryl}...A⁻	3.923	3.646	4.333	4.434	4.095	4.171	4.400	4.489

Durch Kristallisation und Luftoxidation kann das Triiodid **62-I₃** aus Methanol isoliert werden. Es kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (siehe Abb. 103). Jedes zweite Triiodidanion ist von vier elektronendefizienten π -Systemen umgeben und zeigt Anionen- π Wechselwirkungen zwischen den Pentafluorophenyl- ($C \cdots I_3 = 3.812 - 4.003$ Å, $Z_{\text{aryl}} \cdots I_3 = 3.632$ Å) sowie Pyridiniumeinheiten und dem zentralen Iodatome des linearen Anions ($C \cdots I_3 = 3.858 - 4.106$ Å, $Z_{\text{aryl}} \cdots I_3 = 3.774$ Å). Die Enden des Anions interagieren mit den benzylichen Protonen benachbarter Kationen ($CH_{\text{benzyl}} \cdots I_3 = 3.250$ Å, 3.262 Å). Das zweite Anion zeigt sowohl CH-Anion ($CH_{\text{aryl}} \cdots I_3 = 3.256$ Å, 3.387 Å; $CH_{\text{benzyl}} \cdots I_3 = 3.250$ Å, 3.525 Å) als auch verschiedenartige Anionen- π Wechselwirkungen im molekularen Verband. Die beiden Enden des linearen Triiodids weisen eine η^6 -artige Bindungsgeometrie mit den Pyridineinheiten ($C \cdots I_3 = 3.657 - 4.196$ Å, $Z_{\text{aryl}} \cdots I_3 = 3.687$ Å) und das zentrale Iodatome eine η^2 -artigen Anionen- π Wechselwirkung mit den Pentafluorophenylgruppen ($C^{2-3} \cdots I_3 = 3.885$ Å, 4.003 Å, $Z_{\text{aryl}} \cdots I_3 = 4.318$ Å).

und *para*-Fluoratome. Für die Protonen der *tert*-Butylgruppe sowie die *meta*-Wasserstoffatome der Pyridiniumeinheit sind keine Verschiebungen beobachtbar (siehe Abb. 104).

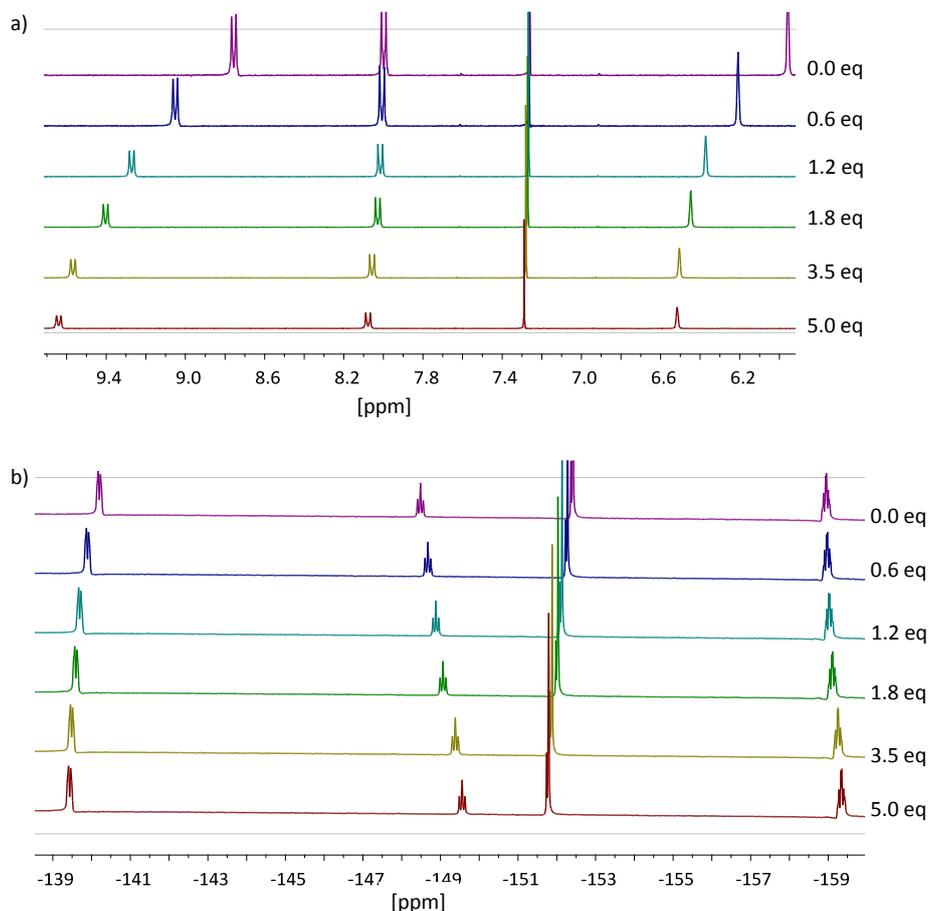


Abb. 104: Repräsentative ^1H -NMR- (a) sowie ^{19}F -NMR-Spektren (b) des **63-BF₄** ($c = 0.01$ mol/L) während der Titration mit $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ ($c = 0.04$ mol/L) in CDCl_3 .

Die Job-Plots zeigen für alle Ionenpaare unterschiedliche Stöchiometrien in Abhängigkeit des verfolgten Signals (siehe Abb. 105a). Unter Verfolgung der Protonensignale der Benzylgruppe sowie des *ortho*-Fluorsignals resultiert für die Halogenide jeweils ein Maximum bei 0.5 und somit eine 1:1 Stöchiometrie. Die Job-Plots für $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ und $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ weisen keine Systematik auf (siehe Abb. 105b).

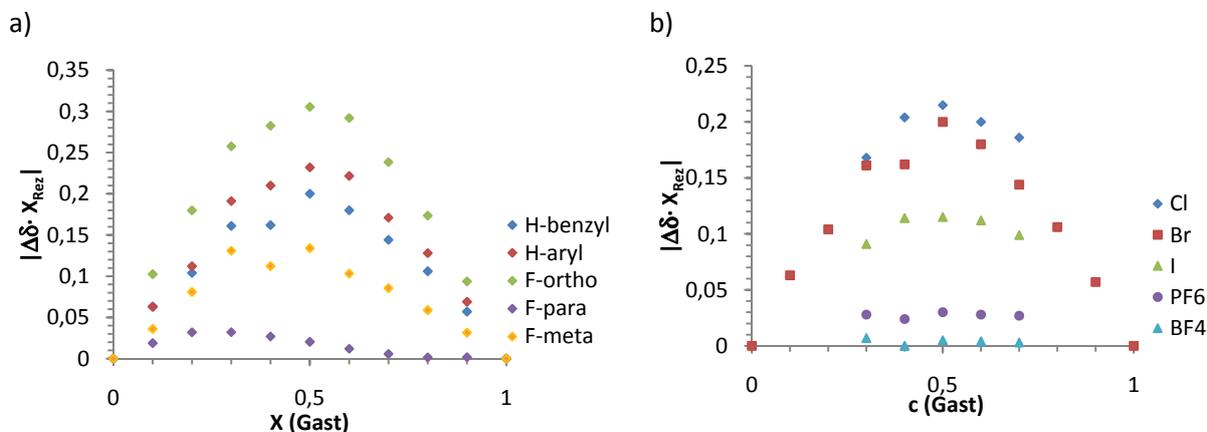


Abb. 105: a) Repräsentative Job-Plots für die Titration von **63-BF₄** mit $n\text{-Bu}_4\text{Cl}$, Br, I, PF_6 und BF_4 unter Verfolgung der benzylichen Protonensignale in CDCl_3 . b) Repräsentative Job-Plots für die Titration von **63-BF₄** mit $n\text{-Bu}_4\text{Br}$ unter Verfolgung der Benzyl-, Aryl-, F_{ortho} -, F_{para} - bzw. F_{meta} -Signale.

Die Ergebnisse der Stöchiometriebestimmung der verschiedenen Pentafluorobenzylpyridiniumsalze sind in Tab. 16 zusammengestellt.

Tab. 16: Zusammenfassung der erhaltenen Rezeptor-Gast-Stöchiometrien nach der Methode nach Job.

	Cl	Br	I	PF ₆	BF ₄
H _{benzyl}	1:1	1:1	1:1	*	*
H _{aryl}	1:1	1:1	1:2	*	*
F _{ortho}	1:1	1:1	1:1	*	*
F _{meta}	2:1	*	1:1	*	*
F _{para}	2:1	*	1:1	*	*

* keine Systematik in den Messwerten

Die Titrationsexperimente werden mit einer 0.01 M Stammlösung von **63-BF₄** sowie mit 0.04 M Lösungen der *n*-Butyltetrabutylammoniumhalogenide in deuterierten Chloroform durchgeführt. Zur Bestimmung der differentiellen Bindungskonstanten werden die Signale der Benzylgruppe sowie der *ortho*-Fluoratome verfolgt. Die Assoziationskonstante lässt sich durch nicht-lineare Regression aus den erhaltenen Titrationskurven bestimmen (siehe Abb. 106). Aufgrund der unklaren Stöchiometrien und der deutlich geringeren Verschiebung für die Titrationsen mit *n*-Bu₄NPF₆ und *n*-Bu₄NBF₄ werden hierfür keine Assoziationskonstanten bestimmt.

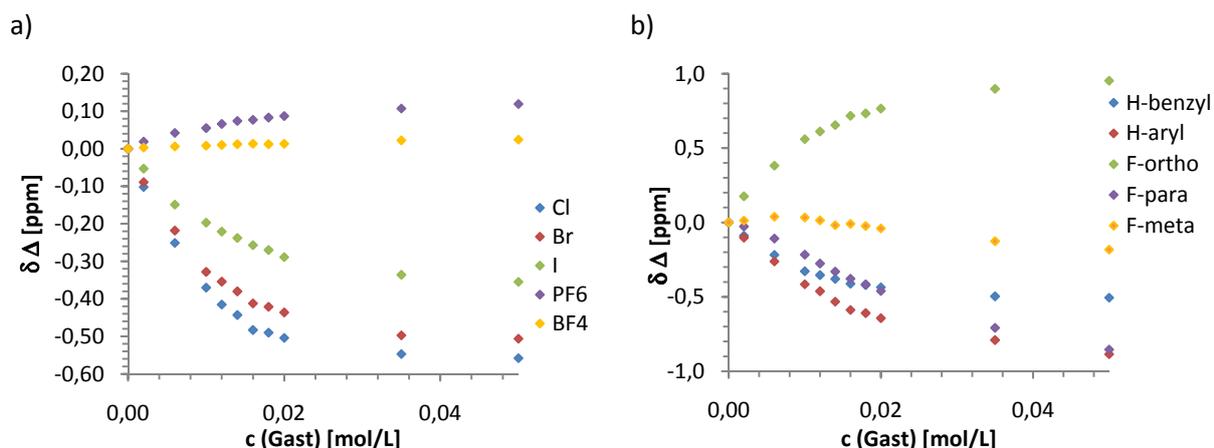


Abb. 106: (a) Titrationskurven für die Titration von **63-BF₄** ($c = 0.01$ mol/L) mit *n*-Bu₄NCl, Br, I, PF₆ und BF₄ ($c = 0.04$ mol/L) unter Verfolgung des H_{benzyl}-Signals. (b) Repräsentative Titrationskurven für die Titration von **63-BF₄** ($c = 0.01$ mol/L) mit *n*-Bu₄NCl ($c = 0.04$ mol/L) unter Verfolgung der H_{benzyl}-, H_{aryl}-, F_{ortho}-, F_{para}- und F_{meta}-Signale.

Die Titrationskurven der Titrationsen mit verschiedenen *n*-Tetrabutylammoniumsalzen zeigen für die Halogenide eine Tieffeldverschiebung, während sich die Signale bei der Titration mit *n*-Bu₄NPF₆ und *n*-Bu₄NBF₄ Richtung Hochfeld bewegen. Außerdem verschieben sich die Kernsignale für die Titrationsen mit den Halogeniden stärker. Dabei zeigen die Signale der Kernresonanzspektren eine Verlagerung ins Hochfeld für die benzylichen und arylischen Protonen sowie für das *para*-Fluoratom. Das F_{ortho}-Signal rückt ins Hochfeld und das F_{meta}-Signal zeigt keine systematische Veränderung.

Die aus den Titrationskurven erhaltenen Bindungskonstanten sind in Tab. 17 zusammengefasst.

Tab. 17: Differentielle Bindungskonstanten K_a [M^{-1}] für die 1:1 Komplexe von **63-BF₄** mit verschiedenen *n*-Tetrabutylammoniumhalogeniden (Cl, Br, I) in $CDCl_3$ (abgeschätzter Fehler 20 – 25%).

	Cl	Br	I
H_{benzyl}	704	518	325
F_{ortho}	388	352	236

Die erhaltenen Assoziationskonstanten liegen im Bereich von 236 – 704 M^{-1} und nehmen für die Rezeptor-Anion-Komplexe in der Reihenfolge Chlorid, Bromid und Iodid ab. Dabei fällt auf, dass die Bindungskonstanten, die aus der Verfolgung des Benzylsignals erhalten werden, deutlich größer sind als die entsprechenden Werte die aus der Auswertung der F_{ortho} -Signale resultieren. Außerdem weisen die Bindungskonstanten aus der Verfolgung der Protonensignale eine größere Varianz auf. Für die Beobachtung von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung sollte die ^{19}F -NMR-Signale aufgrund der unmittelbaren Beeinflussung durch eine Interaktion des Anions mit dem π -System relevanter sein. Desweiteren sollte aufgrund der elektrostatischen Natur der Anionen- π Wechselwirkung der Unterschied in den Bindungskonstanten für die verschiedenen Halogenid-Ionen gering ausfallen. Dies ist für die Bindungskonstanten aus den ^{19}F -NMR-Signalen zu beobachten. Aufgrund der verschiedenartigen, konkurrierenden Wechselwirkungen sowie der relativ großen Bindungskonstanten ist jedoch unklar, welchen Anteil der erhaltenen Werte die Anionen- π Wechselwirkung ausmacht.

3.2.3 Ladungsneutrale Rezeptoren zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung

Um die elektrostatische Anziehung zwischen Rezeptor und Anion als konkurrierende Wechselwirkung zur Anion- π Interaktion auszuschließen, werden im Folgenden ladungsneutrale Rezeptoren mit elektronendefizienten π -Systemen auf ihre Wechselwirkung mit Anionen hin untersucht.

3.2.3.1 Pentafluorophenyl- und Dichlorophenylsalicylamin-Rezeptoren

Auf der Suche nach einem geeigneten ladungsneutralen Anionenrezeptor zum Nachweis von Anionen- π Wechselwirkung in Lösung wurden mittels einfacher Kraftfeldmethoden durch *Spartan 08* verschiedene Rezeptorgeometrien analysiert. Dabei erwies sich das Pentafluorophenylsalicylamin (**64a**) als geeignet um ein Anion mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen der Phenolgruppe über dem elektronendefizienten Aromaten zu fixieren. In der Spartansimulation des analogen 3,5-Dichlorophenylrezeptors **64b** ist das Anion durch OH-/NH-Wasserstoffbrücken in der Ebene des aromatischen Systems fixiert (siehe Abb. 107).

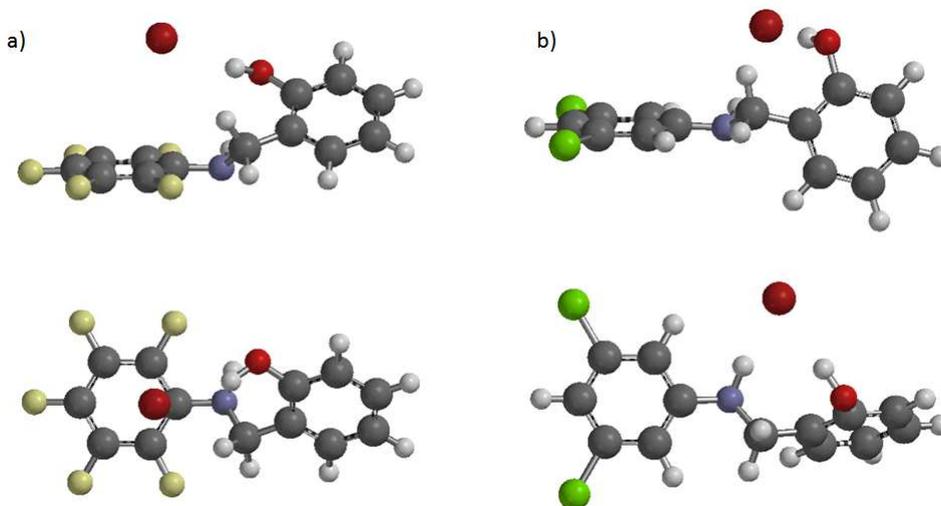
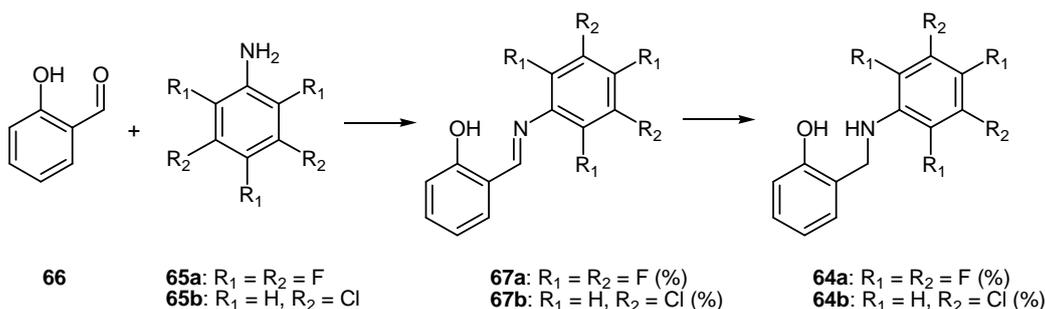


Abb. 107: Spartan-Simulationen für Pentafluorophenyl- (**64a**·Br) und 3,5-Dichlorophenylsalicylamin-Bromid-Komplexe (**64b**·Br).

3.2.3.1.1 Synthese

Die Synthese der Salicylamine **64a** und **64b** erfolgt durch Umsetzung äquimolarer Mengen der Anilin-Derivate **65a** oder **65b** mit Salicylaldehyd (**66**). In einer Kondensationsreaktion können die Imine **67a** und **67b** erhalten werden, welche durch Reduktion mittels eines Natriumborhydrid/Siliciumdioxidgemischs (1:20) in Gegenwart geringer Mengen von Chloroform in die entsprechenden Aminen **64a** und **64b** überführt werden (siehe Schema 28).



Schema 28: Synthese der Salicylamine **64a** und **64b**.

Alle Produkte und Zwischenprodukte sind durch Standardmethoden (^1H -, ^{19}F -NMR, MS, IR, CHN) charakterisiert.

3.2.3.1.2 Struktur im Festkörper

Zahlreiche Bemühungen die Salicylamine **64a** und **64b** mit Tetraalkylammoniumhalogeniden zu kristallisieren blieben erfolglos. Eindiffundieren von Chlorwasserstoff in eine Lösung des Pentafluorophenylsalicylamins (**64a**) in Essigsäureethylester führt zu roten Kristalle, deren Röntgenstruktur bestimmbar ist. **64a**·HCl kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei das Chloridion in der Festkörperstruktur durch eine Wasserstoffbrücke der Phenolgruppe ($\text{R-OH}\cdots\text{Cl} = 2.258 \text{ \AA}$) über dem Pentafluorophenylsystem fixiert wird (siehe Abb. 108). Zwei Kohlenstoff-Chlorid-Bindungsabstände liegen im Bereich der Van-der-Waals-Radien ($\text{C}^{3-4}\cdots\text{Cl} = 3.506 \text{ \AA}$, 3.533 \AA). Die benachbarten Ammoniumkationen interagieren mit dem Chloridion über CH-/NH-Anion Wechselwirkungen ($\text{CH}\cdots\text{Cl} = 3.164 \text{ \AA}$, 3.204 \AA ; $\text{NH}\cdots\text{Cl} = 2.151 \text{ \AA}$, 2.264 \AA).

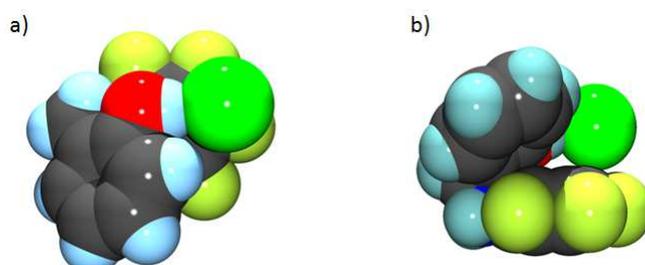
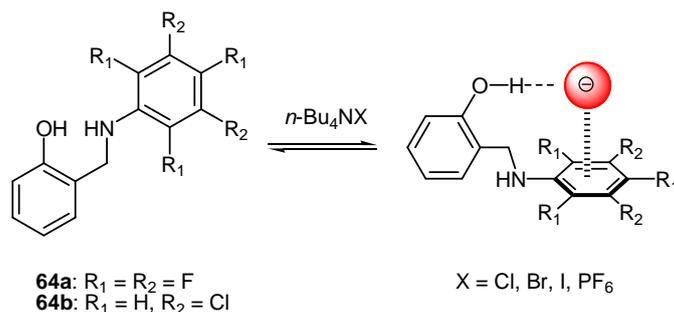


Abb. 108: Draufsicht (a) und Seitenansicht (b) auf das Ionenpaar in der Kristallstruktur von **64a**·HCl.

Die Kristallstruktur von **64a**·HCl verdeutlicht, dass das gewählte Rezeptorsystem ein Anion über dem elektronendefizienten π -System fixieren kann und somit zum Nachweis von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung geeignet sein sollte. Allerdings sollte beachtet werden, dass aufgrund der Protonierung des Stickstoffatoms die sp^2 -Hybridisierung von **64a** in eine sp^3 -Hybridisierung übergeht und daher die Geometrie des Rezeptorsystems verändert wird. Aus diesem Grund wäre eine Kristallstruktur des Rezeptors bzw. des Rezeptor-Anion-Komplex **64a**·*n*-Bu₄NX für den direkten Vergleich erforderlich. Kristalle des Referenzsystems **64b** liegen bereits vor, die kristallografische Analyse steht allerdings noch aus.

3.2.3.1.3 Lösungsstudien

Die Titrationsexperimente zur Bestimmung der Bindungskonstanten der Rezeptor-Anion-Komplexe **64a**·X und **64b**·X (X = Br, Cl, I) werden in deuteriertem Chloroform durchgeführt. Dazu werden 0.01 M Stammlösungen von Pentafluorophenyl- (**64a**) und 3,5-Dichlorophenylsalicylamin (**64b**) vorgelegt und mit einer 0.04 M Lösung der *n*-Tetrabutylammoniumhalogenide (Cl, Br, I) versetzt. Ergänzende Titrationsexperimente mit *n*-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat und -tetrafluoroborat sollen Änderungen der Polaritätseffekte durch Zugabe der Alkylammoniumsalze ausschließen. Die untersuchten Assoziationsgleichgewichte sind in Schema 29 zusammengefasst.



Schema 29: Zusammenfassung der untersuchten Titrationsgleichgewichte für die Rezeptoren **64a** und **64b**.

Die Komplexstöchiometrien werden mit Hilfe der Methode nach Job untersucht. Dabei ergibt sich für die Halogenide sowohl für Rezeptor **64a**·Cl, Br, I und PF_6 (siehe Abb. 109a) als auch für **64b**·Cl, und Br (siehe Abb. 109b) ein 1:1 Verhältnis. Für **64b**·I und **64b**· PF_6 werden die Bildung von Komplexen mit unbestimmter Stöchiometrie beobachtet.

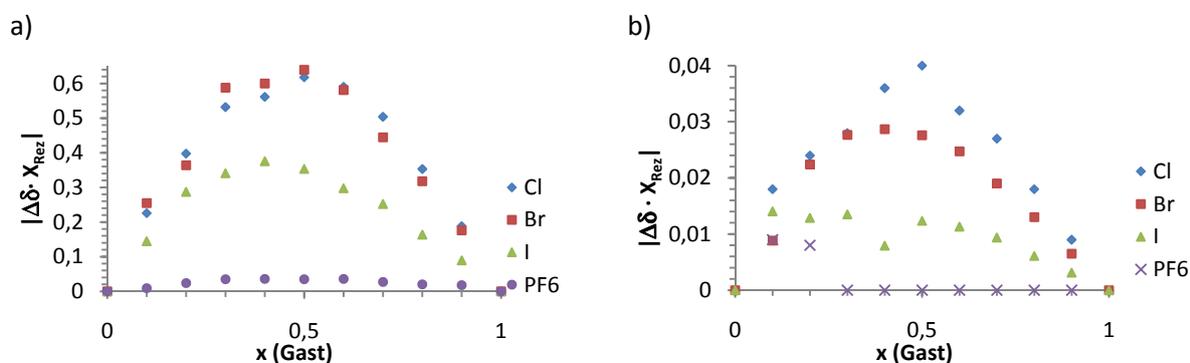


Abb. 109: a) Repräsentative Job-Plots für die Titration von **64a** mit $n\text{-Bu}_4\text{Cl}$, Br, I und PF_6 unter Verfolgung der Signale der *para*-Fluoratome in $CDCl_3$. b) Repräsentative Job-Plots für die Titration von **64b** mit $n\text{-Bu}_4\text{Cl}$, Br, I und PF_6 unter Verfolgung der Benzylsignale.

Die Verfolgung der OH- bzw. NH-Signale im ^1H -NMR-Spektrum ist aufgrund der hohen Azidität der Protonen nicht in allen Fällen möglich. Daher werden für die Bestimmung der Bindungskonstanten die Signale des ^{19}F -NMR-Spektrums gegen die Gastkonzentration aufgetragen. Die Assoziationskonstanten für **64b** sind durch Verfolgung des Signals der benzylicchen Protonen zugänglich (siehe Abb. 110).

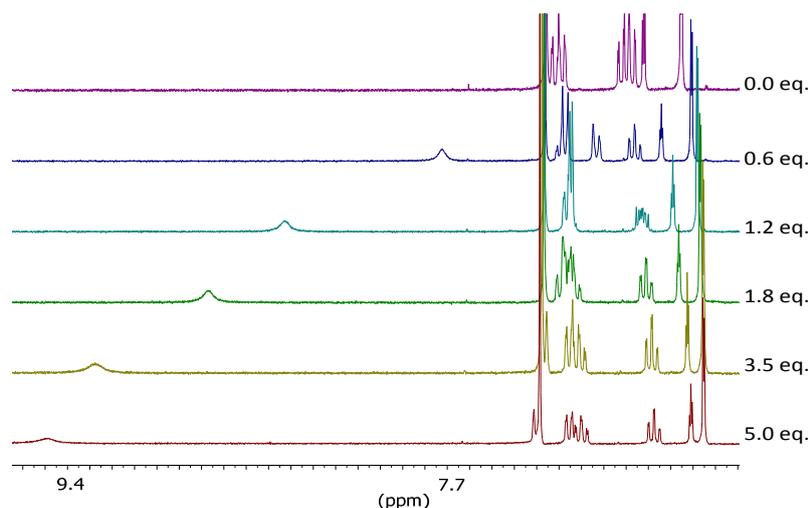


Abb. 110: Repräsentative ^1H -NMR-Spektren für die Titration von **64b** mit $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ ($c = 0.04$ mol/L) in $CDCl_3$.

Die in Tab. 18 zusammengefassten Bindungskonstanten werden über nicht-lineare Regression erhalten.

Tab. 18: Bindungskonstanten K_a [M^{-1}] für die 1:1 Komplexe von **64a** und **64b** mit verschiedenen *n*-Tetrabutyl-ammoniumhalogeniden (Cl, Br, I) in $CDCl_3$ (abgeschätzter Fehler 20 – 25%).

		Cl	Br	I	PF ₆
64a	F _{ortho}	275	161	81	96
	F _{meta}	256	159	82	94
	F _{para}	256	146	81	96
64b	H _{benzyl}	478	143	*	*

*Stöchiometrie weicht von einem 1:1 Komplex ab

Die ermittelten Bindungskonstanten liegen für den Pentafluorosalicylaminrezeptor (**64a**) zwischen $275 M^{-1}$ und $81 M^{-1}$. Dabei ist es unabhängig, ob die *ortho*-, *meta*- oder *para*-Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum verfolgt werden. Die Assoziationskonstante für **64b**-Cl liegt mit $478 M^{-1}$ etwas höher als für den entsprechenden Komplex **64a**-Cl. Die Assoziationskonstante für **64b**-Br liegt mit $143 M^{-1}$ im gleichen Bereich wie der entsprechende Pentafluorophenylsalicylaminkomplex **64a**-Br. Für die Titration des Rezeptors **64b** mit *n*-Bu₄NI kann aufgrund der Ergebnisse der Stöchiometrie-Bestimmung nach Job keine Bindungskonstante bestimmt werden. Aus dem Vergleich der Bindungskonstanten für Rezeptor **64a** wird deutlich, dass sowohl für die Titration mit den *n*-Tetrabutylammoniumhalogeniden als auch für das entsprechende Titrationsexperiment mit *n*-Bu₄NPF₆ Bindungskonstanten in Chloroform ermittelt werden können. Dabei nehmen die Werte von Chlorid über Bromid zu Iodid leicht ab. Die Bindungskonstante für den Hexafluorophosphat-Komplex **64a**-PF₆ besitzt mit $91 M^{-1}$ eine vergleichbare Bindungskonstante wie der entsprechende Iodid-Komplex. Dies weist auf eine Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Anionengröße hin. Die höhere Bindungskonstante für den Dichlorphenylsalicylaminrezeptor (**64b**) lässt sich mit der Kooperation aus OH-/NH- und CH-Anionen Wechselwirkungen erklären. Außerdem wird die Bindungskonstante für **64b** durch Verfolgung der benzylichen Protonen im 1H -NMR-Spektrum erhalten und ist somit nicht direkt mit den aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum erhaltenen Messwerten vergleichbar.

3.2.3.2 Acetamidpentafluorobenzoyloxyphenyl-Rezeptoren

Die bisherigen Untersuchungen zu Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung belegen, dass es schwierig ist eine schwache, nicht-kovalente Wechselwirkungen von anderen intra- und intermolekularen Interaktionen in Lösung zu separieren. Aufgrund dessen stellt sich die Frage, ob dieser Sachverhalt genutzt werden kann, um die Interaktion von π -Systemen mit Anionen nachzuweisen. Dazu sind Rezeptoren erforderlich, in denen mehrere nicht-kovalente Wechselwirkungen entweder miteinander kooperieren oder zueinander in Konkurrenz stehen können. Solche Systeme sind durch die beiden Aminopentafluorobenzoylpyridiniumsalze **68a-Br** und **68b-Br** sowie die Acetamidpentafluorobenzoyloxyphenyl-derivate **69a** und **69b** gegeben. Das Konzept der kooperierenden und konkurrierenden nicht-kovalenten Wechselwirkungen wird in Abb. 111 verdeutlicht.

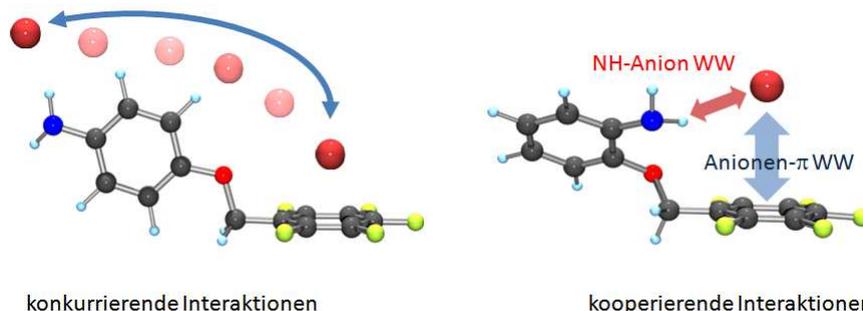
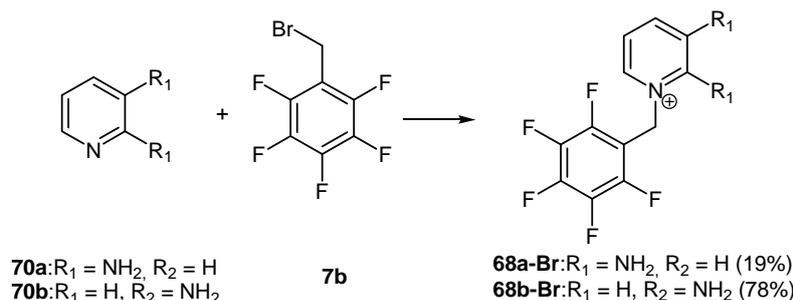


Abb. 111: Konzept der kooperierenden und konkurrierenden nicht-kovalenten Wechselwirkungen.

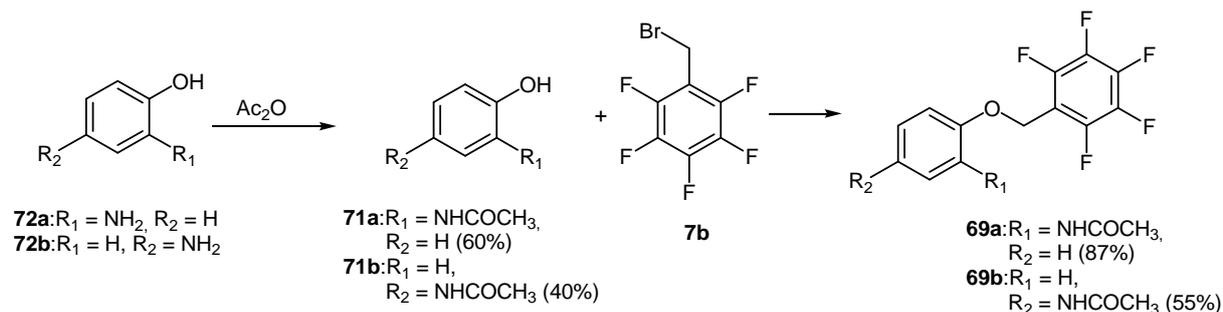
3.2.3.2.1 Synthese

Die Synthese der Aminopyridiniumsalze **68a-Br** und **68b-Br** erfolgt durch Umsetzung von äquimolaren Mengen der Aminopyridine **70a** und **70b** mit Pentafluorobenzylbromid (**7b**) in Diethylether (**68a-Br**) beziehungsweise Tetrahydrofuran (**68b-Br**) (siehe Schema 30). Die Produkte werden in Ausbeuten von 19% und 78% erhalten und sind durch analytische Standardverfahren (^1H -, ^{19}F -NMR, MS, IR, CHN) charakterisiert. Zusätzlich können Einkristalle durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in Lösungen von **68a-Br** und **68b-Br** in Dimethylformamid erhalten werden.



Schema 30: Synthese der Aminopentafluorobenzylpyridiniumbromidrezeptoren **1a** und **1b**.

Aufgrund der unzureichenden Löslichkeit der Rezeptoren **68a-Br** und **68b-Br** in Chloroform werden zusätzlich die beiden Acetamidpentafluorobenzylloxophenylderivate **69a** und **69b** synthetisiert, um deren Interaktion mit Anionen in Lösung zu studieren. Dazu werden zunächst die Acetamidphenole **71a** und **71b** dargestellt. Die Aminophenole **72a** und **72b** werden mit einem Überschuss von 1.1 Äquivalenten an Essigsäureanhydrid in Wasser suspendiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen im Hochvakuum erhält man die Zwischenprodukte in Ausbeuten von 60% und 40%. Die anschließende Umsetzung mit äquimolaren Mengen an Pentafluorobenzylbromid (**7b**) in Gegenwart von Kaliumcarbonat führt in Methanol (**69a**) beziehungsweise Acetonitril (**69b**) zu Ausbeuten von 87% und 55% (siehe Schema 31).



Schema 31: Synthese der Acetamidpentafluorobenzylloxophenylderivate **2a** und **2b**.

Die Zwischenprodukte sowie Produkte sind durch Standardanalytik charakterisiert (^1H -, ^{19}F -NMR, MS, IR, CHN-Analyse).

3.2.3.2.2 Strukturen im Festkörper

Die Aminopyridiniumderivate **68a** (siehe Abb. 112a) und **68b** (siehe Abb. 112a) kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe $P3_1$ beziehungsweise in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Geometrie der Rezeptoren im Festkörper ist sich sehr ähnlich. In beiden Strukturen stehen die Pyridinium- und die Pentafluorophenylgruppe in einem Winkel von annähernd 90° zueinander (**68a**: \angle Aryl-Aryl = 87.54° ; **68b**: \angle Aryl-Aryl = 87.90°) und interagieren durch eine verschobene Face-to-Face π - π -Wechselwirkung mit benachbarten Kationen. Die Pentafluorophenylgruppen weisen Anionen- π Wechselwirkungen zu den Bromidionen auf. Dabei sind bei **68b** etwas größere Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen des Pentafluorophenylrests und dem Anion zu beobachten als bei **68a** (**68a**: $\text{C}\cdots\text{Br} = 3.688 - 4.797 \text{ \AA}$; $\text{Z}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 4.012 \text{ \AA}$; **68b**: $\text{C}\cdots\text{Br} = 3.986 - 5.386 \text{ \AA}$; $\text{Z}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 4.538 \text{ \AA}$). In beiden Kristallen wird das Anion durch die NH-Gruppe über das elektronenarme π -System eines benachbarten Pyridiniumkations dirigiert (**68a**: $\text{NH}\cdots\text{Br} = 2.502 \text{ \AA}$; **68b**: $\text{NH}\cdots\text{Br} = 2.708 \text{ \AA}$). Zusätzlich werden für beide Ionenpaare diverse CH-Anion Wechselwirkungen zu umgebenden Kationen beobachtet (**68a**: $\text{CH}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 2.755 \text{ \AA}$, 3.235 \AA , $\text{CH}_{\text{benzyl}}\cdots\text{Br} = 3.456 \text{ \AA}$; **68b**: $\text{CH}_{\text{aryl}}\cdots\text{Br} = 2.916 \text{ \AA}$, 3.270 \AA , $\text{CH}_{\text{benzyl}}\cdots\text{Br} = 2.972 \text{ \AA}$). Anders als erwartet wird in den Kristallstruktur von **68a** das Anion nicht über dem eigenen elektronenarmen π -System fixiert, sondern über dem π -System eines benachbarten Kations. Analoge Ergebnisse sind für **68b** zu beobachten. Der Grund dafür ist die dichte Packung der Ionenpaare im Festkörper. Eine „intramolekulare“ oder „intermolekulare“ Anionen- π Wechselwirkung wird aufgrund der räumlichen Nähe der Rezeptoren energetisch gleichermaßen begünstigt. In Lösung sollte jedoch aufgrund der deutlich größeren Abstände zwischen den einzelnen Rezeptor-Anion-Komplexe die „intramolekulare“ Wechselwirkung bevorzugt sein, in der Anionen- π und NH-Anion-Interaktionen miteinander kooperieren.

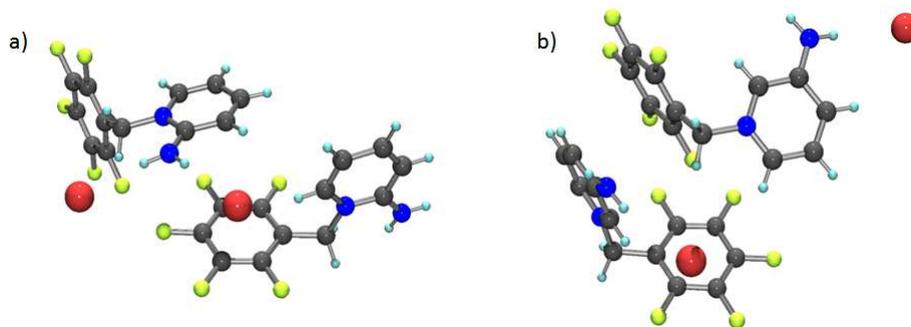


Abb. 112: Repräsentative Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen von **68a** (a) und **68b** (b).

Aufgrund der unzureichenden Löslichkeit der Pyridiniumsalze in deuteriertem Chloroform werden die Lösungsstudien an den Acetamidpentafluorobenzoyloxophenyl-Derivate **69a** und **69b** durchgeführt.

3.2.3.2.3 Lösungsstudien

Um das Konzept der kooperierenden und konkurrierenden nicht-kovalenten Wechselwirkungen in Lösung zu überprüfen werden die Rezeptoren **69a** und **69b** in deuteriertem Chloroform ($c = 0.05 \text{ mol/L}$) gelöst und mit einer 0.2 M Lösung an *n*-Tetrabutylammoniumbromid versetzt. Zur Bestimmung der Bindungskonstanten werden die Kernsignale im ^1H - sowie ^{19}F -NMR verfolgt (siehe Abb. 113).

