

Nichtkovalente Wechselwirkungen von Tetrazolen und Carbonsäuren mit Amidinbasen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Lars Peters

aus Heide

2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Wulff
2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 01. Februar 2001

Die Dissertation ist elektronisch veröffentlicht unter der Adresse:

<http://www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2001/peters.html>

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wulff in der Zeit von Juli 1997 bis Juli 2000 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl Prof. Dr. G. Wulff, der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Wulff danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Kraft für seine fachliche Unterstützung bei dieser Arbeit, die interessante und perspektivenreiche Aufgabenstellung, sein Interesse und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Besonderer Dank gilt Frau S. Johann, die mich bei den praktischen Arbeiten sehr unterstützt hat.

Für die Anfertigung vieler Massenspektren bedanke mich ich bei Herrn Dr. U. Matthiesen, für die Röntgenstrukturanalysen danke ich Herrn Dr. Roland Fröhlich.

Danken möchte ich außerdem allen Kollegen im Institut, die nicht nur mit vielen Tips, Anregungen und Diskussionen zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, sondern auch dafür gesorgt haben, daß der Spaß im Laboralltag nicht zu kurz kam. Besonders erwähnt seien meine Bürokollegen Herrn Dipl.-Chem. K. Knorr und Herrn Dipl.-Chem. M. Emgenbroich, bei meiner Laborkollegin Frau S. Manz und weiterhin bei Herrn Dipl.-Chem. M. Rose und Dipl.-Chem. A. Lache stellvertretend für viele andere mehr.

Für die materielle Unterstützung möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. G. Wulff danken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretischer Teil	10
2.1 Problemstellung und Ziele	10
2.2 Nichtkovalente Komplexe aus Tetrazolen und Amidinen	13
2.2.1 Synthese der Amidine	16
2.2.2 Synthese der Tetrazole	20
2.2.3 Synthese der Komplexe aus Amidinen und Tetrazolen bzw. Carbonsäuren	22
2.2.4 Kristallstrukturen	24
2.2.5 NMR-Untersuchungen in Lösung	27
2.2.6 Massenspektrometrische Untersuchungen	36
2.2.7 NMR-Untersuchungen von Komplexen aus cyclischen Amidinen und Tetrazolen in Lösung	40
2.2.8 Massenspektrometrische Untersuchungen von Komplexen aus cyclischen Amidinen und Tetrazolen	46
2.3 Pyridin-Tetrazol-Komplexe	48
2.3.1 Synthese der Komplexe	50
2.3.2 Eigenschaften der Tetrazol-Pyridin-Komplexe	53
2.4 Thiophenhaltige Komplexe	57
2.4.1 Synthese von thiophenhaltigen Komplexen	61
2.4.2 Untersuchungen	66
3 Zusammenfassung und Ausblick	70
4 Experimenteller Teil	76
4.1 Apparatives	76
4.2 Ausgangskemikalien und Lösungsmittel	77
4.3 Synthesen	77
5 Anhang	113
5.1 Bestimmung der Assoziationskonstanten von 1:1- Komplexen	113
5.2 Job-Plot	114
5.3 Röntgenstrukturen	114
5.4 Abkürzungen	117
6 Literatur	118

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten seit der Entdeckung der Kronenether^[1, 2] durch Pedersen entwickelte sich die supramolekulare Chemie zu einem großen, interdisziplinären Forschungsgebiet, das sowohl die Synthese als auch die Untersuchung von Molekülen mit der Fähigkeit zur Selbstorganisation umfaßt. Es hat sich gezeigt, daß Synthesen, die auf der Knüpfung nichtkovalenter Bindungen beruhen, eine wertvolle Alternative zur klassischen Chemie der kovalenten Bindung sind. Sie haben sich für viele wissenschaftliche und technologische Disziplinen, von den Materialwissenschaften bis zur Molekularelektronik, zu einem Gebiet von außerordentlichem Interesse entwickelt.^[3-5] Zum Aufbau supramolekularer Strukturen in Lösung, im Feststoff oder der Mesophase werden alle schwachen Wechselwirkungen, die auch in der Natur häufig benutzt werden, verwendet. Die Strukturen werden durch Wasserstoffbrücken, Metallkoordinationsbindungen, einfache elektrostatische Wechselwirkungen oder van-der-Waals-Kräften stabilisiert. Die supramolekulare Chemie wird von F. Vögtle auch als Chemie „über das Molekül hinaus“ definiert.^[3]

Das Konzept der Selbstorganisation findet sich auch in der Organisation natürlicher Systeme wieder. Das Tobakmosaikvirus zum Beispiel veranschaulicht sehr gut die Selbstorganisation vieler biologischer Systeme.^[5] Dieses Virus besteht aus einer einsträngigen, helicalen RNA aus 6390 Basenpaaren, die durch eine Proteinhülle aus 2130 identischen Untereinheiten mit je 158 Aminosäuren umhüllt wird.^[6, 7]

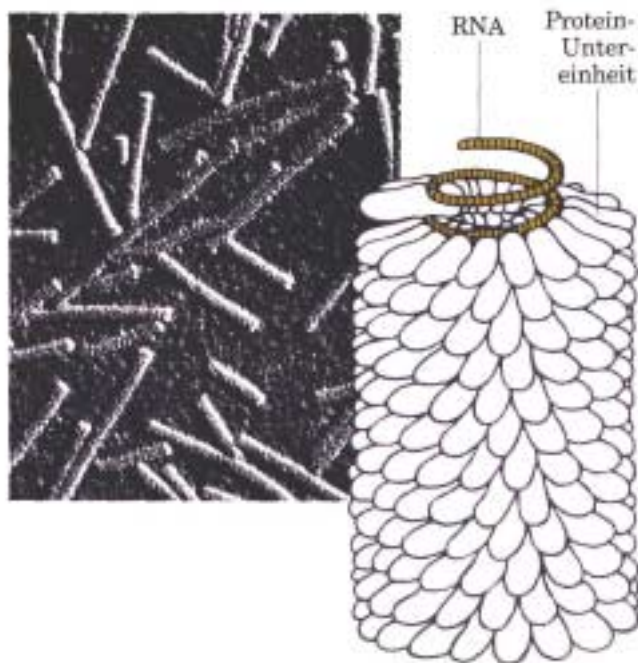


Abb. 1: Das Tabakmosaikvirus: Elektronenmikroskopische Aufnahme (links) und schematische Darstellung (rechts)^[7]

Die Selbstorganisation der DNA-Doppelhelix aus zwei komplementären Oligonucleotiden ist wahrscheinlich das bekannteste und am besten untersuchteste Beispiel für in der Natur vorkommende Selbstorganisation. Die Doppelhelix zwischen den Einzelsträngen wird durch zwei oder drei

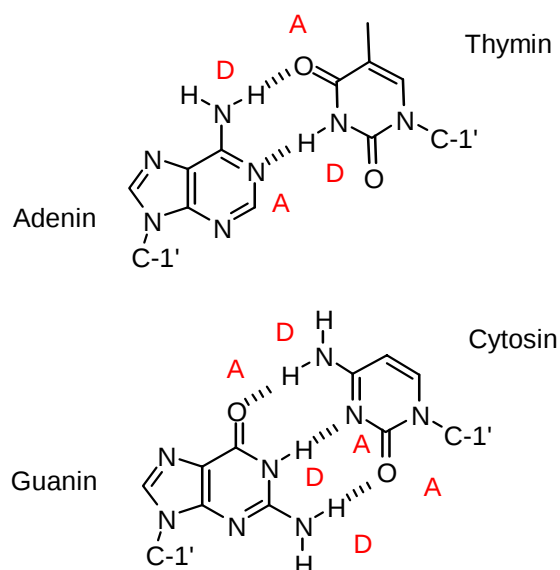


Abb. 2: Watson-Crick-DNA-Basenpaarung (links) und schematischer Aufbau der DNA-Doppelhelix (rechts)^[6]

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Basenpaaren stabilisiert. Nach Aufbau einer Minimalstruktur (Keimbildung) aus drei bis vier Basenpaaren findet das Wachstum der Doppelhelix schnell und unter großem Energiegewinn durch die Kooperativität der Wasserstoffbrückenbindungen statt. Dabei zeigt sich, daß der Aufbau großer supramolekularer Strukturen durch eine Vielzahl von kooperativen Bindungen stark begünstigt wird.

Inspiziert durch das Bindungsmotiv des Basenpaars Guanin/Cytosin synthetisierten Steven C. Zimmerman und Mitarbeiter die Moleküle **1** und **2** mit dem DDA·AAD-Motiv (D = Wasserstoffbrückendonator, A = Wasserstoffbrückenakzeptor). Durch Kombination der beiden Komponenten bildet sich ein wasserstoffbrückengebundenes, helicales Aggregat.

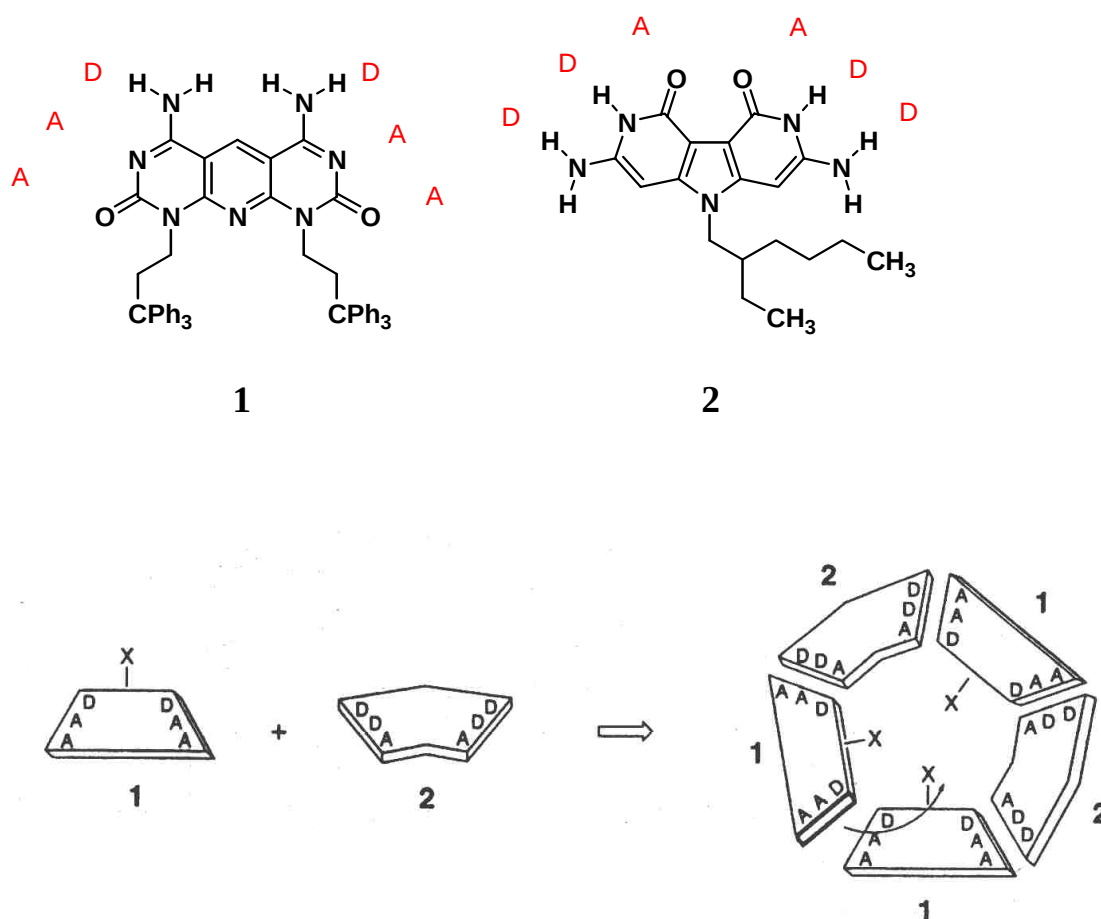


Abb. 3: Wasserstoffbrückengebundene, helicale Anordnung von **1** und **2**^[8]