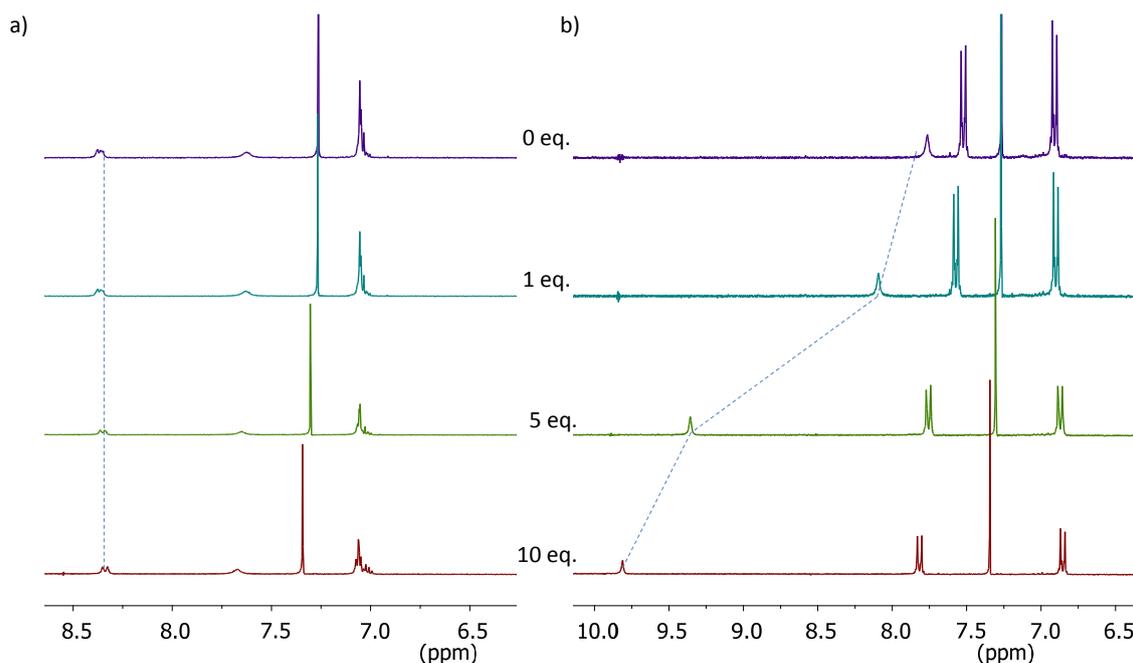


Abb. 113: Repräsentative ^1H -NMR-Spektren für die Titration von **69a** (a) und **69b** (b) mit $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ in CDCl_3 .

Bei der Zugabe von n -Tetrabutylammoniumbromid in die Rezeptorlösungen zeigt sich nur für Rezeptor **69b** eine Verschiebung der Protonensignale. Der Grund für diese Beobachtung ist die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Amidproton und dem Sauerstoffatom des Acetamidpentafluorobenzoyloxophenyls **69b** und verhindert somit eine NH-Anion Interaktion. Für **69a** ist keine intramolekulare Wechselwirkung zwischen Sauerstoffatom und dem Acetamidrest möglich, weshalb das Amidproton mit dem anionischen Gast wechselwirken kann (siehe Abb. 114). Für die ^{19}F -NMR-Spektren werden sowohl für **69a** als auch für **69b** keine chemischen Verschiebungen der Kernsignale während der Titration beobachtet. Aufgrund der fehlenden Daten des Referenzsystem **69a** wird auf die Bestimmung der Assoziationskonstante des **69b**-Br-Komplex verzichtet.

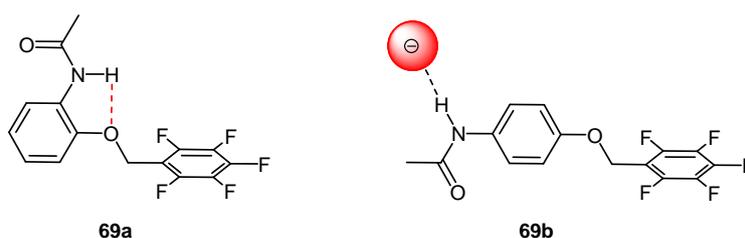


Abb. 114: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in Rezeptor **69a** sowie NH-Anion Interaktion von **69b**.

Um das Konzept zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen unter Nutzung anderer kooperierender oder kompetitiver Interaktionen in Lösung zu überprüfen sind weitere Studien notwendig. Ergebnisse zu optimierten Rezeptorsystemen stehen noch aus.

3.2.3.3 Pentafluorobenzamid-Rezeptoren

Die kristallografischen Ergebnisse aus Kapitel 3.1.7 deuten darauf hin, dass Pentafluorobenzamid-Derivate geeignet sein sollten, um die schwache Wechselwirkung zwischen elektronenarmen Aromaten und Anionen in Lösung zu studieren. Der Cokristall aus Pentafluorobenzamid und n -Tetraethylammoniumbromid belegt, dass das Anion durch die NH-Gruppe auch in Gegenwart eines

Ammoniumkationen über der Pentafluorophenyleinheit fixiert werden kann und mit dieser attraktiv interagiert. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Pentafluorobenzamid in deuteriertem Chloroform wird das entsprechende Phenylpentafluorobenzamid (**73a**) synthetisiert. Als Referenzsystem wird das analoge Dichlorbenzamid **73b** synthetisiert. Ergänzend wird das 1,2-Phenylenbis(pentafluorobenzamid) **73c** hergestellt. Laut *Spartan 08* Berechnungen und der erhaltenen Kristallstruktur aus Kapitel 3.1.7 sollte in **73a** sowie in **73c** NH- und Anionen- π Wechselwirkungen miteinander kooperieren und das Anion über den elektronendefizienten π -Systemen dirigieren. In **73b** ist die Positionierung eines Anions über dem elektronenreichen π -System aufgrund elektrostatischer Abstoßung ungünstig und ein Anion sollte durch eine Kooperation aus NH- und CH-Anion Interaktion in der Ebene des π -Systems fixiert werden. Die erwarteten Interaktionen zwischen den Rezeptoren und einem Anion sind in Abb. 115 zusammengefasst.

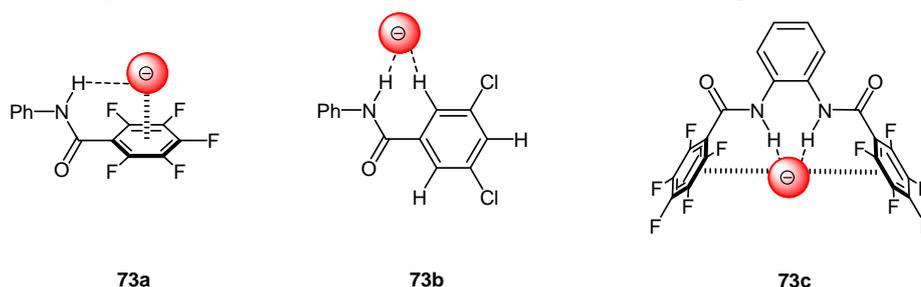
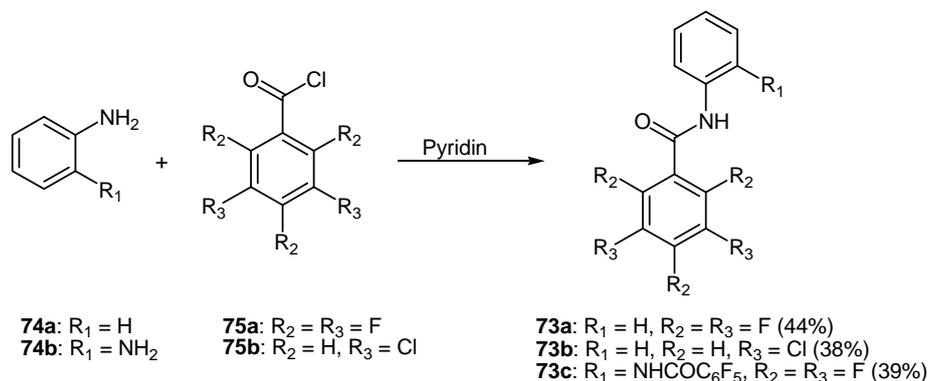


Abb. 115: Mögliche Interaktionen zwischen den Rezeptoren **73a**, **73b** und **73c** und einem Anion.

3.2.3.3.1 Synthese

Die für die NMR-Titrationsexperimente nötigen Rezeptoren werden durch Umsetzung von äquimolaren Mengen der Phenylamine **74a/74b** mit den Benzoesäurechloriden **75a** und **75b** in Gegenwart von 1.2 eq. Pyridin in DCM erhalten. Die Darstellung von **73c** erfolgt analog jedoch werden hierbei 2.0 eq. des Säurechlorids **75a** mit 1.0 eq. des Phenylendiamin **74b** versetzt (siehe Schema 32). Zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffs wird in diesem Fall kein Pyridin zugesetzt, da eine nachfolgende Separation des Produkts **73c** vom Pyridinhydrochlorid schwierig ist. Die Rezeptoren werden in Ausbeuten von 38-44% erhalten und durch analytische Standardverfahren (^1H -, ^{19}F -NMR, MS, IR, CHN) charakterisiert. Zusätzlich werden Einkristalle von **73c** erhalten, die röntgenkristallografisch untersucht werden.



Schema 32: Synthese der Benzamid-Rezeptoren **73a**, **73b** und **73c**.

3.2.3.3.2 Strukturen im Festkörper

Durch langsames Abdampfen von Acetonitril kristallisiert Phenylenbis(pentafluorobenzamid) **73c** in der triklinen Raumgruppe P-1. In der Festkörperstruktur sind die Pentafluorophenylgruppen in einem Winkel von 86.9° zueinander orientiert (siehe Abb. 116). Die beiden Amidgruppen sind nahezu parallel zueinander ausgerichtet und stehen fast orthogonal zum Phenylrest. Aufgrund dieser

Geometrie können die Rezeptor-Einheiten durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen ($\text{NH}\cdots\text{OC} = 1.925 \text{ \AA}, 2.175 \text{ \AA}$) miteinander interagieren. Dabei stapeln sich die Amid-Rezeptoren, so dass sowohl die π -Systeme der Pentafluorophenyl- als auch der Phenyleinheiten durch eine verschobene Face-to-Face π - π -Wechselwirkung ($\text{Aryl}_F\cdots\text{Aryl}_F = 3.257 \text{ \AA}, 3.475 \text{ \AA}; \text{Aryl}_H\cdots\text{Aryl}_H = 4.008 \text{ \AA}$) miteinander wechselwirken können.

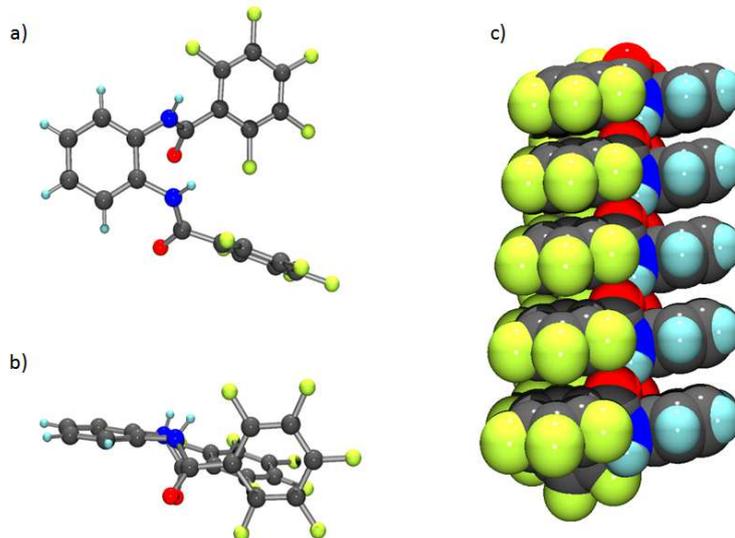
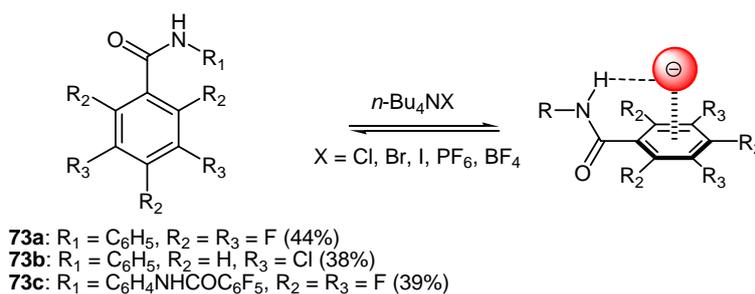


Abb. 116: Draufsicht (a) und Seitenansicht (b) auf den Amid-Rezeptor sowie ein repräsentativer Ausschnitt aus der molekularen Packung der Kristallstruktur von **73c**.

3.2.3.3.3 Lösungsstudien

Bevor die Assoziationskonstanten der Rezeptor-Anion-Komplexe bestimmt werden können, wird zunächst die Stöchiometrie der Komplexe nach der Methode von Job untersucht. Dazu werden äquimolare Stammlösungen der Rezeptoren ($c = 0.01 \text{ mol/L}$) und *n*-Tetrabutylammoniumsalze ($c = 0.01 \text{ mol/L}$) in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Phenylenbis(pentafluorobenzamid) **73c** in Chloroform wird die Bindungskonstante in deuteriertem Acetonitril ermittelt. Die untersuchten Rezeptor-Anion-Komplexgleichgewichte sind in Schema 33 zusammengefasst.



Schema 33: Untersuchte Rezeptor-Anion-Komplexgleichgewichte.

Durch Verfolgung der Amidprotonen im ^1H -NMR-Spektrum können sowohl für **73a** als auch für **73b** 1:1-Komplexe zwischen den Rezeptoren und den Anionen Chlorid, Bromid, Iodid sowie Hexafluorophosphat nachgewiesen werden (siehe Abb. 117). Die Rezeptor-Tetrafluoroborat-Komplexe besitzen eine abweichende Stöchiometrie. Die Verfolgung anderer Protonen oder der Fluorsignale im ^{19}F -NMR-Spektrum ergeben vergleichbare Ergebnisse.

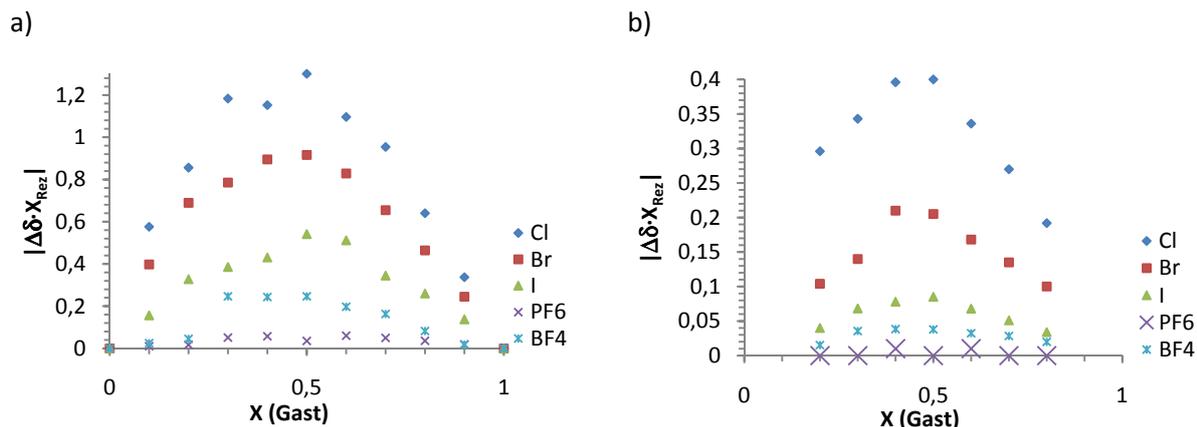


Abb. 117: a) Repräsentative Job-Plots für die Titration von **73a** mit *n*-Bu₄Cl, Br, I, PF₆ und BF₄ unter Verfolgung der Signale der NH-Protonen in CDCl₃. b) Repräsentative Job-Plots für die Titration von **73b** mit *n*-Bu₄Cl, Br, I, PF₆ und BF₄ unter Verfolgung der Signale der NH-Protonen in CDCl₃.

Die NMR-Titrationsexperimente zur Bestimmung der Assoziationskonstanten werden mit 0.01 M Rezeptor-Stammlösungen sowie 0.04 M Gastlösungen in deuteriertem Chloroform durchgeführt. Die erhaltenen Titrationskurven sowie repräsentative ¹H-NMR-Spektren sind in Abb. 118 dargestellt.

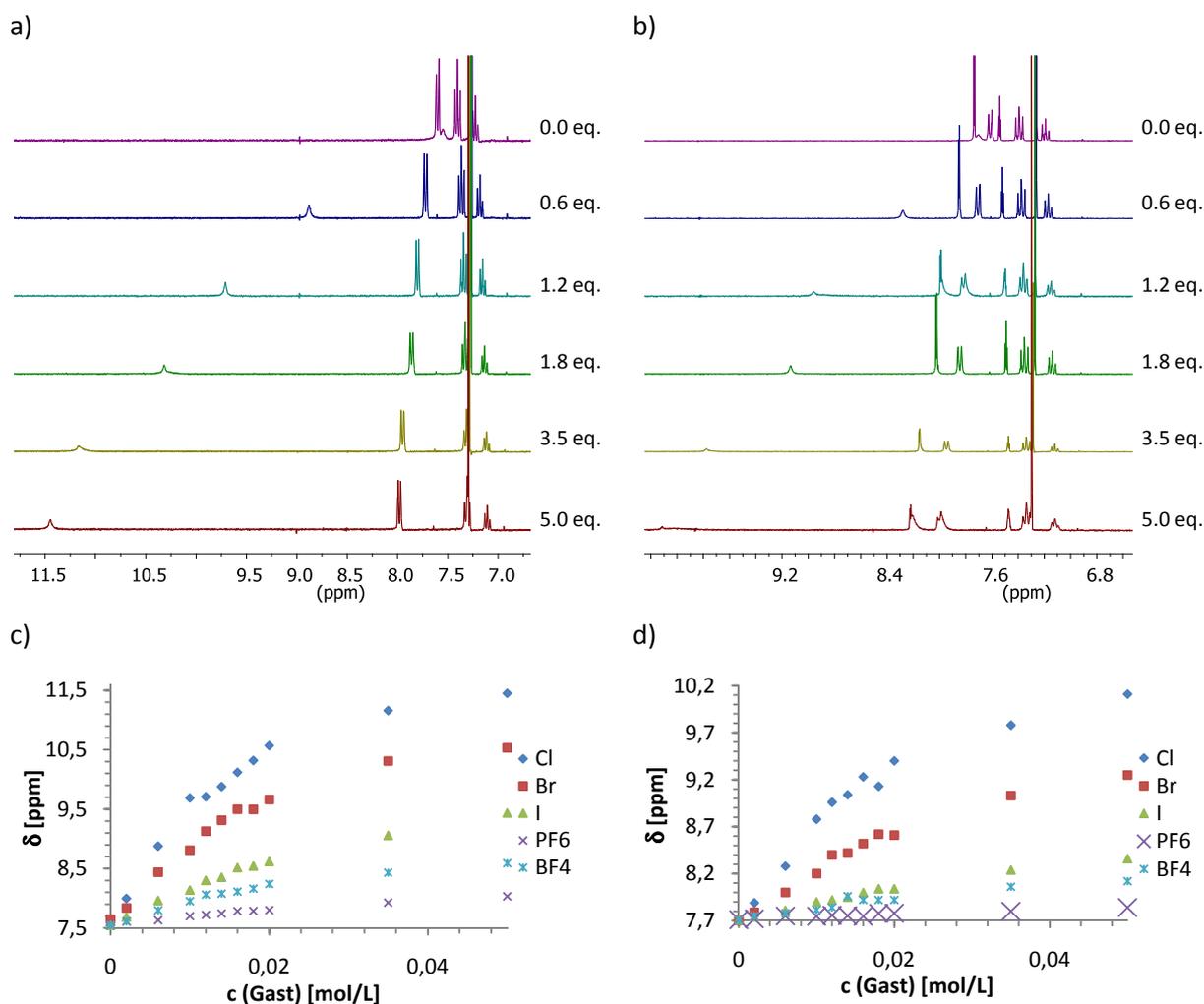


Abb. 118: Repräsentative ¹H-NMR-Spektren für Rezeptor **73a** (a) und **73b** (b) während der Titration mit *n*-BuX (X = Cl, Br, I, PF₆, BF₄) in CDCl₃ sowie die zugehörigen Titrationskurven unter Verfolgung der NH-Signale (c) und (d).

Die ermittelten Bindungskonstanten sind in Tab. 19 zusammengefasst.

Tab. 19: Bindungskonstanten K_a [M^{-1}] für die 1:1 Komplexe von **73a** und **73b** mit verschiedenen *n*-Tetrabutyl-ammoniumhalogeniden (Cl, Br, I, PF₆ und BF₄) in CDCl₃ (abgeschätzter Fehler 20 – 25%).

	Signal	Cl	Br	I	BF ₄ **	PF ₆
73a	NH	237	173	99	135	89
	CH _{ortho}	217	208	67	144	96
	CH _{meta}	348	203	111	133	107
	CH _{para}	302	224	113	153	115
	F _{ortho}	154	63	168	123	114
	F _{meta}	262	203	101	145	97
	F _{para}	236	193	94	149	98
73b	NH	163	114	82	102	74
	DCP-H _{ortho}	173	126	88	143	*
	DCP-H _{para}	209	100	119	*	*
	H _{ortho}	170	119	82	148	*
	H _{meta}	222	75	87	*	*
	H _{para}	255	*	106	*	*

* keine Systematik in der Verschiebung der Signale

** Bindungskonstante wurde bestimmt für einen von der 1:1 Stöchiometrie abweichenden Komplex

Die Auftragung der ermittelten Bindungskonstanten in Abhängigkeit der verfolgten Messsignale aus den NMR-Spektren von **73a** mit den entsprechenden *n*-Tetrabutylammoniumsalzen zeigt sowohl für die Protonen- als auch für die ¹⁹F-NMR-Spektren den gleichen Trend (siehe Abb. 119). Die Bindungskonstanten nehmen von Chlorid- über Bromid- zum Iodid-Komplex ab und steigen für Tetrafluorborat ein wenig an, um für das Hexafluorophosphat wieder abzufallen. Eine Ausnahme dabei bildet das F_{ortho}-Signal, für welches kein klarer Trend erkennbar ist. Für die Rezeptor-Anion-Komplexe von **73b** ergibt sich ein analoges Bild.

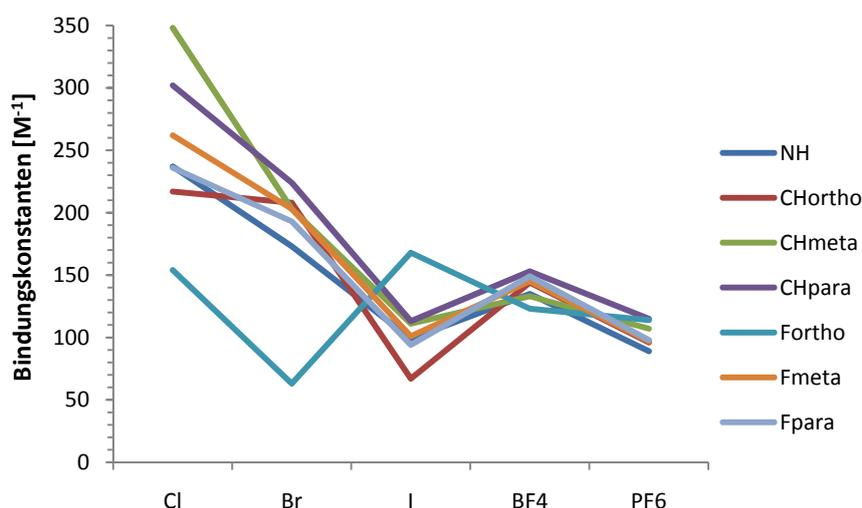


Abb. 119: Auftragung der Komplexbildungskonstanten für **73a** und Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluorborat sowie Hexafluorophosphat in Abhängigkeit des verfolgten Kernsignals im NMR-Spektrum.

Der Vergleich der Bindungskonstanten der Rezeptor-Anion-Komplexe von **73a** und **73b** zeigt, dass die Komplexbildungskonstanten für alle Anionen im Falle des Rezeptors **73b** etwas unter den Bindungskonstanten für **73a** liegen (siehe Abb. 120).

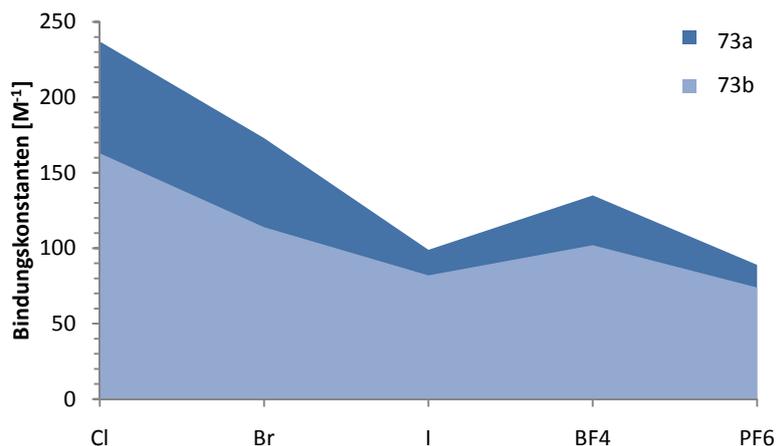


Abb. 120: Auftragung der Bindungskonstanten für die verschiedenen Rezeptor-Anion-Komplexe von **73a** und **73b**.

Dies ist das erste untersuchte Rezeptorsystem, das den zu erwartenden Trend zwischen einem elektronenreichen und einem elektronendefizienten Rezeptor zeigt.

Der Grund für diesen Trend kann zum Einen die Kooperation von NH- und Anionen- π Wechselwirkung in Rezeptor **73a** sein, welche für Rezeptor **73b** nicht möglich ist. Zum Anderen kann aber auch die Erhöhung der Azidität des Amidprotons durch eine elektronenziehende Gruppe wie das Pentafluorophenylsystem Ursache für die Differenz in den Bindungskonstanten sein.

Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten der Rezeptor-Anion-Komplexe von **73c** wird zuvor die Stöchiometrie der Aggregate bestimmt. Dazu werden 0.01 M Lösungen von **73c** sowie von *n*-Tetrabutylammoniumchlorid, -bromid, -iodid und -hexafluorophosphat in deuteriertem Acetonitril hergestellt und in verschiedenen Verhältnissen miteinander gemischt. Dabei ergibt sich für die Halogenide eine 1:1 Stöchiometrie. Die Ergebnisse für die Untersuchung mit *n*-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat lassen auf keine bestimmte Stöchiometrie schließen (siehe Abb. 121a).

Die Titrationsexperimente ergeben durch Verfolgung der Kernsignale im ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektrum und anschließender nicht-linearer Regression die Bindungskonstanten (siehe Abb. 121b).

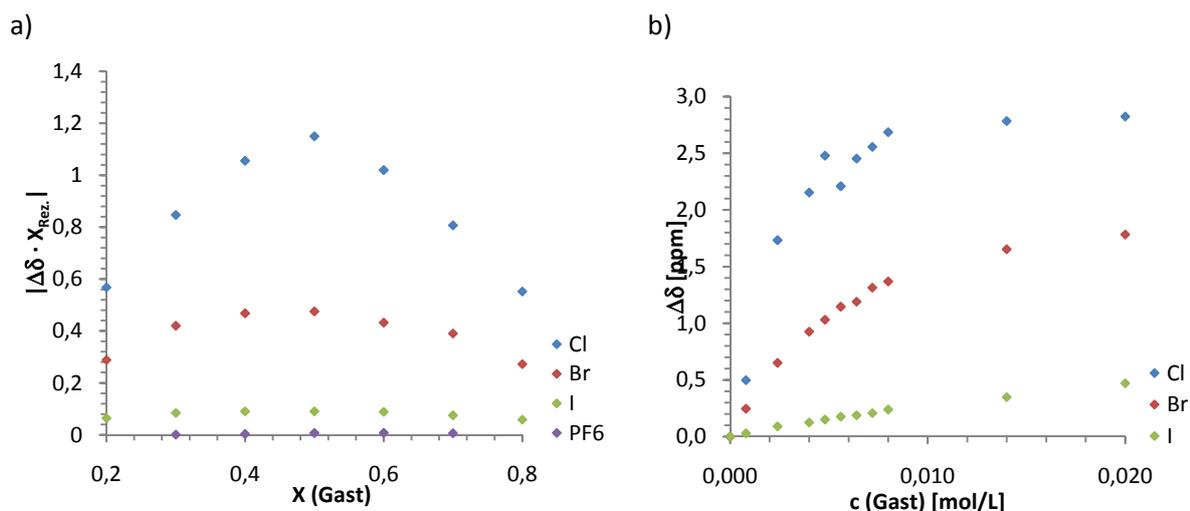


Abb. 121: a) Repräsentative Job-Plots für die Titration von **73c** mit *n*-Bu₄Cl, Br, I und PF₆ unter Verfolgung der Signale der NH-Protonen in CD₃CN. b) Repräsentative NMR-Titrationskurven Titration von **73b** mit *n*-Bu₄Cl, Br und I unter Verfolgung der Signale der NH-Protonen in CDCl₃.

Die Bindungskonstanten zeigen für die verschiedenen Signale in den Kernresonanzspektren den gleichen Trend und weisen nur eine geringe Abweichung auf. Die Bindungskonstante liegt für Chlorid um 3000 M^{-1} und nimmt für Bromid mit 600 M^{-1} zum Iodid-Komplex mit unter 200 M^{-1} hin ab. Eine Ausnahme bilden die Bindungskonstante, welche aus der Verfolgung der *ortho*-Fluorkerne resultiert. Diese weicht vor allem für den Komplex **73c**-Cl signifikant von den anderen ermittelten Assoziationskonstanten ab. Der Grund für diese Beobachtung könnte eine intramolekulare Wasserstoffbrücke des *ortho* Fluoratoms zum Amidproton sein. Die Bindungskonstanten sind in Tab. 20 zusammengefasst und in Abb. 122 grafisch dargestellt.

Tab. 20: Bindungskonstanten K_a [M^{-1}] für die 1:1 Komplexe von **73c** mit verschiedenen *n*-Tetrabutyl-ammoniumhalogeniden (Cl, Br, I) in CD_3CN (abgeschätzter Fehler 20 – 25%).

	Cl	Br	I
NH	3345	637	182
H_{ortho}	3198	645	203
H_{meta}	3060	606	148
F_{ortho}	4683	800	134
F_{meta}	3401	602	156
F_{para}	3660	625	186

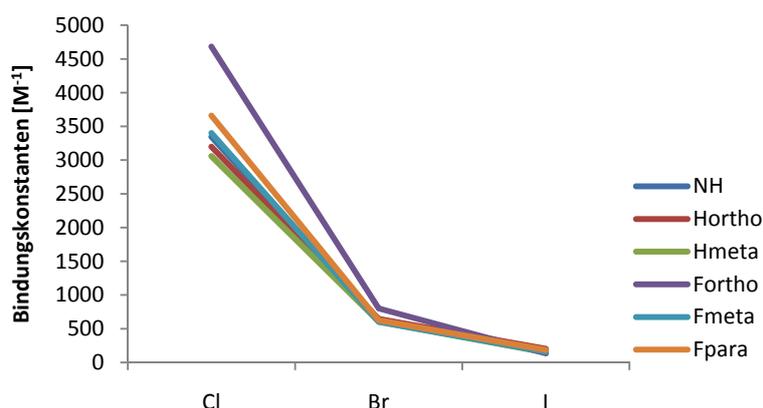


Abb. 122: Auftragung der Komplexbildungskonstanten für **3c** und Chlorid, Bromid sowie Iodid in Abhängigkeit des verfolgten Kernsignals im NMR-Spektrum.

3.2.3.3.1 Studien in der Gasphase

Neben den Titrationsexperimenten in Lösung wird für Rezeptor **73c** ein ESI-MS-Experiment durchgeführt, welches die in Lösung beobachtete Selektivität für Chloridionen in der Gasphase bestätigen soll. Dazu werden äquimolare Mengen des Rezeptors **73c** und *n*-Tetrabutylammonium-chlorid, -bromid und -iodid gemischt und in Acetonitril aufgenommen. Die Lösung wird in das ESI-Massenspektrometer injiziert und das Negativspektrum wird aufgezeichnet. Zusätzlich wird analog eine Lösung des Rezeptors mit *n*-NBu₄Br und *n*-NBu₄I sowie eine Mischung des Rezeptors mit *n*-NBu₄I analysiert. Die erhaltenen Massenspektren sind in Abb. 123 dargestellt.

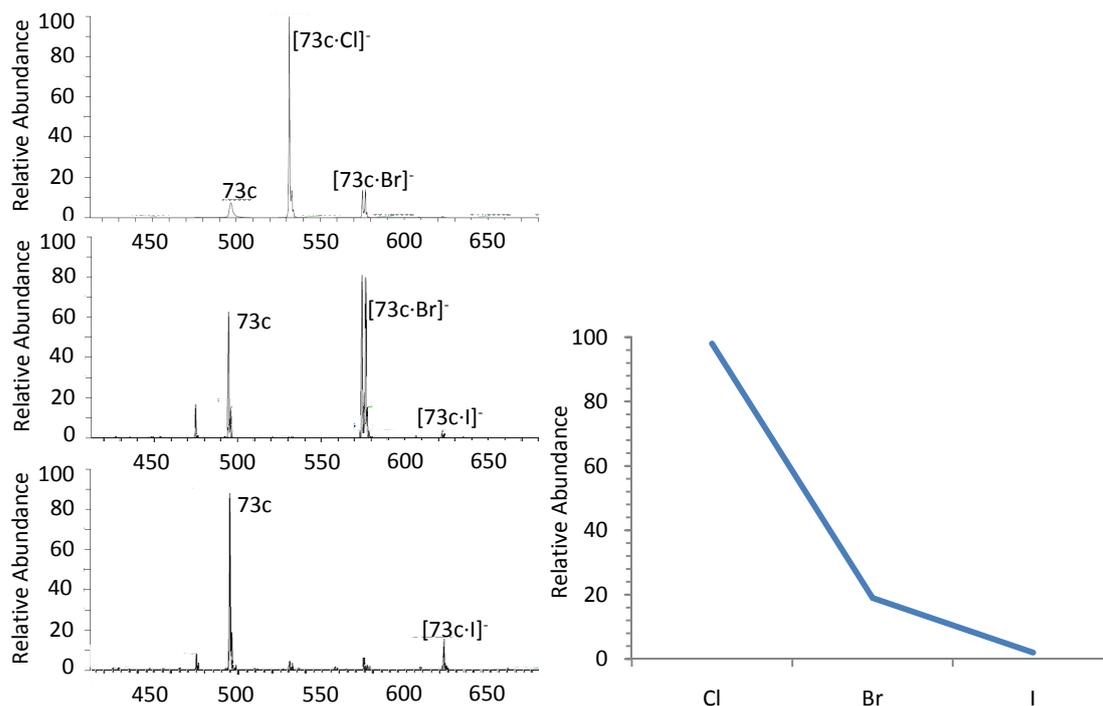


Abb. 123: ESI-Massenspektren zur Untersuchung der Anionenselektivität des Rezeptors **73c** unter Verwendung von Gemischen aus **73c**/*n*-Bu₄NCl/*n*-Bu₄NBr/*n*-Bu₄NI (oben), **3c**/*n*-Bu₄NBr/*n*-Bu₄NI (mittel) und **73c**/*n*-Bu₄NI (unten) in CH₃CN sowie eine Auftragung der relativen Häufigkeiten der verschiedenen Rezeptor-Anion-Komplexe (rechts).

Das ESI-Massenspektrum zeigt in Anwesenheit aller Anionen ein Signal bei $m/z = 531.6$ mit einer relativen Häufigkeit von 98, welches dem Rezeptor-Chlorid-Komplex **73c**-Cl zugeordnet werden kann. Das Signal bei $m/z = 576.9$ mit einer Häufigkeit von 19 entspricht dem Aggregat **73c**-Br. Der Iodid-Komplex bei $m/z = 622.8$ besitzt nur eine Häufigkeit von 2. Eine Auftragung der relativen Häufigkeit der verschiedenen Rezeptor-Anionen-Komplexe spiegelt den gleichen Kurvenverlauf, wie die entsprechende Auftragung der Bindungskonstanten wider.

Ergänzend werden die Massenspektren der Gemische **73c**/*n*-Bu₄NBr/*n*-Bu₄NI und **3c**/*n*-Bu₄NBr/*n*-Bu₄NI aufgezeichnet. Der Vergleich dieser Massenspektren belegt, dass selbst wenn kein kompetitives Anion in Lösung vorliegt der **73c**-I-Komplex nur eine relative Häufigkeit von 18 aufweist. Das Signal bei $m/z = 494.7$ entspricht dem ionisierten Rezeptormolekül.

Die ESI-MS-Studie deutet auf eine die Präferenz des Phenylenbis(pentafluorobenzamid) **73c** Chloridionen zu binden. Die Abnahme der Komplexstabilität in der Reihenfolge **73c**-Cl > **73c**-Br > **73c**-I scheint bestätigt zu werden. Man muss hierbei beachten, dass die angegebenen Daten nicht über die ESI-response Faktoren korrigiert werden.

Die Ursache für den beobachteten Trend kann allerdings nicht durch die Wechselwirkung der Anionen mit den elektronendefizienten π -Systemen erklärt werden. Um eine eindeutige Aussage über den Beitrag der Anionen- π Wechselwirkung an den beobachteten Aggregaten treffen zu können, ist die Untersuchung weiterer Referenzsysteme erforderlich, deren Reste die Azidität der Amidprotonen im gleichen Maße beeinflussen wie die C₆F₅-Einheiten, gleichzeitig aber keine Anionen- π Wechselwirkungen ausbilden können. Erschwerend kommt die in der Kristallstruktur von **73c** sowie durch Experimente mit variierender Rezeptor-Konzentration beobachtete Aggregation der

Amid-Rezeptoren hinzu. Phenylenbis(pentafluorobenzamid) (**73c**) besitzt eine geringe Löslichkeit in Chloroform, welche durch Zugabe von *n*-Tetrabutylammoniumsalzen deutlich erhöht werden kann. Dies deutet daraufhin, dass die im Festkörper von **73c** zu beobachtenden Oligomere durch die Zugabe von Anionen aufgebrochen werden und somit **73c** in Chloroform löslich ist (siehe Abb. 124).

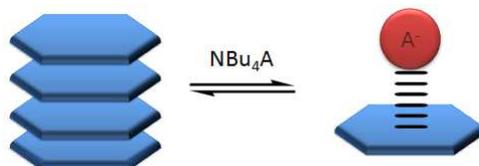


Abb. 124: Gleichgewicht zwischen dem Rezeptor-Oligomer und dem Rezeptor-Anion-Komplex bei der Zugabe von *n*-Bu₄NX (X = Cl, Br, I, PF₆ und BF₄).

3.2.3.4 Carbazolrezeptoren

Schon in der Diplomarbeit wurde versucht 1,8-Bispentafluorophenyl-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**76**) zu synthetisieren. Weiterführende Arbeiten unter Verwendungen verschiedener Schutzgruppen, wie Benzyl-, Tosylat-, Acetamid-Schutzgruppen für das Carbazol-Stickstoffatom sowie verschiedene C-C-Kupplungsmethoden, darunter auch photochemische Versuche (Suzuki, Kupferkatalyse, Decarboxylierung etc.) führten allerdings nicht zum gewünschten Produkt.

Aus diesem Grund wird durch Einführung von Amingruppen in den Positionen 1 und 8 ein Bispentafluorobenzamid **77** synthetisiert, welches in der Lage sein sollte durch zwei Amidprotonen sowie der NH-Gruppe des Carbazolgrundgerüsts ein Anion zwischen den beiden elektronendefizienten Aromaten zu fixieren (siehe Abb. 125).

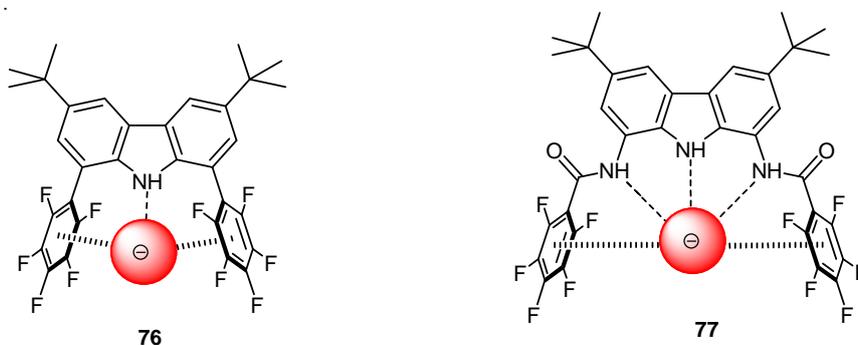
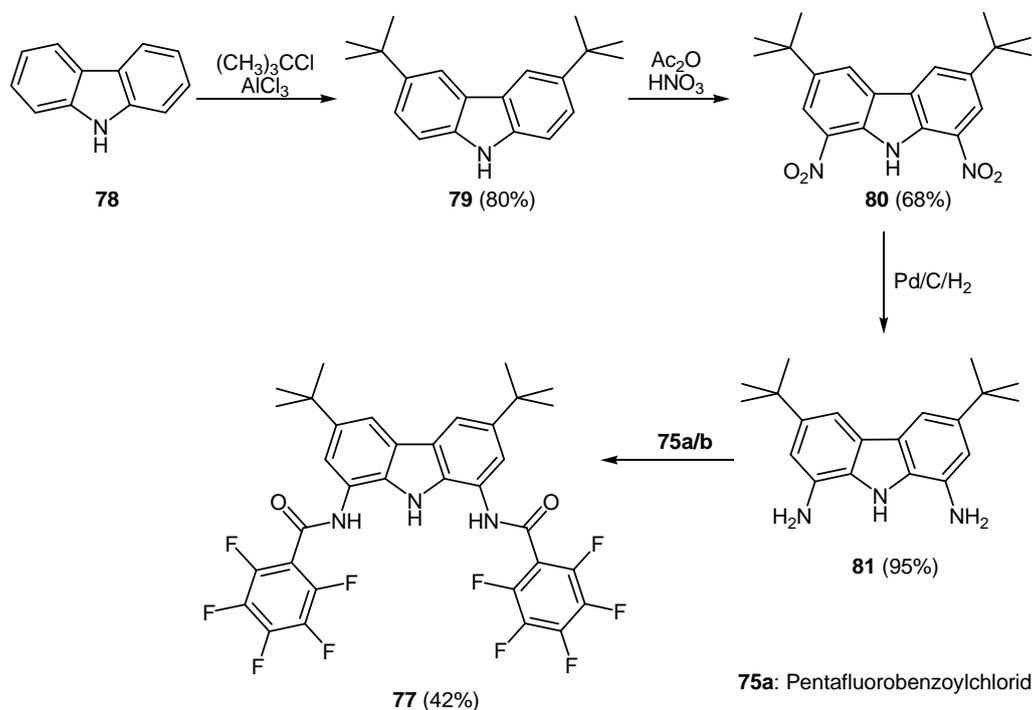


Abb. 125: Carbazol-Rezeptor **76** und **77** zur Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen.

3.2.3.4.1 Synthese

Die Syntheseroute zum 1,8-Bis(pentafluorobenzamid)-3,6-di-*tert*-butylcarbazols (**77**) ist in Schema 34 dargestellt.



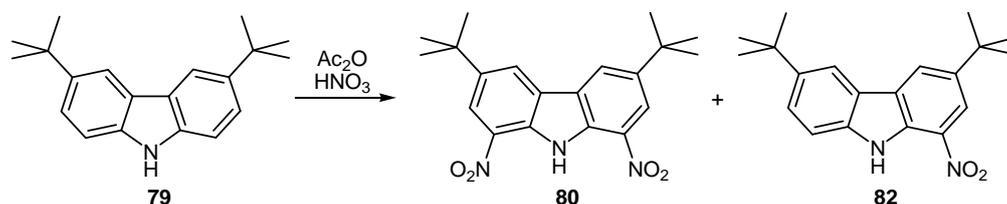
Schema 34: Synthese von 1,8-Bis(pentafluorobenzamid)-3,6-di-*tert*-butylcarbazols (**77**).

Für die Synthese des 1,8-Bis(pentafluorobenzamid)-3,6-di-*tert*-butylcarbazols (**77**) wird zunächst Carbazol mit *tert*-Butylchlorid und Aluminiumtrichlorid in DCM in einer Friedel-Crafts-Alkylierung umgesetzt und führt zum 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (**79**). Nach Umkristallisation aus Hexan wird das Produkt in einer Ausbeute von 80% erhalten.

Die sich anschließende Nitrierung des 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (**79**) in einem Gemisch aus Essigsäure und Essigsäureanhydrid führte zu einer geringen Ausbeute, weshalb die Synthese durch Variation der Reaktionsparameter optimiert wird. Der Grund dafür ist, dass neben dem gewünschten dinitrierten Produkt **80** auch das mononitrierte Carbazolderivat **82** gebildet wird. Dieses kann durch Auswaschen von **5** mit Chloroform abgetrennt werden und erneut nitriert werden.

Die Optimierungsversuche der Dinitrierung des 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (**79**) in einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Essigsäure sind in Tab. 21 zusammengefasst.

Tab. 21: Reaktionsoptimierung der Dinitrierung von 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (**79**) mit HNO₃ (65%) in AcOH/Ac₂O (7:2).



Ansatz	HNO ₃ [eq.]	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Produktverhältnis 80:82 [%]*	Ausbeute 5 [%]**
A1	2	135	1.5	60:40	38
A2	4	135	1.5	50:50	32
A3	4	135	0.5	55:45	37
A4	2	135	24	100:0	28
A5	2	110	0.25	50:50	48
A6	1	110	0.25	0:100	0
A7	5	110	1	90:10	68

* Abgeschätzt aus den Integralen der Produkte im ¹H-NMR-Spektrum

** Ausbeute des isolierten Produkts

Aus der Tabelle lässt sich entnehmen, dass sich 1,8-Dinitro-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**80**) bei einer Reaktionstemperatur von 110°C, fünf Äquivalenten Salpetersäure und einer Reaktionsdauer von einer Stunde, nach Umkristallisation aus Methanol, in einer Ausbeute von 68% erhalten lässt.

Die Reduktion zum 1,8-Diamino-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**81**) kann in ethanolischer Lösung mit Natriumdithionit in Gegenwart von Kaliumhydroxid oder durch Hydrierung in Methanol mittels Palladium auf Aktivkohle im Autoklaven erfolgen. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Ausbeuten für die Reduktion mit Natriumdithionit (23-78%) ist die Hydrierung im Autoklaven zu bevorzugen.

Die abschließende Umsetzung des 1,8-Diamino-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**81**) mit Pentafluorbenzoylchlorid **75a** in absolutem Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre führt mit einer Ausbeute von 42% zum gewünschten 1,8-Bis(pentafluorobenzamid)-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**77**).

Alle Zwischenprodukte sowie das 1,8-Bis(pentafluorobenzamid)-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**77**) wurde mittels analytischen Standardverfahren charakterisiert. Versuche Einkristalle von **77** zu erhalten führten bislang nicht zum Erfolg.

3.2.3.4.2 Lösungsstudien

Der synthetisierte 1,8-Bis(pentafluorobenzamid)-3,6-di-*tert*-butylcarbazolrezeptor (**77**) ist unlöslich in deuteriertem Chloroform. Daher werden NMR-Titrationsexperimente in deuteriertem Dimethylsulfoxid durchgeführt. Erste Ergebnisse zeigen, dass Rezeptor **77** bei der Zugabe von *n*-Tetrabutyl-ammoniumbromid in Dimethylsulfoxid-d₆ sowohl im ¹H- als auch im ¹⁹F-NMR-Spektrum keine Verschiebung der Kernsignale zeigt. Der Grund dafür ist die Solvatisierung der Anionen durch Dimethylsulfoxid sowie darin enthaltenes Wasser. Desweiteren kann Dimethylsulfoxid selbst mit dem Amid-Rezeptor interagieren. Aufgrund des großen Überschuss an Dimethylsulfoxid in Relation zum *n*-

Tetrabutylammoniumbromid wird der Amidrezeptor blockiert und reagiert somit nicht auf die Zugabe eines Anions (siehe Abb. 126).

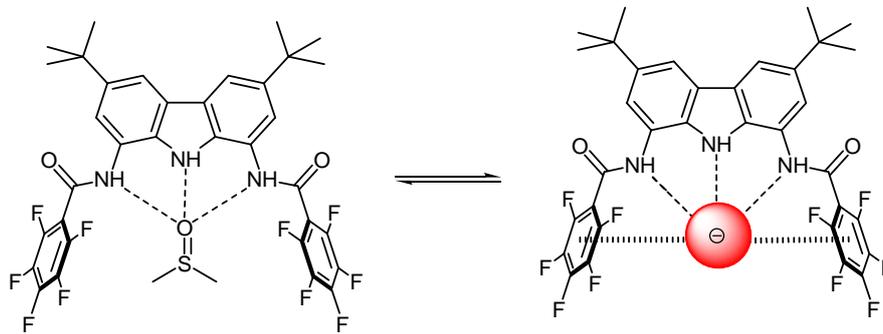


Abb. 126: Konkurrierende Komplexe bei der Titration von Bis(pentafluorobenzamid)-Rezeptor **77** mit $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ in DMSO-d_6 .

Um dennoch eine Aussage über die Komplexbildungskonstanten zu erhalten sind NMR-Titrationsexperimente in deuteriertem Acetonitril erforderlich. Ergebnisse dazu liegen bislang nicht vor.

3.2.4 Problematik der Untersuchung von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung

Die aus den NMR-Titrationsexperimenten erhaltenen Daten belegen, dass die untersuchten Phosphonium-, Pyridinium- und Amid-Rezeptoren geeignet sind, um attraktive Wechselwirkungen zwischen den Rezeptormolekülen und verschiedenen Anionen in Lösung nachzuweisen. Allerdings zeigen die Kapitel 3.2.2.1 und 3.2.2.2, dass bei der Bestimmung von differentiellen Bindungskonstanten bei der Titration von Pentafluorobenzylphosphonium- bzw. -pyridiniumhexafluorophosphat und -tetrafluoroborat Coloumb- sowie CH-Anion-Wechselwirkung die Interaktion der Anionen mit elektronendefizienten π -Systemen überlagern.

Durch die Synthese ladungsneutraler Rezeptoren mit Hydroxyl- bzw. Amidgruppen, die ein Anion über der Pentafluorophenyl-Einheit stabilisieren, wurde die Coloumb- sowie eine dominante CH-Anion-Wechselwirkung, welche das Anion vom elektronendefizienten Aromaten abwendet, ausgeschlossen. Die NMR-Experimente zeigen, dass sowohl die Halogenid-Ionen als auch die schwach koordinierenden Anionen, Hexafluorophosphat und Tetrafluoroborat, mit den Rezeptoren interagieren. Der Vergleich der erhaltenen Bindungskonstanten für die Phenylbenzamide **73a** und **73b** zeigt größere Aggregationskonstanten für die **73a**-X-Komplexe ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{PF}_6, \text{BF}_4$) als für die entsprechenden **73b**-X-Komplexe. Allerdings kann diese Beobachtung sowohl durch die Kooperation von NH- und Anionen- π Wechselwirkung als auch durch eine erhöhte Azidität des NH-Protons aufgrund der elektronenziehenden C_6F_5 -Gruppe erklärt werden. Desweiteren deuten die Kristallstrukturen sowie Experimente mit verschiedenen Rezeptorkonzentrationen in Chloroform auf ein Gleichgewicht zwischen einem Rezeptoroligomer und dem Rezeptor-Anion-Komplex hin. Dies erschwert eine Aussage über die Ursache der erhaltenen Trends in den Bindungskonstanten.

Diese Beobachtungen verdeutlichen die Problematik der quantitativen Erfassung einer schwachen intermolekularen Kraft in Lösung. Neben der relevanten Wechselwirkung (Anion- π Wechselwirkung) ergeben sich die beobachteten Gesamtassoziationskonstanten zwischen Rezeptor und Anion aus einer Vielzahl von intermolekularen Kräften. Mit der Bestimmung der Bindungskonstante wird ein Mittelwert für die in der Lösung stattfindenden Interaktionen erhalten. So werden beispielweise auch die repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen der Ionen der *n*-Tetrabutylammonium-Salze sowie deren Solvatation berücksichtigt. Aufgrund der Nutzung der gleichen Ammoniumsalze in allen Titrationen lässt sich dieser Einfluss allerdings vernachlässigen. Die Interaktionen dieser Ionen sowie der Solvensmoleküle mit den Rezeptoren lässt sich jedoch mit der gewählten Methode nicht separieren. Das in Kapitel 3.2.3.3 beobachtete Gleichgewicht zwischen Rezeptoroligomer und dem Rezeptor-Anion-Komplex erschwert zusätzlich eine selektive Aussage zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen Anion und Rezeptor. Außerdem können die Rezeptor-Anion-Paare durch verschiedene attraktive (CH-Anion-, Coloumb- und Anionen- π Interaktionen) und repulsive Wechselwirkungen (CF-Anion, Dipol-Anion-Interaktionen) miteinander interagieren. Das komplexe Zusammenspiel der einzelnen nicht-kovalenten Wechselwirkungen macht eine selektive Aussage über eine Wechselwirkung, die vermutlich nur eine Bindungskonstante von einigen Kilojoule pro Mol aufweist, extrem schwierig. Abb. 127 fasst die konkurrierenden, nicht-kovalenten Wechselwirkungen in Lösung zusammen.

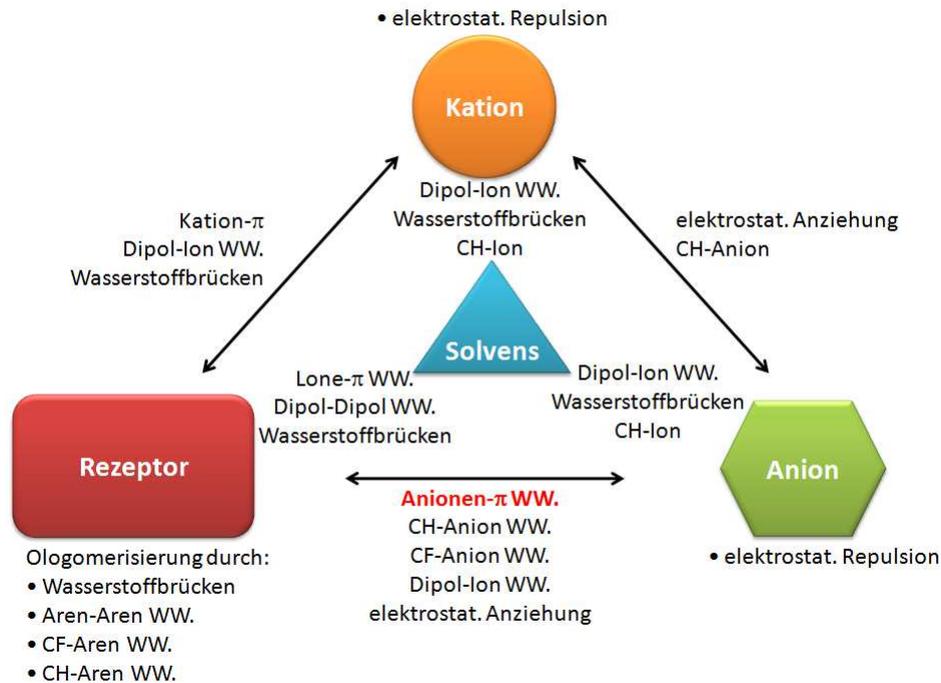


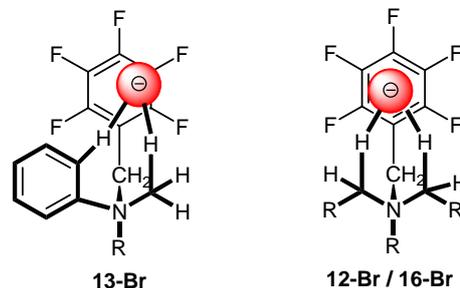
Abb. 127: Konkurrierende intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Rezeptor, Ionen des Ammoniumsals und dem Lösungsmittel.

Die durchgeführten Lösungsstudien zeigen, dass eine selektive Aussage über den Beitrag der Anionen- π Wechselwirkung an der Gesamtassoziationskonstante des Rezeptor-Anion-Komplexes nur dann möglich ist, wenn alle anderen intermolekularen Kräfte durch Referenzexperimente separiert werden können. Dies erfordert die Synthese eines Anionenrezeptors, der möglichst wenig andere nicht-kovalente Wechselwirkungen eingeht. Außerdem stellt sich die Frage, ob NMR-Titrationsexperimente zum Nachweis nicht-kovalenter Interaktionen mit Bindungsenergien von wenigen Kilojoule pro Mol eine geeignete Methode ist. Möglicherweise sind sensiblere und weniger fehlerbehaftete Verfahren wie die UV-Vis-Spektroskopie oder die isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) zur Untersuchung der Relevanz von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung geeignetere Methoden.

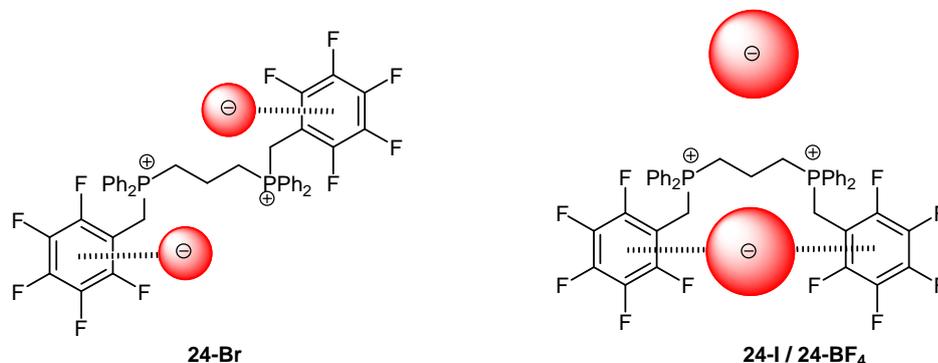
4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertationsschrift beschäftigte sich mit der Aufklärung der Natur von Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper sowie in Lösung. Im Festkörper konnten dabei die folgenden Beobachtungen gemacht werden:

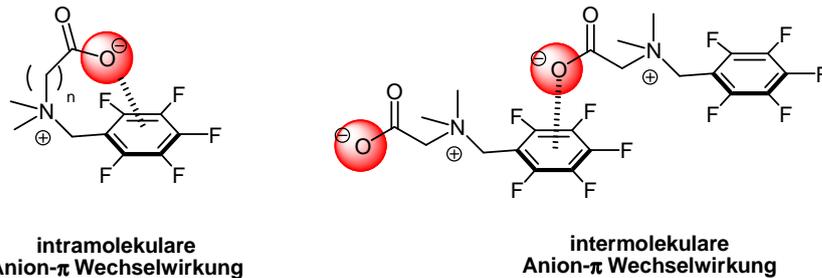
1. Die Position der Anionen über dem elektronenarmen π -System im Festkörper ist flexibel und wird durch Packungseffekte sowie kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle beeinflusst. Durch eine geeignete Wahl der Substituenten sowie eine optimierte Rezeptor-Geometrie lässt sich die Position des Anions über der C_6F_5 -Einheit bestimmen. Dabei sind die Anionen bei hochsymmetrischen, rigiden Grundgerüsten zentral über dem π -System positioniert, wohingegen in weniger symmetrischen und flexibleren Rezeptoren das Anion an den Rand des π -Systems gedrängt wird.



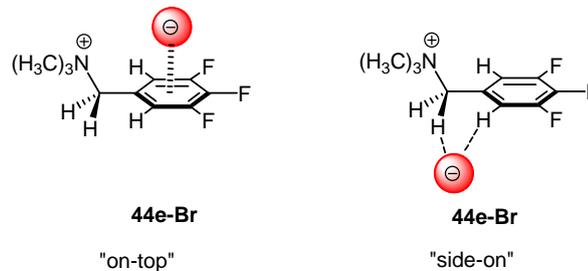
2. Die Anionengeometrie besitzt keinen Einfluss auf die Interaktion mit elektronendefizienten Aromaten. Jedoch spielt die Größe der Anionen eine Rolle und kann zu signifikanten Änderungen in der molekularen Packung führen.



3. Pentafluorophenylgruppen interagieren mit Polyhalogeniden und können instabile anionische Spezies wie das Tetraiodiddianion (I_4^{2-}) unter Beteiligung von Anionen- π Wechselwirkungen stabilisieren.
4. Pentafluorobenzylammoniumbetaine weisen im Festkörper intermolekulare Interaktionen der Carboxyl-/Sulfonatgruppe und der Pentafluorophenyleinheit zwischen benachbarten Ionenpaaren auf. Eine intramolekulare Anionen- π Wechselwirkung konnte im Festkörper allerdings nicht beobachtet werden. In Lösung sollte eine solche Wechselwirkung aus entropischen Gründen begünstigt sein.



5. Die Studie zum Fluorierungsgrad der elektronenarmen Gruppe belegt eine starke Abhängigkeit der Anionen- π Wechselwirkung von der Elektronendichte des π -Systems. Penta- und Tetrafluorophenylgruppen sind elektronenarm genug um attraktiv mit Anionen interagieren zu können. In Tri- und Difluorophenylsystemen wird das Anion zwar über dem π -System fixiert, besitzt aber einen zu großen Abstand zum Aromaten um mit diesem attraktiv wechselwirken zu können. Ein besonderer Fall tritt ein, wenn die ortho-Position des Aromaten durch ein Wasserstoffatom besetzt ist. Das Anion wird durch CH-Anion Wechselwirkungen in der „side-on“ Position in der Ebene des Aromaten fixiert. Diese Ergebnisse konnten auch durch quantenchemische Studien untermauert werden.



6. Anionen interagieren mit Rezeptoren mit mehreren Pentafluorophenylgruppen in der Regel intermolekular im Kristallverbund. Der Grund dafür ist, dass im Kristall die dichte Packung der Moleküle intermolekulare und intramolekulare Wechselwirkungen gleichermaßen begünstigt. In Lösung sollten die intramolekulare Wechselwirkungen bevorzugt sein.
7. Die Festkörperstruktur des Pentafluorobenzamids **56-Br**(*n*-Bu₄N) zeigt, dass auch ladungsneutrale, metallfreie Rezeptoren attraktiv mit Anionen durch Anionen- π Wechselwirkungen interagieren können.

Die Vielzahl der erhaltenen Kristallstrukturen belegt, dass Anionen- π Wechselwirkungen im Festkörper beobachtet werden können und dass aufgrund der großen Anzahl an Strukturen, in denen das Anion über dem elektronendefizienten π -System lokalisiert ist, kein Kristallisationseffekt ist. Die attraktive Wechselwirkung von Pentafluorophenylgruppen und Anionen ist allerdings schwach und kann leicht von cokrystallisierten Lösungsmittelmolekülen sowie Packungseffekten überdeckt werden. Eine quantitative Aussage aus den Festkörperstrukturen ist nicht möglich.

Neben den kristallografischen Untersuchungen wurde die Anionen- π Wechselwirkung auch in Lösung untersucht. Dabei wurden die folgenden Resultate erzielt:

1. Die Bestimmung von differentiellen Bindungskonstanten von Pentafluorobenzylphosphonium und -pyridiniumsalzen mit schwach und stark koordinierenden Anionen ermöglicht keine Aussage über die Relevanz von Anionen- π Wechselwirkungen in Lösung. Die Wechselwirkung zwischen den Pentafluorophenylgruppen und den Anionen wird durch konkurrierende CH-Anionen Wechselwirkungen sowie die Coloumb-Anziehung zwischen den Ionenpaaren überdeckt.
2. Ladungsneutrale Benzamid-Rezeptoren belegen eine Differenz zwischen Systemen mit elektronenreichen und elektronenarmen Aromaten. Ob die höheren Bindungskonstanten der Pentafluorobenzamidrezeptoren auf einen zusätzlichen Beitrag der Anionen- π Wechselwirkung oder eine erhöhte Azidität der Amidprotonen zurückzuführen ist, konnte jedoch bislang nicht ermittelt werden.
Außerdem können Solvatationseffekte sowie andere kompetitive intramolekulare Wechselwirkungen bei den gewählten Methoden nicht hinreichend separiert werden.

Die Frage der Relevanz der Anionen- π Wechselwirkung in Lösung konnte durch die durchgeführten Titrationsexperimente bislang nicht geklärt werden. Aufgrund der Bindungsenergien von vermutlich nur wenigen Kilojoule pro Mol wird die Interaktion zwischen Anionen und elektronendefizienten π -Systemen leicht von konkurrierenden Wechselwirkungen überlagert und spielt daher vermutlich nur eine geringe Rolle bei der Erkennung von Anionen.

Trotzdem sei darauf hingewiesen, dass die Nutzung von Anionen- π Wechselwirkungen zum Design innovativer Anionenrezeptoren geeignet ist und zu neuen Anwendungen in der supramolekularen Chemie führen kann. Das Potenzial dieser Wechselwirkung muss dafür allerdings durch weiterführende Studien aufgeklärt und mit Hilfe von neuartigen Konzepten genutzt werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Anmerkungen

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und bei Bedarf getrocknet⁸³.

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros Organics, Alfa Aesar, Fluorochem, Merck und Sigma Aldrich erworben.

5.2 Anmerkungen zur Analytik

¹H-NMR Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Mercury 300 sowie Inova 400 der Firma Varian aufgenommen. Die Proben wurden gelöst in deuteriertem Chloroform (CDCl₃), Methanol (MeOD) oder Dimethylsulfoxid (DMSO-d₆) vermessen. Die chemische Verschiebung wird in ppm relativ zum internen Standard Tetramethylsilan ($\delta = 0$) angegeben. Desweiteren sind die Spinmultiplizitäten, die Kopplungskonstante J in Hertz (Hz) und die relative Anzahl der Protonen angegeben. Für die Spinmultiplizitäten werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sex = Sextett und m = Multipllett.

¹⁹F-NMR Spektroskopie

Die ¹⁹F-NMR-Spektren wurden ebenfalls auf den Geräten Mercury 300 sowie Inova 400 der Firma Varian aufgenommen. Die Proben wurden gelöst in deuterierten Lösungsmitteln vermessen und die chemische Verschiebung wurde in ppm relativ zu Tetramethylsilan aufgezeichnet. Ferner werden die Spinmultiplizität, die Kopplungskonstante sowie die relative Anzahl an ¹⁹F-Kernen aus der Integration ermittelt.

Massenspektrometrie

Die Elektronenstoßionisations-Massenspektren (EI) wurden auf den Geräten SSQ 7000 und MAT 95 der Firma Finnigan aufgenommen bei einer Ionisationsspannung von 70 eV. Die Elektrosprayionisations-Massenspektren (ESI) wurden mit den Geräten Thermo Finnigan LCQ Deca XP Plus sowie ThermoFischer Scientific LTQ Orbitrap XL aufgezeichnet. Es werden jeweils das m/z-Verhältnis des Fragments, die Intensität des Peaks sowie die Summenformel des Fragments angegeben.

IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Gerät PE-1760FT der Firma Perkin Elmer. Alle Proben wurden in KBr-Presslingen in einem Bereich von 4000-650 cm⁻¹ aufgenommen. Die Absorption ist in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben. Es werden die folgenden Abkürzungen für die Signalintensitäten der Transmission verwendet: w (weak 70-100 %), m (medium 30-70 %), s (strong 10-30 %) und vs (very strong 0-10 %).

UV-Vis-Spektren

Die UV-Vis-Spektren wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Weinhold am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen aufgenommen. Die Messungen erfolgten auf einem Cary 2E-Spektrometer der Firma Varian. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima sowie das verwendete Lösungsmittel werden angegeben.

Elementaranalyse

Die CHN-Elementar-Analyse erfolgte mit den Geräten Elementar varioEL und Elementar varioEL cube. Es werden die berechneten sowie die gemessenen Anteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Prozent (%) angegeben.

Schmelzpunkte

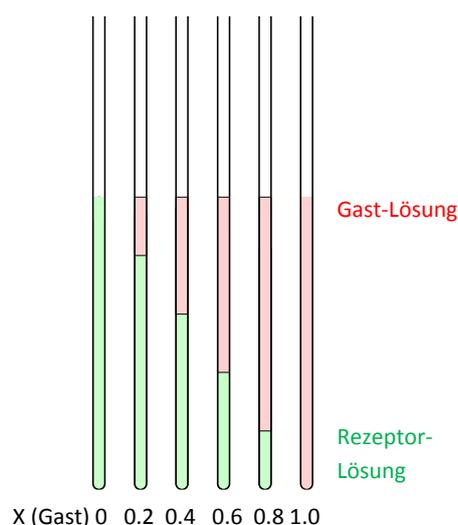
Die Schmelzpunkte wurden auf einem B-540-Schmelzpunktbestimmungsgerät der Firma Büchi gemessen. Die angegebenen Werte sind nicht korrigiert.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Einkristalle erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. Arto Valkonen aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Kari Rissanen am Institut für Organische Chemie der Universität Jyväskylä.^D Detaillierte Angaben zu den einzelnen Strukturen sowie cif-Files können dort erfragt oder unter den in dieser Arbeit angegebenen CCDC-Nummern aus der Cambridge Data-Base erhalten werden.

5.3 Bestimmung der Bindungskonstanten

Durchführung der Job-Plots



Die Gleichung zum Berechnen der Komplexdissoziationskonstante K_d gilt nur für 1:1-Komplexe. Aus diesem Grunde wird vor der NMR-Titration ein Job-Plot angefertigt. Dazu werden äquimolare Lösungen von Gast und Rezeptor hergestellt und in unterschiedlichen Verhältnissen miteinander gemischt. Es ist erforderlich, dass die Gesamtkonzentration gleich bleibt. Aus dem Kurvenverlauf des resultierenden Diagramms können Rückschlüsse auf die Komplexstöchiometrie gezogen werden.

Zur Vereinfachung der Methode von Job wurde eine Excel-Vorlage erstellt, welche die einzupipettierenden Volumina von Wirt- und Gast-Lösung berechnet. Die unterlegten Felder der Excel-Datei müssen ausgefüllt werden.

Für die Gastbezeichnung kann beispielsweise Bu_4NCl eingetragen werden. Außerdem ist es erforderlich für den Rezeptor die Einwaage, molare Masse und Volumen an deuteriertem Lösungsmittel anzugeben. Aus diesen Daten werden die Stoffmenge sowie die Konzentration des Rezeptors berechnet. Außerdem sollte eine Bezeichnung des verfolgten Signals eingegeben werden (z.B. NH oder CH_2 , etc.).

Aus den Daten für den Rezeptor wird die benötigte Einwaage an Gast berechnet, wenn zuvor die molare Masse des Gastes angegeben wurde. Falls die reale Einwaage von der berechneten Einwaage abweicht, kann die Realeinwaage angegeben werden und es wird das Volumen an deuteriertem Lösungsmittel berechnet, um äquimolare Lösungen zu erhalten.

^D Acad. Prof. Dr. K. Rissanen, Nanoscience Center, Department of Chemistry, University of Jyväskylä, P.O.Box 35, FIN-40014 University of Jyväskylä, Finland; E-mail: kari.t.rissanen@ju.fi.

In die Tabelle der Messreihe müssen lediglich die beobachtete chemische Verschiebung des Kernsignals eingetragen werden, das aus den NMR-Spektren in ppm abgelesen wird.

Stammlösungen

Rezeptor		Gast	
Bezeichnung	FD05	Bezeichnung	NBu ₄ Cl
Einwaage [g]	0,0308 g	theor. Einwaage	0,0161 g
Molare Masse [g/mol]	530,18 g/mol	reale Einwaage	0,0200 g
Volumen [mL]	5,0000 mL	Molare Masse	277,92 g/mol
Stoffmenge [mol]	5,81E-05 mol	Volumen	6,1937 mL
Konzentration [mol/mL]	1,16E-05 mol/L	Stoffmenge	7,20E-05 mol
Bezeichnung Messignal	¹ H-Benzyl	Konzentration	1,16E-05 mol/L
δ Rezeptor [ppm]	4,961		

Messreihe

Probenvolumen 0,70 mL

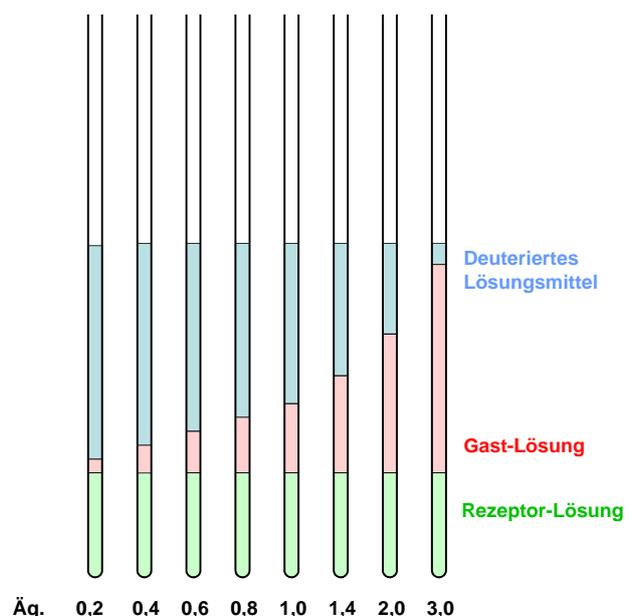
Nr.	X (Rez.)	X (Gast)	V (Rez.) [mL]	V (Gast) [mL]	$\delta_{\text{beob.}}$ [ppm]	$\Delta \delta$ [ppm]	$\Delta \delta \cdot X_{\text{Rez}}$ [ppm]
1	1	0	0,700	0,000	4,9610	0,0000	0,0000
2	0,9	0,1	0,630	0,070	5,0285	-0,0675	-0,0607
3	0,8	0,2	0,560	0,140	5,1070	-0,1460	-0,1168
4	0,7	0,3	0,490	0,210	5,2270	-0,2660	-0,1862
5	0,6	0,4	0,420	0,280	5,3605	-0,3995	-0,2397
6	0,5	0,5	0,350	0,350	5,4765	-0,5155	-0,2578
7	0,4	0,6	0,280	0,420	5,6010	-0,6400	-0,2560
8	0,3	0,7	0,210	0,490	5,6125	-0,6515	-0,1955
9	0,2	0,8	0,140	0,560	5,6880	-0,7270	-0,1454
10	0,1	0,9	0,070	0,630	5,7395	-0,7785	-0,0779
11	0	1	0,000	0,700		0	0,0000

Unterhalb der Messreihen-Tabelle wird direkt der entsprechende Job-Plot angezeigt. Liegt ein 1:1-Komplex vor, so zeigt sich das Extremum bei einem Molenbruch von 0.5. Für alle anderen Komplexstöchiometrien ist es entsprechend verschoben.

Durchführung der NMR-Titrationsen

Wenn mithilfe des Job-Plots gezeigt werden konnte, dass es sich um einen 1:1-Komplex handelt, kann eine NMR-Titration durchgeführt werden. Dazu werden Lösungen sowohl vom Rezeptor als auch vom Gast hergestellt, welche in unterschiedlichen Verhältnissen miteinander gemischt werden. Um zu gewährleisten, dass die Konzentration des Rezeptors für alle Titrationspunkte gleich ist, wird die Mischung mit deuteriertem Lösungsmittel auf ein einheitliches Volumen aufgefüllt.

Durch Messung der chemischen Verschiebung des Rezeptorsignals δ_0 in Abhängigkeit der Gastkonzentration $[G]_0$ bei gegebener Rezeptorkonzentration $[R]_0$ erhält man eine Titrationskurve.



Zur Erleichterung der NMR-Titration wurde eine Excel-Vorlage erstellt, mit der sich die entsprechenden Daten berechnen lassen.

Die unterlegten Felder sind analog zur Vorlage zur Erstellung eines Job-Plots auszufüllen.

Stammlösungen		Lösungsmittel:	
Rezeptor		Gast	
Bezeichnung		Bezeichnung	
Einwaage [g]		theor. Einwaage	
Molare Masse [g/mol]		reale Einwaage	
Volumen [L]		Molare Masse	
Stoffmenge [mol]		Volumen	
Konzentration [mol/L]		ideales Volumen	
Bezeichnung Messignal		Stoffmenge	
δ Rezeptor [ppm]		Konzentration	

Messreihe

Probenvolumen		0,70 mL					
Rez.-konzentration		0,01 mol/L					
Nr.	V (Rez.) [mL]	Aq. Gast	V (Gast) [mL]	c (Gast) [mol/L]	V (LM) [mL]	$\delta_{\text{beob.}}$ [ppm]	$\Delta \delta$ [ppm]
1							0
2							0
3							0
4							0
5							0
6							0
7							0
8							0
9							0
10							0
11							0

Unterhalb der Messreihen-Tabelle wird direkt die erhaltene Titrationskurve angezeigt, in der die chemische Verschiebung des beobachteten Kernsignals in Abhängigkeit der Gastkonzentration aufgetragen ist.

Anfitten der Titrations-Kurven

Um eine Aussage über die Stärke der Wechselwirkung zwischen Rezeptor und Gast zu machen ist es erforderlich an die erhaltene Titrationskurve Gleichung 5 (Kapitel 3.2) anzufitten. Dies erfolgt mit Hilfe von Origin.⁸⁴ Man erhält aus dem Fit die Komplexdissoziationskonstante, die dem Kehrwert der Komplexbildungskonstante entspricht. Die Komplexbildungskonstante ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Rezeptor und Gast.

5.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1)

1.0 eq. der Amin- (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Tetramethylethyldiamin) bzw. Phosphin-Komponente (Triphenylphosphan, Bis(diphenyl)ethylenediphosphan, Bis(diphenyl)propylen-diphosphan) wird in Chloroform gelöst und mit einer Lösung des entsprechenden Benzylhalogenids (1.0 eq.) in Chloroform versetzt. Der Ansatz wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abgetrennt und der erhaltene Feststoff wird im Hochvakuum für mindestens 2 h getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2)

1.0 eq. der Amin-/Phosphankomponente wird in einem Kolben vorgelegt. Unter kontinuierlichem Rühren wird 1.0 eq. Benzylhalogenid zugetropft. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Der erhaltene Feststoff wird zerkleinert und im Hochvakuum für mindestens 2 h getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3)

Zum Umsalzen wird eine kaltgesättigte, wässrige Lösung des Salzes mit dem gewünschten Anion (NH_4PF_6 , NH_4BF_4 , NH_4BPh_4) hergestellt und langsam zu einer Lösung des Pentafluorobenzylammonium bzw. -phosphoniumhalogenids getropft. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Zutropfen wird fortgesetzt bis keine weitere Fällung mehr zu beobachten ist. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und für mindestens 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV 4)

Eine kaltgesättigte, wässrige Lösung des Pentafluorobenzylammonium- bzw. -phosphoniumhalogenids wird tropfenweise mit einer gesättigten Silbersalzlösung des gewünschten Anions (Ag_2SO_4 , CH_3COOAg , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$, AgNO_3) versetzt. Der dabei ausfallende farblose Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat wird unter vermindertem Druck vom Wasser befreit. Anschließend wird der erhaltene Feststoff im Hochvakuum für mindestens 5 h getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5)

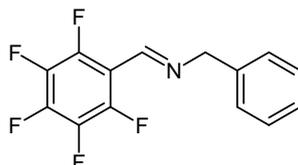
1.0 eq. des Phosphans wird in 20 mL Toluol gelöst und anschließend mit 1.0 eq. bzw. 2.0 eq. des entsprechenden Pentafluorobenzylhalogenids versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei 110 °C zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abgetrennt und der zurückbleibende Feststoff wird für mindestens 3 h im Hochvakuum getrocknet.

5.5 Syntheseanleitungen

5.5.1 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.1

5.5.1.1 Synthese der Pentafluorophenylammoniumchloridsalze

Benzylpentafluorobenzylimin (**4**)



Es wurden 1.00 g (1.0 eq., 5.10 mmol) Pentafluorobenzaldehyd (**2**) und 0.55 g (1.0 eq., 5.10 mmol) Benzylamin zusammen in einem Kolben vorgelegt und für 5 h bei 60 °C gerührt. Der erhaltene gelbliche Feststoff wurde zerkleinert und im Hochvakuum für mindestens 4 h getrocknet.

Ausbeute: 1.37 g (M = 285.21 g/mol, 4.82 mmol, 94%)

Schmelzpunkt: 85 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9090168): δ (ppm) = 8.49 (s, 1H, CHN), 7.26-7.34 (m, 5H, H_{aryl}), 4.91 (s, 2H, H_{benzyl}).

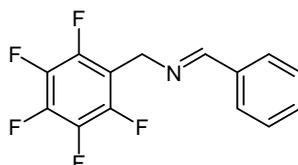
¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9090168): δ (ppm) = -142.62 (m, 2F, F_{ortho}), -150.94 (m, 1F, F_{para}), -161.92 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 285.0 (43, [M]⁺, C₁₄H₈F₅N⁺), 91.1 (100, C₇H₇⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3033 (w), 2901 (w), 2856 (w), 2652 (w), 2160 (w), 1826 (w), 1652 (m), 1555 (w), 1521 (s), 1491 (vs), 1453 (m), 1420 (w), 1377 (m), 1337 (w), 1311 (m), 1206 (w), 1180 (w), 1135 (m), 1078 (w), 1037 (w), 978 (vs), 926 (s), 857 (w), 820 (w), 789 (m), 750 (s), 701 (s), 681 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₄H₈F₅N: C 58.96, H 2.83, N 4.91; gefunden: C 58.78, H 2.95, N 4.96.