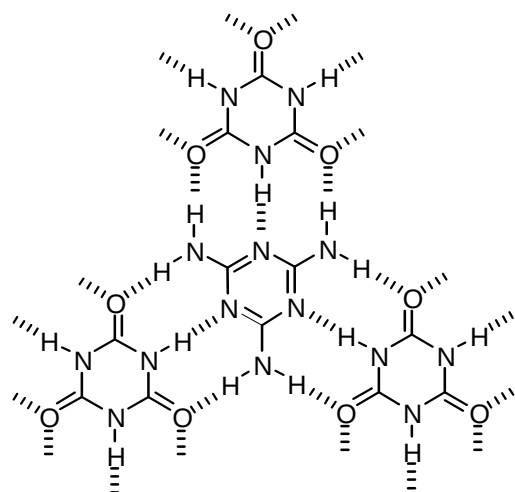


Abb. 4: Netzwerk aus Cyanursäure und Melamin

Während Melamin und Cyanursäure ein unendliches Netzwerk bilden, welches aufgrund seiner vielen Wasserstoffbrücken hochschmelzend und unlöslich ist, kann man durch Verwendung von Melamin- und Barbitursäurederivaten mit löslichkeitsfördernden Gruppen die Bildung von linearen Bändern beziehungsweise von gut löslichen, hexameren, cyclischen Aggregaten forcieren.^[9]

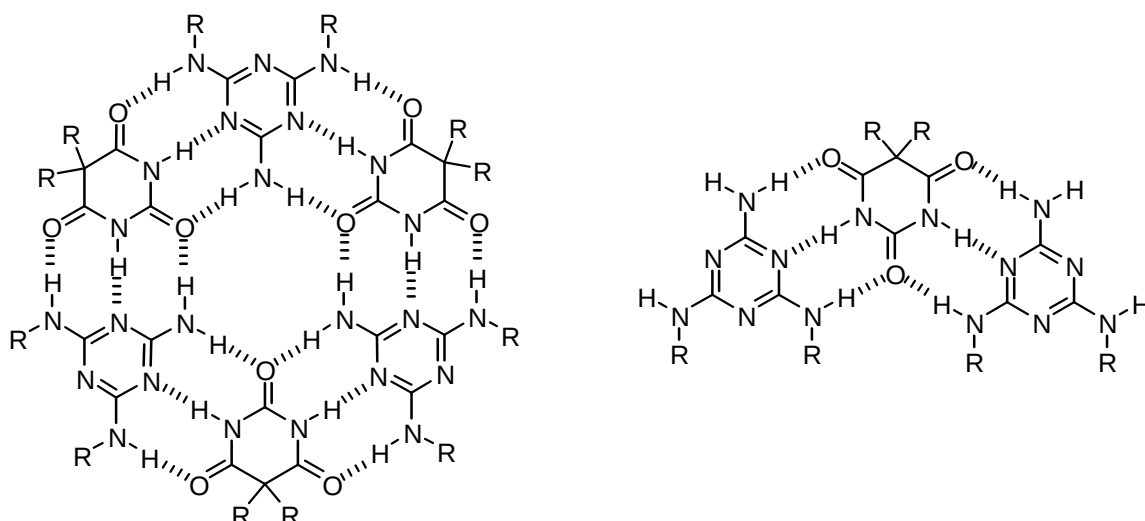


Abb. 5: Cyclische Hexamere und lineare Bänder von Melamin- und Barbitursäurederivaten^[9]

G. M. Whitesides et al. konnten aus Melaminderivate auf Basis von Calixarenen gut lösliche Rosetten aufbauen, die durch 48 Wasserstoffbrücken stabilisiert werden.^[9-14] Diese Rosetten wurden durch NMR, Dampfdruckosmometrie, Elektrospraymassenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse untersucht.

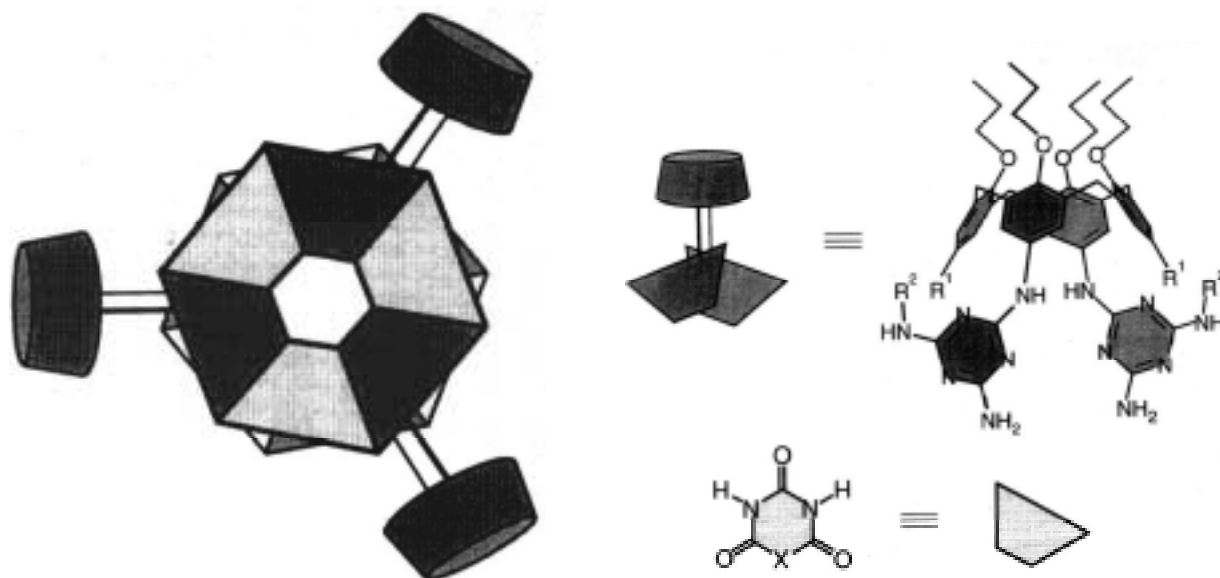


Abb. 6: Aufbau von Rosetten^[10-14]

Im Bereich der supramolekularen Chemie konnten noch viele andere interessante Strukturen aufgebaut werden. So hat Stoddart ausgehend von seinen Arbeiten mit dem Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen), welches zur Einlagerung von einfachen elektronenreichen Aromaten befähigt war, diverse neue Strukturen synthetisieren.^[15, 16] So wurden außer Catenanen^[17] catenanähnliche Substanzen^[18] und viele andere supramolekulare Aggregate mit interessanten Eigenschaften hergestellt.^[19-21]

In zunehmenden Maße werden sowohl natürliche (z. B. Cyclodextrine)^[22-24], als auch synthetische supramolekulare Strukturen immer häufiger zur selektiven Erkennung von Molekülen verwendet. Am interessantesten in diesem Zusammenhang ist sicherlich die selektive Komplexierung von Naturstoffen wie zum Beispiel von Mono- und Oligosacchariden, wie sie in den letzten Jahren intensiv untersucht worden ist.^[25, 26] Viele synthetische Kohlenhydratrezeptoren sind Macrocyclen mit hydrophoben Kavitäten und gerichteten funktionellen Gruppen. So konnten zum Beispiel Polypyridin-Macrocyclen Desoxyfuranoside über starke, ungeladene Wasserstoffbrücken

binden.^[27, 28] Das Einbringen chiraler Information durch Einbau von Steroiden erlaubt sogar die enantioselektive Erkennung.^[29, 30]

Ein weiterer großer Teilbereich der supramolekularen Chemie beschäftigt sich mit neuen Materialeigenschaften. So gibt es viele Untersuchungen zu Flüssigkristallen auf supramolekularer Basis. Die Eigenschaften von Flüssigkristallen ist stark von den Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen abhängig und bedarf eines ausgewogenen Verhältnisses zwischen Ordnung und Bewegung. Flüssigkristalle nehmen einen Grenzbereich zwischen geordneter Materie (Kristall) und isotropen Flüssigkeiten mit völlig frei beweglichen Molekülen ein.

Stäbchenförmige (calamitische) Moleküle können flüssigkristalline Phasen ausbilden, wobei man je nach Ordnung zwischen nematischen oder smektischen Phasen unterscheiden kann. Während die Moleküle in nematischen Phasen lediglich eine Vorzugsausrichtung besitzen, weisen sie in smektischen Phasen zusätzliche Schichtstrukturen auf.

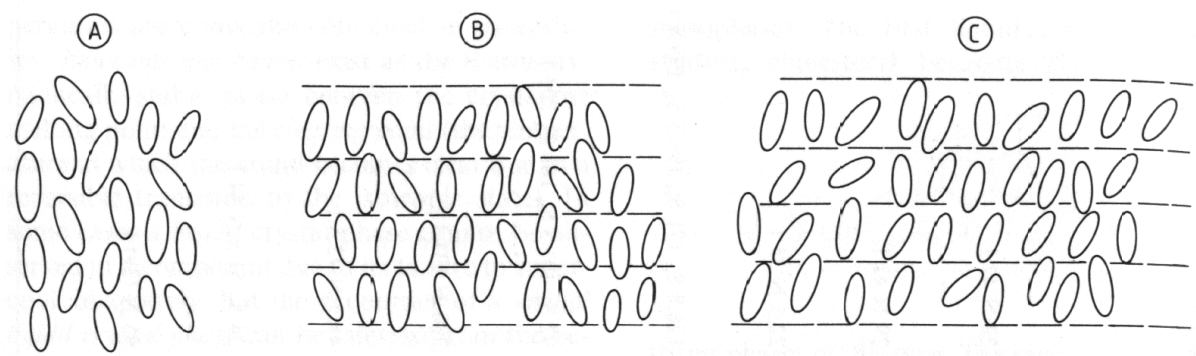


Abb. 7: Mesophasen calamitischer Systeme: (a) nematisch, (b) und (c) smektische Phasen^[31]

Neben den schon lange bekannten calamitischen Systemen^[32] wurden 1977 erstmals diskotische Flüssigkristalle entdeckt.^[33] Bei diesen Flüssigkristallen handelt es sich um scheibenförmige Moleküle, die durch Selbstorganisation säulenförmige Strukturen ausbilden.

Neben den rein kovalent aufgebauten Flüssigkristallen gibt es inzwischen auch supramolekulare Flüssigkristalle, deren Struktur durch Wasserstoffbrücken stabilisiert oder sogar aufgebaut wird.