Pentafluorobenzylbenzylimin (**5**)



In 10 mL Triethylamin wurden 1.37 g (1.0 eq., 4.8 mmol) Benzylpentafluorobenzylimin (**4**) für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck entfernt und anschließend im Hochvakuum für mindestens 4 h getrocknet.

Ausbeute: 1.23 g (M = 285.21 g/mol, 4.32 mmol, 90%)

Schmelzpunkt: 55 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9091048): δ (ppm) = 8.32 (s, 1H, CHN), 7.20-7.36 (m, 5H, H_{aryl}), 4.83 (s, 2H, H_{benzyl}).

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9091048): δ (ppm) = -143.31 (m, 2F, F_{ortho}), -155.37 (m, 1F, F_{para}), -162.34 (m, 2F, F_{meta}).

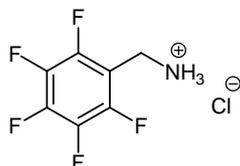
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 285.2 (91, [M]⁺, C₁₄H₈F₅N⁺), 91.1 (100, C₇H₇⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3030 (w), 2983 (w), 2873 (w), 2642 (w), 2182 (w), 2077 (w), 1974 (w), 1910 (w), 1826 (w), 1637 (m), 1579 (w), 1521 (s), 1497 (vs), 1450 (m), 1425 (w), 1382 (m), 1340 (m), 1299 (m),

1220 (m), 1124 (s), 1050 (s), 1003 (s), 983 (s), 955 (s), 927 (s), 851 (w), 791 (w), 759 (s), 693 (s), 673 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{14}H_8F_5N \cdot 1/2 H_2O$: C 57.15, H 3.08, N 4.76; gefunden: C 56.97, H 3.27, N 4.78.

Pentafluorobenzylammoniumchlorid (6-Cl)



Es wurden 1.2 g (1.0 eq., 4.32 mmol) Pentafluorobenzylbenzylimin (**5**) in einem Gemisch aus 10 mL Diethylether und 10 mL konz. Salzsäure vorgelegt und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde anschließend vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene gelbe Feststoff wurde aus Aceton umkristallisiert. Das Produkt wurde für mindestens 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 783 mg (M = 233.57 g/mol, 3.37 mmol, 78%)

Schmelzpunkt: 289 °C

1H -NMR (300 MHz, MeOD, a9091640): δ (ppm) = 7.44 (s, 3H, NH), 4.30 (s, 2H, H_{benzyl}).

^{19}F -NMR (300 MHz, MeOD, a9091640): δ (ppm) = -143.22 (m, 2F, F_{ortho}), -154.41 (m, 1F, F_{para}), -164.14 (m, 2F, F_{para}).

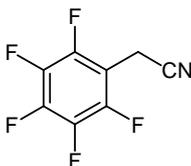
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 197.0 (26, $[M]^+$, $C_7H_4F_5N^+$), 177.1 (100, $C_7H_3F_4N^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2877 (m), 2664 (w), 2628 (w), 2494 (w), 2400 (w), 2074 (w), 2000 (w), 1659 (m), 1593 (m), 1562 (m), 1504 (vs), 1436 (w), 1381 (m), 1309 (m), 1261 (w), 1155 (s), 1115 (s), 1060 (w), 984 (vs), 926 (vs), 886 (m), 799 (w), 749 (w), 700 (w), 664 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_7H_5F_5NCl \cdot 1/2 H_2O$: C 37.48, H 2.47, N 6.24; gefunden: C 37.09, H 2.45, N 5.99.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: $P2_1/c$, a = 12.1722(7) Å, b = 6.1586(3) Å, c = 12.0356(6) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.762(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V = 902.153 Å³; Z = 4.

Pentafluorobenzylcyanid (**8**)



Die Synthese wurde analog zur Literaturvorschrift⁸⁵ durchgeführt. Es wurden 500 mg (1.0 eq, 1.92 mmol, 289 μ L) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) in 7 mL Ethanol gelöst. Anschließend wurde eine Lösung aus 157 mg (1.25 eq., 2.40 mmol) Kaliumcyanid in 3 mL Wasser zugesetzt. Der Ansatz wurde für 5 h bei 50 °C gerührt. Die Isolierung des Produkts erfolgte durch Extraktion mit Diethylether. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Es wurde eine leicht gelbe Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 270 mg (M = 207.10 g/mol, 1.30 mmol, 68%)

Schmelzpunkt: bei RT flüssig

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, mueller_pg45a): δ (ppm) = 3.76 (s, 2H, H_{benzyl}).

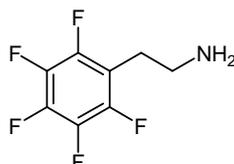
^{19}F -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, mueller_pg45a): δ (ppm) = -141.09 (m, 2F, F_{ortho}), -151.85 (m, 2F, F_{para}), -160.08 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = 230.2 (100, $[M+Na]^+$, $C_8H_2F_5N+Na^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3944 (w), 3727 (w), 3515 (w), 3327 (w), 3209 (w), 3062 (w), 2977 (m), 2883 (w), 2794 (w), 2634 (w), 2322 (m), 2237 (m), 2144 (w), 2182 (m), 2059 (m), 1981 (m), 1922 (w), 1856 (w), 1798 (w), 1718 (vs), 1589 (m), 1522 (vs), 1441 (m), 1380 (vs), 1269 (m), 1240 (s), 1167 (m), 1071 (w), 1013 (s), 864 (m), 829 (m), 784 (m), 761 (m), 718 (vs), 675 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_8H_2F_5N \cdot 1/4 H_2O$: C 45.41, H 1.19, N 6.62; gefunden: C 45.78, H 1.12, N 5.91.

Pentafluorophenylethylenamin (**9**)



Die Synthese erfolgte analog der Literaturvorschrift⁸⁶ unter Stickstoffatmosphäre. Eine Lösung aus 229 mg (2.5 eq., 6.03 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 6 mL Tetrahydrofuran wurde in einem Dreihalskolben vorgelegt und langsam mit einer Lösung aus 805 mg (2.5 eq., 6.03 mmol) Aluminiumtrichlorid in Tetrahydrofuran versetzt. Anschließend wurde eine Lösung aus 500 mg (1.0 eq., 2.41 mmol, 311 μ L) Pentafluorobenzylcyanid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Dann wurde die Mischung auf Eis gegossen und die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck entfernt. Das Produkt wurde als gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 330 mg ($M = 211.04$ g/mol, 1.57 mmol, 65%)

Schmelzpunkt: bei RT flüssig

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a1022219): δ (ppm) = 2.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH_2), 2.77 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH_2).

^{19}F -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a1022219): δ (ppm) = 143.77 (m, 2F, F_{ortho}), 157.34 (m, 1F, F_{para}), 162.74 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 211.1 (8, $[M]^+$, $C_8H_6F_5N^+$), 195.1 (90, $C_8H_4F_5^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3353 (w), 2936 (w), 2641 (w), 2420 (w), 2114 (w), 1931 (w), 1623 (m), 1495 (vs), 1439 (m), 1372 (m), 1310 (m), 1286 (m), 1206 (w), 119 (s), 1073 (m), 978 (s), 942 (vs), 869 (m), 815 (m), 755 (w), 709 (m), 586 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_8H_6F_5N \cdot 1/2 H_2O$: C 44.25, H 3.09, N 6.45; gefunden: C 44.15, H 3.01, N 5.91.

Pentafluoroethylenammoniumchlorid (**10-Cl**)

Eine Lösung aus 500 mg (1.0 eq., 2.41 mmol) Pentafluoroethylenamin (**9**) in 10 mL Methanol wurde mit 1 mL konz. HCl versetzt. Die Lösung wurde für 20 min gerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene farblose Feststoff wurde für mindestens 10 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 590 mg ($M = 247.59$ g/mol, 2.41 mmol, quant.)

Schmelzpunkt: 240°C

1H -NMR (300 MHz, MeOD, a1030430): δ (ppm) = 3.16 (dt, $J = 6.2 / 6.8$ Hz, 4H, CH_2).

^{19}F -NMR (300 MHz, MeOD, a1030430): δ (ppm) = -145.31 (m, 2F, F_{ortho}), -158.72 (m, 1F, F_{para}), -165.10 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 210.2 (20, $[M-H]^+$, $C_8H_6F_5N$), 181.1 (100, $C_7H_2F_5$).

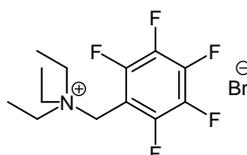
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2953 (m), 2895 (m), 2612 (w), 2014 (w), 1659 (w), 1590 (w), 1500 (vs), 1295 (w), 1123 (s), 1043 (m), 994 (s), 966 (s), 935 (s), 857 (m), 787 (w), 718 (w), 669 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_5\text{NCl}$: C 38.81, H 2.85, N 5.66; gefunden: C 39.59, H 2.91, N 5.52.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: orthorhombisch: $\text{Pca}2_1$, $a = 14.8569(5)$ Å, $b = 5.4919(3)$ Å, $c = 23.4876(10)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1916.41$ Å³.

5.5.1.2 Synthese der Pentafluorobenzyltrialkylammoniumsalze

Pentafluorobenzyltriethylammoniumbromid (11-Br)



Das Pentafluorobenzyltriethylammoniumbromid (**MM-076**) wurde nach **AAV 2** erhalten.

Ausbeute: 360 mg farbloser Feststoff ($M = 361.05$ g/mol, 1.00 mmol, 87%)

Schmelzpunkt: 94 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , a0030946): δ (ppm) = 4.98 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.62 (q, $J = 7.2$ Hz, 6H, CH_2), 1.54 (t, $J = 7.2$ Hz, 9H, CH_3).

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl_3 , a0030946): δ (ppm) = -134.71 (m, 2F, F_{ortho}), -146.13 (m, 1F, F_{para}), -158.12 (m, 2F, F_{meta}).

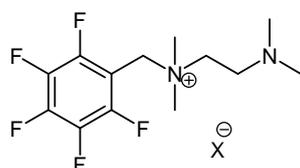
MS (ESI): m/z (%) = positiv: 282.3 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{N}^+$), 645.2 (46, $[\text{M}_2\text{Br}]^+$, $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{N})_2\text{Br}^+$); negativ: 442.0 (84, $[\text{MBr}_2]^-$, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{NBr}_2^-$), 802.6 (100, $[\text{M}_2\text{Br}_3]^-$, $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{N})_2\text{Br}_3^-$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3453 (w), 3399 (w), 2979 (w), 2672 (w), 1658 (m), 1525 (s), 1502 (vs), 1461 (s), 1405 (m), 1373 (m), 1305 (m), 1256 (w), 1160 (m), 1130 (s), 1072 (w), 1013 (vs), 978 (s), 936 (vs), 898 (m), 863 (w), 803 (s), 743 (w), 671 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{NBr}$: C 43.11, H 4.73, N 3.87; gefunden: C 43.02, H 4.90, N 3.85.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus THF: monoklin: $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 14.2525(2)$ Å, $b = 13.1212(2)$ Å, $c = 17.2218(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.2550(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3121.48(8)$ Å³; $Z = 8$; CCDC: 752830.

Synthese der 2-Dimethylaminoethyl-dimethyl-pentafluorobenzylammoniumhalogenide



12-Br: $\text{X} = \text{Br}^-$

12-I: $\text{X} = \text{I}^-$

Synthese von 2-Dimethylaminoethyl-dimethyl-pentafluorobenzylammoniumbromid (12-Br)

Die Synthese von 2-Dimethylaminoethyl-dimethyl-pentafluorobenzylammoniumbromid (**12-Br**) wurde nach **AAV 1** synthetisiert.

Ausbeute: 1.19 g ($M = 376.06$ g/mol, 3.21 mmol, 80%)

Schmelzpunkt: 119 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a9012605): δ (ppm) = 4.90 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.65 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H, CH_2), 3.19 (s, 6H, CH_3), 2.88 (t, $J = 6.1$ Hz, CH_2), 2.33 (s, 6H, CH_3).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a9012605): δ (ppm) = -138.0 (m, 2F, F_{ortho}), -151.3 (t, $^3J = 20$ Hz, 1F, F_{para}), -162.8 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 297.2 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_5\text{N}_2^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3466 (w), 3008 (w), 2979 (w), 2936 (m), 2840 (w), 2783 (w), 2442 (w), 2168 (w), 2030 (w), 1923 (w), 1728 (w), 1659 (m), 1506 (vs), 1460 (m), 1391 (w), 1368 (m), 1308 (m), 1270 (w), 1234 (w), 1161 (w), 1132 (s), 1082 (w), 1034 (s), 981 (s), 954 (m), 917 (m), 840 (m), 786 (w), 747 (vs), 664 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_5\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl}_3$: C 33.86, H 3.86, N 5.64; gefunden: C 33.85, H 4.02, N 5.76.

Synthese von 2-Dimethylaminoethylpentamethylfluorbenzylammoniumiodid (**12-I**)

Die Synthese des 2-Dimethylaminoethylpentamethylfluorbenzylammoniumiodids (**12-I**) erfolgte nach **AAV 1** synthetisiert.

Ausbeute: 273 mg ($M = 424.04$ g/mol, 0.63 mmol, 99%)

Schmelzpunkt: 97 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9100560): δ (ppm) = 5.21 (s, 2H, H_{benzyl}), 4.15 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H, CH_2), 3.38 (s, 6H, CH_3), 2.86 (t, $J = 5.5$ Hz, CH_2), 2.29 (s, 6H, CH_3).

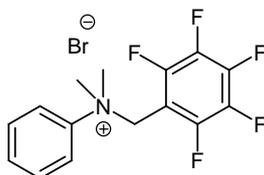
$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9100560): δ (ppm) = -134.33 (m, 2F, F_{ortho}), -145.64 (m, 1F, F_{para}), -157.90 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 297.20 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_5\text{N}_2^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3435 (w), 2947 (s), 2849 (m), 2835 (m), 2782 (m), 2440 (w), 1659 (m), 1578 (w), 1526 (vs), 1509 (vs), 1461 (m), 1429 (m), 1385 (w), 1340 (w), 1311 (m), 1293 (w), 1265 (w), 1235 (m), 1216 (m), 1135 (s), 1098 (w), 1078 (w), 1039 (m), 984 (m), 954 (m), 924 (w), 886 (w), 837 (m), 756 (vs), 662 (m), 615 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_5\text{N}_2\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 35.31, H 4.56, N 6.33; gefunden: C 34.97, H 4.21, N 6.02.

Synthese von Dimethylpentamethylfluorbenzylaniliniumbromid (**13-Br**)



Dimethylpentamethylfluorbenzylaniliniumbromid (**13-Br**) wurde durch Umsetzung von äquimolaren Mengen von Dimethylanilin und dem entsprechenden Fluorobenzylbromid unter Rühren bei Raumtemperatur erhalten. Der entstehende Feststoff wurde zerkleinert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.1 g ($M = 381.02$ g/mol, 2.92 mmol, 70%)

Schmelzpunkt: 128 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , a9021830): δ (ppm) = 7.88 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H_{aryl}), 7.62-7.56 (m, 3H, H_{aryl}), 5.16 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.79 (s, 6H, CH_3).

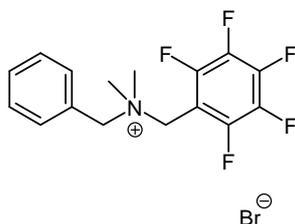
$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , a9021830): δ (ppm) = -136.61 (m, 2F, F_{ortho}), -161.54 (m, 1F, F_{para}), -161.62 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 302.0 (45, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{N}^+$), 122.1 (100, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} + \text{H}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3526 (w), 3449 (w), 3058 (w), 3007 (w), 2959 (w), 2883 (w), 2850 (w), 2766 (w), 2667 (w), 2200 (w), 2092 (w), 2008 (w), 1817 (w), 1663 (w), 1594 (w), 1508 (vs), 1455 (m), 1392 (m), 1338 (w), 1306 (m), 1226 (w), 1134 (s), 1049 (s), 977 (s), 941 (vs), 941 (vs), 888 (m), 843 (s), 772 (m), 739 (w), 692 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{15}H_{13}F_5NBr \cdot 1/2 H_2O$: C 46.06, H 3.61, N 3.58; gefunden: C 46.40, H 3.62, N 3.59.

Synthese von Dimethylbenzylpentafluorobenzylammoniumbromid (**14-Br**)



N,N-Dimethylbenzylfluorobenzylammoniumbromid (**14-Br**) wurde durch Umsetzung von äquimolaren Mengen von Dimethylbenzylamin und Fluorobenzylbromid bzw. -chlorid unter Rühren bei Raumtemperatur erhalten. Durch Umkristallisation aus Methanol oder Ethanol wurden die reinen Produkte erhalten.

Ausbeute: 229 mg ($M = 337.07$ g/mol, 0.68 mmol, 73%)

Schmelzpunkt: 171 °C

1H -NMR (300 MHz, MeOD, a9081976): δ (ppm) = 7.65-7.53 (m, 5H, H_{aryl}), 4.84 (s, 2H, H_{benzyl}), 4.75 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.06 (s, 6H, CH_3).

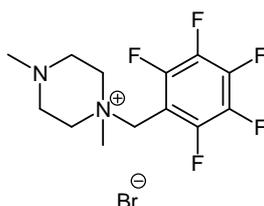
^{19}F -NMR (300 MHz, MeOD, a9081976): δ (ppm) = -137.98 (m, 2F, F_{ortho}), -151.28 (m, 1F, F_{para}), -162.77 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316.2 (23, $[M]^+$, $C_{15}H_{13}F_5N^+$), 181.1 (100, $C_7H_2F_5^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3430 (m), 3362 (m), 3247 (w), 3073 (w), 3017 (w), 2974 (w), 2179 (w), 2111 (w), 1991 (w), 1659 (m), 1624 (w), 1582 (w), 1524 (s), 1504 (vs), 1420 (m), 1388 (m), 1340 (w), 1307 (w), 1216 (w), 1160 (w), 1132 (s), 1042 (s), 1011 (m), 973 (vs), 939 (m), 917 (s), 865 (s), 754 (s), 779 (m), 754 (s), 706 (s), 684 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{16}H_{13}ClF_5N \cdot H_2O$: C 51.97, H 4.63, N 3.79; gefunden: C 52.21, H 4.66, N 4.01.

Synthese von Verbindung 1-Pentafluorobenzyl-1,4-dimethylpiperaziniumbromid(**15-Br**)



Eine Lösung aus 200 mg (1.0 eq, 0.77 mmol, 116 μ L) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) in 10 mL Toluol wurde mit 88 mg (1.0 eq., 0.77 mmol, 105 μ L) Dimethylpiperazin versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Das farblose Produkt wurde für mindestens 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 130 mg ($M = 370.04$ g/mol, 0.35 mmol, 51%)

Schmelzpunkt: 270 °C unter Zersetzung

1H -NMR (300 MHz, MeOD, a9111826): δ (ppm) = 4.82 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.62 (m, 4H, CH_2), 3.18 (s, 2H, CH_3), 2.92 (m, 2H, CH_2), 2.76 (m, 2H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (300 MHz, MeOD, a9111826): δ (ppm) = -137.27 (m, 2F, F_{ortho}), -151.03 (m, 1F, F_{para}), -160.70 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 295.5 (100, $[M]^+$, $C_{13}H_{16}F_5N_2^+$).

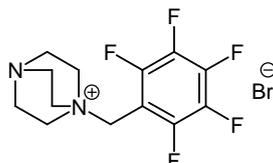
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2969 (w), 2942 (w), 2804 (m), 2168 (w), 1983 (w), 1740 (w), 1656 (m), 1506 (vs), 1470 (s), 1442 (m), 1393 (m), 1333 (w), 1309 (m), 1288 (m), 1236 (w), 1209 (w), 1136 (s), 1085 (m), 1058 (m), 1002 (vs), 944 (vs), 908 (s), 825 (w), 791 (m), 751 (w), 689 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BrF}_5\text{N}_2$: C 41.74, H 4.31, N 7.49; gefunden: C 41.80, H 4.23, N 7.42.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/Et₂O: monoklin: $P2_1/n$, $a = 8.8555(2)$ Å, $b = 18.5382(5)$ Å, $c = 8.9536(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.773(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1464.77$ Å³, $Z = 4$.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/Et₂O: monoklin: $P2_1/n$, $a = 8.9614(3)$ Å, $b = 18.5641(7)$ Å, $c = 8.8560(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.771(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1468.18$ Å³.

Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (16-Br)



Die Synthese von Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (16-Br) erfolgte nach **AAV 1**.

Ausbeute: 1.37 g farbloser Feststoff ($M = 372.03$ g/mol, 3.70 mmol, 96%)

Schmelzpunkt: >200 °C

¹H-NMR (400 MHz, MeOD, b8121839): δ (ppm) = 4.67 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.52 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, CH_2), 3.20 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, CH_2).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, b8121839): δ (ppm) = -137.0 (m, 2F, F_{ortho}), -151.4 (m, 1F, F_{para}), -162.9 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 293.3 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{F}_5\text{N}_2^+$), 181.1 (88, $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5^{++}$).

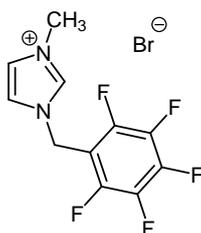
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2998 (w), 2947 (w), 2883 (w), 1659 (m), 1526 (s), 1504 (vs), 1464 (m), 1430 (w), 1403 (w), 1376 (m), 1339 (w), 1308 (m), 1191 (w), 1133 (s), 1060 (s), 984 (s), 948 (s), 891 (m), 795 (m), 750 (w), 693 (w), 667 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{F}_5\text{N}_2\text{Br}$: C 41.84, H 3.78, N 7.51; gefunden: C 41.98, H 3.77, N 7.47.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeCN: monoklin: Cc , $a = 10.8502(4)$ Å, $b = 10.5483(4)$ Å, $c = 12.6824(4)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.116(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1302.11(6)$ Å³; $Z = 4$; CCDC: 752834.

5.5.1.3 Synthese der Pentafluorobenzylpyridiniumsalze und -imidazoliumsalze

N-Methyl-N-pentafluorobenzylimidazoliumbromid (18-Br)



N-Methyl-N-pentafluorobenzylimidazoliumbromid (**18-Br**) wurde nach **AAV 2** hergestellt.

Ausbeute: 1.32 g (M = 343.09 g/mol, 3.85 mmol, 99%)

Schmelzpunkt: 138 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a9051454): δ (ppm) = 7.65 (d, J = 16.1 Hz, 2H, CH), 5.64 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.77 (s, 3H, CH₃).

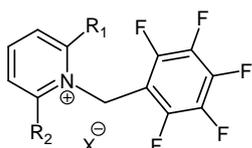
¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a9051454): δ (ppm) = -143.91 (m, 2F, F_{ortho}), -154.37 (m, 1F, F_{para}), -163.55 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 263.1 (100, [M]⁺, C₁₁H₈F₅N₂⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3436 (w), 3126 (w), 3080 (m), 3050 (m), 2974 (m), 2842 (w), 2462 (w), 2237 (w), 2089 (w), 1993 (w), 1770 (w), 1663 (m), 1577 (w), 1548 (m), 1510 (vs), 1448 (m), 1434 (m), 1406 (m), 1349 (w), 1298 (m), 1224 (w), 1164 (vs), 1124 (s), 1025 (s), 969 (s), 921 (s), 888 (m), 790 (s), 727 (w), 707 (m), 678 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₁H₈F₅N₂Br: C 38.51, H 2.35, N 8.71; gefunden: C 38.59, H 2.40, N 8.39.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: P2₁/n, a = 10.1966(2) Å, b = 11.8976(2) Å, c = 10.2358(2) Å; α = 90°, β = 101.2530(10)°, γ = 90°; V = 1217.88 Å³; Z = 4.



20b-Br: R₁ = CH₃, R₂ = H, X = Br⁻

20c-Br: R₁, R₂ = CH₃, X = Br⁻

Pentafluorobenzyl-2-methylpyridiniumbromid (20b-Br)

358 mg (1.0 eq., 3.8 mmol, 380 μ L) 2-Picolin wurden in 5 mL Chloroform gelöst und mit einer Lösung aus 1.00 g (1.0 eq., 3.8 mmol, 580 μ L) Pentafluorobenzylbromid in 5 mL Chloroform tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene farblose Feststoff wurde für mindestens 3 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.30 g bräunlicher Feststoff (M = 376.06 g/mol, 3.20 mmol, quant.)

Schmelzpunkt: 153 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, a8121916): δ (ppm) = 9.77 (br. d, J = 6.4 Hz, 1H, H_{aryl}), 8.53 (dt, J = 7.9 / 1.4 Hz, 1H, H_{aryl}), 8.08 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H_{aryl}), 8.05 (t, J = 6.4 Hz, 1H, H_{aryl}), 6.54 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.01 (s, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (400 MHz, CDCl₃, a8121916): δ (ppm) = -139.2 (m, 2F, F_{ortho}), -149.2 (m, 1F, F_{para}), -159.0 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 273.2 (39, [M]⁺, C₁₃H₉F₅N⁺), 181.1 (100, C₇H₂F₅⁺).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3065 (w), 2943 (m), 2872 (m), 2750 (w), 2425 (w), 1749 (w), 1655 (w), 1625 (m), 1574 (w), 1506 (vs), 1480 (s), 1456 (m), 1388 (m), 1355 (w), 1304 (m), 1273 (w), 1245 (w), 1211 (w), 1162 (m), 1118 (s), 1067 (m), 1023 (s), 966 (s), 926 (s), 841 (w), 796 (m), 745 (w), 709 (m), 661 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_5\text{NBr}$: C 44.09, H 2.56, N 3.96; gefunden: C 43.91, H 2.73, N 3.97.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: $P2_1/n$, $a = 7.5886(2) \text{ \AA}$, $b = 13.5914(3) \text{ \AA}$, $c = 12.7051(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.0720(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1276.44(5) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; CCDC: 752838.

Pentafluorobenzyl-2,6-dimethylpyridiniumbromid (20c-Br)

164 mg (1.0 eq., 1.53 mmol, 178 μL) 2,6-Lutidin und 400 mg (1.0 eq., 1.53 mmol, 232 μL) Pentafluorobenzylbromid wurden zusammen für 10 h auf 70°C erhitzt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde aus Chloroform umkristallisiert und danach im Hochvakuum für mindestens 3 h getrocknet.

Ausbeute: 449 mg farbloser Feststoff ($M = 368.14 \text{ g/mol}$, 1.20 mmol, 80%)

Schmelzpunkt: 129°C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9060813): δ (ppm) = 8.28 (t, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, H_{aryl}), 7.84 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 6.25 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.03 (s, 6H, CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9060813): δ (ppm) = -141.385 (m, 2F, F_{ortho}), -149.666 (m, 1F, F_{para}), -158.512 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 288.3 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_5\text{N}^+$), 656.8 (66, $[\text{M}_2\text{Br}]^+$, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{F}_{10}\text{N}_2^+$), 181.1 (100, $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5^+$).

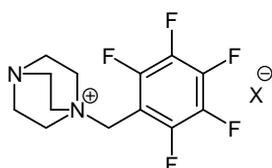
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3048 (w), 2912 (w), 2859 (w), 2755 (w), 2425 (w), 2190 (w), 2091 (w), 1994 (w), 1929 (w), 1659 (w), 1621 (m), 1581 (w), 1493 (vs), 1449 (m), 1389 (w), 1322 (w), 1253 (w), 1183 (m), 1161 (m), 1115 (m), 1005 (s), 945 (s), 883 (w), 843 (m), 820 (m), 775 (w), 723 (w), 682 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_5\text{NBr}$: C 45.68, H 3.01, N 3.80; gefunden: C 45.40, H 3.02, N 3.84.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus CHCl_3 : triklin: $P1$, $a = 8.0518(2) \text{ \AA}$, $b = 8.3886(3) \text{ \AA}$, $c = 10.7799(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 78.378(2)^\circ$, $\beta = 80.830(2)^\circ$, $\gamma = 76.960(3)^\circ$; $V = 689.82(4) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; CCDC: 752839.

5.5.2 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.2

5.5.2.1 Synthese der Benzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octansalze



16-Cl: X = Cl⁻

16-Br: X = Br⁻

16-I: X = I⁻

16-NO₃: X = NO₃⁻

16-BF₄: X = BF₄⁻

16-PF₆: X = PF₆⁻

16-AcO: X = CH₃COO⁻

16-PhCOO: X = C₆H₅COO⁻

16-SO₄: X = SO₄²⁻

Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanchlorid (**16-Cl**)

Die Synthese von Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]-octanchlorid (**16-Cl**) erfolgte nach **AAV 1**.

Ausbeute: 300 mg farbloser Feststoff (M = 328.08 g/mol, 0.90 mmol, quant.)

Schmelzpunkt: 329 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a9061588): δ (ppm) = 4.83 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.47 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂), 3.20 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a9061588): δ (ppm) = -137.05 (m, 2F, F_{ortho}), -151.17 (m, 1F, F_{para}), -162.79 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positive: 293.3 (85, [M]⁺, C₁₃H₁₄F₅N₂⁺), 721.2 (100, [M₂Cl]⁺, C₁₆H₂₈F₁₀N₄Cl⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3395 (w), 2996 (w), 2949 (w), 2885 (w), 1660 (m), 1524 (s), 1504 (vs), 1464 (m), 1432 (w), 1405 (w), 1377 (m), 1346 (w), 1306 (m), 1192 (w), 1133 (s), 1085 (s), 985 (s), 947 (vs), 891 (m), 851 (s), 795 (m), 750 (w), 694 (w), 668 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₄F₅NCl: C 47.50, H 4.29, N 8.52; gefunden: C 47.09, H 4.33, N 8.36.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: Cc, a = 10.8877(3) Å, b = 10.4434(3) Å, c = 12.3469(3) Å; α = 90°, β = 111.952(2)°, γ = 90°; V = 1302.11(6) Å³; Z = 4; CCDC: 752833.

Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octaniodid (**16-Br**)

Die Synthese des Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octaniodids (**16-Br**) erfolgte nach **AAV 1**.

Ausbeute: 270 mg farbloser Feststoff (M = 420.01 g/mol, 0.70 mmol, quant.)

Schmelzpunkt: 301 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a9061589): δ (ppm) = 4.67 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.51 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂), 3.21 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a9061589): δ (ppm) = 137.10 (m, 2F, F_{ortho}), -151.12 (m, 1F, F_{para}), -162.73 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 293.3 (85, [M]⁺, C₁₃H₁₄F₅N₂⁺), 713.0 (100, [M₂I]⁺, C₁₆H₂₈F₁₀N₄I⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2981 (w), 2948 (w), 2885 (w), 1659 (m), 1529 (s), 1503 (vs), 1465 (m), 1430 (w), 1404 (w), 1374 (m), 1330 (w), 1307 (m), 1187 (w), 1135 (s), 1058 (s), 985 (s), 946 (vs), 891 (m), 845 (s), 796 (m), 748 (w), 690 (w), 666 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₄F₅NI: C 37.16, H 3.36, N 6.67; gefunden: C 37.14, H 3.29, N 6.67.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: Pc, $a = 13.9290(7) \text{ \AA}$, $b = 7.5856(3) \text{ \AA}$, $c = 15.1069(7) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.128(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1445.13(11) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; CCDC: 752835.

Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octandibromid (16-IBr₂)

166 mg Iodbromid (1.0 eq., 0.80 mmol) wurden in 10 mL DCM gelöst und mit einer Lösung aus 300 mg Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (**16-Br**) (1.0 eq., 0.80 mmol) in 5 mL entmineralisiertem Wasser tropfenweise versetzt. Das zweiphasige Gemisch wurde für 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Die anfänglich schwarze BrI-Lösung färbte sich währenddessen orange. Mit Hilfe eines Scheidetrichters wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgetrennt und der erhaltene orange Feststoff wurde für mind. 2 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 70 mg oranger Feststoff ($M = 579.97 \text{ g/mol}$, 0.12 mmol, 15%)

Schmelzpunkt: 135 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0052081): δ (ppm) = 4.56 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.36 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 6H, CH₂), 3.11 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 6H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0052081): δ (ppm) = -137.1 (m, 2F, F_{ortho}), -151.0 (m, 1F, F_{para}), -162.7 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 666.8 (48, [M₂Br]⁺, C₂₆H₂₈F₁₀N₄Br⁺), 293.2 (100, [M]⁺, C₁₃H₁₄F₅N₂⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2963 (m), 2085 (s), 1997 (s), 1659 (m), 1527 (m), 1505 (w), 1460 (s), 1432 (s), 1407 (s), 1374 (m), 1319 (s), 1259 (m), 1187 (s), 1134 (m), 1054 (w), 1019 (w), 985 (m), 949 (m), 892 (m), 843 (m), 796 (w), 693 (m), 670 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₄Br₂F₅N₂·2H₂O: C 25.35, H 2.95, N 4.55; gefunden: C 25.97, H 3.04, N 3.94.

Kristallstrukturdaten: orange Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: P2/c, $a = 14.2731(3) \text{ \AA}$, $b = 9.4406(2) \text{ \AA}$, $c = 39.3115(8) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.7940(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 5144.3(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; CCDC: 831306.

Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octannitrat (16-NO₃)

Das Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octannitrat (**16-NO₃**) wurde mittels Salzmetathese nach **AAV 4** erhalten.

Ausbeute: 190 mg farbloser Feststoff ($M = 355.26 \text{ g/mol}$, 0.70 mmol, 79%)

Schmelzpunkt: 251 °C, unter Zersetzung.

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0051127): δ (ppm) = 4.65 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.45 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H, CH₂), 3.19 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0051127): δ (ppm) = -137.1 (m, 2F, F_{ortho}), -151.1 (s, 1F, F_{para}), -162.8 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positive: 293.2 (100, [M]⁺, C₁₃H₁₄F₅N₂⁺); negative: 417.4 (100, [M(NO₃)₂]⁻, C₁₃H₁₄F₅N₄O₆⁻).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3024 (s), 2970 (s), 2894 (s), 2386 (s), 2217 (s), 2167 (s), 2050 (s), 1974 (s), 1748 (s), 1659 (m), 1528 (m), 1504 (w), 1467 (m), 1409 (m), 1344 (w), 1314 (w), 1189 (s), 1134 (m), 1058 (m), 985 (m), 948 (w), 893 (m), 847 (m), 795 (m), 751 (s), 696 (m), 670 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₄F₅N₂NO₃: C 43.95, H 3.97, N 11.83; gefunden: C 43.83, H 3.35, N 11.75.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/EE: monoklin: Pc, $a = 13.9690(3) \text{ \AA}$, $b = 7.6105(2) \text{ \AA}$, $c = 14.9287(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.581(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1431.51(6) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; CCDC: 831304.

Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octantetrafluoroborat (**16-BF₄**)

Das Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octantetrafluoroborat (**16-BF₄**) wurde über Salzmetathese nach **AAV 3** erhalten.

Ausbeute: 54 mg farbloser Feststoff (M = 380.06 g/mol, 0.70 mmol, 97%)

Schmelzpunkt: 222 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0043010): δ (ppm) = 4.64 (m, 2H, H_{benzyl}); 3.45 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂); 3.20 (t, J = 7.5 Hz, 6H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0043010): δ (ppm) = -137.2 (m, 2F, F_{ortho}); -151.2 (m, 1F, F_{para}), -154.7 (m, 4F, BF₄⁻), -162.9 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 293.1 (10, [M]⁺, C₁₃H₁₄F₅N₂⁺), 181.1 (100, C₇H₂F₅⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3036 (s), 1966 (s), 2898 (s), 2198 (s), 2165 (s), 2049 (s), 1993 (s), 1659 (m), 1530 (m), 1504 (w), 1470 (m), 1431 (s), 1408 (s), 1375 (m), 1309 (m), 1189 (s), 1137 (m), 1060 (w), 983 (m), 945 (m), 890 (m), 846 (m), 795 (m), 752 (s), 697 (s), 697 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₄N₂F₅BF₄: C 41.08, H 3.71, N 7.37; gefunden: C 41.09, H 3.62, N 7.39.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: Pc, a = 14.0139(5) Å, b = 7.7727(3) Å, c = 14.9162(5) Å; α = 90°, β = 114.846(2)°, γ = 90°; V = 1474.37(9) Å³; Z = 4; CCDC: 831302.

Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanhexafluorophosphat (**16-PF₆**)

Die Synthese von Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanhexafluorophosphat (**16-PF₆**) erfolgte über Salzmetathese nach **AAV 3**.

Ausbeute: 260 mg farbloser Feststoff (M = 434.04 g/mol, 0.70 mmol, quant.)

Schmelzpunkt: 192 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, a9051474): δ (ppm) = 4.65 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.39 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂), 3.01 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, a9051474): δ (ppm) = -70.26 (d, J = 756 Hz, 6F, PF₆), -134.30 (m, 2F, F_{ortho}), -150.84 (m, 1F, F_{para}), -162.53 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 293.3 (85, [M]⁺, C₁₃H₁₄F₅N₂⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2962 (w), 2896 (w), 1658 (w), 1511 (s), 1466 (w), 1413 (w), 1378 (m), 1309 (w), 1185 (w), 1132 (m), 1057 (m), 985 (m), 952 (m), 824 (vs), 697 (w), 669 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₀F₅N₂PF₆·1/2H₂O: C 34.91, H 3.38, N 6.26; gefunden: C 34.81, H 2.97, N 6.49.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus H₂O: orthorhombisch: P2₁2₁2₁, a = 9.8450(2) Å, b = 10.1665(2) Å, c = 17.0544(3) Å; α = 90°, β = 90°, γ = 90°; V = 1706.96(6) Å³; Z = 4; CCDC: 752836.

Pentafluorobenzyl-1,4diazonia-bicyclo[2.2.2]octanacetat (**16-AcO**)

Das Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanacetat (**16-AcO**) wurde mittels Salzmetathese über **AAV 4** erhalten.

Ausbeute: 175 mg farbloser Feststoff (M = 352.30 g/mol, 0.60 mmol, 82%)

Schmelzpunkt: n.b., da zu hygroskopisch

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0061350): δ (ppm) = 4.66 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.45 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂), 3.19 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂), 1.89 (s, 3H, CH₃COO⁻).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0061350): δ (ppm) = -137.0 (m, 2F, F_{ortho}), -151.2 (m, 1F, F_{para}), -162.8 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positive: 293.5 (26, $[M]^+$, $C_{13}H_{14}F_5N_2^+$); negative: 645.2 (100, $[M_2(AcO^-)]^-$, $C_{28}H_{31}F_{10}N_4O_2^-$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3441 (s), 3007 (s), 2966 (s), 2894 (s), 2103 (s), 1996 (s), 1688 (m), 1652 (w), 1578 (s), 1501 (w), 1419 (s), 1369 (m), 1299 (m), 1242 (s), 1175 (s), 1134 (m), 1051 (w), 983 (w), 942 (w), 884 (w), 843 (w), 789 (s), 746 (s), 714 (s), 670 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{15}H_{17}F_5N_2O_2 \cdot H_2O$: C 48.65, H 5.17, N 7.56; gefunden: C 48.50, H 5.39, N 7.65.

Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbenzoat (16-PhCOO)

Ausbeute: 119 mg ($M = 414.37$ g/mol, 0.29 mmol, 65%)

Schmelzpunkt: 80 °C

1H -NMR (300 MHz, MeOD, a1052606): δ (ppm) = 7.93 (d, $J = 8.2$, 2H, H_{aryl}), 7.35 (m, 3H, H_{aryl}), 4.65 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.44 (t, $J = 7.5$, 6H, CH_2), 3.19 (t, $J = 7.5$, 6H, CH_2).

^{19}F -NMR (300 MHz, MeOD, a1052606): δ (ppm) = -137.11 (m, 2F, F_{ortho}), -151.08 (m, 1F, F_{para}), -162.75 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 293.2 (40, $[M]^+$, $C_{13}H_{14}F_5N_2^+$), 707.0 (100, $[M(C_6H_5COO)]^+$, $C_{33}H_{33}F_{10}N_4O_2^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3527 (w), 3267 (m), 3004 (w), 2904 (w), 2654 (w), 2283 (w), 2082 (w), 2013 (w), 1986 (w), 1930 (w), 1656 (m), 1598 (s), 1555 (vs), 1504 (vs), 1421 (w), 1364 (vs), 1189 (w), 1133 (s), 1058 (s), 985 (s), 949 (vs), 897 (m), 848 (m), 827 (m), 801 (m), 723 (vs), 670 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{20}H_{19}F_5N_2O_2 \cdot H_2O$: C 55.56, H 4.90, N 6.48; gefunden: C 55.98, H 4.61, N 6.41.

Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octansulfat (16-SO₄)

Das Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octansulfat (**16-SO₄**) wurde mittels Salzmetathese über **AAV 4** erhalten.

Ausbeute: 150 mg farbloser Feststoff ($M = 682.57$ g/mol, 0,30 mmol, 89%)

Schmelzpunkt: 133 °C, unter Zersetzung.

1H -NMR (300 MHz, MeOD, a0052648): δ (ppm) = 4.69 (s, 4H, H_{benzyl}), 3.47 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, CH_2), 3.19 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, CH_2).