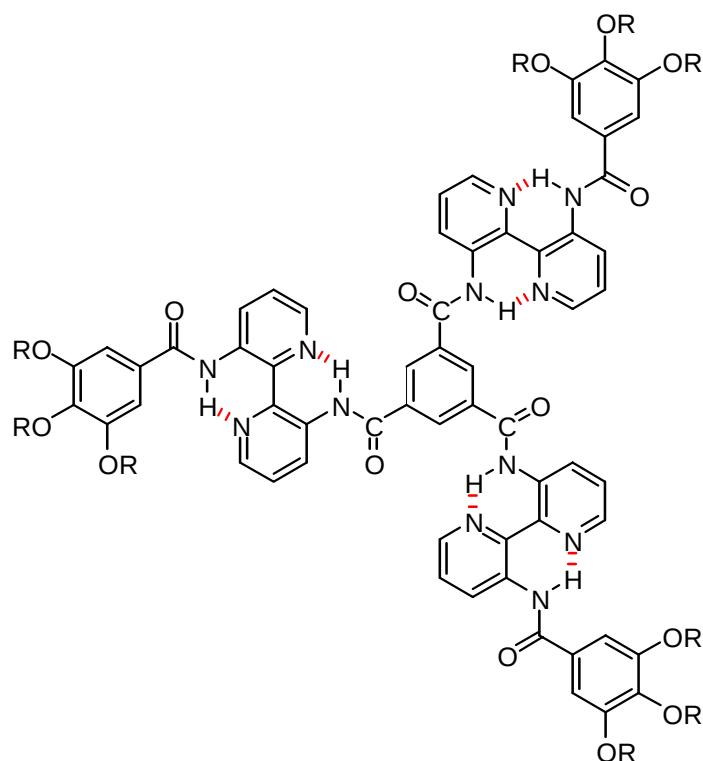


Abb. 8: *N*-acyliertes 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin von E. W. Meijer^[34, 35]

In den von E. W. Meijer und J. A. J. M. Vekemans verwendeten *N*-acylierten 3,3'-Diamino-2,2'-pyridine^[34, 35] finden sich intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Pyridinstickstoffen und Amidgruppen. Durch diese Wasserstoffbrücken wird das Molekül planarisiert und erhält seine scheibenförmige Gestalt. Diesem großen und rigiden Kern verdankt die Verbindung ihre in einem breiten Temperaturbereich stabile hexagonale, kolumnare Mesophase, in denen Säulen der gestapelten, planaren Moleküle ein hexagonales Gitter bilden.

Eine in den letzten Jahren stark untersuchte Klasse von supramolekularen Flüssigkristallen sind Komplexe aus Pyridinen und Carbonsäuren. So wurden von Kato, Fréchet und vielen anderen calamitische Flüssigkristalle mit nematischen oder smektischen Mesophasen (Abb. 9) hergestellt, wobei durch Variation der Substitutionsmuster und Länge der Alkylketten eine große Variation der Eigenschaften wie der Stabilität der Mesophasen erreicht werden konnte.

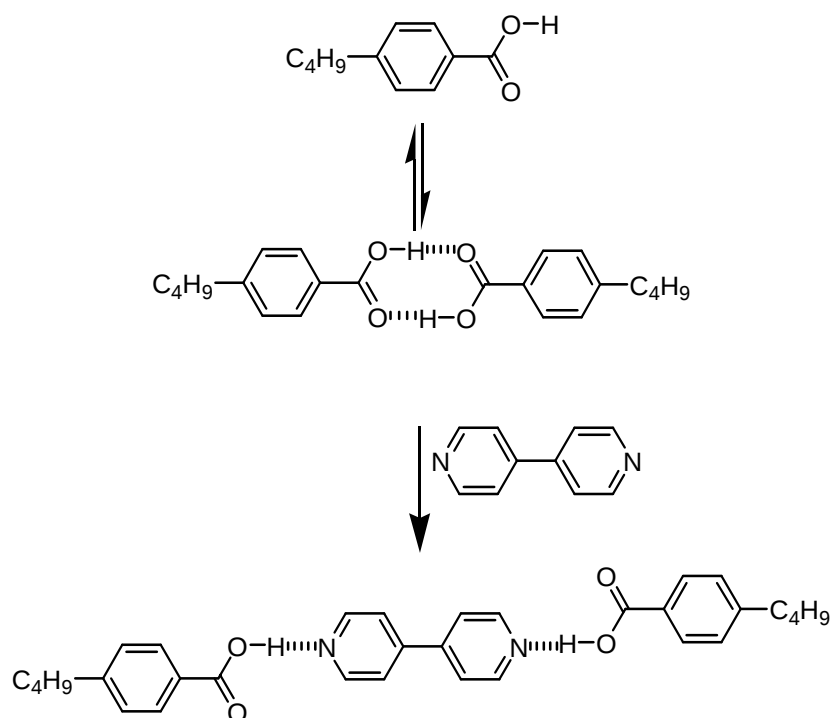


Abb. 9: Beispiel eines über Wasserstoffbrücken stabilisierten, flüssigkristallinen Komplexes aus einer Benzoesäure und 4,4'-Bipyridin

Die Synthese von wasserstoffbrückengebundenen, flüssigkristallinen Polymeren^[36, 37] und Netzwerken^[38] gelang ebenfalls durch Verwendung von Dicarbonsäuren beziehungsweise von polymeren Carbonsäuren.

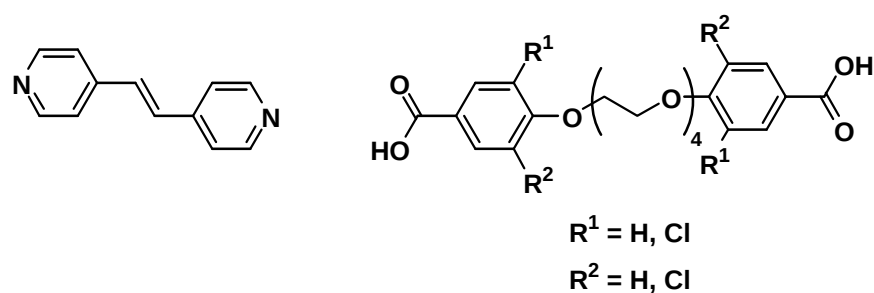


Abb. 10: Bausteine eines wasserstoffbrückengebundenen, flüssigkristallinen Polymers von A. C. Griffin^[37]

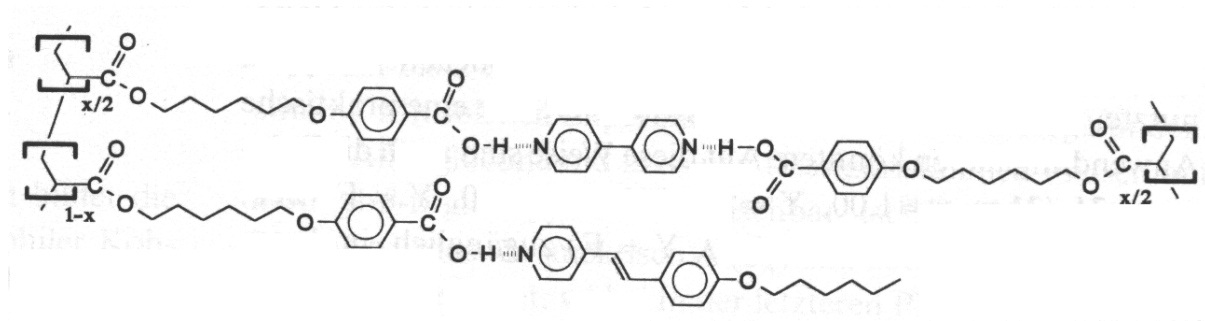


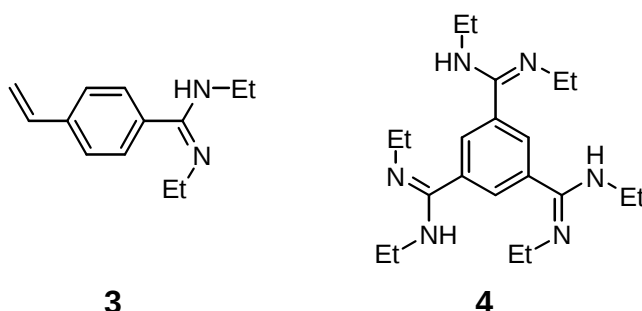
Abb. 11: Beispiel eines flüssigkristallinen Netzwerkes^[38]

Gerade diese vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten supramolekularer Flüssigkristalle begründen ihre Attraktivität in der modernen Forschung und bieten noch zahlreiche Perspektiven für die Zukunft.

2 Theoretischer Teil

2.1 Problemstellung und Ziele

Zum kontrollierten Aufbau supramolekularer Strukturen auf Basis nichtkovalenter Wechselwirkungen ist ein detailliertes Wissen über diese Wechselwirkungen nötig. So wurden in unserem Arbeitskreis schon weitreichende Untersuchungen mit Komplexen von Amidinen mit Carbonsäuren und Phosphonsäuren in Lösung durchgeführt. Das polymerisierbare Amidin **3** wurde erfolgreich als Haftmonomer für Carbonsäuren zum molekularen Prägen verwendet.^[39-42] Größere supramolekulare Strukturen wurden von A. Kraft erfolgreich mit dem „Trisamidin“ **4** aufgebaut.^[43]



Aufgrund ihrer Wechselwirkungen mit Carbonsäuren und Phosphaten sind Amidine auch ein wichtiges Pharmacophor in der modernen Wirkstoffforschung. Andererseits finden azide Heterocyclen eine immer stärkere Verwendung als bioisosterer Ersatz für Carbonsäuren. Viel verwendete Vertreter dieser Klasse sind Tetrazole. So wurden Biphenyltetrazole (z. B. Losartan) als Angiotensin-II-Antagonisten entwickelt, von denen gezeigt werden konnte, daß protonierte Lysin- und Histidinreste im Angiotensin-II-Rezeptor unerlässlich für die Bindung der Tetrazolgruppe sind (Abb. 12).^[44, 45]

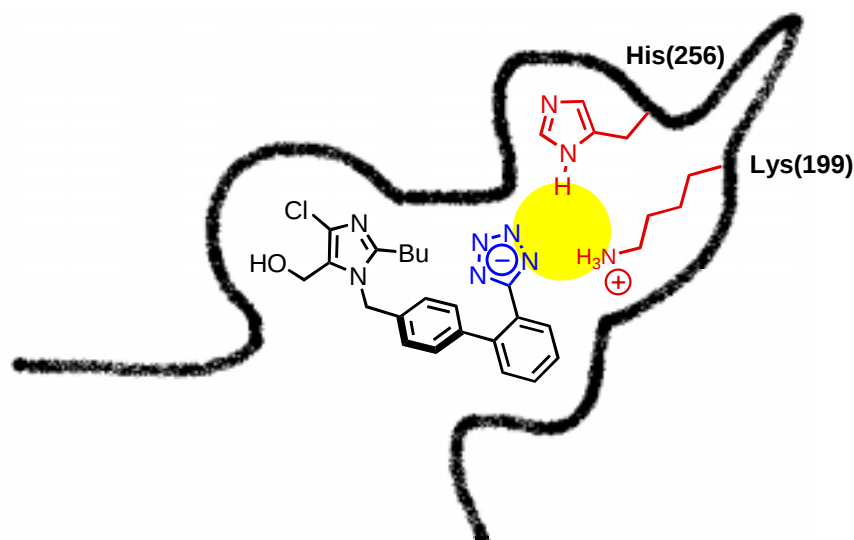


Abb. 12: Bindung von Losartan im Angiotensin-II-Rezeptor^[45]

Im Rahmen meiner Dissertation sollte die Synthese und die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen dialkylsubstituierten Amidinen und Tetrazolen in Lösung und im Festkörper im Vordergrund stehen und mit der Wechselwirkung von Amidinen mit Carbonsäuren verglichen werden. Zum einen sollte daher die Struktur dieser Komplexe mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Desweiteren sollte die Stärke der Bindung zwischen Amidinen und Tetrazolen in Lösung sowohl mittels NMR-Untersuchungen als auch ESI-Massenspektrometrie bestimmt werden.

Auch in den Materialwissenschaften werden im großen Maße Materialien verwendet, die über Wasserstoffbrücken stabilisiert werden. So wurden von Fréchet, Kato und vielen anderen eine Reihe von Pyridin-Carbonsäuren-Systemen beschrieben, die mittlerweile zu einer bedeutenden Klasse der supramolekularen Flüssigkristalle zählen. In einem zweiten Teil meiner Dissertation sollte untersucht werden, was passiert, wenn man in diesen literaturbekannten Systemen die Carbonsäurekomponente durch ein Tetrazol ersetzt. Zu diesem Zweck sollten entsprechende Pyridin-Tetrazol-Komplexe synthetisiert werden und mittels Differenzkalorimetrie (DSC) und polarisationsmikroskopischer Aufnahmen auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht werden.

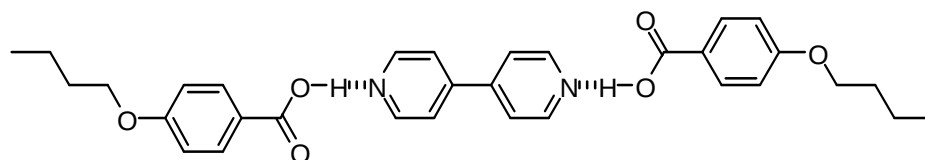


Abb. 13: Beispiel eines wasserstoffbrückengebundenen, flüssigkristallinen Systems aus einer Benzoesäure und 4,4'-Bipyridinyl

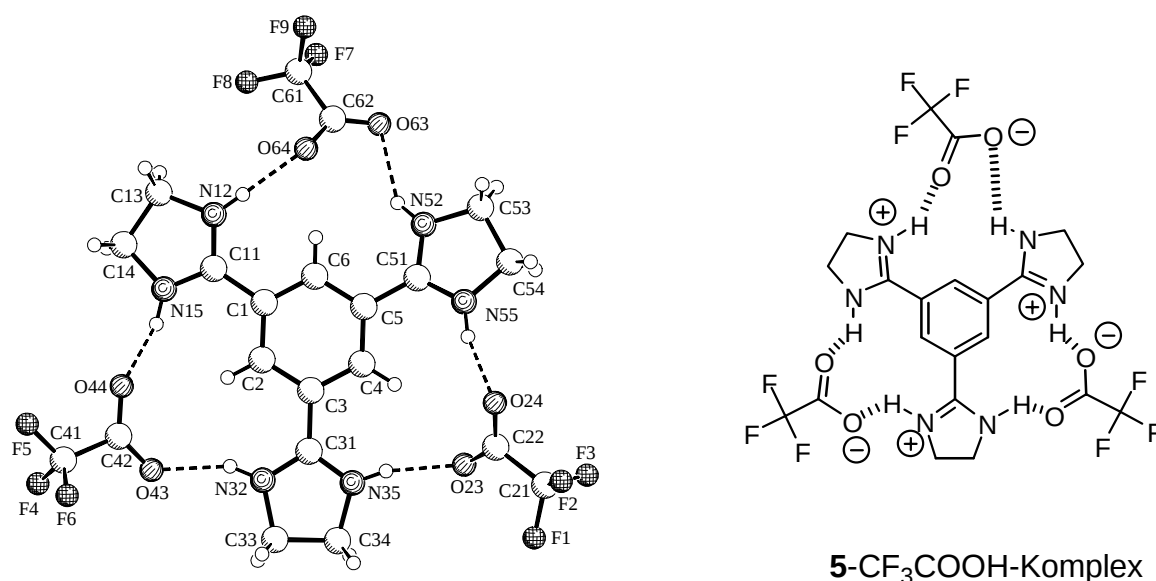
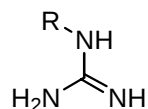


Abb. 14: Kristallstruktur eines Trisimidazolin 5-CF₃COOH-Komplexes^[46]

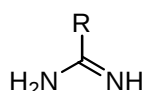
Im Arbeitskreis wurden bereits eine Vielzahl von Komplexen des heterocyclischen Amidins **5** mit Carbonsäuren synthetisiert.^[47] Während Komplexe mit langkettigen Alkoxygruppen flüssigkristalline Eigenschaften haben, wurden Komplexe mit Stilbencarbonsäuren zur Verwendung in organischen LEDs untersucht.^[48] Im dritten Teil meiner Arbeit sollte eine weitere potentielle Anwendung untersucht werden. Es war von Interesse, inwieweit sich Komplexe mit thiophenhaltigen Carbonsäuren als ladungstransportierende oder fluoreszierende Materialien für eine Anwendungen in organischen Leuchtdioden eignen.

2.2 Nichtkovalente Komplexe aus Tetrazolen und Amidinen

Die Wechselwirkung von Carbonsäuren mit Arginin^[49-51], das aufgrund seiner Guanidingruppe die stärkste basische Aminosäure ist, und den strukturell sehr ähnlichen Amidinen^[52-57] wurden in der Literatur ausführlich beschrieben.



Guanidin



Amidin

Die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken und einer Salzbrücke führt wegen der Kooperativität zu hohen Assoziationskonstanten.^[53, 54, 56, 57] Die Wechselwirkung zwischen *N,N'*-disubstituierten Amidinen und Carbonsäuren in Lösung wurden von R. Schönfeld durch ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht.^[40, 41]

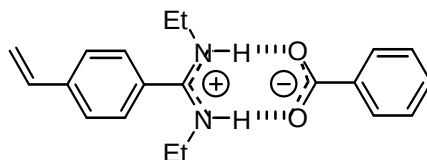


Abb. 15: Amidinium-Carboxylat-Komplex in Lösung^[40, 41]

Die Konfiguration von substituierten Amidinen in der Basenform ist sowohl durch Kristallstrukturanalysen als auch NMR- und IR-Untersuchungen aufgeklärt worden.^[58] Aussagen über die Konfiguration werden durch Tautomerie und Bindungsrotation erschwert, wobei die Rotation um die C-N-Einfachbindung durch π -Konjugation verlangsamt ist.^[59]

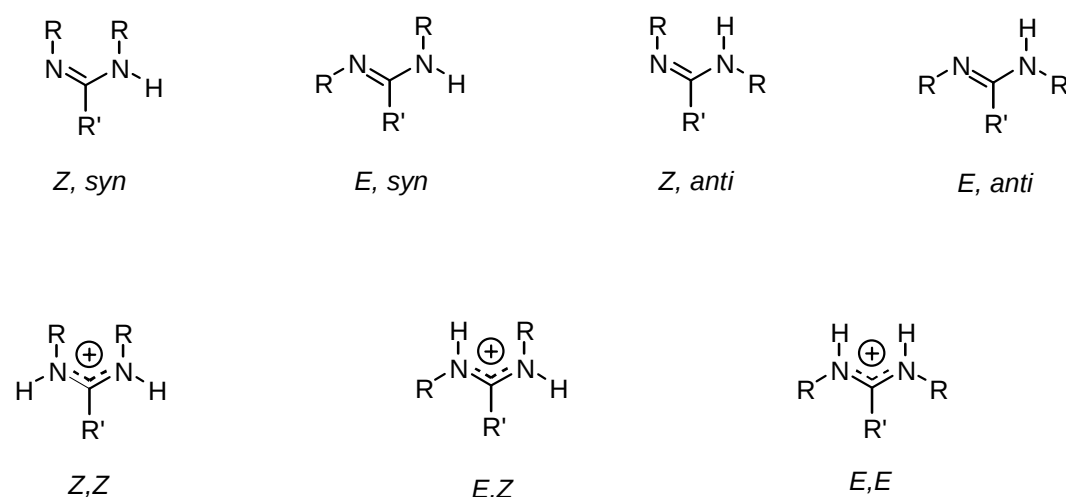


Abb. 16: Mögliche Rotations- und Konfigurationsisomere von N,N' -symmetrisch substituierten Amidinen bzw. Amidiniumionen

Für symmetrisch N,N' -disubstituierte Amidine sind in der Basenform vier Konformere und in der protonierten Form drei Konformere denkbar. Aus sterischen Gründen ist das Z,syn -Konformere sehr ungünstig und wird nicht beobachtet.^[60] Die protonierte Form in der Z,Z -Konfiguration sollte ebenso nicht vorkommen, sofern es sich nicht um cyclische Amidine handelt. Es gab bisher keine Kristallstrukturanalysen von N,N' -diethylsubstituierten Amidin-Carboxylat-Komplexen, aus denen man Aussagen über die Konfiguration im Festkörper gewinnen kann. Durch Untersuchungen in Lösung konnte von R. Schönfeld jedoch gezeigt werden, daß sowohl in apolaren als auch in polaren Lösungsmitteln wie DMSO die E,E -Konfiguration bevorzugt wird.^[40, 41] Die Assoziationskonstante für die Amidinium-Carboxylat-Wechselwirkung liegt in einer Größenordnung von $K_a = 1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ (in Chloroform). Die starke Wechselwirkung zwischen dem N,N' -Diethyl-4-vinylbenzamidin und Carboxylaten bzw. Phosphonaten, die ebenfalls hohe Assoziationskonstanten aufweisen,^[61] wurde bereits in vielen Arbeiten für das molekulare Prägen von Polymeren verwendet.^[39, 42]

In der Medizinischen Chemie werden häufig bioisostere Gruppen verwendet, die aufgrund ihrer vergleichbaren Eigenschaften wie Größe oder pK_s -Wert unter bestimmten Umständen eine andere ersetzen können, während gleichzeitig die biologische Wirksamkeit der zu substituierenden Gruppe beibehalten wird. Als

bioisosterer Ersatz für Carbonsäuren haben sich Tetrazole neben anderen aciden Heterocyclen in der medizinischen Forschung etabliert. So gibt es zum Beispiel eine Reihe von Angiotensin-II-Antagonisten die eine Tetrazolgruppe besitzen.^[45] Mutationsstudien zeigen, daß protonierte Lysin- und Histidinreste im Angiotensin-II-Rezeptor für die Bindung von Biphenyltetrazolen (z. B. Losartan) unerlässlich sind.