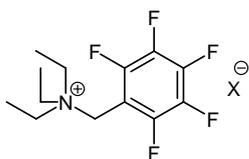
^{19}F -NMR (300 MHz, MeOD, a0052648): δ (ppm) = -136.8 (m, 4F, F_{ortho}), -151.4 (m, 2F, F_{para}), -162.9 (m, 4F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positive: 957.2 (100, $[M_3SO_4]^+$, $C_{39}H_{42}F_{15}N_6O_4S^+$), 293.4 (68, $[M]^+$, $C_{13}H_{14}F_5N_2^+$); negative: 486.7 (30, $[M(HSO_4)_2]^-$, $C_{13}H_{16}FN_2O_8S_2^-$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3342 (m), 2963 (m), 2171 (s), 2083 (s), 1985 (s), 1731 (s), 1657 (m), 1503 (w), 1470 (m), 1425 (m), 1384 (m), 1312 (m), 1191 (s), 1058 (w), 985 (m), 947 (m), 896 (m), 848 (m), 797 (m), 751 (s), 698 (s), 668 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{26}H_{28}F_{10}N_4SO_4 \cdot 3H_2O$: C 42.39, H 4.65, N 7.61; gefunden: C 42.60, H 3.92, N 7.74.

5.5.2.2 Synthese der Pentafluorobenzyltriethylammoniumsalze



11-I: X = I⁻

11-PF₆: X = PF₆⁻

11-IBr₂: X = BrIBr⁻

11-NO₃: X = NO₃⁻

Pentafluorobenzyltriethylammoniumiodid (**11-I**)

Es wurden 300 mg (1.0 eq., 1.00 mmol) Pentafluorobenzylidiod (**7c**) in einem Kolben vorgelegt und bei 80°C geschmolzen. Anschließend wurden 101 mg (1.0 eq., 1.00 mmol, 138 μ L) Triethylamin (**22**) langsam zugetropft. Der dabei entstandene gelbe Feststoff wurde zerkleinert und für mindestens 3 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 300 mg farbloser Feststoff (M = 409.03 g/mol, 0.73 mmol, 92%)

Schmelzpunkt: 176 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a0031596): δ (ppm) = 4.85 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.60 (q, J = 7.2 Hz, 6H, CH₂), 1.52 (t, J = 7.2, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃, a0031596): δ (ppm) = -134.87 (m, 2F, F_{ortho}), -146.04 (m, 1F, F_{para}), -158.02 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 282.25 (100, [M]⁺, C₁₃H₁₇F₅N⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2968 (w), 2761 (w), 2675 (w), 2179 (w), 2105 (w, brd), 1991 (w), 1953 (w), 1747 (w), 1657 (m), 1521 (vs), 1504 (vs), 1476 (s), 1455 (s), 1402 (s), 1381 (m), 1308 (m), 1261 (w), 1217 (w), 1160 (m), 1131 (s), 1074 (w), 1016 (vs), 979 (s), 897 (w), 862 (w), 796 (s), 744 (w), 731 (w), 685 (w), 669 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₇NF₅I: C 38.16, H 4.19, N 3.42; gefunden: C 37.46, H 3.92, N 3.27.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/Et₂O: monoklin: P2₁/n, a = 8.0145(1) Å, b = 13.8741(2) Å, c = 13.5995(2) Å; α = 90°, β = 95.015(1)°, γ = 90°; V = 1506.39 Å³.

Pentafluorobenzyltriethylammoniumdibromiodid (**11-IBr₂**)

86 mg (1.0 eq., 0.41 mmol) Bromiodid wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und mit einer Lösung aus 150 mg (1.0 eq., 0.41 mmol) Pentafluorobenzyltrimethylammoniumbromid (**11-Br**) gelöst in 5 mL Dichlormethan versetzt. Dabei konnte ein Farbwechsel der Lösung von schwarz nach orange beobachtet werden. Nach 30 minütigem Rühren wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt und der erhaltene orange Feststoff im Hochvakuum für mindestens 4 h getrocknet.

Ausbeute: 180 mg oranger Feststoff (M = 568.99 g/mol, 0.40 mmol, 76%)

Schmelzpunkt: 84 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0060870): δ (ppm) = 4.69 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.41 (q, J = 7.2 Hz, 6H, CH₂), 1.45 (t, J = 7.2 Hz, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0060870): δ (ppm) = -137.2 (m, 2F, F_{ortho}), -151.1 (m, 1F, F_{para}), -162.6 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 282.3 (100, [M]⁺, C₁₃H₁₇F₅N⁺); negativ: 856.5 (100, [M(Br₂I)]⁻, C₁₃H₁₇Br₄F₅I₂N).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2999 (m), 2659 (s), 2558 (s), 2451 (s), 2324 (s), 2203 (s), 2111 (s), 1998 (s), 1940 (s), 1659 (m), 1554 (s), 1528 (w), 1501 (w), 1391 (m), 1368 (s), 1336 (s), 1307 (m), 1276 (s), 1251 (s), 1185 (m), 1152 (w), 1136 (w), 1065 (m), 1046 (m), 1031 (w), 982 (w), 935 (w), 898 (m), 796 (w), 776 (m), 748 (m), 697 (s), 665 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{13}H_{17}Br_2F_5IN$: C 27.44, H 3.01, N 2.46; gefunden: C 27.33, H 2.98, N 2.45.

Pentafluorobenzyltriethylammoniumnitrat (11-NO₃)

Das Pentafluorobenzyltriethylammoniumnitrat (11-NO₃) wurde nach **AAV 4** erhalten.

Ausbeute: 206 mg farbloser Feststoff (M = 344.12 g/mol, 0.07 mmol, 87%)

Schmelzpunkt: 133 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0052878): δ (ppm) = 4.68 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.41 (q, J = 7.2 Hz, 6H, CH₂), 1.44 (t, J = 7.2 Hz, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0052878): δ (ppm) = -137.3 (m, 2F, F_{ortho}), -151.2 (m, 1F, F_{para}), -162.7 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 282.3 (100, [M]⁺, C₁₃H₁₇F₅N⁺), 626.1 (100, [M₂(NO₃)]⁺, C₂₆H₃₄F₁₀N₃O₃⁺), 406.0 (35, [M(NO₃)₂]⁻, C₁₃H₁₇F₅N₃O₆⁻).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2988 (s), 2384 (s), 2168 (s), 2113 (s), 1745 (s), 1656 (m), 1504 (w), 1405 (m), 1329 (w), 1185 (s), 1160 (s), 1129 (m), 1018 (m), 978 (m), 938 (m), 897 (s), 865 (s), 796 (m), 744 (s), 671 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₇F₅NNO₃: C 45.35, H 4.98, N 8.14; gefunden: C 45.11, H 4.65, N 8.23.

Pentafluorobenzyltriethylammoniumhexafluorophosphat (11-PF₆)

Das Pentafluorobenzyltriethylammoniumhexafluorophosphat (11-PF₆) wurde nach **AAV 3** erhalten.

Ausbeute: 100 mg farbloser Feststoff (M = 427.09 g/mol, 0.24 mmol, 88%)

Schmelzpunkt: 171 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0032111): δ (ppm) = 4.66 (s, 2H, H_{benzyl}), 3,39 (q, J = 7.2 Hz, 6H, CH₂), 1.43 (t, J = 7.2, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0032111): δ (ppm) = -74.86 (d, J = 707.8 Hz, PF₆), -137.52 (m, 2F, F_{ortho}), -151.3 (m, 1F, F_{para}), -162.84 (m, 2F, F_{meta}).

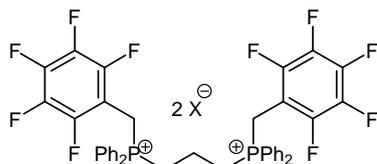
MS (ESI): m/z (%) = positiv: 282.2 (100, [M]⁺, C₁₃H₁₇F₅N⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3006 (w), 1660 (w), 1529 (m), 1510 (m), 1461 (w), 1405 (w), 1382 (w), 1308 (w), 1134 (w), 1016 (m), 981 (w), 938 (m), 827 (vs), 747 (w), 671 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₇F₅NPF₆: C 36.55, H 4.01, N 3.28; gefunden: C 36.61, H 3.75, N 3.30.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/EE: orthorhombisch: Pca2₁, a = 19.9919(3) Å, b = 9.4637(2) Å, c = 17.5495 (3) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V = 3320.32(10) Å³; Z = 8; CCDC: 831303.

5.5.2.3 Synthese der Bis[(pentafluorobenzyl)diphenylphosphonium]propanalze



24-Br: X = Br⁻

24-PF₆: X = PF₆⁻

24-BF₄: X = BF₄⁻

Bis[(pentafluorobenzyl)diphenylphosphonium]propanbromid (24-Br)

Das Bis[(pentafluorobenzyl)diphenylphosphonium]propanbromid (**AH-002**) wurde nach **AAV 5** hergestellt.

Ausbeute: 2.02 g (M = 932.00 g/mol, 2.17 mmol, 86%)

Schmelzpunkt: 238 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , a9062268): δ (ppm) = 7.88-7.84 (m, 4H, H_{aryl}), 7.70-7.65 (m, 2H, H_{aryl}), 7.58-7.52 (m, 4H, H_{aryl}), 5.05 (d, $J = 13.7$ Hz, 4H, H_{benzyl}), 3.70 (br. s, 4H, CH_2), 2.45 (br. s, 2H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9062268): δ (ppm) = -137.29 (m, 4F, F_{meta}), -150.31 (m, 2F, F_{para}), -159.12 (m, 4F, F_{ortho}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 393.2 (100, $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{F}_5\text{P}^+$), 1014.5 (100, $[\text{MBr}_3]^-$, $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{P}_2\text{Br}_3^-$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3411 (w), 3085 (w), 3019 (w), 2843 (w), 2777 (w), 2324 (w), 2167 (w), 2108 (w), 1993 (w), 1906 (w), 1657 (w), 1616 (w), 1586 (w), 1505 (vs), 1437 (m), 1396 (w), 1308 (w), 1260 (w), 1197 (w), 1163 (w), 1114 (s), 1027 (w), 976 (vs), 866 (w), 829 (w), 801 (w), 737 (s), 687 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{P}_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 51.70, H 3.39; gefunden: C 51.48, H 3.35.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/ Et_2O : monoklin: $\text{P}2_1/c$, $a = 9.6380(2)$ Å, $b = 16.7112(3)$ Å, $c = 29.0191(4)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.874(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 4673.35$ Å³; $Z = 2$; CCDC: 774614.

Es wurden ebenfalls Kristalle des Diiodids (**24-I**) und des Tetraiodiddianion (**31-I₄**) erhalten.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/ Et_2O : triklin: $\text{P}1$, $a = 13.4320(2)$ Å, $b = 17.6232(3)$ Å, $c = 27.6470(5)$ Å; $\alpha = 87.1980(10)^\circ$, $\beta = 83.628(2)^\circ$, $\gamma = 70.4250(10)^\circ$; $V = 6127.6(2)$ Å³; $Z = 3$; CCDC: 774616.

Kristallstrukturdaten: rote Kristalle aus DMF/ Et_2O : triklin: $\text{P}1$, $a = 9.46480(10)$ Å, $b = 13.1523(3)$ Å, $c = 18.7539(3)$ Å; $\alpha = 104.6900(10)^\circ$, $\beta = 94.888(2)^\circ$, $\gamma = 105.873(2)^\circ$; $V = 2141.96(6)$ Å³; $Z = 1$; CCDC: 774617.

Bis[(pentafluorobenzyl)diphenylphosphonium]propanhexafluorophosphat (24-PF₆)

Das Bis[(pentafluorobenzyl)diphenylphosphonium]propanhexafluorophosphat (**24-PF₆**) wurde durch Salzmetathese aus Bis[(pentafluorobenzyl)diphenylphosphonium]propanbromid (**24-Br**) nach **AAV 3** erhalten.

Ausbeute: 180 mg ($M = 1064.00$ g/mol, 0.19 mmol, 89%)

Schmelzpunkt: 253 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, a9062268): δ (ppm) = 7.88 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, H_{aryl}), 7.80-7.65 (m, 12H, H_{aryl}), 5.05 (d, $J = 13.7$ Hz, 4H, H_{benzyl}), 3.70 (br. s, 4H, CH_2), 2.45 (br. s, 2H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a9062268): δ (ppm) = -137.28 (m, 4F, F_{meta}), -150.32 (m, 2F, F_{para}), -159.19 (m, 4F, F_{ortho}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 919.1 (100, $[\text{M}+\text{PF}_6]^+$, $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{P}_2\text{PF}_6^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2941 (w), 1661 (w), 1589 (w), 1509 (m), 1441 (w), 1402 (w), 1314 (w), 1211 (w), 1170 (w), 1116 (m), 973 (s), 876 (w), 831 (vs), 782 (w), 736 (m), 687 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{P}_2(\text{PF}_6)_2$: C 51.70, H 3.39; gefunden: C 51.48, H 3.35.

Bis[(pentafluorobenzyl)diphenylphosphonium]propantetrafluoroborat (24-BF₄)

Das Bis[(pentafluorobenzyl)diphenylphosphonium]propantetrafluoroborat (**24-BF₄**) wurde durch Salzmetathese aus Bis[(pentafluorobenzyl)diphenylphosphonium]propanbromid (**24-Br**) nach **AAV 3** erhalten.

Ausbeute: 140 mg ($M = 948.17$ g/mol, 0.15 mmol, 69%)

Schmelzpunkt: 301 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0030408): δ (ppm) = 7.79 – 7.59 (m, 20H, H_{aryl}), 4.44 (d, $J = 14.1$ Hz, 4H, H_{benzyl}), 3.21 (m, 4H, CH_2), 1.97 (m, 2H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0030408): δ (ppm) = -138.37 (m, 2F, F_{ortho}), -149.84 (m, 1F, F_{para}), -150.01 (s, 8F, BF_4), -159.01 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 861.0 (100, $[\text{M}+\text{BF}_4]^+$, $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{P}_2\text{BF}_4^+$).

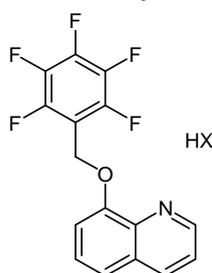
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3325 (w), 3074 (w), 2984 (w), 2942 (w), 2323 (w), 2228 (w), 2163 (w), 2098 (w), 2000 (w), 1739 (w), 1657 (w), 1589 (w), 1508 (vs), 1439 (s), 1317 (w), 1287 (w), 1200 (w), 1053 (vs), 973 (vs), 852 (w), 807 (w), 743 (m), 688 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{P}_2(\text{BF}_4)_2$: C 51.93, H 2.19; gefunden: C 51.91, H 3.07.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/Et₂O: monoklin: C2/c, $a = 33.4570(5)$ Å, $b = 13.4300(2)$ Å, $c = 18.5009(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.927(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 8293.45$ Å³.

5.5.3 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.3

5.5.3.1 Pentafluorhydroxychinolinderivate



26: HX = -

27-Br: HX = HBr

8-Pentafluorobenzylloxymethylchinolin (26)

108 mg Kaliumhydroxid (1.0 eq., 1.92 mmol) wurden in 15 mL warmen Ethanol gelöst und mit 279 mg 8-Hydroxychinolin (**25**) (1.0 eq., 1.92 mmol) versetzt. Anschließend wurde zur gelben Lösung 500 mg Pentafluorobenzylbromid (**7b**) (1.0 eq., 1.92 mmol, 290 μL) zugetropft, wobei sich die Lösung orange färbte. Die Lösung wurde für 6 h zum Sieden erhitzt. Dabei zeigte sich nach etwa 30 Minuten eine Rotfärbung der Lösung, welche nach 3 h wieder in eine gelbliche Lösung überging. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, dreimal mit Ethanol gewaschen und dann in Chloroform aufgenommen. Der verbleibende Niederschlag wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde am Rotationsverdampfer abgetrennt und der erhaltene farblose Feststoff wurde für mindestens 2 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 500 mg ($M = 325.05$ g/mol, 1.50 mmol, 81%)

Schmelzpunkt: 192 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9033070): δ (ppm) = 16.68 (br s, 1H, NH), 9.46 (br s, 1H, H_{aryl}), 8.95 (br d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H_{aryl}), 8.12 (br. s, 1H, H_{aryl}), 7.89 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H_{aryl}), 7.81 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H_{aryl}), 7.59 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H_{aryl}), 5.52 (s, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9033070): δ (ppm) = -141.49 (m, 2F, F_{ortho}), -152.87 (m, 1F, F_{para}), -161.78 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 326.1 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3430 (w), 3366 (w), 2998 (w), 1943 (w), 2906 (w), 2803 (w), 2163 (w), 2011 (w), 1973 (w), 1710 (w), 1658 (m), 1617 (w), 1565 (m), 1521 (s), 1501 (s), 1466 (m), 1433 (m), 1373 (s), 1319 (s), 1269 (s), 1212 (m), 1180 (m), 1135 (s), 1103 (vs), 1077 (s), 1058 (s), 979 (s), 938 (vs), 884 (m), 822 (s), 799 (s), 768 (vs), 715 (s), 669 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_5\text{NO}$: C 59.09, H 2.48, N 4.31; gefunden: C 58.71, H 2.52, N 4.27.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH: tetragonal: P43, a = 7.5204(1) Å, b = 7.5204(1) Å, c = 23.5049(4) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V = 1329.35(3) Å³; Z = 4; CCDC: 779159.

8-Pentafluorobenzoyloxychinolinhydrobromid (27-Br)

200 mg 8-Pentafluorobenzoyloxychinolin (**26**) (1.0 eq., 0.62 mmol) wurde in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 150 μ L (48 %ig, 1.4 eq., 0.89 mmol) Bromwasserstoffsäure versetzt. Die Lösung wurde für 1 h gerührt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende, gelbe Feststoff wurde für mindestens 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 245 mg (M = 404.98 g/mol, 0.62 mmol, quant.)

Schmelzpunkt: 192 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a0050515): δ (ppm) = 16.68 (br. s, 1H, NH), 9.46 (br. s, 1H, H_{aryl}), 8.95 (br. d, J = 7.8 Hz, 1H, H_{aryl}), 8.12 (br. s, 1H, H_{aryl}), 7.89 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H_{aryl}), 7.81 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H_{aryl}), 7.59 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H_{aryl}), 5.52 (s, 2H, H_{benzyl}).

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃, a0050515): δ (ppm) = -141.12 (m, 2F, F_{ortho}), -151.26 (m, 1F, F_{para}), -161.03 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 325.1 (100, [M]⁺, C₁₆H₉F₅NO⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3393 (w), 3061 (w), 2995 (w), 2899 (w), 2613 (w), 2037 (w), 1936 (w), 1855 (w), 1747 (w), 1703 (w), 1662 (m), 1629 (w), 1596 (m), 1544 (s), 1507 (vs), 1387 (s), 1296 (vs), 1201 (m), 1131 (s), 1113 (s), 1055 (s), 972 (s), 937 (s), 876 (s), 821 (s), 770 (s), 751 (s), 751 (s), 666 (m).

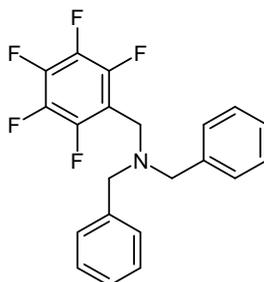
Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₆H₈F₅NOHBr · 2H₂O: C 43.46, H 2.96, N 3.17; gefunden: C 43.26, H 3.04, N 3.13.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/HBr: triklin: P1, a = 7.4444(2) Å, b = 8.7250(3) Å, c = 16.9105(5) Å; $\alpha = 96.918(2)^\circ$, $\beta = 93.800(2)^\circ$, $\gamma = 109.434(10)^\circ$; V = 1021.60(5) Å³; Z = 2; CCDC: 779160.

Zusätzlich wurden Kristalle des entsprechenden Tribromids erhalten.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/Et₂O: triklin: P2₁/c, a = 10.5370(4) Å, b = 7.0193(2) Å, c = 24.4694(8) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.550(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V = 1789.(10) Å³; Z = 4; CCDC: 779161.

Pentafluorobenzylidibenzylamin (29)



Es wurden 605 mg Dibenzylamin (**28**) (1.0 eq., 3.07 mmol) in 10 mL Acetonitril gelöst und mit 1.025 g (2.0 eq., 6.14 mmol) Kaliumcarbonat sowie 800 mg Pentafluorobenzylbromid (**7b**) (1.0 eq., 3.07 mmol, 470 μ L) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen. Unlösliche Salze wurden durch Filtration abgetrennt und das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Das farblose Produkt wurde anschließend für mindestens 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 290 mg (M = 377.35 g/mol, 0.77 mmol, 25%)

Schmelzpunkt: 80 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9092333): δ (ppm) = 7.40-7.20 (m, 10H, H_{aryl}), 3.73 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.61 (s, 4H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9092333): δ (ppm) = -141.31 (m, 2F, F_{ortho}), -155.57 (m, 1F, F_{para}), -162.77 (m, 2F, F_{meta}).

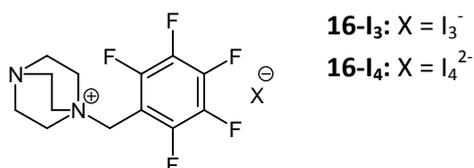
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 467.1 (72, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{F}_5\text{N}^+$), 181.1 (100, $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3085 (w), 3061 (w), 3031 (w), 2948 (w), 2928 (w), 2886 (w), 2811 (w), 2715 (w), 2408 (w), 2321 (w), 2060 (w), 1982 (w), 1712 (w), 1656 (w), 1600 (w), 1521 (s), 1492 (vs), 1452 (m), 1403 (w), 1377 (w), 1366 (w), 1334 (m), 1294 (m), 1271 (w), 1242 (m), 1211 (w), 1179 (w), 1161 (w), 1126 (m), 1109 (vs), 1075 (m), 1009 (vs), 975 (m), 936 (m), 913 (s), 856 (w), 832 (m), 815 (m), 745 (vs), 730 (s), 695 (vs).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{F}_5\text{N}$: C 66.84, H 4.27, N 3.71; gefunden: C 66.83, H 4.32, N 3.74.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/Et₂O: monoklin: C2/c, $a = 19.3209(3)$ Å, $b = 18.2036(3)$ Å, $c = 29.1411(4)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.6711(6)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 10228.2$ Å³, $Z = 8$.

5.5.3.2 Synthese der Benzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octansalze



Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octantriiodid (16-I₃)

204 mg Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octaniodid (16-I) (1.0 eq., 0.48 mmol) wurden in 5 mL Methanol gelöst und mit einer Lösung aus 120 mg Iod (1.0 eq., 0.48 mmol) in 3 mL Methanol tropfenweise versetzt. Der ausfallende schwarze Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum für 5 h getrocknet.

Ausbeute: 120 mg schwarzer Feststoff ($M = 673.82$ g/mol, 0.18 mmol, 58%)

Schmelzpunkt: 207 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a0112420): δ (ppm) = 4.57 (s, 4H, H_{benzyl}), 3.38 (t, $J = 7.3$ MHz, 6H, CH_2), 3.01 (t, $J = 7.3$ MHz, 6H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a0112420): δ (ppm) = -134.78 (m, 2F, F_{ortho}), -150.79 (m, 1F, F_{para}), -161.49 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positive: 293.3 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{F}_5\text{N}_2^+$); negative: 381.9 (15, I₃⁻).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2955 (m), 2889 (w), 2647 (w), 2512 (w), 2296 (w), 2112 (m), 1996 (w), 1910 (w), 1657 (m), 1597 (m), 1525 (s), 1501 (vs), 1458 (s), 1428 (m), 1403 (m), 1371 (s), 1320 (m), 1241 (w), 1185 (w), 1133 (s), 1054 (vs), 981 (s), 947 (s), 890 (m), 840 (s), 797 (m), 745 (w), 692 (m), 669 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{F}_5\text{N}_2\text{I}_3$: C 23.17, H 2.09, N 4.16; gefunden: C 23.51, H 2.27, N 4.22.

Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octantetraiodid (16-I₄)

Eine Lösung von 201 mg (1.0 eq., 0.48 mmol) Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octaniodid in 5 mL Methanol wurde mit 3 mL einer Lösung aus 61 mg (0.5 eq., 0.22 mmol) Iod in Methanol versetzt. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und das resultierende Filtrat vom Lösungsmittel

befreit. Anschließend wurde der erhaltene schwarze Feststoff für mindestens 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 109 mg ($M = 1093.83$ g/mol, 0.1 mmol, 42%)

Schmelzpunkt: 210 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a0112411): δ (ppm) = 4.66 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.38 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, CH_2), 3.02 (t, $J = 7.5$ MHz, 6H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a0112411): δ (ppm) = -134.78 (m, 2F, F_{ortho}), -150.62 (m, 1F, F_{para}), -161.49 (m, 2F, F_{meta}).

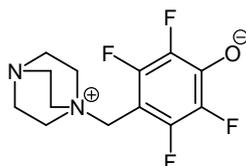
MS (ESI): m/z (%) = negative: 800.27 (25, $[\text{M}^+ + \text{I}_4^{2-}]^-$, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{F}_5\text{N}_2\text{I}_4^-$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3010 (w), 2974 (m), 2889 (w), 2774 (w), 2645 (w), 2511 (w), 2444 (w), 2273 (w), 2224 (w), 2193 (w), 2107 (m), 1992 (w), 1936 (w), 1849 (w), 1753 (w), 1656 (m), 1593 (w), 125 (s), 1502 (vs), 1458 (s), 1371 (s), 1320 (m), 1242 (w), 1185 (w), 1133 (s), 1055 (vs), 980 (s), 947 (s), 890 (s), 840 (s), 796 (m), 745 (w), 691 (m), 669 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{I}_4$: C 28.54, H 2.58, N 5.12; gefunden: C 28.74, H 2.52, N 5.12.

5.5.4 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.4

Synthese von Verbindung (33)



Die Synthese von **33** erfolgte nach **AAV4**. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 75 mg ($M = 308.27$ g/mol, 0.32 mmol, 91%)

Schmelzpunkt: 193 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0053199): δ (ppm) = 4.43 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.37 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, CH_2), 3.16 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0053199): δ (ppm) = -146.9 (m, 2F, F_{ortho}), -167.7 (m, 2F, F_{meta}).

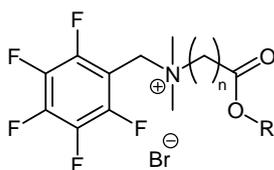
MS (ESI): m/z (%) = positiv: 291.11 (100, $[\text{M} + \text{H}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3221 (m), 3024 (m), 2975 (m), 2583 (s), 2274 (s), 2119 (s), 1994 (s), 1649 (w), 1502 (w), 1419 (m), 1370 (m), 1326 (s), 1288 (w), 1242 (m), 1169 (w), 1042 (w), 989 (w), 940 (w), 884 (m), 848 (m), 800 (m), 737 (s), 676 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$: C 50.00, H 5.59, N 8.64; gefunden: C 49.71, H 5.52, N 8.94.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/Et₂O: orthorhombisch: Pbca, $a = 7.0449(1)$ Å, $b = 16.4303(3)$ Å, $c = 24.1718(4)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2797.88$ Å³.

Weitere Betaine



35a: R = CH₃, n = 1

35b: R = C₂H₅, n = 2

Pentafluorobenzyltrimethylammoniumbromidglycinmethylester (35a)

Es wurden 1.150 mL (1.0 eq., 7.64 mmol) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) sowie 95 μ L (1.0 eq., 7.64 mmol) N,N-Dimethylglycinmethylester (**34a**) zusammen in einem Rundkolben für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde zerkleinert und für mindestens 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.41 g (M = 377.00 g/mol, 6.32 mmol, 82%)

Schmelzpunkt: 197 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a9112730): δ (ppm) = 5.02 (s, 2H, CH₂), 4.60 (s, 2H, CH₂), 3.89 (s, 3H, CH₃), 3.32 (s, 6H, CH₃).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a9112730): δ (ppm) = -137.95 (m, 2F, F_{ortho}), -150.77 (m, 1F, F_{para}), -162.63 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298.5 (100, [M]⁺, C₁₂H₁₃F₅NO₂⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3056 (w), 3012 (m), 2949 (m), 2444 (w), 2043 (w), 2000 (w), 1750 (vs), 1659 (m), 1588 (w), 1556 (w), 1508 (vs), 1431 (m), 1397 (m), 1347 (w), 1312 (m), 1254 (m), 1231 (m), 1203 (vs), 1133 (vs), 1061 (m), 1013 (s), 983 (m), 960 (vs), 944 (s), 914 (m), 872 (s), 778 (w), 745 (m), 718 (w), 678 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₂H₁₃F₅NO₂Br: C 38.12, H 3.47, N 3.70; gefunden: C 38.08, H 3.45, N 3.72.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: C2/c, a = 32.8504(11) Å, b = 7.1956(1) Å, c = 12.2005(3) Å; α = 90°, β = 93.091(2)°, γ = 90°; V = 2879.74 Å³; Z = 8.

Pentafluorobenzyltrimethylammoniumbromid- β -alaninethylester (35b)

Es wurden 200 mg (1.0 eq., 7.66 mmol, 116 μ L) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) und 111 mg (1.0 eq., 7.66 mmol, 122 μ L) N,N-Dimethyl- β -alaninethylester in 10 mL Hexan gelöst und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend für 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 182 mg (M = 406.19 g/mol, 0.45 mmol, 59%)

Schmelzpunkt: 52 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, mueller_kk33): δ (ppm) = 5.13 (s, 2H, H_{benzyl}), 4.16 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 4.10 (t, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 3.50 (s, 6H, CH₃), 3.10 (t, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 1.26 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃)

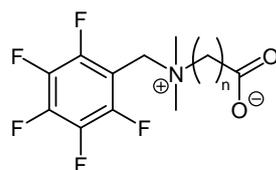
¹⁹F-NMR (400 MHz, CDCl₃, mueller_kk33): δ (ppm) = -134.13 (m, 2F, F_{ortho}), -145.33 (m, 1F, F_{para}), -157.83 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 326.0 (100, [M]⁺, C₁₄H₁₇F₅NO₂⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3425 (w), 2965 (m), 2660 (w), 2462 (w), 2083 (w), 1945 (w), 1728 (vs), 1659 (m), 1507 (vs), 1427 (w), 1376 (m), 1334 (m), 1309 (m), 1200 (s), 1133 (s), 1093 (w), 1028 (s), 973 (s), 891 (m), 854 (w), 804 (m), 737 (w), 681 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₄H₁₇F₅NO₂Br · 1/3 H₂O: C 40.79, H 4.32, N 3.40; gefunden: C 40.71, H 4.00, N 3.48.

Dimethylpentafluorobenzylglycinammoniumcarboxylat (**36a**)



36a: $n = 1$

1.000 g (1.0 eq., 2.65 mmol) Dimethylpentafluorobenzylglycinmethylesterammoniumbromid (**35a**) wurde in 10 mL entmineralisiertem Wasser gelöst und mit 373 mg (1.0 eq., 2.65 mmol) Silber(I)-oxid versetzt. Die Suspension wurde unter Lichtausschluss für 12 h gerührt. Der zurückbleibende Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene farblose Feststoff wurde für 8 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 720 mg ($M = 283.19$ g/mol, 2.51 mmol, 96%)

Schmelzpunkt: 225 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, b0021617): δ (ppm) = 5.07 (s, 2H, CH₂), 3.96 (s, 2H, CH₂), 3.32 (s, 6H, CH₃).

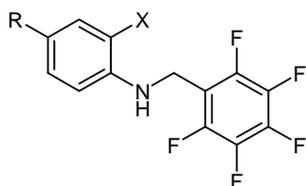
$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, b0021617): δ (ppm) = -137.84 (m, 2F, F_{ortho}), -151.85 (m, 2F, F_{para}), -163.12 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 283.9 (100, [MH]⁺, C₁₁H₁₀F₅NO₂⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3355 (w), 3024 (w), 2996 (w), 2963 (w), 2198 (w), 2066 (w), 1993 (w), 1626 (vs), 1523 (s), 1503 (vs), 1428 (m), 1387 (s), 1370 (m), 1326 (s), 1213 (w), 1156 (w), 1133 (s), 1058 (m), 1014 (m), 961 (s), 919 (m), 896 (s), 883 (s), 774 (w), 708 (m), 682 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₁H₁₀F₅NO₂: C 45.21, H 3.79, N 4.79; gefunden: C 45.42, H 3.56, N 4.92.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeCN: monoklin: C2/c, $a = 31.4350(9)$ Å, $b = 7.2547(2)$ Å, $c = 10.2773(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107.964(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2229.5$ Å³.



38a: R = H; X = COOK

38b: R = CH₃; X = SO₃K

Kaliumpentafluorobenzylanthranilssulfonat (**38a**)

Es wurde 105 mg (1.0 eq., 0.82 mmol) Anthranilsäure (**37a**) in 10 mL DMF gelöst und mit 424 mg (4.0 eq., 3.11 mmol) Kaliumcarbonat sowie mit 200 mg (1.0 eq., 0.82 mmol, 116 μL) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) versetzt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgetrennt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und die unlöslichen Salze wurden abfiltriert. Abschließend wurde das Chloroform unter vermindertem Druck abgetrennt und der zurückbleibende Feststoff wurde für mindestens 3 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 63 mg ($M = 317.21$ g/mol, 0.24 mmol, 26%)

Schmelzpunkt: 115 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, mueller_kk7): δ (ppm) = 7.60 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_{aryl}), 7.14 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_{aryl}), 6.62 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, H_{aryl}), 6.43 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_{aryl}), 5.33 (s, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, MeOD, mueller_kk7): δ (ppm) = -144.53 (m, 2F, F_{ortho}), -156.67, (m, 1F, F_{para}), -165.25 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 318.5 (100, [M]⁺, C₁₄H₈F₅NO₂⁺).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3518 (w), 3479 (m), 3403 (m), 3366 (m), 3073 (w), 2962 (w), 2657 (w), 2443 (w), 2167 (w), 2058 (w), 2016 (w), 1932 (w), 1809 (w), 1750 (w), 1695 (s), 1678 (s), 1589 (s), 1561 (m), 1504 (vs), 1455 (m), 1430 (w), 1347 (w), 1308 (m), 1292 (m), 1237 (vs), 1155 (s), 1130 (s), 977 (m), 936 (vs), 871 (m), 817 (m), 798 (m), 751 (vs), 702 (m), 675 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_5\text{NO}_2$: C 53.10, H 2.54, N 4.42; gefunden: C 53.82, H 2.38, N 4.44.

Kalium-*N*-pentafluorobenzyl-2-amino-5-methylphenylsulfonat (**38b**)

Es wurden 144 mg (1.0 eq., 0.82 mmol) 2-Amino-5-methylphenylsulfonsäure (**37b**) und 424 mg (4.0 eq., 3.11 mmol) Kaliumcarbonat in 10 mL DMF vorgelegt und mit 200 mg (1.0 eq., 0.82 mmol, 116 μL) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) versetzt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgetrennt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und die unlöslichen Salze wurden abfiltriert. Abschließend wurde das Chloroform unter vermindertem Druck abgetrennt und der zurückbleibende Feststoff wurde für mindestens 3 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 mg ($M = 405.38$ g/mol, 0.21 mmol, 24%)

Schmelzpunkt: 138 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, mueller_kk10): δ (ppm) = 7.96 (s, 2H, H_{benzyl}), 7.51 (s, 1H, H_{aryl}), 7.07 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H_{aryl}), 6.79 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H_{aryl}), 4.51 (s, 3H, CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, MeOD, mueller_kk10): δ (ppm) = -145.18 (m, 2F, F_{ortho}), -159.20 (m, 1F, F_{para}), -165.54 (m, 2F, F_{meta}).

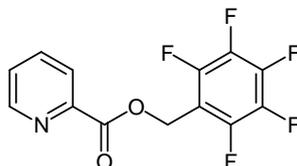
MS (ESI): m/z (%) = positiv: 365.9 (100, $[\text{M}]^-$, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_5\text{NO}_3\text{S}^-$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3368 (w), 3033 (w), 2929 (w), 2736 (w), 2443 (w), 2215 (w), 2164 (w), 2118 (w), 2076 (w), 2044 (w), 2011 (w), 1983 (w), 1931 (w), 1844 (w), 1659 (s), 1617 (m), 1501 (vs), 1407 (m), 1366 (m), 1321 (m), 1261 (m), 1184 (vs), 1102 (s), 1073 (m), 1027 (vs), 938 (s), 887 (w), 810 (s), 701 (s), 663 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_5\text{NO}_3\text{SK} \cdot 1/2 \text{ DMF} \cdot 3/2 \text{ H}_2\text{O}$: C 39.70, H 3.33, N 4.48; gefunden: C 39.80, H 3.24, N 4.40.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/Et₂O: monoklin: $P2_1/c$, $a = 13.6825(2)$ Å, $b = 37.6159(5)$ Å, $c = 11.4742(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.413(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 5895.06$ Å³.

Pentafluorobenzylpicolinat (**42**)



In 30 mL Dimethylformamid wurden 472 mg (3.83 mmol, 1.0 eq.) Picolinsäure (**41**) gelöst und mit 2.12 g (15.33 mmol, 4.0 eq.) Kaliumcarbonat versetzt. Anschließend wurden 579 μL (1.00 g, 3.83 mmol, 1.0 eq.) gelöst in 5 mL Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Filtration vom Niederschlag befreit. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen. Die Suspension wurde erneut filtriert und anschließend wurde das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten der im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 929 mg ($M = 303.18$ g/mol, 3.07 mmol, 80%)

Schmelzpunkt: 84 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a1032949): δ (ppm) = 8.67 (m, 1H, H_{aryl}), 8.14 (m, 1H, H_{aryl}), 7.65 (m, 1H, H_{aryl}), 5.56 (s, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, MeOD, a1032949): δ (ppm) = -144.18 (m, 2F, F_{ortho}), -156.16 (m, 1F, F_{para}), -165.19 (m, 2F, F_{meta}).

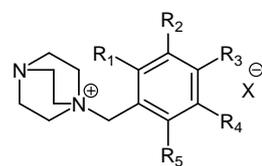
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 303.0 (11, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{F}_5\text{NO}_2^+$), 107.1 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3436 (w), 3063 (w), 3016 (w), 2974 (w), 2650 (w), 2088 (w), 1988 (w), 1726 (m), 1656 (m), 1585 (w), 1501 (s), 1437 (m), 1389 (m), 1301 (m), 1242 (m), 1126 (s), 1049 (s), 969 (m), 931 (s), 869 (m), 820 (w), 747 (m), 701 (m), 661 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{F}_5\text{NO}_2$: C 51.50, H 1.99, N 4.62; gefunden: C 51.02, H 2.03, N 4.61.

5.5.5 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.5

5.5.5.1 Benzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octansalze



16b-Br: $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_5 = \text{F}; \text{R}_3 = \text{H}; \text{X} = \text{Br}^-$

16c-Br: $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{F}; \text{R}_5 = \text{H}; \text{X} = \text{Br}^-$

16d-Br: $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5 = \text{F}; \text{R}_2, \text{R}_4 = \text{H}; \text{X} = \text{Br}^-$

16e-Cl: $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{F}; \text{R}_1, \text{R}_5 = \text{H}; \text{X} = \text{Cl}^-$

16e-Br: $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{F}; \text{R}_1, \text{R}_5 = \text{H}; \text{X} = \text{Br}^-$

16f-Br: $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{F}; \text{R}_4, \text{R}_5 = \text{H}; \text{X} = \text{Br}^-$

16g-Br: $\text{R}_1, \text{R}_5 = \text{F}; \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}; \text{X} = \text{Br}^-$

16h-Br: $\text{R}_2, \text{R}_4 = \text{F}; \text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5 = \text{H}; \text{X} = \text{Br}^-$

Die nachfolgenden Benzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octansalze wurden nach **AAV1** synthetisiert.

2,3,5,6-Tetrafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (16b-Br)

Ausbeute: 266 mg farbloser Feststoff ($M = 355.17 \text{ g/mol}$, 0.75 mmol, 81 %)

Schmelzpunkt: 301 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a9071708): δ (ppm) = 7.85-7.73 (m, 1H, H_{aryl}), 4.68 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.50 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H, CH_2), 3.20 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 6H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a9071708): δ (ppm) = -138.04 (m, 2F, F_{ortho}), -139.09 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 275.2 (95 $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_4\text{N}_2^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3422 (w), 3082 (w), 2989 (m), 2947 (w), 2883 (w), 2307 (w), 1626 (w), 1506 (vs), 1465 (m), 1410 (w), 1378 (s), 1344 (m), 1330 (w), 1293 (w), 1189 (m), 1175 (m), 1152 (w), 1118 (w), 1087 (m), 1055 (s), 996 (m), 952 (w), 923 (s), 900 (m), 852 (vs), 839 (vs), 793 (m), 752 (w), 712 (m), 683 (m), 663 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_4\text{N}_2\text{Br}$: C 43.96, H 4.26, N 7.89; gefunden: C 43.66, H 4.30, N 7.93.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: Cc, $a = 10.8019(3) \text{ \AA}$, $b = 10.6151(3) \text{ \AA}$, $c = 12.6264(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.992(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1351.70(6) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; CCDC: 817432.