Bisher sind keine Strukturaussagen über die Bindung von Tetrazolen mit Amidinen bekannt. Nach theoretischen *ab initio*-Berechnungen sollte die Guanidin-Tetrazol-Wechselwirkung ungünstiger sein als die entsprechende Carboxylat-Wechselwirkung.^[62, 63] Untersuchungen von Amidin-Tetrazol-Komplexen sollten daher zeigen, wie Amidine und Tetrazole im Vergleich zu Carbonsäuren im Festkörper und in Lösung binden. Da erwartet wurde, daß die Assoziationskonstante zwischen Amidinen und Tetrazolen gering ist, sollten die Amidine eine hohe Löslichkeit in apolaren organischen Lösungsmitteln wie Chloroform aufweisen. Daher sollten für diese Untersuchungen einfache *N,N'*-Dialkylbenzamidine verwendet werden, die aufgrund der Alkylgruppen eine erhöhte Löslichkeit aufweisen. Die Alkylgruppen unterbinden eine zusätzliche Aggregation von einzelnen Komplexen, wie sie von Komplexen von unsubstituierten Amidinen mit Carbonsäuren bekannt sind.^[52]

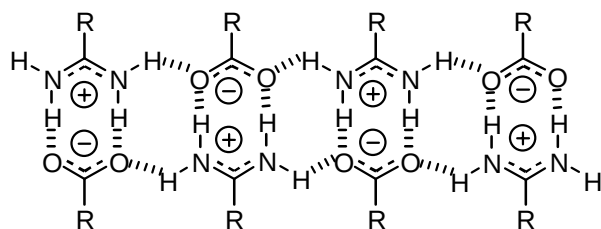


Abb. 17: Beeinträchtigung der Löslichkeit durch Aggregation von Amidiniumcarboxylaten über Wasserstoffbrücken

Ein weiterer Vorteil der substituierten Amidine gegenüber unsubstituierten ist die erhebliche gesteigerte Stabilität gegen Hydrolyse.^[64]

2.2.1 Synthese der Amidine

In der Literatur sind verschiedene Synthesewege für Amidine beschrieben. Als mögliche Edukte kann man zwischen Nitrilen und Carbonsäuren wählen. Nitrile können durch Reaktion mit starken Alkylierungsmitteln wie Triäthylxoniumtetrafluoroborat und anschließender Reaktion mit Alkylaminen in die entsprechenden Amidine überführt werden.^[65]

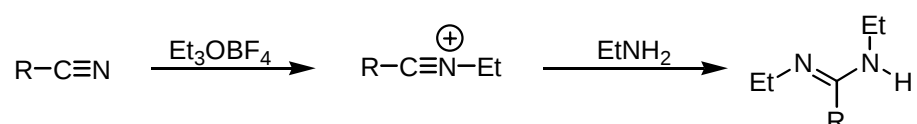


Abb. 18: Synthese von Amidinen aus Benzonitrilen

Eine andere Möglichkeit bietet die Umsetzung von Carbonsäuren bzw. deren Amide mit Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid. Dabei entstehen die entsprechenden, stark hydrolyseempfindlichen Imidoylchloride, aus denen durch Reaktion mit wasserfreien Alkylaminen Amidine hergestellt werden können.^[66-68]

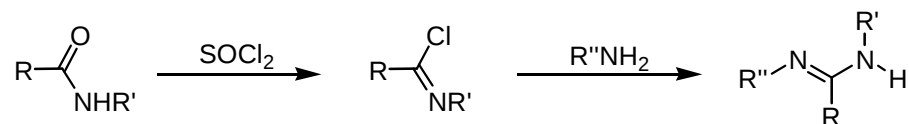


Abb. 19: Synthese von Amidinen aus Imidoylchloriden

Alternativ dazu lassen sich substituierte Amide auch mit Alkylierungsmitteln wie Triäthylxoniumtetrafluoroborat (Meerwein-Salz) zu den entsprechenden Imidoestern umsetzen, die durch Reaktion mit Alkylaminhydrochloriden in sehr guten Ausbeuten in substituierte Amidine überführt werden können.^[40, 41, 69, 70]

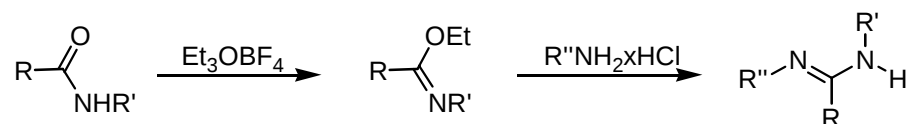


Abb. 20: Synthese von Amidinen aus Imidoestern

Aufgrund der geringeren Hydrolyseempfindlichkeit der Imidoester im Vergleich zu den Imidoylchloriden, der besseren Ausbeuten und der leichteren Reinigung wurde dieser Reaktionsweg bevorzugt. Die kommerziell erhältlichen Carbonsäurechloride **6a** und **6b** wurden so durch Reaktion mit wässrigem Ethylamin in die entsprechenden Ethylamide **7a** und **7b** überführt. Alkylierung mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat in abs. Dichlormethan ergab die Imidoester **8a** und **8b**. In nahezu quantitativer Ausbeute erhielt man durch Reaktion dieser mit Ethylaminhydrochlorid in abs. Ethanol die Amidine **9a** und **9b**, die durch Gradientensublimation gereinigt wurden. Auf diesem Weg konnte das bereits bekannte Amidin **9b**^[41] in einer nur 3-stufigen Synthese synthetisiert werden.

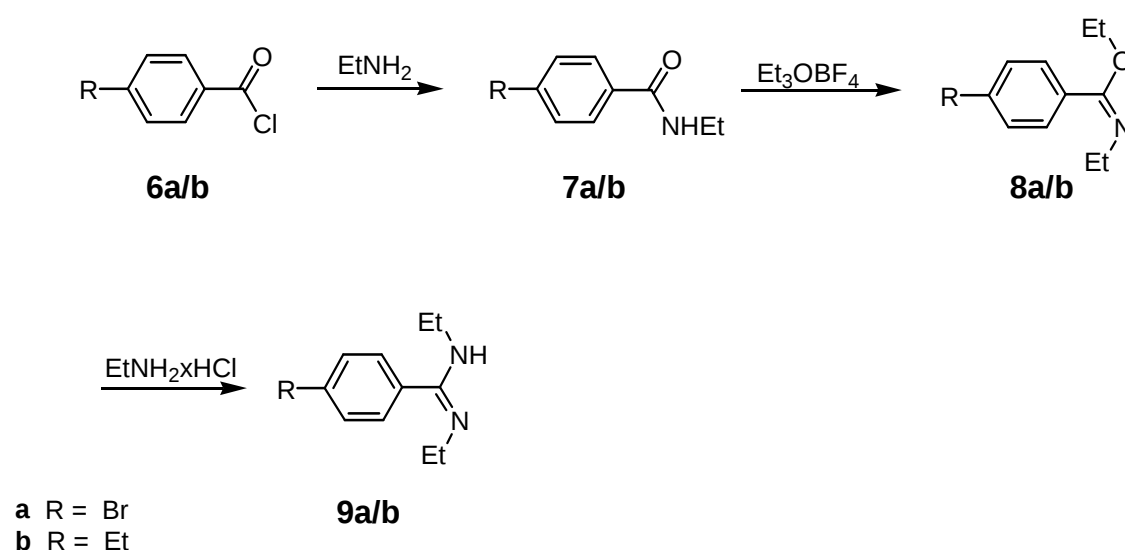


Abb. 21: Synthese der substituierten Benzamidine **9a** und **9b**

Auf gleichem Weg konnte das literaturbekannte Terephthalbisamidin **10**^[71] unter Vermeidung des hydrolyseempfindlichen Imidoylchlorids ausgehend von Terephthaloyldichlorid **11** synthetisiert werden.

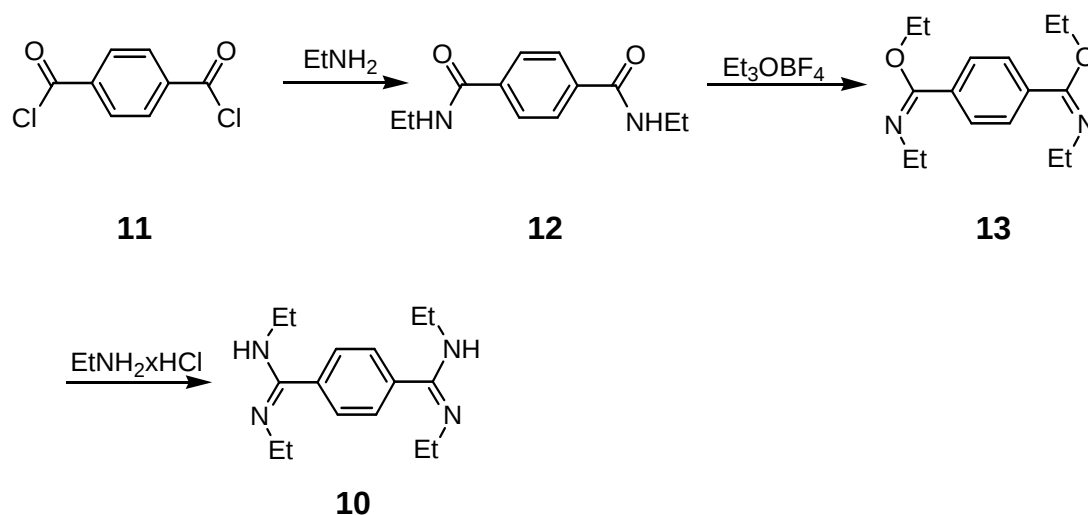


Abb. 22: Synthese des *N,N',N'',N'''*-Tetraethylterephthalamidins **10**

Für die NMR-Untersuchungen werden gut lösliche und nichtkomplexierende Gegenionen für die Benzamidiniumkationen benötigt. Für diesen Zweck hat sich in unserem und anderen Arbeitskreisen^[47] das Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]boratanion bewährt, welches aus Bindungsstudien und Pd(II)-Katalysatorsystemen als löslichkeitsförderndes Gegenion bekannt ist.^[72, 73] Entsprechend einer Literaturvorschrift^[74] wurde ausgehend von Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol durch Reaktion mit Magnesium zur entsprechenden Grignard-Verbindung und anschließender Reaktion mit Bortrifluoridetherat das Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat **14** synthetisiert.

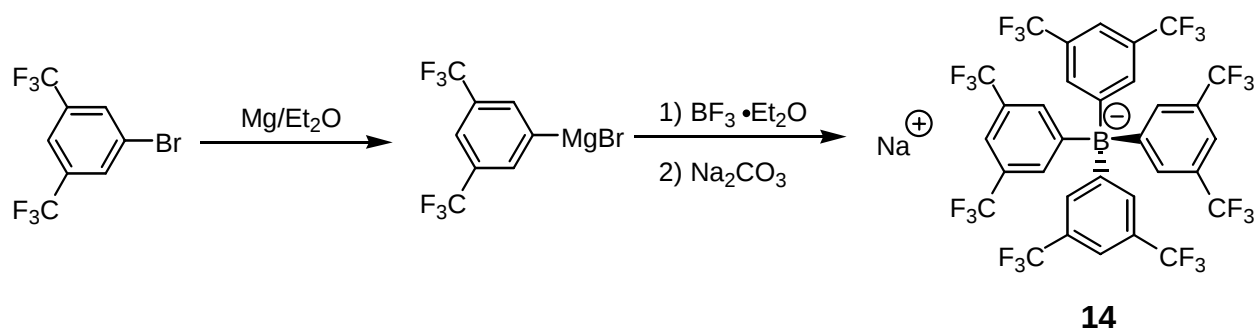


Abb. 23: Synthese des Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borats **14**^[74]

Die Benzamidine **9a**, **9b** und **10** wurden zu den entsprechenden Benzamidinhydrochloriden **15a**, **15b** und **17** umgesetzt. Die Hydrochloride wurden mit einem bzw. zwei Äquivalenten Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat **14** durch Suspension in einem apolaren Lösungsmittel und Membranfiltration in die entsprechenden Amidiniumborate **16a**, **16b** und **18** überführt.