2,3,4,5-Tetrafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (16c-Br)

Ausbeute: 350 mg farbloser Feststoff (M = 355.17 g/mol, 0.82 mmol, 98%)

Schmelzpunkt: 295 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a9071708): δ (ppm) = 7.59-7.50 (m, 1H, H_{aryl}), 4.62 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.46 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂), 3.19 (t, J = 7.5 Hz, 6H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a9071708): δ (ppm) = -137.09 (m, 1F), -139.71 (m, 1F), -153.54 (m, 1F), -156.45 (m, 1F).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 275.7 (95, [M]⁺, C₁₃H₁₅F₄N₂⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3051 (w), 2991 (m), 2952 (m), 2885 (w), 2652 (w), 2327 (w), 2190 (w), 1978 (w), 1780 (w), 1634 (m), 1528 (vs), 1495 (vs), 1460 (m), 1412 (m), 1373 (vs), 1327 (m), 1242 (m), 1207 (m), 1122 (s), 1066 (vs), 1015 (m), 998 (m), 962 (m), 931 (s), 889 (s), 848 (vs), 796 (m), 715 (m), 664 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₅F₄N₂Br: C 43.96, H 4.26, N 7.89; gefunden: C 43.97, H 4.15, N 7.91.

2,4,6-Trifluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (16d-Br)

Ausbeute: 280 mg farbloser Feststoff (M = 336.04 g/mol, 0.83 mmol, 93%)

Schmelzpunkt: 232 °C, unter Zersetzung.

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0011178): δ (ppm) = 7.16 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H_{aryl}), 4.55 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.45 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂), 3.19 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0011178): δ (ppm) = -102.95 (m, 1F, F_{para}), -106.27 (m, 2F, F_{ortho}).

MS (ESI): m/z (%) = positive: 257.8 (18, [M]⁺, C₁₃H₁₆F₃N₂⁺), 593.6 (100, [M₂Br]⁺, C₂₆H₃₂F₆N₄Br⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3464 (m), 3041 (w), 2990 (w), 2957 (w), 2887 (w), 2335 (w), 2091 (w), 1704 (w), 1673 (w), 1625 (vs), 1602 (vs), 1498 (m), 1446 (s), 1418 (w), 1378 (m), 1340 (m), 1252 (w), 1205 (m), 1180 (m), 1125 (vs), 1080 (vs), 1057 (vs), 997 (vs), 959 (m), 904 (m), 846 (vs), 795 (s), 742 (m), 680 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₆F₃N₂Br·H₂O: C 43.96, H 5.11, N 7.89; gefunden: C 43.38, H 4.68, N 7.67.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: P21, a = 7.7372(2) Å, b = 15.5326(3) Å, c = 11.9888(2) Å; α = 90°, β = 94.314(2)°, γ = 90°; V = 1436.72(5) Å³; Z = 4; CCDC: 817433.

2,4,6-Trifluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanchlorid (16e-Cl)

Ausbeute: 199 mg farbloser Feststoff (M = 292.10 g/mol, 1.03 mmol, 94%)

Schmelzpunkt: 307 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a9071707): δ (ppm) = 7.44 (t, J = 7.0 Hz, 2H, H_{aryl}), 4.51 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.42 (t, J = 6.9 Hz, 6H, CH₂), 4.18 (t, J = 6.9 Hz, 1H, H_{aryl}).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a9071707): δ (ppm) = -135.00 (m, 2F, F_{meta}), -160.11 (m, 1F, F_{para}).

MS (ESI): m/z (%) = positive: 257.6 (15, [M]⁺, C₁₃H₁₆F₃N₂⁺), 549.2 (100, [M₂Cl]⁺, C₂₆H₃₂F₆N₄Cl⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3382 (m), 3011 (m), 2987 (m), 2918 (m), 2636 (w), 2322 (w), 2112 (w), 1943 (w), 1618 (m), 1533 (vs), 1490 (w), 1453 (s), 1414 (m), 1357 (s), 1324 (m), 1217 (m), 1189 (w), 1149 (m), 1078 (m), 1050 (vs), 1020 (vs), 987 (m), 944 (w), 892 (s), 841 (m), 788 (vs), 743 (s), 667 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₆F₃N₂Cl·1/2H₂O: C 51.75, H 5.68, N 9.28; gefunden: C 51.70, H 5.32, N 9.31.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: C2/c, a = 10.5705(2) Å, b = 9.9886(3) Å, c = 26.3808(5) Å; α = 90°, β = 95.742(1)°, γ = 90°; V = 2771.43 Å³.

3,4,5-Trifluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (16e-Br)

Ausbeute: 276 mg farbloser Feststoff (M = 336.04 g/mol, 0.82 mmol, 92%)

Schmelzpunkt: 253 °C, unter Zersetzung.

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0062195): δ (ppm) = 7.44 (t, J = 7.0 Hz, 2H, H_{aryl}), 4.52 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.42 (t, J = 6.9 Hz, 6H, CH₂), 4.18 (t, J = 6.9 Hz, 1H, H_{aryl}).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0062195): δ (ppm) = -135.00 (m, 2F, F_{meta}), -160.10 (m, 1F, F_{para}).

MS (ESI): m/z (%) = positive: 257.6 (15, [M]⁺, C₁₃H₁₆F₃N₂⁺), 594.8 (100, [M₂Br]⁺, C₂₆H₃₂F₆N₄Br⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3443 (m), 3392 (w), 3237 (w), 3016 (m), 2981 (m), 2938 (m), 2312 (w), 2082 (w), 1742 (w), 1619 (m), 1534 (vs), 1453 (s), 1414 (m), 1357 (vs), 1324 (m), 1241 (m), 1216 (m), 1149 (m), 1077 (m), 1051 (vs), 1020 (vs), 985 (m), 945 (w), 890 (vs), 841 (m), 790 (vs), 746 (vs), 666 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₆F₃N₂Br·H₂O: C 43.96, H 5.11, N 7.89; gefunden: C 43.44, H 4.79, N 7.70.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: C2/c, a = 10.4807(2) Å, b = 10.1629(2) Å, c = 27.0117(5) Å; α = 90°, β = 95.7020(10)°, γ = 90°; V = 2862.90(9) Å³; Z = 4; CCDC: 817435.

2,3,4-Trifluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (16f-Br)

Ausbeute: 285 mg farbloser Feststoff (M = 337.18 g/mol, 0.76 mmol, 95 %)

Schmelzpunkt: 321 °C, unter Zersetzung.

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0071367): δ (ppm) = 7.50-7.43 (m, 1H, H_{aryl}), 7.38-7.30 (m, 1H, H_{aryl}), 4.61 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.45 (t, J = 7.5 Hz, 6H, CH₂), 3.19 (t, J = 7.5 Hz, 6H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0071367): δ (ppm) = -131.69 (m, 1F), -133.03 (m, 1F), -161.28 (m, 1F).

MS (ESI): m/z (%) = positive: 257.3 (30, [M]⁺, C₁₃H₁₆N₂F₃⁺), 593.3 (98, [M₂Br]⁺, C₂₆H₃₂N₄F₆Br⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3479 (m), 3059 (w), 2963 (m), 2890 (w), 2807 (w), 2656 (w), 2322 (w), 2110 (w), 1994 (w), 1931 (w), 1612 (m), 1511 (vs), 1486 (vs), 1422 (m), 1383 (m), 1306 (vs), 1257 (m), 1165 (s), 1062 (vs), 1017 (s), 984 (s), 940 (w), 897 (s), 838 (vs), 794 (s), 771 (m), 740 (w), 682 (vs).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₆F₃N₂Br·1/3 H₂O: C 45.50, H 4.90, N 8.16; gefunden: C 45.47, H 5.14, N 8.13.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: P2₁/c, a = 13.4502(5) Å, b = 6.6042(2) Å, c = 15.5119(6) Å; α = 90°, β = 90.280(3)°, γ = 90°; V = 1377.87(8) Å³; Z = 2; CCDC: 817436.

2,6-Difluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (16g-Br)

Ausbeute: 293 mg farbloser Feststoff (M = 318.05 g/mol, 0.92 mmol, 95%)

Schmelzpunkt: 241 °C, unter Zersetzung.

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0051182): δ (ppm) = 7.63-7.56 (m, 1H, H_{aryl}), 7.11 (t, J = 8.3 Hz, 2H, H_{aryl}), 4.91 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.81 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₂), 3.31 (t, J = 7.4, 6H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0051182): δ (ppm) = -106.24 (m, 2F, F_{ortho}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 239.4 (100, [M]⁺, C₁₃H₁₇F₂N₂⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3459 (s), 3381 (m), 3210 (w), 3061 (w), 2953 (m), 2892 (m), 2650 (w), 2327 (w), 2064 (w), 1936 (w), 1699 (w), 1625 (s), 1592 (s), 1466 (vs), 1415 (m), 1378 (m), 1324 (m), 1276 (m), 1208 (m), 1190 (m), 1080 (s), 1055 (vs), 989 (s), 944 (m), 903 (m), 874 (w), 845 (m), 798 (vs), 749 (vs), 703 (m), 662 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₇F₂N₂Br·H₂O: C 46.30, H 5.68, N 8.31; gefunden: C 46.14, H 5.79, N 8.23.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: $P2_1/n$, $a = 6.97390(10) \text{ \AA}$, $b = 10.8494(2) \text{ \AA}$, $c = 18.6609(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.3500(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1410.75(4) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; CCDC: 817434.

3,5-Difluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbromid (16h-Br)

Ausbeute: 284 mg farbloser Feststoff ($M = 318.05 \text{ g/mol}$, 0.89 mmol, 92%)

Schmelzpunkt: 265 °C, unter Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0070277): δ (ppm) = 7.39 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 6.93 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H, H_{aryl}), 5.28 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.84 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H, CH_2), 3.21 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H, CH_2).

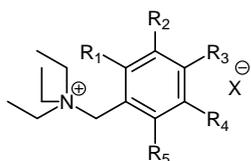
$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0070277): δ (ppm) = -106.77 (m, 2F, F_{ortho}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 239.6 (20, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{N}_2^+$), 558.9 (100, $[\text{M}_2\text{Br}]^+$, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{F}_4\text{N}_4\text{Br}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3472 (m), 3044 (w), 2963 (m), 2894 (w), 2294 (w), 2106 (w), 1996 (w), 1954 (w), 1597 (vs), 1517 (w), 1460 (s), 1417 (w), 1375 (m), 1319 (vs), 1262 (w), 1222 (w), 1185 (w), 1126 (vs), 1057 (s), 990 (vs), 864 (vs), 794 (s), 725 (m), 685 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{N}_2\text{Br}$: C 48.92, H 5.37, N 8.78; gefunden: C 48.35, H 5.98, N 8.63.

5.5.5.2 Benzyltriethylammoniumbromide



11b-Br: $R_1, R_2, R_4, R_5 = \text{F}$; $R_3 = \text{H}$; $\text{X} = \text{Br}^-$

11c-Br: $R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{F}$; $R_5 = \text{H}$; $\text{X} = \text{Br}^-$

11d-Br: $R_1, R_3, R_5 = \text{F}$; $R_2, R_4 = \text{H}$; $\text{X} = \text{Br}^-$

11e-Br: $R_2, R_3, R_4 = \text{F}$; $R_1, R_5 = \text{H}$; $\text{X} = \text{Br}^-$

11f-Br: $R_1, R_2, R_3 = \text{F}$; $R_4, R_5 = \text{H}$; $\text{X} = \text{Br}^-$

11g-Br: $R_1, R_5 = \text{F}$; $R_2, R_3, R_4 = \text{H}$; $\text{X} = \text{Br}^-$

11h-Br: $R_2, R_4 = \text{F}$; $R_1, R_3, R_5 = \text{H}$; $\text{X} = \text{Br}^-$

Alle synthetisierten Benzyltriethylammoniumbromide wurden nach **AAV1** hergestellt.

2,3,5,6-Tetrafluorobenzyltriethylammoniumbromid (11b-Br)

Ausbeute: 230 mg farbloser Feststoff ($M = 343.04 \text{ g/mol}$, 0.70 mmol, 85 %)

Schmelzpunkt: 249 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a9121466): δ (ppm) = 7.83-7.71 (m, 1H, H_{aryl}), 4.73 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.44 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 6H, CH_2), 1.45 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 9H, CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a9121466): δ (ppm) = -138.18 (m, 2F, F_{ortho}), -139.01 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 264.8 (12, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NF}_4^+$), 607.7 (100, $[\text{M}_2\text{Br}]^+$, $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{F}_8\text{Br}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2969 (m), 1804 (w), 2677 (w), 1810 (w), 1749 (w), 1617 (w), 1507 (vs), 1457 (m), 1398 (m), 1378 (m), 1316 (m), 1259 (s), 1191 (s), 1159 (m), 1112 (w), 1031 (m), 1008 (vs), 940 (m), 902 (s), 846 (m), 815 (m), 799 (m), 749 (w), 713 (s), 680 (w), 658 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{NBr}$: C 45.36, H 5.27, N 4.07; gefunden: C 45.08, H 5.37, N 4.09.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/ Et_2O : monoklin: $P2_1/c$, $a = 12.9686(2) \text{ \AA}$, $b = 8.1122(2) \text{ \AA}$, $c = 14.4871(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.729(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1425.44 \text{ \AA}^3$.

2,3,4,5-Tetrafluorobenzyltriethylammoniumbromid (11c-Br)

Ausbeute: 290 mg farbloser Feststoff (M = 343.04 g/mol, 0.80 mmol, 99%)

Schmelzpunkt: 282 °C

¹H-NMR (400 MHz, MeOD, mueller_pg77): δ (ppm) = 7.54-7.47 (m, 1H, H_{aryl}), 4.60 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.35 (q, J = 7.2 Hz, 6H, CH₂), 1.41 (t, J = 7.2 Hz, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (400 MHz, MeOD, mueller_pg77): δ (ppm) = -137.29 (m, 1F), -139.67 (m, 1F), -153.54 (m, 1F), -156.36 (m, 1F).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 264.33 (18, [M]⁺, C₁₃H₁₈NF₄⁺), 607.67 (100, [M₂Br]⁺, C₂₃H₃₆N₂F₈Br⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3465 (w), 2986 (m), 2758 (w), 2673 (w), 2487 (w), 2080 (w), 1991 (w), 1839 (w), 1633 (m), 1527 (vs), 1493 (vs), 1405 (m), 1365 (s), 1311 (m), 1270 (m), 1224 (m), 1179 (m), 1117 (vs), 1058 (vs), 1025 (vs), 946 (vs), 895 (s), 798 (vs), 716 (s), 664 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₈F₄NBr: C 45.36, H 5.27, N 4.07; gefunden: C 45.16, H 5.29, N 4.04.

2,4,6-Trifluorobenzyltriethylammoniumbromid (11d-Br)

Ausbeute: 350 mg farbloser Feststoff (M = 325.07 g/mol, 0.77 mmol, 86%)

Schmelzpunkt: 215 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a9121464): δ (ppm) = 7.14 (t, J = 8.9 Hz, 2H, H_{aryl}), 4.58 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.38 (q, J = 7.2 Hz, 6H, CH₂), 1.42 (t, J = 7.2 Hz, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a9121464): δ (ppm) = -103.18 (m, 1F, F_{para}), -106.25 (m, 2F, F_{ortho}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 246.7 (12, [M]⁺, C₁₃H₁₉F₃N⁺), 571.7 (100, [M₂Br]⁺, C₂₆H₃₈F₆N₂Br⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2997 (m), 2967 (m), 2678 (w), 2086 (w), 1740 (m), 1671 (w), 1630 (s), 1600 (s), 1470 (s), 1443 (s), 1417 (w), 1399 (m), 1374 (m), 1337 (w), 1316 (w), 1272 (m), 1211 (m), 1187 (m), 1160 (m), 1122 (vs), 1054 (s), 1020 (s), 995 (s), 939 (m), 886 (vs), 806 (s), 791 (s), 731 (m), 670 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₉F₃NBr: C 47.87, H 5.87, N 4.29; gefunden: C 48.08, H 6.02, N 4.35.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/EE: monoklin: P2₁/n, a = 7.7518(1) Å, b = 10.4214(2) Å, c = 17.7318 (3) Å; α = 90°, β = 100.556(1)°, γ = 90°; V = 1408.21 Å³.

3,4,5-Trifluorobenzyltriethylammoniumbromid (11e-Br)

Ausbeute: 270 mg farbloser Feststoff (M = 325.07 g/mol, 0.83 mmol, 93%)

Schmelzpunkt: 227 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, 0062190): δ (ppm) = 7.42 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H_{aryl}), 4.50 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.36-3.28 (m, 6H, CH₂), 1.42 (t, J = 7.3 Hz, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, 0062190): δ (ppm) = -134.96 (m, 2F, F_{meta}), -159.97 (m, 1F, F_{para}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 246.5 (15, [M]⁺, C₁₃H₁₉F₃N⁺), 571.4 (100, [M₂Br]⁺, C₂₆H₃₈F₆N₂Br⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3486 (w), 3418 (w), 2977 (m), 2038 (w), 1737 (w), 1614 (m), 1531 (vs), 1453 (s), 1397 (m), 1352 (s), 1277 (w), 1237 (m), 1180 (m), 1150 (m), 1045 (vs), 939 (w), 860 (m), 789 (vs), 709 (m), 669 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₉F₃NBr: C 47.87, H 5.87, N 4.29; gefunden: C 47.30, H 5.73, N 4.35.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/EE: monoklin: P2₁/c, a = 13.9329(3) Å, b = 8.3923(2) Å, c = 12.8666(3) Å; α = 90°, β = 94.019(1)°, γ = 90°; V = 1500.78 Å³.

2,3,4-Trifluorobenzyltriethylammoniumbromid (11f-Br)

Ausbeute: 275 mg farbloser Feststoff (M = 326.20 g/mol, 0.85 mmol, 95%)

Schmelzpunkt: n.b., da zu hygroskopisch.

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0071355): δ (ppm) = 7.51-7.42 (m, 1H, H_{aryl}), 7.37-7.27 (m, 1H, H_{aryl}), 4.60 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.34 (q, J = 7.7 Hz, 6H, CH₂), 1.43 (t, J = 7.5 Hz, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0071355): δ (ppm) = -131.75 (m, 1F), -133.35 (m, 1F), -161.09 (m, 1F).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 246.2 (50, [M]⁺, C₁₃H₁₉F₃N⁺), 571.1 (100, [M₂Br]⁺, C₂₆H₃₈F₆N₂Br⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3428 (w), 3079 (w), 2987 (m), 2761 (w), 2677 (w), 2491 (w), 1633 (m), 1614 (m), 1514 (vs), 1480 (vs), 1402 (m), 1308 (s), 1278 (m), 1238 (m), 1164 (s), 1055 (vs), 992 (vs), 896 (m), 806 (vs), 737 (m), 683 (vs).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₁₉F₃NBr·1/2H₂O: C 46.58, H 6.01, N 4.18; gefunden: C 46.83, H 5.90, N 4.08.

2,6-Difluorobenzyltriethylammoniumbromid (11g-Br)

Ausbeute: 230 mg farbloser Feststoff (M = 307.07 g/mol, 0.75 mmol, 77%)

Schmelzpunkt: 174 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0062150): δ (ppm) = 7.68 (m, 1H, H_{aryl}), 7.22 (t, J = 7.9 Hz, 2H, H_{aryl}), 4.63 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.39 (q, J = 7.2 Hz, 6H, CH₂), 1.43 (t, J = 7.2 Hz, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0062150): δ (ppm) = -109.81 (m, 2F, F_{ortho}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 228.5 (30, [M]⁺, C₁₃H₂₀F₂N⁺), 535.5 (100, [M₂Br]⁺, C₂₆H₄₀F₄N₂Br⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3065 (w), 3012 (m), 2978 (w), 2739 (w), 2676 (w), 2492 (w), 2323 (w), 2191 (w), 2081 (w), 1999 (w), 1914 (w), 1739 (w), 1662 (w), 1625 (s), 1587 (m), 1565 (m), 1465 (vs), 1401 (s), 1366 (m), 1303 (w), 1265 (m), 1233 (m), 1182 (w), 1156 (m), 1103 (w), 1012 (vs), 925 (s), 849 (w), 813 (vs), 787 (w), 744 (m), 703 (w), 674 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₂₀F₂NBr: C 50.66, H 6.54, N 4.54; gefunden: C 50.46, H 6.77, N 4.60.

3,5-Difluorobenzyltriethylammoniumbromid (11h-Br)

Ausbeute: 265 mg farbloser Feststoff (M = 307.07 g/mol, 0.80 mmol, 89%)

Schmelzpunkt: 241 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a0070609): δ (ppm) = 7.26-7.20 (m, 3H, H_{aryl}), 4.52 (s, 2H, H_{benzyl}), 3.37-3.27 (m, 6H, CH₂), 1.42 (t, J = 7.3 Hz, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a0070609): δ (ppm) = -109.50 (m, 2F, F_{meta}).

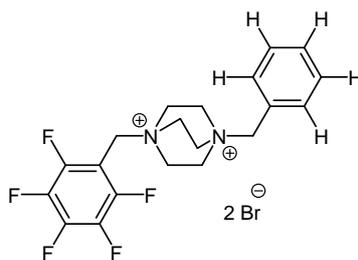
MS (ESI): m/z (%) = positiv: 228.4 (12, [M]⁺, C₁₃H₂₀F₂N⁺), 535.5 (100, [M₂Br]⁺, C₂₆H₄₀F₄N₂Br⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3006 (s), 2762 (w), 1797 (w), 1620 (s), 1596 (vs), 1517 (w), 1454 (vs), 1403 (m), 1367 (w), 1314 (vs), 1283 (m), 1232 (w), 1177 (m), 1130 (vs), 967 (s), 900 (s), 867 (s), 800 (vs), 719 (m), 661 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₂₀F₂NBr: C 50.66, H 6.54, N 4.54; gefunden: C 50.49, H 6.39, N 4.53.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/EE: orthorhombisch: Pna2₁, a = 13.4970(2) Å, b = 13.2580(2) Å, c = 7.7980(1) Å; α = 90°, β = 90°, γ = 90°; V = 1395.4 Å³.

1-Pentafluorobenzylammonium-4-benzylammonium-bicyclo[2.2.2]octanedibromid (43-Br)



Es wurden 200 mg (1.0 eq., 0.54 mmol) Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]-octanbromid (**16-Br**) in 5 mL Ethanol gelöst und mit 91 mg (1.0 eq., 0.54 mmol, 64 μ L) Benzylbromid versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende farblose Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum für mindestens 3 h getrocknet.

Ausbeute: 282 mg (M = 543.00 g/mol, 0.52 mmol, 97%)

Schmelzpunkt: 252 °C, unter Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a9121468): δ (ppm) = 7.61 (m, 5H, H_{aryl}), 5.04 (s, 2H, H_{benzyl}), 4.89 (s, 2H, H_{benz}), 4.05 (m, 6H, CH_2), 3.12 (m, 6H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a9121468): δ (ppm) = -137.49 (m, 2F, F_{ortho}), -149.72 (m, 1F, F_{para}), -162.06 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 465.33 (90, $[\text{MBr}]^+$, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{F}_5\text{N}_2\text{Br}$).

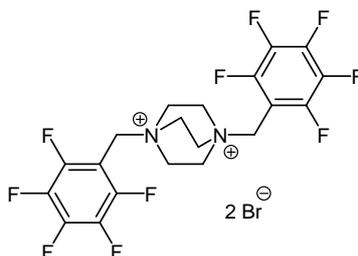
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3638 (w), 3478 (w), 3413 (m), 3350 (m), 2997 (m), 2902 (w), 2085 (w), 1661 (m), 1584 (w), 1527 (s), 1508 (vs), 1458 (m), 1426 (m), 1396 (m), 1356 (w), 1310 (m), 1213 (w), 1139 (s), 1095 (m), 1055 (s), 1004 (m), 963 (vs), 905 (m), 855 (vs), 772 (s), 710 (s), 659 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{F}_5\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 42.73, H 4.12, N 4.98; gefunden: C 42.83, H 4.45, N 4.77.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: $\text{P}2_1/n$, a = 7.6447(1) Å, b = 12.1711(2) Å, c = 25.2767(4) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.019(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V = 2348.59 Å³.

5.5.6 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.6

1,4-Bis(pentafluorobenzyl) ammonium-bicyclo[2.2.2]octandibromid (45-Br)



200 mg (1.0 eq., 0.54 mmol) Pentafluorobenzyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]-octanbromid (**16-Br**) wurden in 10 mL Methanol gelöst und mit 210 mg (1.5 eq., 0.81 mmol, 120 μ L) Pentafluorobenzylbromid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 122 mg (M = 627.98 g/mol, 0.19 mmol, 36%)

Schmelzpunkt: >250 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a9012226): δ (ppm) = 5.07 (s, 4H, H_{benzyl}), 4.20 (s, 12H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a9012226): δ (ppm) = -137.50 (m, 2F, F_{ortho}), -149.68 (m, 1F, F_{para}), 162.05 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = negativ: 712.5 (98, $[\text{M}_3\text{Br}]^-$, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{Br}_3^-$).

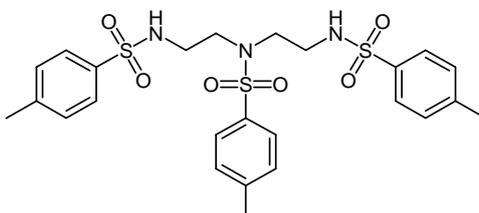
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3674 (w), 3413 (w), 2992 (m), 2657 (w), 2495 (w), 2283 (w), 2222 (w), 2167 (w), 1942 (w), 1659 (m), 1526 (s), 1506 (vs), 1427 (m), 1399 (m), 1355 (w), 1312 (w), 1187 (w), 1137 (s), 1098 (w), 1055 (s), 1008 (w), 961 (s), 900 (m), 851 (s), 753 (w), 681 (w), 656 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{Br}$: C 37.88, H 2.54, N 4.42; gefunden: C 37.06, H 2.86, N 4.31.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH: monoklin: $P2_1/c$, $a = 27.9937(11)$ Å, $b = 7.4851(3)$ Å, $c = 27.3714(11)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.019(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 5713.3(4)$ Å³; $Z = 8$; CCDC: 752837.

5.5.6.1 Synthese von 1,4,7-Tris(pentafluorobenzyl)-1,4,7-triazonan (47b)

Diethylen-1,4,7-triamintrisoylat (46b)



Die Synthese von Diethylen-1,4,7-triamintrisoylat (**46b**) erfolgte analog zur Literaturvorschrift.⁸⁷ 2.06 g (1.0 eq., 19.97 mmol) Diethylentriamin (**46a**) und 2.40 g (3.0 eq., 59.91 mmol) Natriumhydroxid wurden in 80 mL entmineralisiertem Wasser gelöst und tropfenweise mit eine Lösung von 11.44 g (3.0 eq., 59.91 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 250 mL Diethylether versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde abfiltriert und mehrfach, abwechselnd mit 20 mL-Portionen Wasser und Ethanol gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde für mindestens 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.34 g ($M = 565.73$ g/mol, 12.9 mmol, 65 %)

Schmelzpunkt: 156 °C

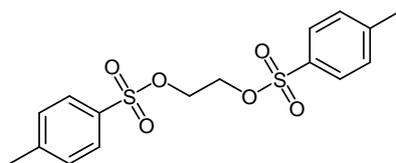
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0021048): δ (ppm) = 7.75 (d, $J = 8.2$ Hz, 6H, H_{aryl}), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 6H, H_{aryl}), 3.19 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H, CH_2), 3.06 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H, CH_2), 2.44 (s, 9H, CH_3).

MS (ESI): m/z (%) = negativ: 600.1 (100, $[\text{M}+\text{Cl}]^-$, $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3\text{Cl}^-$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3287 (m), 3174 (w), 3040 (w), 2913 (w), 2860 (w), 2161 (w), 2110 (w), 1990 (w), 1925 (w), 1597 (m), 1495 (w), 1443 (m), 1373 (w), 1323 (s), 1307 (m), 1256 (w), 1221 (m), 1155 (s), 1121 (m), 1089 (s), 1033 (w), 1008 (w), 991 (m), 939 (w), 909 (w), 875 (w), 812 (s), 775 (w), 747 (m), 732 (m), 693 (m), 664 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 51.44, H 5.70, N 7.20; gefunden: C 51.52, H 5.28, N 7.43.

Ethylenglykolditosylat (**47b**)



Die Synthese von Ethylenglykolditosylat (**47b**) erfolgte analog zur Literaturvorschrift.⁸⁷ 18.62 g (1.0 eq., 0.30 mol) Ethylenglykol (**47a**) sowie 114.00 g (2.0 eq., 0.60 mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurden in 130 mL Aceton gelöst und mit einer Lösung aus 23.99 g (2.0 eq., 0.60 mol) Natriumhydroxid in 60 mL entmineralisiertem Wasser tropfenweise versetzt. Mit Hilfe eines Eisbades wurde die Reaktionstemperatur in einem Bereich von 15-20 °C eingestellt. Nach beendeter Zugabe der Natriumhydroxid-Lösung wurde der Ansatz für 90 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mehrfach mit Aceton und Wasser gewaschen. Das Produkt wurde für mindestens 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 38.4 g (M = 370.05 g/mol, 104 mmol, 35%)

Schmelzpunkt: 112 °C

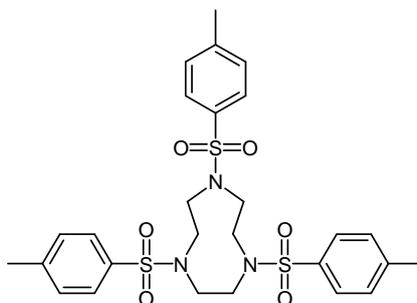
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a0020817): δ (ppm) = 7.74 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H_{aryl}), 7.34 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H_{aryl}), 4.19 (s, 4H, CH₂), 2.48 (s, 6H, CH₃).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 370.2 (72, [M]⁺, C₁₆H₁₈O₆S₂⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2991 (w), 2955 (w), 2926 (w), 2884 (w), 2187 (w), 2086 (w), 1979 (w), 1934 (w), 1818 (w), 1690 (w), 1662 (w), 1596 (m), 1494 (w), 1451 (w), 1402 (w), 1358 (s), 1297 (m), 1233 (w), 1212 (w), 1175 (s), 1123 (w), 1094 (m), 1035 (m), 1017 (m), 978 (w), 961 (w), 913 (s), 844 (w), 816 (s), 766 (s), 703 (m), 633 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₆H₁₈O₆S₂: C 51.05, H 5.00; gefunden: C 50.83, H 4.72.

1,4,7-Triazacyclononan-*N,N',N''*-tritosylat (**48**)



Das 1,4,7-Triazacyclononan-*N,N',N''*-tritosylat (**48**) wurde analog zur Literaturvorschrift⁸⁷ synthetisiert. In 5 mL trockenem Ethanol wurde 151 mg (2.0 eq., 6.56 mmol) Natrium gelöst und nach 30 Minuten portionsweise mit 1.850 g (1.0 eq., 3.28 mmol) Diethylen-1,4,7-triamintosylat (**46b**) versetzt. Die Lösung wurde für weitere 2h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend nochmals mit 115 mg (1.5 eq., 4.92 mmol) Natrium versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 10 mL Ethanol versetzt und mit Hilfe eines Eis/Kochsalz-Gemisch gekühlt. Der ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und nach dem Trocknen wurden 2.000 g (1.0 eq., 3.28 mmol) des erhaltenen Natriumdiethylen-1,4,7-triamintosylat und 368 mg (2.0 eq., 6.56 mmol) Kaliumhydroxid in 100 mL warmen Ethanol gelöst. Die Lösung wurde portionsweise mit 1.11 g (1.0 eq., 3.28 mmol) Ethylenglykolditosylat (**47b**) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 5 h zum Sieden erhitzt. Der gelbliche Niederschlag wurde abfiltriert und anschließend in 80 mL heißem Wasser aufgeschlämmt und erneut filtriert. Der erhaltene braune Feststoff wurde nach dem Trocknen in 100 mL Chloroform aufgenommen und für 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf

ca. 30% des Volumens eingeengt und anschließend über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der gelbliche Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene farblose Feststoff wurde für mindestens 3 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 633 mg ($M = 591.76 \text{ g/mol}$, 1.11 mmol, 34%)

Schmelzpunkt: 211 °C

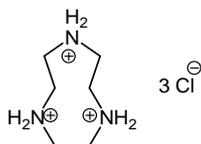
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0061686): δ (ppm) = 7.70 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 6H, H_{aryl}), 7.32 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 6H, H_{aryl}), 3.42 (s, 12H, CH_2), 2.43 (s, 9H, CH_3).

MS (ESI): m/z (%) = 614.5 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$, $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3\text{Na}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3031 (w), 2928 (w), 2287 (w), 2106 (w), 1988 (w), 1962 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1450 (m), 1381 (w), 1330 (s), 1213 (w), 1153 (s), 1087 (m), 1055 (w), 1035 (w), 1019 (w), 990 (s), 923 (m), 885 (m), 864 (m), 812 (s), 753 (m), 709 (s), 688 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$: C 48.13, H 5.90, N 6.48; gefunden: C 48.83, H 4.90, N 6.26.

1,4,7-Triazacyclononanhydrochlorid (49)



Die Synthese von 1,4,7-Triazacyclononan Hydrochlorid (**49**) erfolgte analog der Literaturvorschrift.⁸⁸ 12.00 g (1.0 eq., 20.31 mmol) 1,4,7-Triazacyclononan- N,N',N'' -tritosylat (**48**) wurden in 25 mL konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen und in einer Stickstoffatmosphäre 30 Minuten bei 160°C gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 100 mL kaltem Ethanol und anschließend mit 150 mL Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert und der braune Rückstand wurde abfiltriert, in 150 mL Wasser aufgelöst und 15 Minuten über Celite und Aktivkohle gekocht. Celite und Aktivkohle wurden abfiltriert und das Filtrat wurde bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend mit 3 mL konzentrierter Salzsäure und 15 mL Ethanol versetzt. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und mit Ethanol sowie Diethylether gewaschen und anschließend aus einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:8) umkristallisiert. Der erhaltene gelbliche Feststoff wurde für mindestens 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.15 g ($M = 238.59 \text{ g/mol}$, 17.4 mmol, 86%)

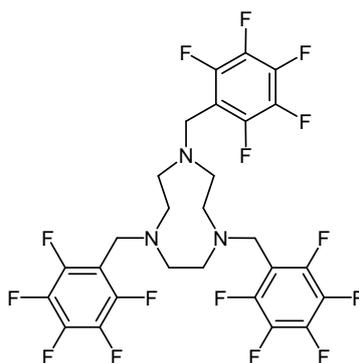
Schmelzpunkt: ~450 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0062886): δ (ppm) = 4.65 (s, 6 H, NH_2), 3.29 (s, 12 H, CH_2).

MS (EI-DIP, 75 eV): m/z (%) = 129 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3^+$).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{HCl}$: C 26.20, H 6.96, N 15.28; gefunden: C 26.63, H 6.96, N 15.54.

1,4,7-Tris(pentafluorobenzyl)-1,4,7-triazacyclononan (50)



Die Synthese von 1,4,7-Tris(pentafluorobenzyl)-1,4,7-triazacyclononan (**50**) erfolgte analog zur Literatur-vorschrift.⁸⁹ Es wurden 300 mg (1.0 eq., 1.26 mmol) 1,4,7-Triazacyclononanhydrochlorid (**49**) in 5 mL trockenem Toluol gelöst und unter Rühren mit 282 mg (4.0 eq., 5.03 mmol) Kaliumhydroxid verestert. Anschließend wurde eine Lösung aus 985 mg (3.0 eq., 3.77 mmol, 572 μ L) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) in 1 mL trockenem Toluol langsam zugestropft. Die Suspension wurde für 7 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Mischung wurden erneut 71 mg (1.0 eq., 1.26 mmol) Kaliumhydroxid sowie 328 mg (1.0 eq., 1.26 mmol, 190 μ L) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) zugesetzt. Der Ansatz wurde für weitere 12 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die unlöslichen Kaliumsalze abfiltriert und das Lösungsmittel wurde langsam bei Raumtemperatur und Normaldruck abgedampft. Dabei konnte ein gelber Kristall erhalten werden.

Ausbeute: 574 mg ($M = 669.43$ g/mol, 0.86 mmol, 68%)

Schmelzpunkt: 90 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , a0081762): δ (ppm) = 3.71 (s, 6H, H_{benzyl}), 2.70 (s, 12H, CH_2).

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl_3 , a0081762): δ (ppm) = -142.35 (m, 2F, F_{meta}), -155.57 (m, 1F, F_{para}), -162.38 (m, 2F, F_{ortho}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 669.3 (6, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{N}_3^+$), 181.1 (100, $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2930 (w), 2870 (w), 2827 (w), 2795 (w), 1656 (w), 1497 (s), 1454 (m), 1364 (m), 1315 (m), 1298 (m), 1241 (w), 1126 (s), 1019 (s), 992 (s), 962 (s), 935 (s), 904 (m), 877 (w), 797 (w), 741 (w), 669 (w).

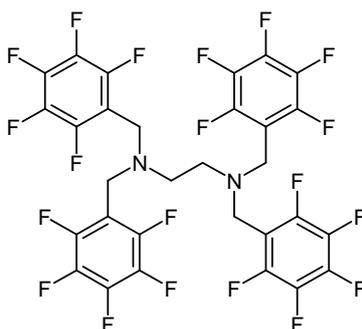
Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 47.17, H 2.93, N 6.11; gefunden: C 47.49, H 3.04, N 6.00.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$: triklin: P-1, $a = 9.8212(3)$ Å, $b = 11.2422(3)$ Å, $c = 12.9470(4)$ Å; $\alpha = 85.894(3)^\circ$, $\beta = 78.634(2)^\circ$, $\gamma = 68.670(2)^\circ$; $V = 1305.47$ Å³.

Durch Eindiffundieren von HI in eine Lösung der Verbindung in Methanol konnten Kristalle des einfach methylierten Iodids erhalten werden.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/HI: orthorhombisch: Pbc_a, $a = 15.1854(3)$ Å, $b = 19.5708(3)$ Å, $c = 20.1582(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 5990.82$ Å³.

Tetrakis(pentafluorobenzyl)ethyldiamin (**53**)



Es wurden 46 mg (1.0 eq., 0.81 mmol, 60 μ L) Ethyldiamin (**52**), 458 mg (4.25 eq., 3.43 mmol) Kaliumcarbonat sowie 870 mg (4.25 eq., 3.43 mmol, 505 μ L) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) in 30 mL Acetonitril vorgelegt und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Salze wurden abfiltriert und die Lösung wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und anschließend für mindestens 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 108 mg (M = 780.40 g/mol, 0.14 mmol, 25%)

Schmelzpunkt: 116 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9091659): δ (ppm) = 3.61 (s, 8H, H_{benzyl}), 2.51 (s, 4H, CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9091659): δ (ppm) = -142.9 (m, 4F, F_{ortho}), -154.3 (m, 2F, F_{para}), -162.0 (m, 4F, F_{meta}).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 390.1 (100, C₁₅H₆F₁₀N⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2987 (w), 2925 (w), 2850 (w), 2103 (w), 1657 (m), 1497 (vs), 1428 (w), 1377 (w), 1335 (m), 1297 (m), 1236 (m), 1127 (s), 1013 (s), 964 (m), 930 (m), 914 (m), 850 (m), 802 (w), 763 (m), 740 (m), 691 (m), 664 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₃₀H₁₂F₂₀N₂ · 2H₂O: C 44.13, H 1.98, N 3.43; gefunden: C 44.26, H 1.80, N 3.18.

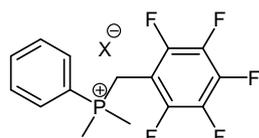
Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/Et₂O: monoklin: P2₁/c, a = 10.0752 Å, b = 14.2025 Å, c = 10.1524 Å; α = 90°, β = 92.019°, γ = 90°; V = 1451.84 Å³.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus CHCl₃/HI: monoklin: P2₁/c, a = 14.2781(2) Å, b = 17.8195(3) Å, c = 15.4394 Å; α = 90°, β = 109.004(1)°, γ = 90°; V = 3714.12 Å³.

5.5.7 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.2.2

5.5.7.1 Synthese der Pentafluorobenzylphosphoniumsalze

Pentafluorodimethylphenylphosphoniumsalze



58-Br: X = Br⁻

58-I: X = I⁻

Pentafluorodimethylphenylphosphoniumbromid (**58-Br**)

Das Pentafluorodimethylphenylphosphoniumbromid (**58-Br**) wurde nach **AAV 2** erhalten.