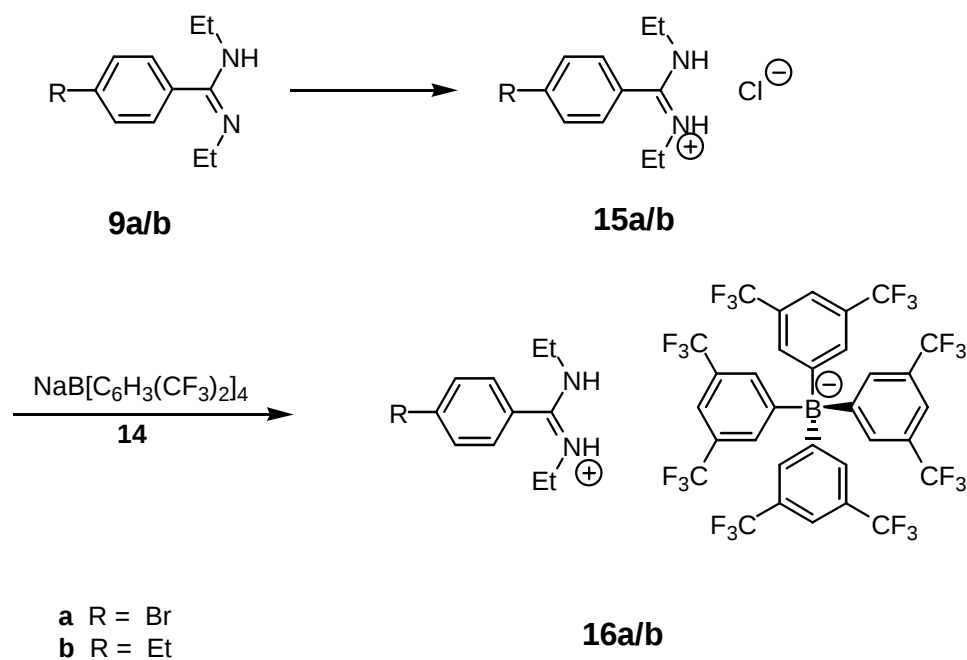


Abb. 24: Synthese der für die NMR-Untersuchungen verwendeten Benzamidiniumborate

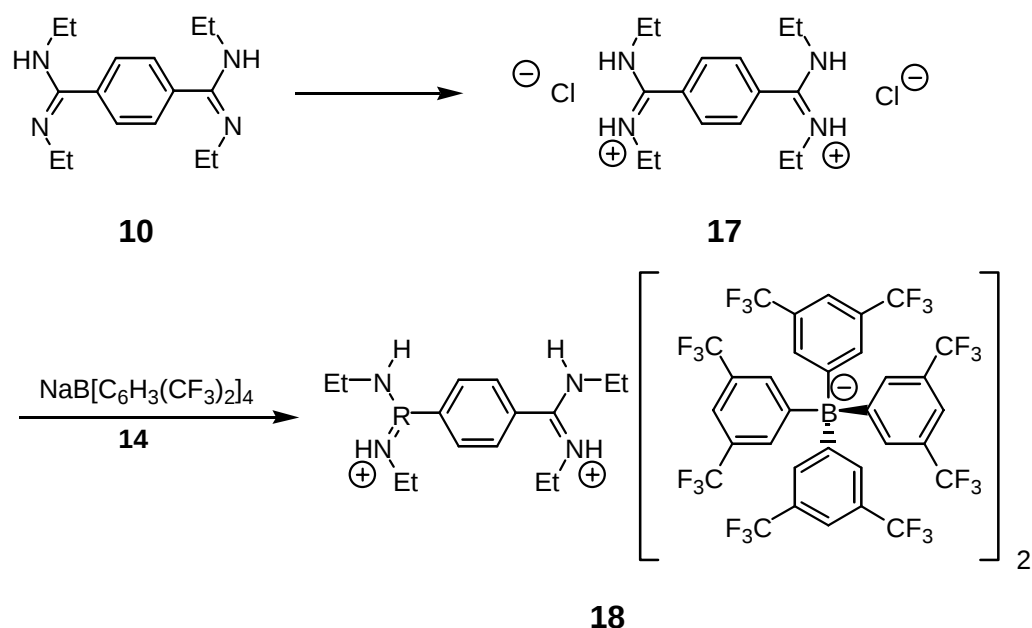


Abb. 25: Synthese des Terephthalbisamidiniumborates **18**

2.2.2 Synthese der Tetrazole

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit einige neue alkoxy-substituierte Phenyltetrazole aus den entsprechenden Benzonitrilen hergestellt, die aus den käuflichen Hydroxybenzonitrilen durch Alkylierung^[75, 76] mit Alkylbromiden erhalten wurden. Cycloaddition von Ammoniumazid an die entsprechenden Aryl- und Alkylnitrile lieferte die gewünschten Tetrazole. Die Reaktion wurde nach literaturbekannten Verfahren sowohl mit NaN_3 und NH_4Cl in NMP als auch mit NaN_3 und $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ in Toluol durchgeführt.^[77-79]

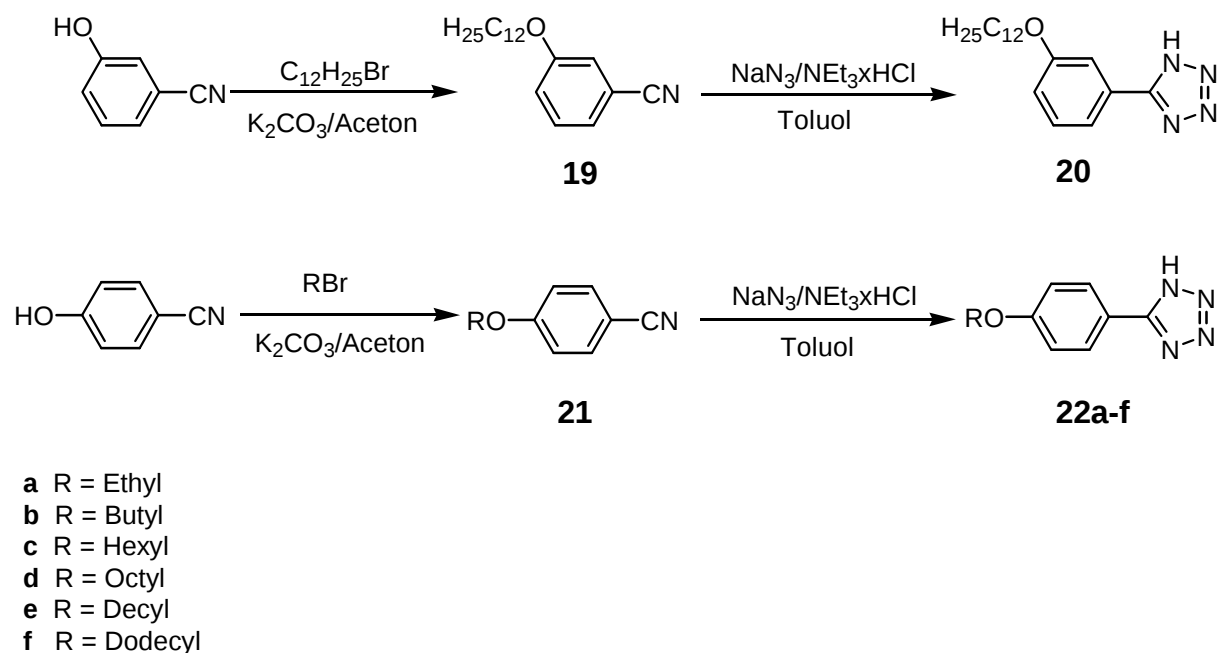


Abb. 26: Synthese der Aryltetrazole

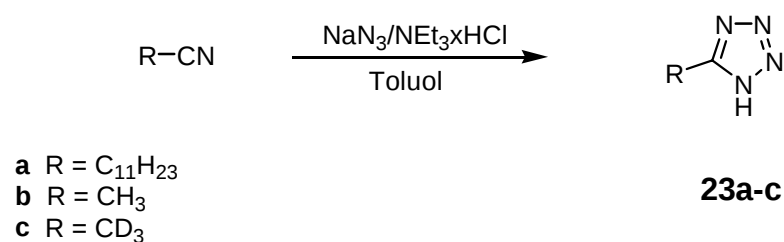


Abb. 27: Synthese der Alkyltetrazole

Alkylierung von 4-Hydroxybenzonitril mit Tetraethylenglykolbistosylat **24**^[80, 81] führte zum Dinitril **25**. Anschließend Reaktion mit Trimethylsilylazid und Trimethylaluminium^[82, 83] ergab das entsprechende Bis(tetrazolylphenyl)-tetraethylenglykol **26**. Erst durch Zusatz der starken Lewisäure Trimethylaluminium und durch die gute Löslichkeit von Trimethylsilylazid in organischen Lösungsmitteln konnte das sonst zu reaktionsträge Nitril zu dem entsprechenden Tetrazol umgesetzt werden.

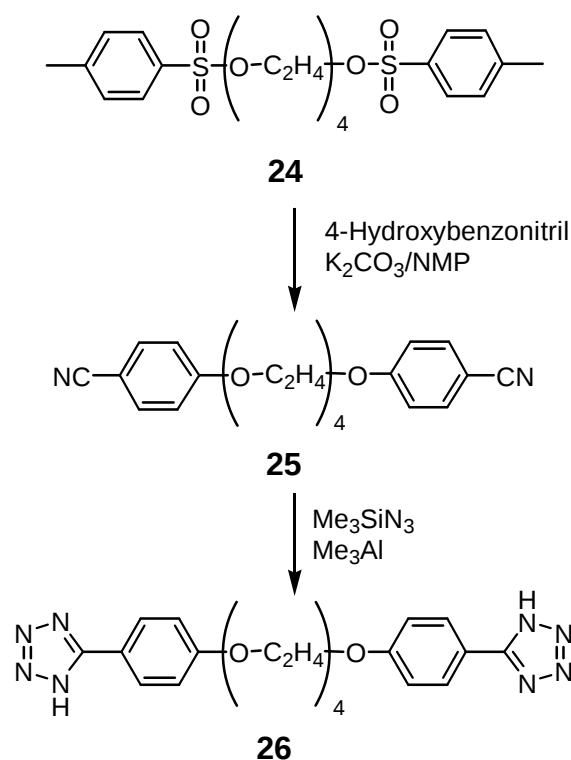
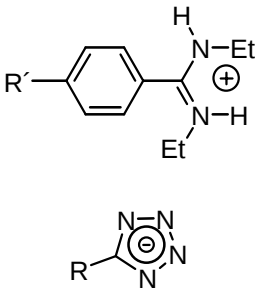


Abb. 28: Synthese des Bis(tetrazoylphenyl)tetraethylenglykols

2.2.3 Synthese der Komplexe aus Amidinen und Tetrazolen bzw. Carbonsäuren

Amidine und Tetrazole sind typische organische Basen und Säuren und sollten aufgrund ihrer $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte leicht Salze bilden. Tetrazole haben in Wasser einen $\text{p}K_{\text{a}}$ in der Größenordnung von 4.03 (Phenyltetrazol)^[84] beziehungsweise 4.86-4.89 (Tetrazol)^[85, 86] und sind somit ähnlich acide wie Carbonsäuren. Typische $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte für Dialkylamidine sind 11.41 (4-Chlor-*N,N'*-dimethylbenzamidin in 50% Ethanol)^[87] und 11.68 (*N,N'*-Diethyl-4-vinylbenzamidin in 50% Ethanol)^[41]. Es konnte eine Reihe von salzartigen Komplexen aus Amidinen und Tetrazolen durch einfache Kristallisation äquimolarer Mengen beider Komponenten aus Acetonitril oder Heptan leicht erhalten werden.

	R'	R	Komplex
	Br	H	K1
		C ₆ H ₅	K2
		4-Pyridyl	K3
		4-(C ₂ H ₅ O)C ₆ H ₄	K4
	Et	C ₆ H ₅	K5
		4-BrC ₆ H ₄	K6

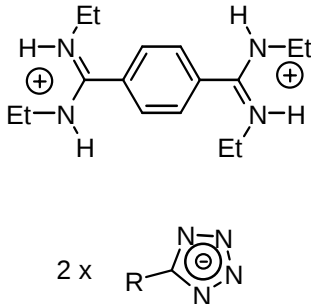
	R	Komplex
	H	K7
	C ₅ NH ₅	K8
	2-BrC ₆ H ₄	K9
	4- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	K10
	4-(C ₆ H ₁₃ O)C ₆ H ₄	K11
	4-(C ₈ H ₁₇ O)C ₆ H ₄	K12
	4-(C ₁₀ H ₂₁ O)C ₆ H ₄	K13
	4-(C ₁₂ H ₂₅ O)C ₆ H ₄	K14
	3-(C ₁₂ H ₂₅ O)C ₆ H ₄	K15

Abb. 29: Komplexe von Tetrazolen mit Benzamidin

Zum Vergleich der Eigenschaften wurden auch einige Komplexe mit Carbonsäuren hergestellt.

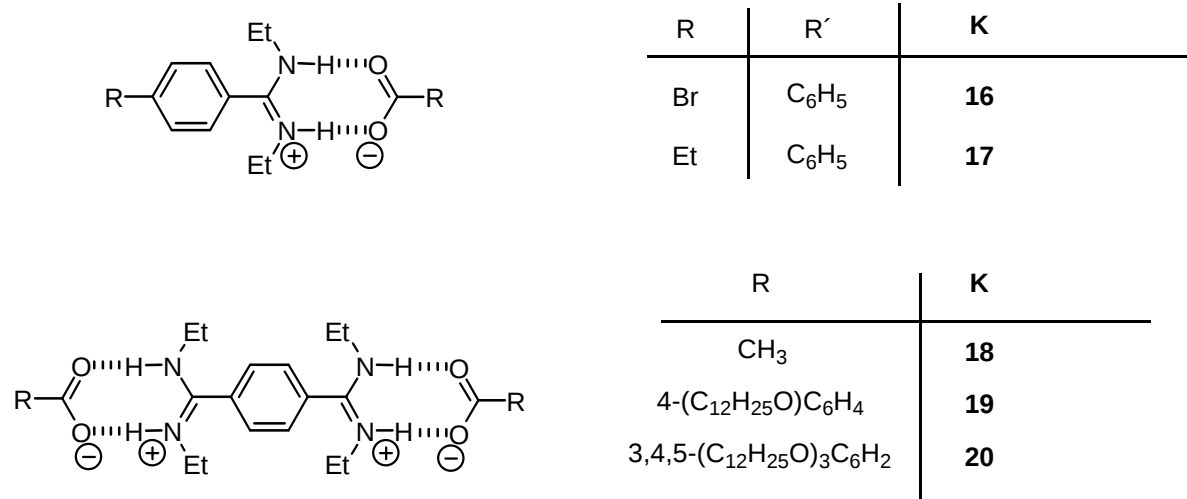


Abb. 30: Komplexe von Carbonsäuren mit Benzamidinen

2.2.4 Kristallstrukturen

Sowohl von Komplex **K17** und **K16** als auch von **K1** wurden Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturaufklärung geeignet waren. Der Komplex **K17** kristallisierte aus Heptan. R. Schönfeld hatte bereits aus NMR-Untersuchungen ähnlicher Komplexe zwischen Diethylbenzamidinen und Carbonsäuren in Lösung vermutet^[40, 41], daß die Amidiniumionen als *E,E*-Isomer in Lösung vorliegen und zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Carboxylat ausbilden. In der Kristallstruktur von **K17** ist das Vorliegen einer Amidiniumgruppe durch die kurzen C-N-Bindungslängen (1.31 Å)^[88] bestätigt. Analog weisen die kurzen C-O-Bindungslängen (1.25 Å) auf ein Carboxylat hin. Eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Amidiniumgruppe und dem Carboxylat wird durch einen kurzen N-O-Bindungsabstand (2.72 Å) und einem N1-H1...O1-Winkel von 176° bestätigt. Diese Werte sind mit den Bindungsabständen aus der Literatur für 3-Amidiniumbenzoat^[89] [2.77 Å und 2.79 Å] und Benzamidiniumpyruvat^[52] [2.84 Å und 2.82 Å] vergleichbar. Durch den sterischen Anspruch der Ethylsubstituenten an der Amidiniumgruppe ist diese nahezu rechtwinklig (C5-C6-C7-N1-Torsionswinkel von 81°) zum Phenylring verdreht. Die Rotation der Amidinogruppe relativ zur Ebene des aromatischen Rings ist deutlich größer als bei unsubstituierten Amidinen, bei denen man üblicherweise nur einen Torsionswinkel von 30° beobachtet.^[89] Für

die 4-Ethylgruppe wurde eine ungewöhnlich kurze C-C-Einfachbindungs­länge von 1.27 Å gefunden. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß diese im Kristall fehlgeordnet ist. In der Cambridge Crystallographic Database sind ebenfalls ein ganze Reihe von Strukturen mit kurzen C-C-Bindungs­längen in fehlgeordneten Ethylgruppen zu finden.^[90-93]

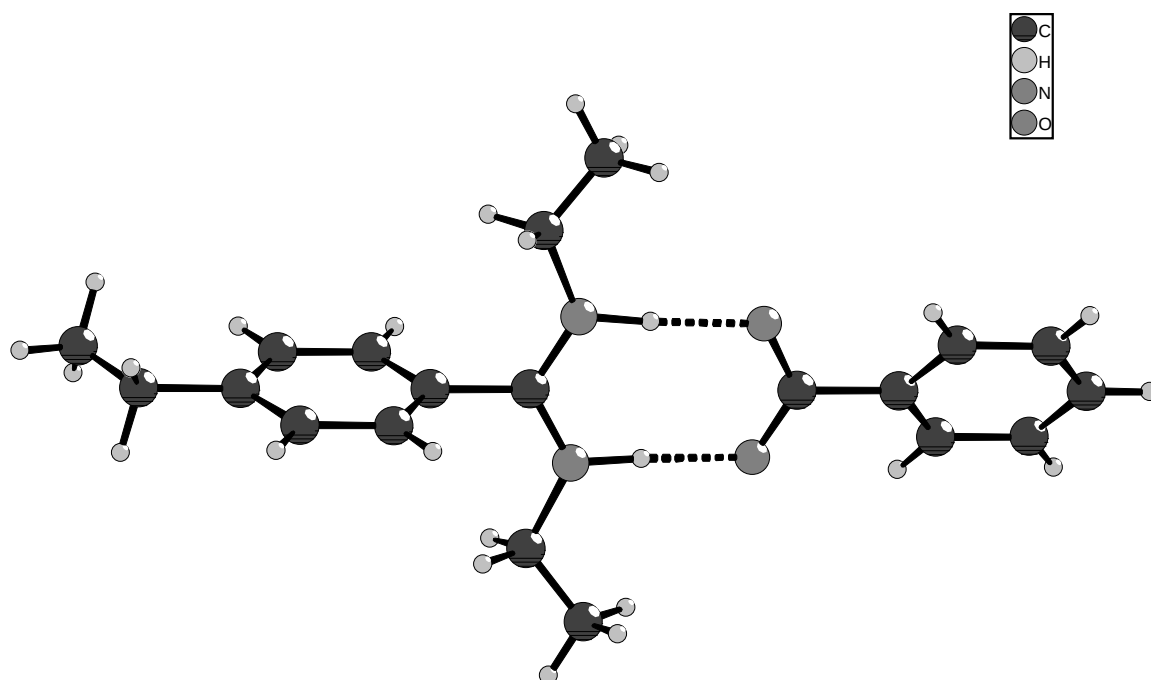


Abb. 31: Kristallstruktur von **K17**

Aufgrund der Problematik mit der fehlgeordneten Struktur von **K17** wurden ebenfalls Kristalle von **K16** untersucht. Diese Struktur zeigt die gleiche Bindungsgeometrie (N-H...O-Winkel von 160° und 168°, H...O-Abstand von 1.97 Å und 1.71 Å und N-O-Abstand von 2.75 Å und 2.70 Å, Abb. 32).