Ausbeute: 110 mg (M = 397.99 g/mol, 0.28 mmol, 72%)

Schmelzpunkt: 194 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a9040469): δ (ppm) = 7.92-7.86 (m, 2H, H_{aryl}), 7.85-7.79 (m, 1H, H_{aryl}), 7.70-7.62 (m, 2H, H_{aryl}), 4.21 (d, J = 15.8 Hz, 4H, H_{benzyl}), 2.39 (d, J = 14.8 Hz, 6H, CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a9040469): δ (ppm) = -139.33 (m, 2F, F_{meta}), -154.72 (m, 1F, F_{para}), -161.77 (m, 2F, F_{ortho}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 318.3 (63, $[\text{M-H}]^{+}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{P}^{+}$); 109.2 (100, $\text{C}_6\text{H}_7\text{P}^{+}$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3054 (w), 2949 (m), 2915 (w), 2882 (m), 2803 (w), 2210 (w), 2165 (w), 2084 (w), 2034 (w), 1991 (w), 1952 (w), 1658 (w), 1588 (w), 1507 (vs), 1440 (m), 1412 (m), 1368 (w), 1346 (w), 1308 (m), 1243 (w), 1183 (w), 1121 (s), 1055 (w), 1034 (w), 994 (vs), 964 (vs), 948 (vs), 906 (m), 888 (m), 841 (w), 784 (m), 742 (s), 715 (m), 686 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{PBr}$: C 45.14, H 3.28; gefunden: C 45.33, H 3.30.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH: triklin: P1, a = 11.8147(4) Å, b = 12.0612(3) Å, c = 14.5634(5) Å; α = 94.048(2)°, β = 110.887(2)°, γ = 118.155(2)°; V = 1636.05(9) Å³; Z = 2; CCDC: 795076.

Pentafluorodimethylphenylphosphoniumiodid (58-I)

Das Pentafluorodimethylphenylphosphoniumiodid (**58-I**) wurde nach **AAV 5** erhalten.

Ausbeute: 150 mg (M = 445.97 g/mol, 0.24 mmol, 52%)

Schmelzpunkt: 254 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9061075): δ (ppm) = 7.85-7.63 (m, 5H, H_{aryl}), 2.77 (d, J = 13.6 Hz, 4H, H_{benz}), 1.75 (d, J = 12.9 Hz, 6H, CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9061075): δ (ppm) = -137.21 (m, 2F, F_{meta}), -150.03 (m, 1F, F_{para}), -158.76 (m, F_{ortho}).

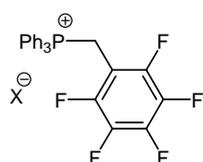
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 381.2 (3, $[\text{M-H}]^{+}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{P}^{+}$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3058 (w), 2952 (m), 2883 (m), 2801 (w), 2257 (w), 2084 (w), 1902 (w), 1658 (w), 1588 (w), 1508 (vs), 1440 (m), 1409 (m), 1346 (w), 1309 (m), 1244 (w), 1182 (w), 1121 (s), 1034 (w), 994 (vs), 964 (vs), 946 (s), 886 (m), 837 (w), 784 (w), 742 (s), 715 (m), 685 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{PI}$: C 40.38, H 2.94; gefunden: C 40.39, H 3.00.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH: monoklin: $P2_1/c$, a = 12.6682(3) Å, b = 18.0617(4) Å, c = 14.3740(3) Å; α = 90°, β = 90.972(2)°, γ = 90°; V = 3288.43(13) Å³; Z = 8; CCDC: 795077.

5.5.7.2 Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumsalze



60-Cl: $X = \text{Cl}^{-}$

60-PF₆: $X = \text{PF}_6^{-}$

60-Br: $X = \text{Br}^{-}$

60-BF₄: $X = \text{BF}_4^{-}$

60-I: $X = \text{I}^{-}$

60-BPh₄: $X = \text{BPh}_4^{-}$

Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumchlorid (60-Cl)

Das Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumchlorid (**60-Cl**) wurde nach **AAV 5** erhalten.

Ausbeute: 160 mg (M = 476.07 g/mol, 0.24 mmol, 96%)

Schmelzpunkt: 219 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9061088): δ (ppm) = 7.95-7.86 (m, 6H, H_{aryl}), 7.86-7.78 (m, 3H, H_{aryl}), 7.72-7.64 (m, 6H, H_{aryl}), 5.88 (d, J = 13.9 Hz, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9061088): δ (ppm) = -135.82 (m, 2F, F_{ortho}), -151.36 (m, 1F, F_{para}), -160.1 (m, 2, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 442.2 (100, $[M]^+$, $C_{25}H_{16}F_5P^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3397 (s), 3062 (w), 2017 (w), 2866 (w), 2788 (w), 2322 (w), 2077 (w), 2034 (w), 1928 (w), 1655 (w), 1628 (w), 1586 (w), 1504 (vs), 1437 (s), 1407 (m), 1314 (w), 1257 (w), 1198 (w), 1164 (w), 1110 (s), 1043 (w), 970 (vs), 850 (w), 751 (s), 725 (s), 689 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{25}H_{17}F_5P$ · 1/2 H_2O : C 61.55, H 3.72; gefunden: C 61.89, H 3.67.

Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumbromid (60-Br)

Das Pentafluorobenzyltriphenylphosphonium Bromid (**60-Br**) wurde nach **AAV 5** erhalten.

Ausbeute: 900 mg farbloser Feststoff (M = 522.02 g/mol, 1.70 mmol, 45%)

Schmelzpunkt: 244 °C

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a9040434): δ (ppm) = 7.99-7.95 (m, 3H, H_{aryl}), 7.84-7.76 (m, 12H, H_{aryl}), 5.30 (d, J = 14.1 Hz, 2H, H_{benzyl}).

^{19}F -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a9040434): δ (ppm) = -137.92 (m, 2F, F_{ortho}), -152.27 (m, 1F, F_{para}), -161.44 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 442.3 (80, $[M-H]^+$, $C_{25}H_{16}F_5P^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3061 (m), 3009 (w), 2952 (w), 2849 (w), 2764 (w), 2212 (w), 2108 (w), 2006 (w), 1813 (w), 1656 (w), 1586 (w), 1520 (m), 1503 (s), 1435 (m), 1392 (w), 1309 (w), 1251 (w), 1191 (w), 1160 (w), 1110 (s), 1033 (w), 973 (vs), 865 (w), 838 (w), 753 (s), 725 (s), 686 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{25}H_{17}BrF_5P$: C 57.38, H 3.26, gefunden: C 58.11, H 3.59.

Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumiodid (60-I)

90 mg (1.0 eq., 0.30 mmol) Triphenylphosphan (**59**) und 100 mg (1.0 eq., 0.30 mmol) Pentafluorobenzylidiod (**7c**) wurden in Pentan gelöst und für 3 h refluxiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abgetrennt und der erhaltene Feststoff wurde für mindestens 3 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 70 mg (M = 480.05 g/mol, 0.20 mmol, 46%)

Schmelzpunkt: 219 °C

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a0022223): δ (ppm) = 7.89 - 7.46 (m, 15H, H_{aryl}), 5.49 (d, J = 13.8 Hz, 2H, H_{benzyl}).

^{19}F -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a0022223): δ (ppm) = -135.95 (m, 2F, F_{ortho}), -150.42 (m, 1F, F_{para}), -159.50 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 443.2 (100, $[M]^+$, $C_{25}H_{22}F_5P^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3054 (w), 3017 (w), 2941 (w), 2887 (w), 2770 (w), 2641 (w), 2220 (w), 2175 (w), 2109 (w), 2023 (w), 1982 (w), 1945 (w), 1821 (w), 1658 (w), 1586 (w), 1522 (s), 1505 (vs), 1437 (s), 1392 (m), 1362 (w), 1338 (w), 1311 (m), 1261 (w), 1189 (m), 1162 (w), 1109 (vs), 1029 (w), 969 (vs), 869 (w), 839 (m), 803 (w), 775 (w), 750 (s), 720 (vs), 688 (vs).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{25}H_{17}F_5PI$ · 1/2 H_2O : C 51.83, H 3.13; gefunden: C 51.46, H 2.83.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: monoklin: $P2_1/n$, a = 9.6412(2) Å, b = 15.2568(3) Å, c = 15.7801(3) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.024(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V = 2251.97 Å³.

Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumhexafluorophosphat (60-PF₆)

Das Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumhexafluorophosphat (**60-PF₆**) wurde nach **AAV 3** aus Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumbromid (**60-Br**) erhalten.

Ausbeute: 740 mg farbloser Feststoff (M = 588.33 g/mol, 1.26 mmol, 74%)

Schmelzpunkt: 215 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9072993): δ (ppm) = 7.90-7.83 (m, 3H, H_{aryl}), 7.74-7.59 (m, 12H, H_{aryl}), 4.78 (d, $J = 13.6$ Hz, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9072993): δ (ppm) = -72.91 (d, $J = 756$ Hz, 6F, PF_6), -137.14 (m, 2F, F_{meta}), -150.18 (m, 1F, F_{para}), -159.52 (m, 2F, F_{ortho}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 443.2 (100 [M] $^+$, $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{P}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2928 (w), 1660 (w), 1588 (w), 1507 (m), 1440 (m), 1403 (w), 1310 (w), 1195 (w), 1112 (m), 974 (s), 830 (vs), 749 (m), 724 (m), 686 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{PPF}_6$: C 51.04, H 2.91, gefunden: C 50.95, H 2.82.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus EtOH/EE: monoklin: $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 9.3011(2)$ Å, $b = 13.4230(2)$ Å, $c = 19.5458(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.733(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2428.6$ Å 3 .

Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumtetrafluoroborat (60-BF $_4$)

Das Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumtetrafluoroborat (**60-BF $_4$**) wurde nach **AAV 3** aus Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumbromid (**60-Br**) erhalten.

Ausbeute: 610 mg ($M = 530.17$ g/mol, 1.15 mmol, 61%)

Schmelzpunkt: 198 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9051972): δ (ppm) = 7.88-7.83 (m, 3H, H_{aryl}), 7.72-7.65 (m, 12H, H_{aryl}), 4.95 (d, $J = 13.8$ Hz, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9051972): δ (ppm) = -136.80 (m, 2F, F_{meta}), -150.50 (m, 1F, F_{para}), -152.23 (m, 4F, BF_4), -159.66 (m, 2F, F_{ortho}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 443.3 (100, [M] $^+$, $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{F}_5\text{P}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3642 (w), 3556 (w), 3070 (w), 2975 (w), 2909 (w), 2079 (w), 1987 (w), 1937 (w), 1656 (w), 1619 (w), 1587 (w), 1506 (s), 1439 (m), 1403 (m), 1371 (w), 1322 (w), 1286 (w), 1248 (w), 1194 (w), 1111 (s), 1054 (vs), 980 (vs), 968 (vs), 850 (m), 754 (s), 726 (s), 691 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{PBF}_4$: C 55.63, H 3.31, gefunden: C 55.42, H 3.36.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus CHCl_3 : monoklin: $\text{P2}_1/\text{n}$, $a = 9.5894(2)$ Å, $b = 15.1517(3)$ Å, $c = 15.9942(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.569(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2249.16$ Å 3 .

Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumtetraphenylborat (60-BPh $_4$)

Das Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumtetraphenylborat (**60-BPh $_4$**) wurde nach **AAV 3** aus Pentafluorobenzyltriphenylphosphoniumbromid (**60-Br**) erhalten.

Ausbeute: 300 mg ($M = 762.26$ g/mol, 0.39 mmol, 87%)

Schmelzpunkt: 186 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9051845): δ (ppm) = 7.74-7.69 (m, 3H, H_{aryl}), 7.52-7.43 (m, 6H, H_{aryl}), 7.30-7.23 (m, 6H, H_{aryl}), 7.06-6.97 (m, 4H, H_{aryl}), 6.83-6.73 (m, 16H, H_{aryl}), 3.32 (d, $J = 13.1$ Hz, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a9051845): δ (ppm) = -135.95 (m, 2F, F_{meta}), -150.0 (m, 1F, F_{para}); -155.33 (m, 2F, F_{ortho}).

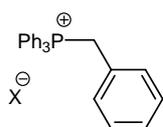
MS (ESI): m/z (%) = positiv: 443.3 (100, [M] $^+$, $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{P}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3054 (m), 3000 (m), 2919 (w), 2648 (w), 2322 (w), 2104 (w), 2026 (w), 1995 (w), 1894 (w), 1815 (w), 1762 (w), 1658 (w), 1583 (m), 1507 (s), 1479 (m), 1436 (s), 1399 (m), 1312 (w), 1266 (w), 1143 (m), 1111 (m), 1032 (w), 972 (vs), 928 (m), 842 (m), 726 (vs), 698 (vs).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{PB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$: C 77.17, H 4.89; gefunden: C 77.05, H 4.76.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH: monoklin: $\text{C2}/\text{c}$, $a = 32.7210(7)$ Å, $b = 14.0835(3)$ Å, $c = 17.1709(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102.5470(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 7723.8(3)$ Å 3 ; $Z = 8$; CCDC: 795078.

5.5.7.3 Benzyltriphenylphosphoniumsalze



61-Br: X = Br⁻

61-BF₄: X = BF₄⁻

61-PF₆: X = PF₆⁻

61-BPh₄: X = BPh₄⁻

Benzyltriphenylphosphoniumbromid (61-Br)

Das Benzyltriphenylphosphoniumbromid (**61-Br**) wurde nach **AAV 5** erhalten.

Ausbeute: 953 mg (M = 434.33 g/mol, 2.19 mmol, 95%)

Schmelzpunkt: 241 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9072448): δ (ppm) = 7.81-7.71 (m, 9H, H_{aryl}), 7.67-7.61 (m, 6H, H_{aryl}), 7.25-7.19 (m, 1H, H_{aryl}), 7.16-7.08 (m, 4H, H_{aryl}), 5.42 (d, J = 13.7 Hz, 2H, H_{benzyl}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 353.17 (100, [M]⁺, C₂₅H₂₂P⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3662 (w), 3374 (w), 3051 (w), 2984 (w), 2853 (m), 2774 (w), 2260 (w), 2103 (w), 1986 (w), 1907 (w), 1602 (w), 1585 (w), 1484 (m), 1455 (w), 1435 (s), 1333 (w), 1316 (w), 1250 (w), 1187 (w), 1162 (m), 1109 (s), 1072 (m), 1030 (w), 994 (m), 921 (w), 873 (m), 823 (w), 790 (m), 751 (s), 718 (s), 688 (vs).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₂₅H₂₂PBr: C 69.29, H 5.12; gefunden: C 69.13, H 5.45.

Benzyltriphenylphosphoniumhexafluorophosphat (61-PF₆)

Das Benzyltriphenylphosphoniumhexafluorophosphat (**61-PF₆**) wurde nach **AAV 3** aus Benzyltriphenylphosphoniumbromid (**61-Br**) erhalten.

Ausbeute: 685 mg (M = 498.38 g/mol, 1.36 mmol, 69%)

Schmelzpunkt: 234 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9080302): δ (ppm) = 7.83-7.76 (m, 3H, H_{aryl}), 7.68-7.61 (m, 6H, H_{aryl}), 7.55-7.47 (m, 6H, H_{aryl}), 7.28-7.26 (m, 1H, H_{aryl}), 7.16 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H_{aryl}), 6.91 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H_{aryl}), 4.58 (d, J = 13.8 Hz, 2H, H_{benzyl}).

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9080302): δ (ppm) = -72.61 (d, J = 759 Hz, 6F, PF₆).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 353.2 (14, [M]⁺, C₂₂H₂₂P⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3066 (w), 1590 (w), 1489 (w), 1440 (m), 1413 (w), 1337 (w), 1238 (w), 1191 (w), 1164 (w), 1143 (w), 1113 (m), 1069 (w), 1033 (w), 998 (w), 925 (w), 876 (w), 824 (vs), 785, (m), 747 (m), 720 (m), 700 (m), 686 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₂₅H₂₂PPF₆: C 60.25, H 4.45; gefunden: C 60.15, H 4.41.

Benzyltriphenylphosphoniumtetrafluoroborat (61-BF₄)

Das Benzyltriphenylphosphoniumtetrafluoroborat (**61-BF₄**) wurde nach **AAV 3** aus Benzyltriphenylphosphoniumbromid (**61-Br**) erhalten.

Ausbeute: 853 mg (M = 440.22 g/mol, 1.94 mmol, 85%)

Schmelzpunkt: 215 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9072957): δ (ppm) = 7.88 (t, J = 8.3 Hz, 3H, H_{aryl}), 7.68-7.50 (m, 12H, H_{aryl}), 7.25-7.20 (m, 1H, H_{aryl}), 7.14 (t, J = 7.9 Hz, 2H, H_{aryl}), 6.93 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H_{aryl}), 4.77 (d, J = 14.3 Hz, 2H, H_{benzyl}).

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9072957): δ (ppm) = -151.99 (d, J = 12.1 Hz, 4F, BF₄).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 353.8 (14, [M]⁺, C₂₅H₂₂P⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3068 (w), 3030 (w), 2973 (w), 2931 (w), 2219 (w), 2084 (w), 1982 (w), 1740 (m), 1587 (w), 1487 (w), 1455 (w), 1438 (s), 1418 (w), 1367 (w), 1286 (w), 1230 (w), 1216 (w), 1193 (w), 1166 (w), 1110 (s), 1058 (vs), 925 (w), 857 (m), 821 (w), 788 (m), 749 (s), 719 (s), 688 (vs).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{25}H_{22}PBF_4$: C 68.21, H 5.04; gefunden: C 67.89, H 4.68.

Benzyltriphenylphosphoniumtetraphenylborat (61-BPh₄)

Das Benzyltriphenylphosphoniumtetraphenylborat (**61-BPh₄**) wurde nach **AAV 3** aus Benzyltriphenylphosphoniumbromid (**61-Br**) erhalten.

Ausbeute: 90 mg (M = 672.64 g/mol, 0.13 mmol, 45%)

Schmelzpunkt: 231 °C

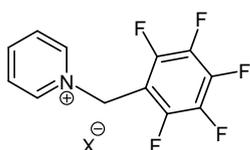
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, a9090203): δ (ppm) = 7.94-7.86 (m, 3H, H_{aryl}), 7.78-7.61 (m, 12H, H_{aryl}), 7.32-7.12 (m, 12H, H_{aryl}), 7.00-6.88 (m, 10H, H_{aryl}), 6.82-6.74 (m, 3H, H_{aryl}), 5.13 (d, J = 15.9 Hz, 2H, H_{benzyl}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 353.2 (100, [M]⁺, C₂₅H₂₂P⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3053 (m), 3001 (w), 2941 (w), 2899 (w), 2165 (w), 1949 (w), 1582 (m), 1480 (m), 1437 (m), 1401 (w), 1339 (w), 1269 (w), 1184 (w), 1146 (w), 1111 (m), 1068 (w), 1031 (m), 997 (w), 922 (w), 849 (m), 833 (m), 786 (m), 732 (s), 704 (vs).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₂₅H₂₂PB(C₆H₅)₄: C 87.49, H 6.29; gefunden: C 87.07, H 6.27.

5.5.7.4 Synthese der Pentafluorobenzylpyridiniumsalze



62-Br: X = Br⁻

62-BF₄: X = BF₄⁻

62-I: X = I⁻

62-BPh₄: X = BPh₄⁻

62-PF₆: X = PF₆⁻

Pentafluorobenzylpyridiniumbromid (62-Br)

Das Pentafluorobenzylpyridiniumbromid (**62-Br**) wurde nach **AAV 2** erhalten.

Ausbeute: 1.30 g farbloser Feststoff (M = 338.97 g/mol, 3.80 mmol, quant.)

Schmelzpunkt: 169 °C

¹H-NMR (300 MHz, MeOD, a9012629): δ (ppm) = 9.06 (br. d, J = 5.5 Hz, 2H, H_{aryl}), 8.68 (tt, J = 7.9 / 1.3 Hz, 1H, H_{aryl}), 8.18 (m, 2H, H_{aryl}), 6.10 (s, 2H, C₆F₅CH₂).

¹⁹F-NMR (300 MHz, MeOD, a9012629): δ (ppm) = -142.68 (m, 2F, F_{ortho}), -153.10 (m, 1F, F_{para}), -163.21 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 260.1 (70, [M]⁺, C₁₂H₇F₅N⁺); 598.9 (100, [M₂Br]⁺, (C₁₂H₇F₅N)₂Br⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3122 (w), 3019 (w), 2954 (w), 1875 (w), 2733 (w), 2384 (w), 2172 (w), 2084 (w), 1860 (w), 1662 (w), 1629 (m), 1579 (w), 1513 (vs), 1481 (s), 1436 (m), 1378 (w), 1308 (m), 1278 (w), 1211 (m), 1164 (m), 1128 (m), 1107 (m), 1083 (w), 1030 (s), 969 (s), 926 (s), 826 (w), 775 (m), 746 (w), 727 (m), 687 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₂H₇F₅NBr: C 42.38, H 2.07, N 4.12; gefunden: C 42.37, H 2.09, N 4.16.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus Aceton/C₆F₆: monoklin: P2₁/c, a = 15.5655(4) Å, b = 6.9581(2) Å, c = 11.7428(3) Å; α = 90°, β = 92.159(2)°, γ = 90°; V = 1270.92 Å³; Z = 4.

Pentafluorobenzylpyridiniumiodid (62-I)

In einem Kolben wurden 300 mg (1.0 eq., 1.00 mmol) Pentafluorobenzyljodid (**7c**) bei 80 °C geschmolzen und mit 80 mg (1.0 eq., 1.00 mmol, 80 μ L) Pyridin (**19a**) versetzt. Nach dem Erkalten wurde ein gelblicher Feststoff erhalten, der zerkleinert und im Hochvakuum für mindestens 2 h getrocknet wurde.

Ausbeute: 300 mg (M = 386,95 g/mol, 0.80 mmol, 80%)

Schmelzpunkt: 200 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0031192): δ (ppm) = 9.09 (br. d, $J = 5.7$ Hz, 2H, H_{aryl}), 8.69 (tt, $J = 7.8 / 1.5$ Hz, 1H, H_{aryl}), 8.19 (m, 2H, H_{aryl}), 6.11 (s, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0031192): δ (ppm) = -142.53 (m, 2F, F_{ortho}), -153.09 (m, 1F, F_{para}), -163.14 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 260.8 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_5\text{N}^+$), 181.3 (97, $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3123 (w), 3047 (m), 3021 (w), 2956 (m), 2873 (w), 2375 (w), 2082 (w), 1991 (w), 1849 (w), 1751 (w), 1662 (w), 1629 (m), 1579 (w), 1512 (vs), 1481 (vs), 1435 (m), 1371 (m), 1306 (m), 1277 (w), 1211 (m), 1162 (m), 1127 (s), 1104 (m), 1079 (w), 1055 (w), 1027 (s), 968 (s), 924 (s), 864 (w), 827 (w), 772 (m), 745 (w), 723 (m), 683 (vs).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_5\text{NI}$: C 37.23, H 1.82, N 3.62; gefunden: C 37.03, H 1.77, N 3.55.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/Et₂O: triklin: P-1, $a = 9.4367(2)$ Å, $b = 11.6827(2)$ Å, $c = 12.6011(3)$ Å; $\alpha = 103.494(1)^\circ$, $\beta = 104.568(1)^\circ$, $\gamma = 97.326(1)^\circ$; $V = 1281.6$ Å³.

Pentafluorobenzylpyridiniumhexafluorophosphat (**62-PF₆**)

Das Pentafluorobenzylpyridiniumhexafluorophosphat (**62-PF₆**) wurde nach **AAV 3** aus Pentafluorobenzylpyridiniumbromid (**62-Br**) erhalten.

Ausbeute: 110 mg ($M = 405.01$ g/mol, 0.30 mmol, 91%)

Schmelzpunkt: 179 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a0030732): δ (ppm) = 9.06 (br. d, $J = 5.7$ Hz, 2H, H_{aryl}), 8.65 (tt, $J = 7.8 / 1.5$ Hz, 1H, H_{aryl}), 8.17 (m, 2H, H_{aryl}), 6.07 (s, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a0030732): δ (ppm) = -70.19 (d, $J = 710.6$ Hz, PF_6), -140.17 (m, 2F, F_{ortho}), -151.99 (m, 1F, F_{para}), -161.50 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 260.1 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_5\text{N}^+$); 181.1 (89, $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3145 (w), 3102 (w), 1659 (w), 1627 (w), 1511 (m), 1451 (w), 1396 (w), 1357 (w), 1310 (w), 1278 (w), 1226 (w), 1176 (w), 1130 (m), 1112 (w), 1026 (m), 970 (m), 917 (m), 878 (w), 824 (vs), 778 (m), 738 (m), 690 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_5\text{NPF}_6$: C 35.57, H 3.41, N 3.46; gefunden: C 35.41, H 1.92, N 3.48.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: orthorhombisch: Pbc_a, $a = 6.8429(1)$ Å, $b = 12.6254(2)$ Å, $c = 31.8647(4)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2752.93$ Å³.

Pentafluorobenzylpyridiniumtetrafluoroborat (**62-BF₄**)

Das Pentafluorobenzylpyridiniumtetrafluoroborat (**62-BF₄**) wurde nach **AAV 3** aus Pentafluorobenzylpyridiniumbromid (**62-Br**) erhalten.

Ausbeute: 90 mg ($M = 347.05$ g/mol, 0.30 mmol, 90%)

Schmelzpunkt: 166 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0030747): δ (ppm) = 9.04 (br. d, 2H, H_{aryl}), 8.68 (tt, $J = 7.8 / 1.2$ Hz, 1H, H_{aryl}), 8.16 (m, 2H, H_{aryl}), 6.07 (s, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0030747): δ (ppm) = -142.83 (m, 2F, F_{ortho}), -153.14 (m, 1F, F_{para}), -154.79 (s, 4F), -163.29 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 260.5 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_5\text{N}^+$), 181.1 (98, $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3139 (w), 3097 (w), 3032 (w), 2324 (w), 2089 (w), 1663 (w), 1633 (w), 1516 (vs), 1487 (s), 1460 (w), 1439 (w), 1376 (w), 1308 (w), 1289 (w), 1220 (m), 1175 (m), 1130 (m), 1038 (vs, brd), 969 (s), 925 (s), 869 (w), 829 (w), 779 (m), 748 (w), 726 (w), 687 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{12}H_7F_9NB$: C 41.54, H 2.03, N 4.04; gefunden: C 41.18, H 1.71, N 4.09.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/EE: triklin: P-1, $a = 9.2900(2) \text{ \AA}$, $b = 11.8365(3) \text{ \AA}$, $c = 12.7478(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 104.038(1)^\circ$, $\beta = 103.722(2)^\circ$, $\gamma = 97.238(2)^\circ$; $V = 1295.79 \text{ \AA}^3$.

Pentafluorobenzylpyridiniumtetraphenylborat (62-BPh₄)

Das Pentafluorobenzylpyridiniumtetraphenylborat (**62-BPh₄**) wurde nach **AAV 3** aus Pentafluorobenzylpyridiniumbromid (**62-Br**) erhalten.

Ausbeute: 74 mg ($M = 579.22 \text{ g/mol}$, 0.12 mmol, 22%)

Schmelzpunkt: 191 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , a0062828): δ (ppm) = 9.07 (d, $J = 5.9 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 8.66 (tt, $J = 7.8 / 1.3 \text{ Hz}$, 1H, H_{aryl}), 8.18 (m, 2H, H_{aryl}), 7.17 (br. s, 8H, H_{aryl}), 6.92 (m, 8H, H_{aryl}), 6.78 (m, 8H, H_{aryl}).

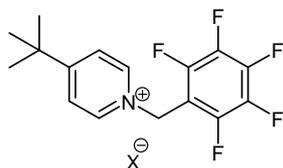
¹⁹F-NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , a0062828): δ (ppm) = -140.15 (m, 2F, F_{ortho}), -152.05 (m, 1F, F_{para}), -161.50 (m, 2F, F_{meta}).

MS (ESI): m/z (%) = positiv: 260.3 (100, $[M]^+$, $C_{12}H_7F_5N^+$); 181.4 (98, $C_7H_2F_5^+$); 319,3 (78, Ph_4B^-).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3122 (w), 3055 (m), 3000 (w), 2161 (w), 2107 (w), 2029 (w), 1830 (w), 1745 (w), 1659 (w), 1629 (w), 1580 (w), 1511 (vs), 1484 (s), 1428 (m), 1366 (w), 1308 (w), 1268 (w), 1211 (w), 1174 (w), 1132 (m), 1105 (w), 1024 (s), 969 (m), 921 (m), 847 (m), 739 (vs), 709 (vs), 684 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{36}H_{27}BF_5N \cdot 1/3 H_2O$: C 73.11, H 4.83, N 2.37; gefunden: C 73.07, H 4.40, N 2.38.

5.5.7.5 Pentafluorobenzyl-*tert*-butylpyridiniumsalze



63-Br: $X = Br^-$

63-PF₆: $X = PF_6^-$

63-BF₄: $X = BF_4^-$

Pentafluorobenzyl-*tert*-butylpyridiniumbromid (63-Br)

Das Pentafluorobenzyl-*tert*-butylpyridiniumbromid (**63-Br**) wurde nach **AAV 2** erhalten.

Ausbeute: 300 mg ($M = 396.19 \text{ g/mol}$, 0.76 mmol, 98%)

Schmelzpunkt: 192 °C

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a0091189): δ (ppm) = 9.57 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 8.08 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 6.56 (s, 2H, H_{benzyl}), 1.42 (s, 3H, CH_3).

¹⁹F-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a0091189): δ (ppm) = -139.07 (m, 2F, F_{ortho}), -148.99 (m, 1F, F_{para}), -158.95 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316.1 (34, $[M]^+$, $C_{16}H_{15}F_5N^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3125 (w), 2941 (m), 2877 (w), 2709 (w), 2380 (w), 1986 (w), 1848 (w), 1641 (m), 1561 (w), 1507 (vs), 1472 (s), 1387 (m), 1304 (w), 1275 (w), 1241 (w), 1187 (m), 1126 (s), 1025 (s), 967 (s), 936 (s), 841 (m), 767 (w), 714 (w), 669 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $C_{16}H_{15}F_5NBr$: C 48.50, H 3.82, N 3.54; gefunden: C 48.62, H 3.63, N 3.51.

Pentafluorobenzyl-*tert*-butylpyridiniumhexafluorophosphat (63-PF₆)

Das Pentafluorobenzyl-*tert*-pyridiniumhexafluorophosphat (**63-PF₆**) wurde nach **AAV 3** aus Pentafluorobenzyl-*tert*-pyridiniumbromid (**63-Br**) erhalten.

Ausbeute: 90 mg (M = 461.25 g/mol, 0.20 mmol, 81%)

Schmelzpunkt: 175 °C

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, a/mueller_pg50): δ (ppm) = 8.96 (d, J = 7.0 Hz, 2H, H_{aryl}), 8.19 (d, J = 7.0 Hz, 2H, H_{aryl}), 6.04 (s, 2H, H_{benzyl}), 1.36 (s, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, a/mueller_pg50): δ (ppm) = -70.21 (d, J = 567 Hz, 6F, PF₆), -140.27 (m, 2F, F_{ortho}), -152.21 (m, 1F, F_{para}), -161.55 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316.5 (100, [M]⁺, C₁₆H₁₅F₅N⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3146 (w), 2970 (w), 1649 (m), 1574 (w), 1510 (s), 1470 (m), 1358 (w), 1308 (w), 1282 (w), 1192 (w), 1129 (m), 1033 (m), 969 (m), 919 (m), 829 (vs), 764 (m), 693 (w), 658 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₆H₁₅F₅NPF₆ · 1/2 H₂O: C 40.86, H 3.43, N 2.98; gefunden: C 40.47, H 3.21, N 3.22.

Pentafluorobenzyl-*tert*-butylpyridiniumtetrafluorborat (**63-BF₄**)

Das Pentafluorobenzyl-*tert*-pyridiniumtetrafluorborat (**63-BF₄**) wurde nach **AAV 3** aus Pentafluorobenzyl-*tert*-pyridiniumbromid (**63-Br**) erhalten.

Ausbeute: 86 mg (M = 403.09 g/mol, 0.21 mmol, 85%)

Schmelzpunkt: 150 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, a/mueller_pg42): δ (ppm) = 8.77 (d, J = 7.0 Hz, 2H, H_{aryl}), 8.00 (d, J = 7.0 Hz, 2H, H_{aryl}), 5.96 (s, 2H, H_{benzyl}), 1.41 (s, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (400 MHz, CDCl₃, a/mueller_pg42): δ (ppm) = -140.22 (m, 2F, F_{ortho}), -148.67 (m, 1F, F_{para}), -152.38 (s, 4F, BF₄), -158.95 (m, 2F, F_{meta}).

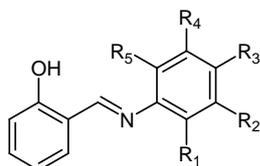
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316.6 (100, [M]⁺, C₁₆H₁₅F₅N⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3327 (w), 3146 (w), 3083 (w), 2972 (w), 2088 (w), 1980 (w), 1646 (m), 1572 (w), 1509 (vs), 1471 (m), 1364 (w), 1305 (w), 1280 (w), 1183 (w), 1120 (m), 1034 (vs), 964 (m), 916 (m), 817 (w), 762 (w), 734 (w), 693 (w), 657 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₆H₁₅F₅NBF₄: C 47.67, H 3.75, N 3.47; gefunden: C 47.58, H 3.74, N 4.33.

5.5.8 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.2.3

5.5.8.1 Salicylimine und -amine



67a: R₁-R₅ = F

67b: R₁, R₃, R₄ = H, R₂, R₅ = Cl

Die Synthese der Salicylimine **67a/b** erfolgte in Substanz. Dazu wurden equimolare Mengen des Salicylaldehyds mit den entsprechenden Aminen (Pentafluoroanilin (**65a**), Dichloroanilin (**65b**)) vermischt und für 6-8 h bei 100°C gerührt. Die erhaltenen Feststoffe wurden mit wenig kaltem Hexan gewaschen und für mindestens 5 h am Hochvakuum getrocknet.

Pentafluorosalicylimin (**67a**)

Ausbeute: 410 mg (M = 287.18 g/mol, 1.40 mmol, 32%)

Schmelzpunkt: 140 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0042149): δ (ppm) = 12.24 (s, 1H, OH), 8.83 (s, 1H, CHN), 7.47 (dt, J = 8.0/1.4 Hz, 1H, H_{aryl}), 7.41 (dd, J = 8.0/1.4 Hz, 1H, H_{aryl}), 7.06 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{aryl}), 6.99 (dt, J = 8.0/1.4 Hz, 1H, H_{aryl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0042149): δ (ppm) = -151.91 (m, 2 F, F_{ortho}), -158.08 (m, 1 F, F_{para}), -162.32 (m, 2 F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 286.8 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{F}_5\text{NO}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3424 (m), 3334 (m), 3138 (m), 2654 (w), 2477 (w), 2325 (w), 2201 (m), 2145 (m), 1926 (w), 1705 (w), 1611 (s), 1573 (w), 1503 (vs), 1367 (m), 1274 (m), 1205 (m), 1151 (m), 1112 (m), 975 (vs), 901 (m), 759 (vs), 665 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{F}_5\text{NO}$: C 54.35, H 2.09, N 4.84; gefunden: C 54.49, H 1.93, N 4.94.

3,5-Dichlorophenylsalicylimin (**67b**)

Ausbeute: 871 mg (M = 266.12 g/mol, 3.27 mmol, 80%)

Schmelzpunkt: 87 °C

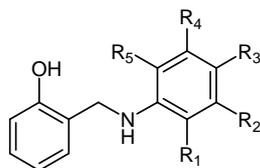
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0042148): δ (ppm) = 12.55 (s, 1H, OH), 8.58 (s, 1H, CHN), 7.41 (d, J = 3.2 Hz, 1 H_{aryl}), 7.27 (t, J = 1.8 Hz, 1H, H_{aryl}), 7.26 (s, 1H, H_{aryl}), 7.17 (d, J = 1.7 Hz, 1H, H_{aryl}), 7.05 (s, 1H, H_{aryl}), 7.02 (s, 1H, H_{aryl}), 6.97 (dt, J = 8.0 / 11.2 Hz, 1H, H_{aryl}).

MS (ESI): m/z (%) = negativ: 264.0 (100, $[\text{M-H}]^-$, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{NO}$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3129 (w), 3079 (m), 2988 (w), 2722 (w), 2653 (w), 2328 (m), 2098 (m), 1996 (w), 1948 (w), 1675 (m), 1618 (s), 1563 (s), 1494 (m), 1455 (s), 1422 (m), 1362 (s), 1278 (s), 1235 (m), 1192 (s), 1150 (s), 1104 (s), 1031 (w), 991 (w), 942 (s), 850 (s), 802 (s), 748 (s), 669 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NCl}_2\text{O}$: C 58.62, H 3.41, N 5.26; gefunden: C 58.50, H 3.30, N 5.30.

Salicylamine



64a: $\text{R}_1\text{-R}_5 = \text{F}$

64b: $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}, \text{R}_2, \text{R}_5 = \text{Cl}$

Die Reduktion der Imine **67a/b** zu den entsprechenden Aminen **64a/b** erfolgte im Mörser. Dazu wurden 1.0 eq. des Imins mit 5.0 eq. Natriumborhydrid sowie ca. 1 g Kieselgel im Mörser vermischt. Dem Gemisch wurden einige Tropfen Chloroform zugesetzt und es wurde für 15 min. intensiv gemörsert. Anschließend wurde das Gemisch 10 min ruhen lassen. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt. Das Gemisch wurde dann in Chloroform aufgenommen und der unlösliche Feststoff durch Filtrieren entfernt. Die Lösung wurde anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und die erhaltenen Feststoffe wurden für mindesten 3 h am Hochvakuum getrocknet.

Pentafluorosalicylamin (64a)

Ausbeute: 286 mg (M = 289.20 g/mol, 1.00 mmol, 83%)

Schmelzpunkt: 78 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0032522): δ (ppm) = 7.22 (dt, J = 7.6/ 1.6 Hz, 1H, H_{aryl}), 7.14 (dt, J = 7.6/ 1.6 Hz, 1H, H_{aryl}), 6.92-6.84 (m, 2H, H_{aryl}), 6.42 (s, 1H, OH), 4.44 (s, 2H, H_{benzyl}), 4.05 (s, 1H, NH).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0032522): δ (ppm) = -156.02 (m, 2F, F_{ortho}), -163.45 (m, 2F, F_{meta}), -167.08 (m, 1F, F_{para}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 289.1 (17, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_5\text{NO}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3333 (m), 3151 (w), 3026 (w), 2963 (w), 2877 (w), 2092 (w), 2007 (w), 1948 (w), 1697 (w), 1656 (w), 1593 (m), 1511 (vs), 1459 (s), 1356 (m), 1299 (w), 1246 (s), 1184 (w), 1152 (w), 1108 (w), 1057 (m), 1016 (vs), 987 (s), 956 (s), 892 (w), 870 (m), 850 (w), 819 (m), 780 (m), 756 (s), 729 (m), 662 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_5\text{NO}$: C 53.99, H 2.79, N 4.84; gefunden: C 53.88, H 2.73, N 4.85.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH/HCl: monoklin: $\text{P}2_1/n$, a = 9.9652(3) Å, b = 13.1330(3) Å, c = 10.4590 Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.193(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V = 1358.03 Å³.

3,5-Dichlorophenylsalicylamin (64b)

Ausbeute: 374 mg (M = 268.14 g/mol, 1.40 mmol, 75%)

Schmelzpunkt: 74 °C

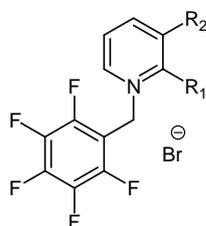
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0071519): δ (ppm) = 7.23-7.18 (m, 2H, H_{aryl}), 6.92 (dd, J = 9.0 / 1.2 Hz, 1H, H_{aryl}), 6.88 (dd, J = 8.0 / 0.9 Hz, 1H, H_{aryl}), 6.82 (t, J = 1.8 Hz, 1H, H_{aryl}), 6.66 (s, 1H, H_{aryl}), 6.65 (s, 1H, H_{aryl}), 4.35 (s, 2 H, H_{benzyl}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 268.0 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3407 (s), 3327 (m), 3043 (w), 2921 (w), 2871 (w), 2697 (w), 2324 (w), 2105 (w), 1991 (w), 1949 (w), 1913 (w), 1695 (w), 1586 (s), 1490 (s), 1449 (s), 1407 (m), 1353 (m), 1317 (m), 1267 (m), 1235 (s), 1181 (m), 1105 (s), 1068 (s), 1037 (m), 982 (m), 925 (m), 856 (m), 824 (s), 792 (s), 755 (s), 706 (w), 663 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NCl}_2\text{O}$: C 58.23, H 4.13, N 5.22; gefunden: C 57.98, H 4.05, N 5.18.

5.5.8.2 Synthese der Aminopyridiniumsalze



68a-Br: $\text{R}_1 = \text{NH}_2$, $\text{R}_2 = \text{H}$

68b-Br: $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{NH}_2$

2-Amino-pentafluorobenzylpyridiniumbromid (68a-Br)

200 mg (1.0 eq., 0.79 mmol, 116 μL) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) wurden in 40 mL Diethylether gelöst und mit 74 mg (1.0 eq., 0.79 mmol) 2-Aminopyridin (**70a**) vermischt. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgetrennt. Das Rohprodukt wurde mit wenig Aceton gewaschen und der erhaltene farblose Feststoff wurde für mindesten 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 54 mg (M = 355.10 g/mol, 0.15 mmol, 19%)

Schmelzpunkt: 237 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0040909): δ (ppm) = 9.34 (s, 2H, H_{amin}), 7.91 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H_{aryl}), 7.65 (m, 1H, H_{aryl}), 7.31 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, H_{aryl}), 6.75 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H, H_{aryl}), 5.88 (s, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0040909): δ (ppm) = -143.64 (m, 2F, F_{ortho}), -154.28 (m, 1F, F_{para}), -163.53 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 274.2 (51, $[\text{M-H}]^+$, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_5\text{N}_2^+$), 181.2 (100, $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3193 (m), 3025 (s), 2737 (w), 2690 (w), 2433 (w), 2262 (w), 2089 (w), 1986 (w), 1861 (w), 1739 (m), 1658 (vs), 1582 (vs), 1522 (vs), 1499 (vs), 1453 (m), 1409 (w), 1374 (m), 1337 (w), 1276 (w), 1225 (m), 1127 (s), 1030 (s), 1009 (s), 965 (s), 918 (s), 859 (m), 802 (m), 755 (s), 728 (w), 698 (s), 671 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_5\text{N}_2\text{Br}$: C 40.59, H 2.27, N 7.89; gefunden: C 40.73, H 2.37, N 7.99.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/Et₂O: monoklin: $P3_1$, $a = 8.7299(1)$ Å, $b = 8.7299(1)$ Å, $c = 13.3094(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; $V = 944.432$ Å³.

3-Aminopentafluorobenzylpyridiniumbromid (68b-Br)

200 mg (1.0 eq., 0.79 mmol, 116 μL) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) und 77 mg (1.0 eq., 0.79 mmol) 3-Aminopyridin (**70b**) wurden jeweils in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst und die Lösungen wurden vereint. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit 1-2 mL kaltem Tetrahydrofuran gewaschen. Das farblose Produkt wurde für mindestens 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 227 mg ($M = 355.10$ g/mol, 0.64 mmol, 78 %)

Schmelzpunkt: 208 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0043078): δ (ppm) = 8.10 (s, 2H, H_{aryl}), 7.67 (m, 2H, H_{aryl}), 5.85 (s, 2H, H_{benzyl}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, MeOD, a0043078): δ (ppm) = -142.98 (m, 2F, F_{ortho}), -153.25 (m, 1F, F_{para}), -163.23 (m, 2F, F_{meta}).

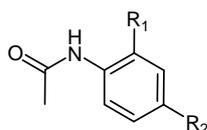
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 275.0 (2, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_5\text{N}_2^+$), 181.0 (100, $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3335 (w), 3288 (w), 3168 (w), 3050 (w), 2946 (w), 2865 (w), 2193 (w), 2094 (w), 1993 (w), 1964 (w), 1660 (w), 1631 (m), 1586 (m), 1503 (vs), 1435 (m), 1377 (w), 1333 (m), 1308 (w), 1284 (w), 1231 (w), 1196 (w), 1160 (m), 1133 (m), 1035 (s), 969 (m), 921 (s), 866 (m), 819 (w), 802 (m), 780 (m), 727 (m), 688 (s).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_5\text{N}_2\text{Br}$: C 49.59, H 2.27, N 7.89; gefunden: C 49.55, H 2.25, N 7.93.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus DMF/Et₂O: monoklin: $P2_1/n$, $a = 11.4302(2)$ Å, $b = 9.4748(1)$ Å, $c = 23.7921(5)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.854(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2545.95$ Å³.

5.5.8.3 Synthese der Hydroxyphenylacetamidderivate



71a: $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{H}$

69a: $R_1 = \text{OCH}_2\text{C}_6\text{F}_5$; $R_2 = \text{H}$

71b: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{OH}$

69b: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_2\text{C}_6\text{F}_5$

2-Hydroxyphenylacetamid (71a)

Es wurden 200 mg (1.0 eq., 1.83 mmol) 2-Aminophenol (**72a**) in 10 mL Wasser suspendiert sowie 103 mg (1.1 eq., 10.1 mmol) Essigsäureanhydrid zugesetzt. Der Ansatz wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Hochvakuum für mindesten 8 h getrocknet.

Ausbeute: 165 mg ($M = 151.16 \text{ g/mol}$, 1.09 mmol, 60%)

Schmelzpunkt: 214 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0050582): δ (ppm) = 8.64 (s, 1H, OH), 7.40 (s, 1H, NH), 7.14 (dt, $J = 1.4/7.9$ Hz, 1H, H_{aryl}), 7.02 (dd, $J = 1.4/8.2$ Hz, 1H, H_{aryl}), 6.97 (dd, $J = 1.5 / 8.0$ Hz, 1H, H_{aryl}), 6.86 (dt, $J = 1.3/7.8$ Hz, 1H, H_{aryl}), 2.28 (s, 3H, CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 151.1 (16, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2^+$), 109.1 (100, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3400 (m), 3035 (w), 2976 (w), 2878 (w), 2740 (w), 2619 (w), 2490 (w), 2321 (w), 2092 (w), 1996 (w), 1787 (w), 1694 (w), 1653 (s), 1591 (m), 1526 (vs), 1446 (s), 1380 (s), 1281 (m), 1326 (m), 1242 (m), 1200 (m), 1105 (m), 1033 (m), 966 (w), 933 (w), 843 (w), 763 (vs), 663 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$: C 63.56, H 6.00, N 9.27; gefunden: C 63.43, H 5.94, N 9.26.

2-Pentafluorobenzylphenylacetamid (69a)

Es wurden 112 mg (1.0 eq., 0.76 mmol) 2-Hydroxyphenylacetamid (**71a**) und 159 mg (1.5 eq., 1.15 mmol) Kaliumcarbonat in 10 mL Methanol vorgelegt und mit 200 mg (1.0 eq., 0.76 mmol) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h zum Sieden erhitzt und über Nacht im Ölbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff wurde in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und für 1 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Lösung heiß filtriert und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 315 mg ($M = 331.24 \text{ g/mol}$, 0.95 mmol, 87%)

Schmelzpunkt: 104 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0050707): δ (ppm) = 8.37 (m, 1H, H_{aryl}), 7.63 (s, 1H, NH), 7.05 (m, 3H, H_{aryl}), 5.21 (s, 2H, H_{benzyl}), 2.17 (s, 3H, CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , a0050707): δ (ppm) = -142.43 (m, 2F, F_{ortho}), -152.60 (m, 1F, F_{para}), -160.84 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 330.9 (16, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{NO}_2^+$), 108.1 (100, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3307 (m), 3124 (w), 3066 (w), 2961 (w), 2193 (w), 2077 (w), 1993 (w), 1665 (s), 1596 (s), 1507 (vs), 1445 (s), 1390 (m), 1372 (m), 1310 (s), 1242 (s), 1203 (s), 1130 (s), 1051 (s), 1010 (s), 975 (m), 936 (s), 843 (m), 823 (m), 753 (vs), 683 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{NO}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$: C 52.95, H 3.26, N 4.12; gefunden: C 53.18, H 3.01, N 4.20.

4-Hydroxyphenylacetamid (**71b**)

Es wurden 200 mg (1.0 eq., 1.83 mmol) 4-Aminophenol (**72b**) in 10 mL Wasser suspendiert sowie 191 mg (1.1 eq., 10.1 mmol, 177 μ L) Essigsäureanhydrid zugesetzt. Der Ansatz wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Hochvakuum für mindestens 8 h getrocknet.

Ausbeute: 241 mg (M = 151.16 g/mol, 0.73 mmol, 40%)

Schmelzpunkt: 170 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a0060784): δ (ppm) = 7.29 (dt, J = 2.7 / 10.0 Hz, 2H, H_{aryl}), 6.72 (dt, J = 2.7 / 10.0 Hz, 2H, H_{aryl}), 2.07 (s, 3H, CH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 151.1 (47, [M]⁺, C₈H₉NO₂⁺), 109.0 (100, C₆H₇NO⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3324 (m), 3200 (m), 3040 (m), 2886 (w), 2804 (w), 2681 (w), 2605 (w), 2490 (w), 2331 (w), 2195 (w), 2080 (w), 1991 (w), 1961 (w), 1888 (w), 1766 (w), 1656 (vs), 1610 (s), 1556 (s), 1506 (vs), 1449 (s), 1374 (s), 1322 (m), 1279 (w), 1238 (vs), 1169 (m), 1105 (m), 1032 (w), 1013 (m), 963 (m), 920 (w), 862 (w), 831 (vs), 795 (s), 750 (w), 709 (m), 662 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₈H₉NO₂: C 63.56, H 6.00, N 9.27; gefunden: C 63.22, H 5.90, N 9.25.

4-Pentafluorobenzylphenylacetamid (**69b**)

Es wurden 220 mg (1.0 eq., 1.46 mmol) 4-Hydroxyphenylacetamid (**71b**) und 209 mg (1.0 eq., 1.46 mmol) Kaliumcarbonat in 25 mL Acetonitril vorgelegt und mit 200 mg (1.0 eq., 0.76 mmol) Pentafluorobenzylbromid (**7b**) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Salze wurden abfiltriert und das Filtrat wurde unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff wurde für mindestens 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 256 mg (M = 331.24 g/mol, 0.80 mmol, 55%)

Schmelzpunkt: 187 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a0050679): δ (ppm) = 7.42 (dt, J = 2.6 / 9.8 Hz, 2H, H_{aryl}), 7.09 (s, 1H, NH), 6.93 (dt, J = 2.8/10.2 Hz, 2H, H_{aryl}), 5.10 (s, 2H, H_{benzyl}), 2.16 (s, 3H, CH₃).

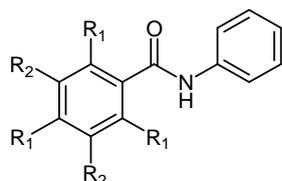
¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃, a0050679): δ (ppm) = -142.29 (m, 2F, F_{ortho}), -152.74 (m, 1F, F_{para}), -161.59 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 331.0 (39, [M]⁺, C₁₅H₁₀F₅NO₂⁺), 108.1 (100, C₆H₇NO⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3314 (m), 3133 (w), 3056 (w), 2166 (w), 2082 (w), 1974 (w), 1660 (s), 1600 (m), 1504 (vs), 1411 (m), 1391 (m), 1374 (m), 1308 (m), 1235 (s), 1174 (w), 1134 (m), 1113 (m), 1056 (s), 1026 (m), 975 (m), 940 (vs), 865 (w), 832 (s), 809 (m), 705 (m), 685 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₅H₁₀F₅NO₂ · 1/2 H₂O: C 52.95, H 3.26, N 4.12; gefunden: C 52.80, H 2.58, N 4.03.

5.5.8.4 Synthese der Verbindungen Pentafluorobenzamide



73a: $R_1 = R_2 = F$

73b: $R_1 = H, R_2 = Cl$

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.⁹⁰ Es wurden 1.0 eq. Pentafluoroanilin bzw. 3,5-Dichloranilin und 1.0 eq. Pyridin in Dichlormethan gelöst und mit 1.0 eq. Pentafluorobenzoylchlorid versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan:Ethylacetat = 3:1) gereinigt.

Durch Cokristallisation mit Tetraethylammoniumbromid konnte ein Kristall von Pentafluorobenzamid (**56-Br**) erhalten werden.

Kristallstrukturdaten: farblose Kristalle aus MeOH / Et₂O: monoklin: $P2_1/n$, $a = 7.3908(1) \text{ \AA}$, $b = 10.8170(2) \text{ \AA}$, $c = 22.6232(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.637(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1792.6 \text{ \AA}^3$.

Phenylpentafluorobenzamid (**73a**)

Ausbeute: 148 mg ($M = 287.18 \text{ g/mol}$, 0.51 mmol, 59%)

Schmelzpunkt: 189 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a0121391): δ (ppm) = 7.54 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 7.51 (t, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 7.36 (t, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, H_{aryl}).

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃, a0121391): δ (ppm) = -139.95 (m, 2F, F_{ortho}), -149.70 (m, 1F, F_{para}), -159.45 (m, 2F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 287.0 (51, [M]⁺, C₁₃H₆F₅NO⁺), 194.9 (100, C₇F₅O⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3245 (w), 3201 (w), 3144 (w), 3076 (w), 3049 (w), 2961 (w), 2871 (w), 2824 (w), 2621 (w), 2162 (w), 2077 (w), 1872 (w), 1658 (s), 1605 (m), 1560 (m), 1493 (vs), 1446 (s), 1421 (m), 1340 (m), 1262 (m), 1213 (w), 1177 (w), 1096 (s), 1026 (m), 985 (vs), 907 (w), 859 (w), 801 (m), 748 (s), 689 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₆F₅NO · 1/2 H₂O: C 52.72, H 2.38, N 4.73; gefunden: C 52.95, H 2.48, N 4.61.

Phenyl-3,5-dichlorobenzamid (**73b**)

Ausbeute: 489 mg ($M = 266.12 \text{ g/mol}$, 1.84 mmol, 38%)

Schmelzpunkt: 150 °C

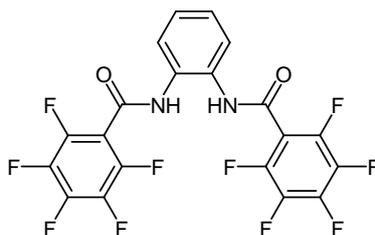
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a1060820): δ (ppm) = 7.74 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 7.69 (s, 1H, NH), 7.61 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 7.54 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 1H, H_{aryl}), 7.39 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 7.19 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, H_{aryl}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266.1 (65, [M]⁺, C₁₃H₉Cl₂NO).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3315 (s), 3131 (w), 3065 (m), 2962 (w), 2854 (w), 2793 (w), 2660 (w), 2325 (w), 2083 (w), 1994 (w), 1945 (w), 1869 (w), 1755 (w), 1647 (vs), 1598 (m), 1563 (s), 1527 (vs), 1434 (vs), 1316 (vs), 1255 (vs), 1177 (w), 1101 (m), 1025 (m), 931 (w), 905 (m), 873 (m), 847 (w), 799 (s), 758 (s), 736 (s), 686 (vs).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₁₃H₉Cl₂NO: C 58.67, H 3.41, N 5.26; gefunden: C 58.18, H 3.32, N 5.15.

Synthese von 1,2-Phenylenbispentafluorobenzamid (73c)



Es wurden 101 mg (1.0 eq., 0.93 mmol) 1,2-Phenylendiamin (**74b**) zusammen mit 430 mg (2.0 eq., 1.87 mmol, 258 μ L) Pentafluorobenzoylchlorid (**75a**) in 5 mL Dichlormethan gelöst und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 356 mg (M = 496.26 g/mol, 0.72 mmol, 39%)

Schmelzpunkt: 249 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, a1042187): δ (ppm) = 10.36 (s, 2H, NH), 7.58 (m, 2H, H_{aryl}), 7.41 (m, 2H, H_{aryl}).

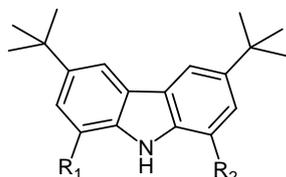
¹⁹F-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, a1042187): δ (ppm) = -141.12 (m, 4F, F_{ortho}), -151.98 (m, 2F, F_{para}), -161.41 (m, 4F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 496.4 (19, [M]⁺, C₂₀H₆F₁₀N₂O₂⁺), 195.1 (100, C₇HF₅O⁺).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3255 (m), 3024 (w), 2325 (w), 2084 (w), 1664 (vs), 1493 (vs), 1418 (m), 1330 (m), 1264 (m), 1232 (m), 1102 (m), 991 (vs), 894 (w), 812 (w), 789 (m), 751 (s), 726 (m), 678 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für C₂₀H₆F₁₀N₂O₂: C 48.41, H 1.22, N 5.64; gefunden: C 48.43, H 1.72, N 5.63.

5.5.8.5 Synthese der Carbazolderivate



80: R₁ = R₂ = NO₂

82: R₁ = H; R₂ = NO₂

81: R₁ = R₂ = NH₂

77: R₁ = R₂ = CNH-COC₆F₅

1,8-Dinitro-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**80**)

Es wurden 5.00 g (1.0 eq., 17.91 mmol) 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (**79**) in 50 mL eines Gemischs aus Eisessig und Essigsäureanhydrid (7:1) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Lösung wurde dann mit 0.1 mL Salpetersäure (65 %) versetzt und anschließend auf 75 °C erhitzt. Es wurden weitere 2.5 mL (2.0 eq., 25.82 mmol) Salpetersäure zugegeben und für 15 Minuten bei 115 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert und der gelbe Niederschlag wurde zweimal mit jeweils 5 mL Diethylether gewaschen. Der verbleibende Filterkuchen wurde in Chloroform aufgenommen und für 1 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde heiß filtriert und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das gelbe Produkt wurde für mindestens 3 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.96 g (M = 369.17 g/mol, 5.31 mmol, 30%)

Schmelzpunkt: 290 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a9100995): δ (ppm) = 11.13 (s, 1H, NH), 8.41 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H_{aryl}), 8.38 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H_{aryl}), 1.45 (s, 18H, CH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 369.2 (37, [M]⁺, C₂₀H₂₃N₃O₄⁺), 354.1 (100, C₁₉H₂₀N₃O₄⁺).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3461 (m), 3399 (w), 3100 (w), 2960 (s), 2908 (m), 2872 (m), 2718 (w), 2324 (w), 2109 (w), 1990 (w), 1799 (w), 1771 (w), 1627 (m), 1578 (m), 1520 (vs), 1479 (s), 1435 (w), 1414 (w), 1386 (w), 1352 (s), 1318 (s), 1264 (vs), 1196 (vs), 1095 (s), 1023 (m), 981 (m), 926 (m), 886 (m), 843 (m), 799 (s), 757 (m), 722 (w), 670 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$: C 63.48, H 6.39, N 11.10; gefunden: C 63.16, H 5.96, N 11.00.

1-Nitro-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**82**)

Es wurden 500 mg (1.0 eq., 1.81 mmol) 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (**79**) in 10 mL eines Gemischs aus Eisessig und Essigsäureanhydrid (7:1) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Lösung wurde dann mit 1 Tropfen Salpetersäure (65%) versetzt und anschließend auf 75 °C erhitzt. Es wurden weitere 125 μL (1.0 eq., 1.81 mmol) Salpetersäure zugegeben und für 15 Minuten bei 115 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der ausfallende gelbliche Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen und in Hexan aufgenommen. Die Lösung wurde für 1 h zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der gelbe Feststoff wurde für mindestens 3 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 300 mg ($M = 324.42 \text{ g/mol}$, 0.92 mmol, 51%)

Schmelzpunkt: 132 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , a9101643): δ (ppm) = 9.70 (s, 1H, NH), 8.30 (d, $J = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, H_{aryl}), 8.24 (d, $J = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, H_{aryl}), 8.00 (s, 1H, H_{aryl}), 7.48 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, H_{aryl}), 7.35 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, H_{aryl}), 1.39 (s, 9H, CH_3), 1.37 (s, 9H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , a9101643): δ (ppm) = 31.88 (CH_3), 32.03 (CH_3), 34.95 (C), 35.02 (C), 111.10 (CH), 116.54 (CH), 118.82 (CH), 122.11 (C), 124.52 (CH), 25.51 (CH), 127.53 (C), 131.42 (C), 132.46 (C), 138.15 (C), 142.34 (C), 144.13 (C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 324.2 (44, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2^+$), 309.2 (100, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3462 (m), 3422 (m), 3055 (w), 2958 (s), 2907 (m), 2868 (m), 2321 (w), 2200 (w), 2166 (w), 2103 (w), 1983 (w), 1954 (w), 1759 (w), 1618 (m), 1582 (m), 1515 (vs), 1489 (s), 1416 (m), 1394 (m), 1362 (s), 1346 (s), 1320 (s), 1277 (vs), 1225 (vs), 1201 (s), 1179 (s), 1139 (s), 1093 (m), 1062 (m), 1020 (m), 946 (m), 922 (m), 879 (s), 811 (s), 757 (m), 704 (w), 673 (m).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$: C 68.35, H 7.74, N 7.97; gefunden: C 68.42, H 7.41, N 7.33.

1,8-Diamino-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**81**)

Es wurden 500 mg (1.0 eq., 1.35 mmol) 1,8-Dinitro-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**80**) und 379 mg (5.0 eq., 6.75 mmol) Kaliumhydroxid in 50 mL heißem Ethanol gelöst. Die Reaktionslösung wurde anschließend zum Sieden erhitzt und während dessen mit gesättigter Natriumdithionit-Lösung versetzt bis die Lösung nur noch leicht gelblich gefärbt war. Die Lösung wurde heiß filtriert und anschließend auf ca. 100 g Eis gegossen. Der ausfallende Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und zweimal mit jeweils 5 mL dest. Wasser gewaschen. Der erhaltene gräuliche Feststoff wurde für mindestens 8 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 325 mg ($M = 309.22 \text{ g/mol}$, 1.05 mmol, 78%)

Schmelzpunkt: 225 °C unter Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, a9102201): δ (ppm) = 10.31 (s, 1H, NH), 7.40 (d, $J = 1.3 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 6.91 (d, $J = 1.3 \text{ Hz}$, 2H, H_{aryl}), 3.60 (br. s, 4H, NH_2), 1.36 (s, 18H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , a9102201): δ (ppm) = 32.36 (CH_3), 34.79 (C), 108.17 (CH), 110.55 (CH), 124.24 (C), 128.84 (C), 142.41 (C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 309.2 (100, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_3^+$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3323 (m), 3044 (w), 2956 (vs), 2904 (s), 2868 (s), 2605 (w), 2457 (w), 2285 (w), 2247 (w), 2192 (w), 2166 (w), 2100 (w), 2059 (w), 2012 (w), 1986 (w), 1950 (w), 1599 (vs), 1497 (s), 1454 (s), 1412 (m), 1362 (s), 1335 (s), 1298 (s), 1234 (vs), 1202 (s), 1100 (s), 1037 (s), 989 (vs), 928 (m), 853 (s), 804 (m), 738 (m), 701 (w), 670 (vs).

1,8-Bis(pentafluorobenzoylamid)-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (77)

Unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoffgegenstrom) wurden 100 mg (1.0 eq., 0.32 mmol) 1,8-Diamino-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**81**) in 10 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 70 mg (2.4 eq., 0.78 mmol, 108 μL) Triethylamin versetzt. Unter Eiskühlung wurde 200 mg (2.4 eq., 0.78 mmol, 105 μL) Pentafluorobenzoylchlorid zugetropft. Nach 12 h Rühren unter Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus Essigsäure umkristallisiert. Anschließend wurde das farblose Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 241 mg ($M = 697.57$ g/mol, 0.35 mmol, 42%)

Schmelzpunkt: 378 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a1052609): δ (ppm) = 11.28 (s, 2H, NH), 8.18 (s, 2H, H_{aryl}), 7.65 (s, 2H, H_{aryl}), 1.42 (s, 18H, CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a1052609): δ (ppm) = -141.11 (m, 4F, F_{ortho}), -151.81 (m, 2F, F_{para}), -161.04 (m, 4F, F_{meta}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 697.4 (11, $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{F}_{10}\text{N}_3\text{O}_2^+$), 57.6 (100, C_4H_9^+).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3436 (w), 3284 (s), 3070 (w), 2971 (m), 2875 (w), 2640 (w), 2286 (w), 2176 (w), 2039 (w), 1981 (w), 1959 (w), 1734 (w), 1660 (vs), 1591 (s), 1560 (s), 1499 (vs), 1436 (m), 1397 (m), 1364 (m), 1332 (vs), 1275 (m), 1252 (m), 1231 (m), 1157 (w), 1110 (m), 1055 (w), 997 (vs), 968 (m), 868 (m), 839 (w), 789 (m), 731 (m), 685 (m), 656 (w).

Elementaranalyse (%): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{F}_{10}\text{N}_3\text{O}_2$: C 58.54, H 3.61, N 6.02; gefunden: C 58.11, H 3.83, N 5.94.

6 Literaturverzeichnis

- ¹ J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **1995**.
- ² J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91.
- ³ E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985.
- ⁴ J.-P. Behr, *The Lock-and-Key Principle: The state of the Art 100 Years On*, John Wiley & Sons, Chichester **1995**.
- ⁵ C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- ⁶ (a) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1992**; (b) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester **2009**; (c) J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley, Chichester **2007**.
- ⁷ D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445.
- ⁸ (a) V. Jubian, A. Veronese, R. P. Dixon, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1343; (b) R. Gross, J. W. Bats, M. W. Göbel, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 205; (c) P. Schiessel, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 509; (d) Y. Kato, M. M. Conn, J. Rebek, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3279.
- ⁹ (a) J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303; (b) C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 651.
- ¹⁰ G. A. Jeffery, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1997**.
- ¹¹ N. T. Southall, K. A. Dill, A. D. Haymet, *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 521.
- ¹² (a) L. Fabbrizzi, A. Poggi (Hrsg.), *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1994**; (b) E. C. Constable, *Chem. Ind. (London)* **1994**, 56; E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim **1995**; (c) A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, *Perspectives in Coordination Chemistry*, VCH, Weinheim **1992**.
- ¹³ (a) E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244; (b) L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4908.
- ¹⁴ (a) G. Kryger, I. Silman, J. L. Sussman, *J. Physiol.* **1998**, *92*, 191; (b) G. Kryger, I. Silman, J. L. Sussman, *Structure* **1999**, *7*, 297.
- ¹⁵ M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10656.
- ¹⁶ R. Fasan, R. L. A. Dias, K. Moehle, O. Zerbe, D. Obrecht, P. R. E. Mittl, M. G. Grütter, J. A. Robinson, *ChemBioChem* **2006**, *7*, 515.
- ¹⁷ V. L. Malinovskii, F. Samain, R. Häner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4548 – 4551.
- ¹⁸ (a) G. B. Jones, B. J. Chapman, *Synthesis* **1995**, 475; (b) G. B. Jones, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7999 – 8016; (c) M. Nishio, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6923.
- ¹⁹ A. Bisai, V. K. Singh, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2405.
- ²⁰ C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1960**, *187*, 1021.
- ²¹ J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, W. B. Schweizer, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 4073.
- ²² A. Hori, A. Shinohe, M. Yamasaki, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Sakata, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7761.
- ²³ M. Gdaniec, W. Jankowski, M. J. Milewska, T. Połonski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4033.
- ²⁴ (a) K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881; (b) W. K. Hagmann, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359; (c) S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320; (d) J. A. Olsen, D. W. Banner, P. Seiler, U. Obst Sander, A. D. Arcy, M. Stihle, K. Müller, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2611.
- ²⁵ (a) T. Steiner, G. Koellner, *J. Mol. Biol.* **2001**, *305*, 535; (b) N. S. Scrutton, A. R. C. Raine, *Biochem. J.* **1996**, *319*, 1.

- ²⁶ (a) S. Tsuzuki, *Struct. Bonding* (Berlin) **2005**, *115*, 149; (b) S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11450.
- ²⁷ J. P. Gallivan, D. A. Dougherty, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 103.
- ²⁸ (a) D. Pal, P. Chakrabarti, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2001**, *19*, 115; (b) U. Samanta, D. Pal, P. Chakrabarti, *Proteins Struct. Funct. Genet.* **2000**, *38*, 288.
- ²⁹ G. Duan, V. H. Smith, Jr., D. F. Weaver, *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1689.
- ³⁰ (a) T. J. Shepodd, M. A. Petti, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6085; (b) M. A. Petti, T. J. Shepodd, R. E. Barrans, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6825; (c) T. J. Shepodd, M. A. Petti, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1983; d) J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
- ³¹ M. J. Page, E. Di Cera, *Physiol. Rev.* **2006**, *86*, 1049.
- ³² M. Szostak, L. Yao, J. Aub, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1235.
- ³³ K. Ishihara, N. Fushimi, M. Akakura, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1049.
- ³⁴ M. Mascal, A. Armstrong, M. D. Bartberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6274.
- ³⁵ I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8593.
- ³⁶ D. Quinonero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3539.
- ³⁷ (a) P. Gamez, T. J. Mooibroek, S. J. Teat, J. Reedijk, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 435; (b) P. Ballester, *Struct. Bonding* (Berlin) **2008**, *129*, 127; (c) B. P. Hay, V. S. Bryantsev, *Chem. Commun.* **2008**, 2417; (d) S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Struct. Bonding* (Berlin) **2008**, *126*, 137; (e) B. L. Schottel, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 68; (f) O. B. Berryman, D.W. Johnson, *Chem. Commun.* **2009**, 3143; (g) C. Caltagirone, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 520.
- ³⁸ (a) S. Chowdhury, P. Kebarle, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4989; (b) K. Hiraoka, S. Mizuse, S. Yamabe, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5294; (c) K. Hiraoka, S. Mizuse, S. Yamabe, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4102.
- ³⁹ M. Albrecht, C. Wessel, M. de Groot, K. Rissanen, A. Lüchow, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4600.
- ⁴⁰ C. Garau, A. Frontera, D. Quinonero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 1344.
- ⁴¹ C. Garau, D. Quinonero, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *29*, 1161.
- ⁴² C. Estarellas, A. Bauzá, A. Frontera, D. Quinonero, P. M. Deyà, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5696.
- ⁴³ B. P. Hay, R. Custelcean, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2539.
- ⁴⁴ T. J. Mooibroek, C. A. Black, P. Gamez, J. Reedijk, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1082.
- ⁴⁵ (a) C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3685; (b) C. S. Campos-Fernandez, R. Clérac, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 773; (c) C. S. Campos-Fernández, B. L. Schottel, H. T. Chifotides, J. K. Bera, J. Bacsá, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12909.
- ⁴⁶ S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4508.
- ⁴⁷ R. J. Götz, A. Robertazzi, I. Mutikainen, U. Turpeinen, P. Gamez, J. Reedijk, *Chem. Commun.* **2008**, 3384.
- ⁴⁸ A. Frontera, F. Saczewski, M. Gdaniec, E. Dziemidowicz-Borys, A. Kurland, P. M. Deyà, D. Quinonero, C. Garau, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6560.
- ⁴⁹ P. S. Lakshminarayanan, I. Ravikumar, E. Suresh, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4769.
- ⁵⁰ I. Ravikumar, P. S. Lakshminarayanan, M. Arunachalam, E. Suresh, P. Ghosh, *Dalton Trans.* **2009**,

- 4160.
- ⁵¹ H. T. Chifotides, B. L. Schottel, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7360.
- ⁵² H.-J. Schneider, F. Werner, T. Blatter, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 590.
- ⁵³ Y. Rosokha, S. V. Lindemann, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4750.
- ⁵⁴ O. B. Berryman, F. Hof, M. J. Hynes, D. W. Johnson, *Chem. Commun.* **2006**, 506.
- ⁵⁵ D.-X. Wang, Q.-Y. Zheng, Q.-Q. Wang, M.-X. Wang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7595.
- ⁵⁶ (a) H. Maeda, Y. Ishikawa, T. Matsuda, A. Osuka, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11822; (b) H. Maeda, A. Osuka, Y. Ishikawa, I. Aritome, Y. Hisaeda, T. Matsuda, H. Furuta, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1293; (c) D.-H. Won, M. Toganoh, H. Uno, H. Furuta, *Dalton Trans.* **2009**, 6151.
- ⁵⁷ K. Hiraoka, S. Mizuse, *J. Chem. Phys.* **1986**, *7*, 4102.
- ⁵⁸ K. Hiraoka, S. Mizuse, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5294.
- ⁵⁹ H. Schneider, K. M. Vogelhuber, F. Schinle, J. M. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13022.
- ⁶⁰ (a) J. Mareda, S. Matile, *Chem. Eur.* **2009**, *15*, 28; (b) V. Gorteau, G. Bollot, J. Mareda, A. Perez-Velasco, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14788.
- ⁶¹ R. E. Dawson, A. Hennig, D. P. Weimann, D. Emery, V. Ravikumar, J. Montenegro, T. Takeuchi, S. Gabutti, M. Mayor, J. Mareda, C. A. Schalley, S. Matile, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 533.
- ⁶² S. Guha, S. Saha, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17674.
- ⁶³ C. Estarellas, A. Frontera, D. Quinonero, P. M. Deyà, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 435.
- ⁶⁴ C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466.
- ⁶⁵ L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- ⁶⁶ C. Cason, *POV-RAY*, Persistence of Vision, Australia, 2004.
- ⁶⁷ Spartan O8, Wavefunction Inc., Irvine, CA.
- ⁶⁸ A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-Espana, *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH: New York, 1997. (b) Ballester, P. *Struct. Bond.* **2008**, *129*, 127.
- ⁶⁹ a) D. Dlugosz, M. Pach, A. Zabrenska, M. Zegar, B. J. Oleksyn, J. Kalinowska-Tluscik, K. Ostrowska, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 543; b) H. Vogt, S. I. Trojanov, V. B. Rybakov, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 258. c) G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 815.
- ⁷⁰ E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, R. B. Shibaeva, D. N. Fedutin, L. P. Rozenberg, E. M. Sogomonyan, R. M. Lobkovskaya, V. N. Laukhin, A. A. Ignat'ev, A. V. Zvarykina, L. I. Buravov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1985**, *42*, 167.
- ⁷¹ a) E. Redel, C. Röhr, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2009**, 2103; b) E. Dubler, L. Linowsky, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 283; c) D.-L. Long, H.-M. Hu, J.-T. Chen, J.-S. Huang, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 339; d) F. H. Herbstein, M. Kapon, W. Schwotzer, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 35; e) P. B. Hitchcock, D. L. Hughes, G. J. Leigh, J. R. Sanders, J. de Souza, C. J. McaGarry, L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3683; f) K. Rissanen, *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, 1107; g) A. Abate, M. Brischetto, G. Cavallo, M. Lahtinen, P. Metrangolo, T. Pilati, S. Radice, G. Resnati and K. Rissanen, G. Terraneo, *Chem. Commun.* **2010**, 2724.
- ⁷² A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5.ed., Clarendon Press, Oxford, **1984**, 396.
- ⁷³ L. J. Sæthre, O. Gropen, J. Sletten, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *A42*, 16.
- ⁷⁴ C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- ⁷⁵ (a) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; (b) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284; (c) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- ⁷⁶ O. Hassel, *Mol. Phys.* **1958**, *1*, 241.
- ⁷⁷ H. Schneider, K. M. Vogelhuber, F. Schinle, M. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13022.

- ⁷⁸ Gaussian 09, Revision C.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- ⁷⁹ GaussView, Version 5, R. Dennington, T. Keith and J. Millam, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, **2009**.
- ⁸⁰ Weiterführende Informationen zur NMR-Titration: C. S. Wilcox in *Supramolecular Chemistry and Photochemistry* (Eds.: H. J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, **1991**, S.123; H. Tsukube, H. Furuta, A. Odani, Y. Takeda, Y. Kudo, Y. Inoue, Y. Liu, H. Sakamoto, K. Kimuram, *Comprehensive Supramolecular Chemistry* **1996**, *8*, 425; P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305.
- ⁸¹ P. Job, *Ann. Chim. (Paris)*, **1928**, 113.
- ⁸² (a) A. C. Skapski and F. A. Stephens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1974**, *4*, 77; (b) S.J. Archer, T.A. Modro, L.R. Nassimbeni, *Phosphorus and Sulfur* **1981**, *11*, 101. (c) M. N. Ponnuswamy and E. W. Czerwinski, *Acta Crystallogr. C* **1986**, *42*, 1019.
- ⁸³ (a) K. Schwetlick, H. G. O. Becker, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**. (b) P. Kreitmeier, *Einführung in die apparativen Methoden der organischen Chemie*, Universität Regensburg, **2001**.
- ⁸⁴ Origin (OriginLab, Northampton, MA)
- ⁸⁵ R. Filler, S. M. Woods, W. L. White, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1837.
- ⁸⁶ B. K. Das, N. Shibata, Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **2002**, 197.
- ⁸⁷ A. Mohr, *Dissertation*, Universität Duisburg/Essen, **1971**.
- ⁸⁸ S. Stötzl: *Kleines Liganden- und Komplexkochbuch*, Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Ruhr-Universität Bochum **1993**.
- ⁸⁹ J.-M. Vincent, A. Rabion, V. K. Yachandra, R. H. Fish, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 888.
- ⁹⁰ J. D. Hicks, A. M. Hyde, A. M. Cuezza, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 21.

Danksagung

„Dieser Weg wird kein leichter sein, dieser Weg wird steinig und schwer“ heißt es in einem Songtext von Xavier Naidoo. An dieser Stelle möchte ich allen denen danken, die mit mir diesen Weg gegangen sind und mir den einen oder anderen Stein aus dem Weg geräumt haben.

Meinem Doktorvater *Prof. Dr. Markus Albrecht* danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die interessante Themenstellung sowie exzellente Betreuung und die zahlreichen Diskussionen.

Bei *Prof. Dr. Kari Rissanen* und *Dr. Arto Valkonen* von der Universität Jyväskylä möchte ich mich für die intensive Zusammenarbeit und die kristallografischen Arbeiten zu dieser Dissertation bedanken.

Desweiteren danke ich *Prof. Dr. Gerhard Raabe*, *Verena Gossen* und *Christoph Bannwarth* für die quantenchemischen Berechnungen.

Für zahlreiche kritische Diskussionen sowie wissenschaftlichen Ratschläge möchte *Prof. Dr. Mark MacLachlan* herzlich danken.

Außerdem danke ich *Prof. Dr. Yoshito Tobe*, *Prof. Dr. Kenneth N. Raymond* und *Prof. Dr. Makoto Fujita* für die Möglichkeit des wissenschaftlichen Austauschs.

Meinen Kolleginnen und Kollegen *Dr. Triyanti*, *Dr. Miriam Baumert*, *Dr. Anna Exarchos*, *Dr. Marcel Fiege*, *Elisabeth Isaak*, *Dr. Irene Latorre*, *Thomas Abel*, *Zhanhu Sun*, *Hai Yi*, *Yuli Shang*, *Verena Gossen*, *Bianca Stöckel*, *Tanja Rhyssen*, *Dr. Marcel Albrecht*, *Jan Stubenrauch* und nicht zuletzt *Marita de Groot* danke ich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre und ihre stete Hilfsbereitschaft.

Herrn *Dr. Meske* danke ich für zahlreiche wissenschaftliche und nicht wissenschaftliche Gespräche.

Frau *Küpper*, Frau *Dittmer*, Frau *Schellenberg*, Frau *Schleep*, Frau *Müller* und Herrn *Dr. Runsink* danke ich für die Aufnahme der analytischen Daten (MS, IR, CHN, NMR).

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Auszubildenden *Anton Ackermann* und *Pascal Groß* sowie allen Studenten (*Olga Mergel*, *Andreas Hoffmann*, *Daniel Hintzen*, *Gergana Ivanova*, *Hannah Bahrs*, *Daniel Ehlert*, *Marius Peters*, *Tim Krappitz*, *Tom Wagner*, *Katharina Wiemer*, *Christian Wilke*, *Tatjana Repenko*, *Ricarda Schröder*, *Muharrem Dützdemir*, *Maria Guerro*, *Christian Bohnen*, *Stefanie Hülsmann*, *Torge Bahr*, *Kamila Kreuzsch*, *Christian Plum*, *Christoph Bannwarth*, *Fiete Dierkes*, *Gregor Kubik*, *Jennifer Krings*, *Johannes Sackmann*, *Simon Steike*, *Tanja Peters* und *Yanqing Li*) bedanken, die mich während meiner Arbeit in den letzten drei Jahren begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt *Tatjana Repenko*, die mir während der Schreibphase des Dissertationsmanuskripts hilfreich zur Seite stand.

Für die kritische Durchsicht des Manuskripts bin ich *Irene Latorre*, *Tanja Rhyssen*, und *Bianca Stöckel* zu tiefstem Dank verpflichtet.

Meinen Eltern sowie meinen Geschwistern möchte ich für ihre Unterstützung und ihr Vertrauen danken. Durch eure Hilfe war es mir möglich diesen Weg zu gehen und das Etappenziel zu erreichen.

Abschließend danke ich meiner Frau *Lisa* für ihre Geduld, Liebe und Motivation.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Giese (geb. Müller)
Vorname: Michael Rainer Alexander
Geburtsdag: 03.02.1983
Geburtsort: Hilden
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

Studium

04/2009 – 12/2011 Promotion am Institut für Organische Chemie, RWTH Aachen University mit dem Titel: „Relevanz und Nutzung von Anionen- π Wechselwirkungen“

10/2002 – 03/2009 Diplom in Chemie, RWTH Aachen University

10/2008 – 03/2009 Diplomarbeit, RWTH Aachen University
“Auf der Suche nach π -Anionen-Wechselwirkungen”

06/2005 Vordiplom, RWTH Aachen University

Schulische Ausbildung

08/1993 – 06/2002 Franz-Meyers-Gymnasium Mönchengladbach

08/1989 – 07/1993 Kath. Grundschule Meerkamp