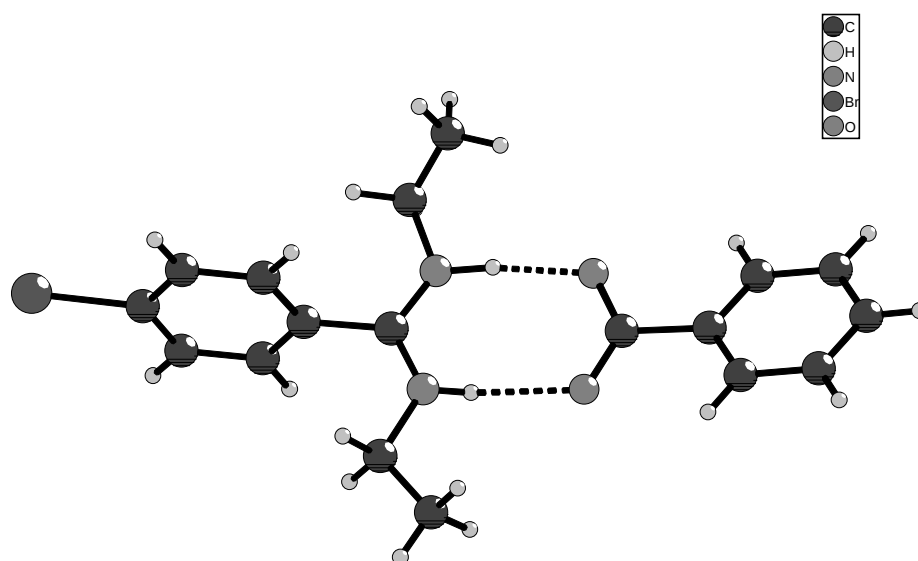


Abb. 32: Kristallstruktur von **K16**

Im Gegensatz dazu weist die Kristallstruktur des Tetrazolkomplexes **K1** deutliche Unterschiede auf. Sowohl aus dem polaren Lösungsmittel Methanol als auch aus einer konzentrierten Lösung in Chloroform konnten Kristalle erhalten werden, deren Strukturen sich bis auf Lösungsmiteinschlüsse jedoch kaum unterscheiden. In beiden Fällen liegt das Amidiniumion in der *E,Z*-Konfiguration vor. Ein Protonentransfer wird hier ebenfalls durch die kurzen C-N-Bindungslängen von 1.31 Å der AmidinGruppe und den kurzen N-N- und C-N-Bindungslängen von 1.32 Å und 1.35 Å im Tetrazolat bestätigt. Amidiniumionen und Tetrazolate liegen alternierend entlang einer Kette (Abb. 33b) und sind über zwei unterschiedliche Wasserstoffbrücken (mit einem N5*...H-N15-Bindungswinkel von 172° und N12-H...N2-Bindungswinkel von 147°) verknüpft. Theoretischen Berechnungen^[62, 94] zufolge ist die negative Ladung bei Tetrazolen hauptsächlich auf den beiden Stickstoffatomen neben dem Kohlenstoffatom lokalisiert, was auch durch die Einbeziehung von N2 und N5 des Tetrazols in die Wasserstoffbrückenbindungen widerspiegelt wird. Die kurzen N5*-N15- und N12-N2-Abstände von 2.85 Å beziehungsweise 2.86 Å und die N5*...H-N15- und N12-H...N2-Winkel von 177° beziehungsweise 147° sprechen auch in diesem Fall für eine starke Wasserstoffbrückenbindung.

Im Amidin-Tetrazol-Komplex **K1** sind aufgrund des sterischen Anspruchs der Ethylgruppen der Phenylring und die Amidiniumgruppe um 66° gegeneinander verdreht, deutlich mehr als für literaturbekannte unsubstituierte Amidine ($30\text{--}35^\circ$)^[89], aber nicht so stark wie für **K17**, bei dem aufgrund der *E,E*-Konfiguration der sterische Anspruch größer ist.

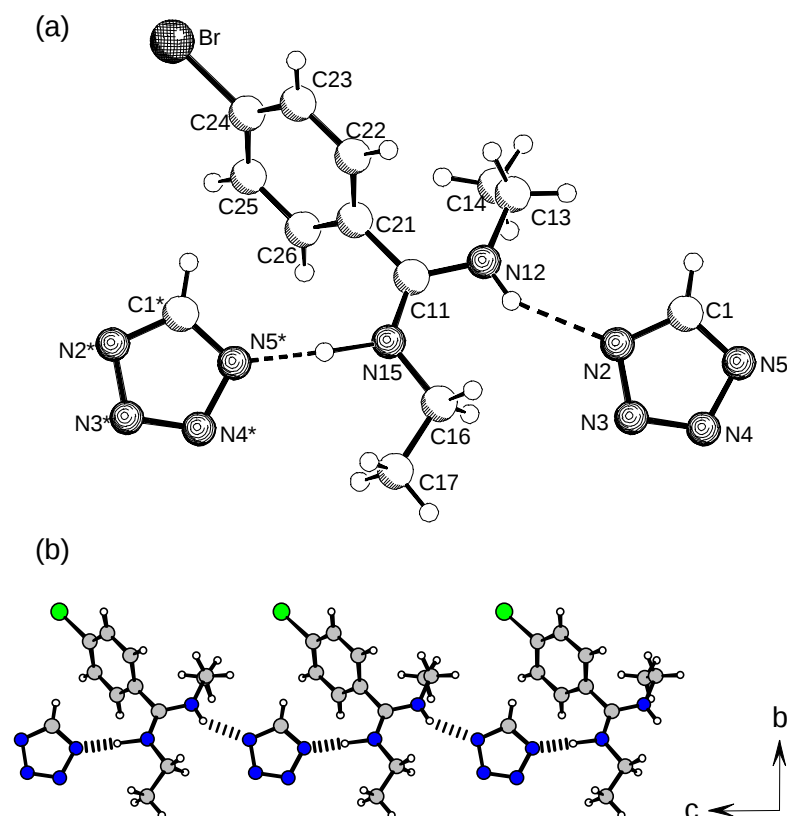


Abb. 33: (a) Kristallstruktur von **K1** und (b) lineare wasserstoffbrückengebundene Kette von Tetrazol und Amidin

2.2.5 NMR-Untersuchungen in Lösung

Prinzipiell sind vier mögliche Bindungsgeometrien für 1:1-Komplexe von Dialkylamidinen mit Tetrazolen vorstellbar. Wie Abb. 34 zeigt, können diese sowohl Bindungsgeometrien mit einem Amidin in der *E,Z*-Konfiguration als auch „symmetrische“ mit einem *E,E*-konfigurierten Amidin beinhalten. Bindungstyp **A** und **B** sind in der Kristallstruktur von **K1** realisiert (s. Abb. 33). Die Bindungstypen **C** und **D** wären analog zu dem Bindungsmuster, wie sie in den Kristallstrukturen von Amidinen mit Carbonsäuren gefunden werden (s.

Abb. 31). NMR-Untersuchungen sollten nun zeigen, wie die Amidin-Tetrazol-Wechselwirkung in Lösung aussieht.

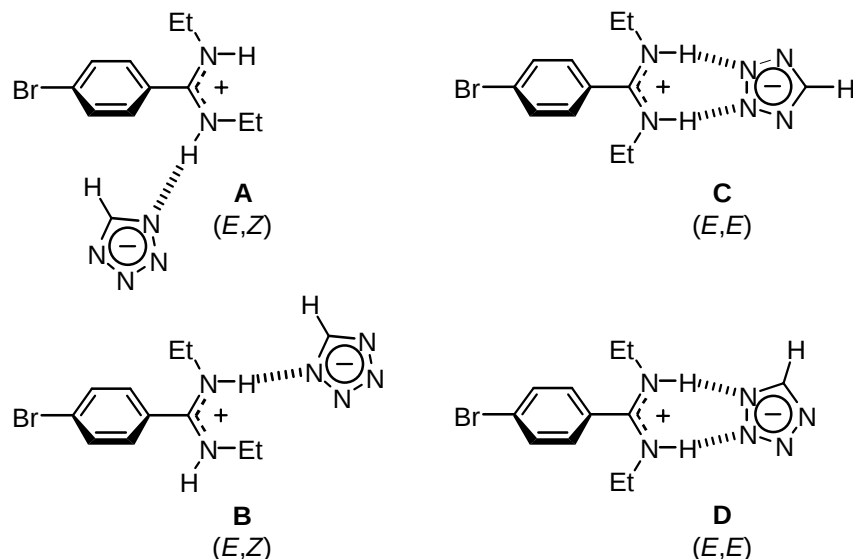
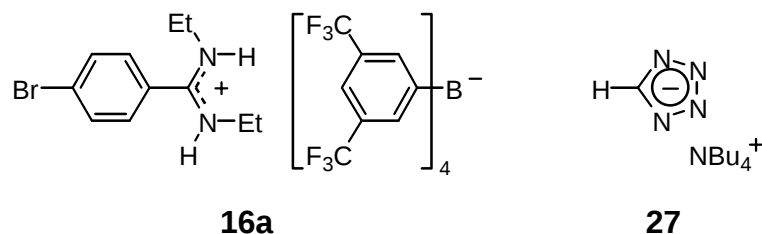


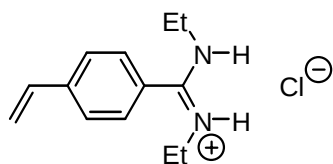
Abb. 34: Die verschiedenen möglichen Bindungsmodi zwischen Amidinen und Tetrazolen

Um unerwünschte zusätzliche Komplexierungsgleichgewichte auszuschließen, wurden für die NMR-Untersuchungen gut lösliche Salze mit nichtkomplexierenden Gegenionen benötigt. Bei den Amidinen fiel die Wahl auf das Amidiniumborat **16a**. Wie Abbildung Abb. 35a zeigt, liegt **16a** in Gegenwart des Boratgegenions nahezu ausschließlich in der *E,Z*-Konfiguration vor, im Gegensatz zu den in früheren Untersuchungen verwendeten Hydrochloriden.^[41]



R. Schönfeld zeigte in seinen Arbeiten, daß das Isomerengleichgewicht des reinen Hydrochlorides **28** in CDCl_3 stark von der Konzentration abhängig ist. In

verdünnten Lösungen liegt das Amidiniumion hauptsächlich als *E,E*-Konformer (>97 %) vor. Bei steigender Konzentration nimmt der Anteil des *E,Z*-Konformers auf bis zu 62 % (350 mM) zu. Das Boratanion ist im Gegensatz zum Chlorid nichtkomplexierend, so daß das Amidiniumborat ausschließlich und weitgehend unabhängig von der Konzentration als *E,Z*-Isomer vorliegt.

**28**

Als Tetrazolkomponente wurde im Gegensatz zu früheren Arbeiten von F. Osterod das unsubstituierte Tetrazolat an Stelle des *tert*-Butylphenyltetrazolats bevorzugt, dessen *ortho*-Protonensignale nur eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung von <0.04 ppm aufwiesen.^[47] Damit stand mit dem Tetrazol-CH-Signal ein im ¹H-NMR-Spektrum einfach zu verfolgendes und sensitives Signal zur Verfügung.

Wie Abb. 35a zeigt, liegt das Amidiniumborat in CDCl₃ fast ausschließlich als *E,Z*-Isomer vor, welches durch zwei NMR-Signalsets für die *N*-Ethylgruppen und zwei verschiedene NH-Protonen bestätigt wird. Der Amidin-Tetrazol-Komplex **K1** hingegen liegt nur in polaren Lösungsmitteln wie DMSO-d₆, Methanol-d₄ oder D₂O (Abb. 35c) als *E,Z*-Isomer vor. In allen diesen Lösungsmitteln war eine Komplexbildung vernachlässigbar. Wie Abb. 35b zeigt, bevorzugt **K1** in niedrig konzentrierten CDCl₃-Lösungen hingegen das symmetrischere *E,E*-Isomer. Im ¹H-NMR-Spektrum wird daher nur ein Ethylgruppensignal und ein Signal für die NH-Protonen beobachtet. Der Komplex **K1** bindet also in Lösung im Gegensatz zum Kristall vorzugsweise nach dem Bindungsmodus **C** oder **D** (Abb. 34), wobei der Bindungsmodus **D** bevorzugt sein sollte, da das Stickstoffatom mit der höchsten negativen Ladungsdichte in Nachbarschaft zum Kohlenstoff an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Die Komplexbildung des Amidins durch das Tetrazol wird durch eine große Tieffeldverschiebung des NH-Signals und einer wenn auch kleinen Hochfeldverschiebung des CH-Signals des Tetrazols bestätigt (Abb. 35b).

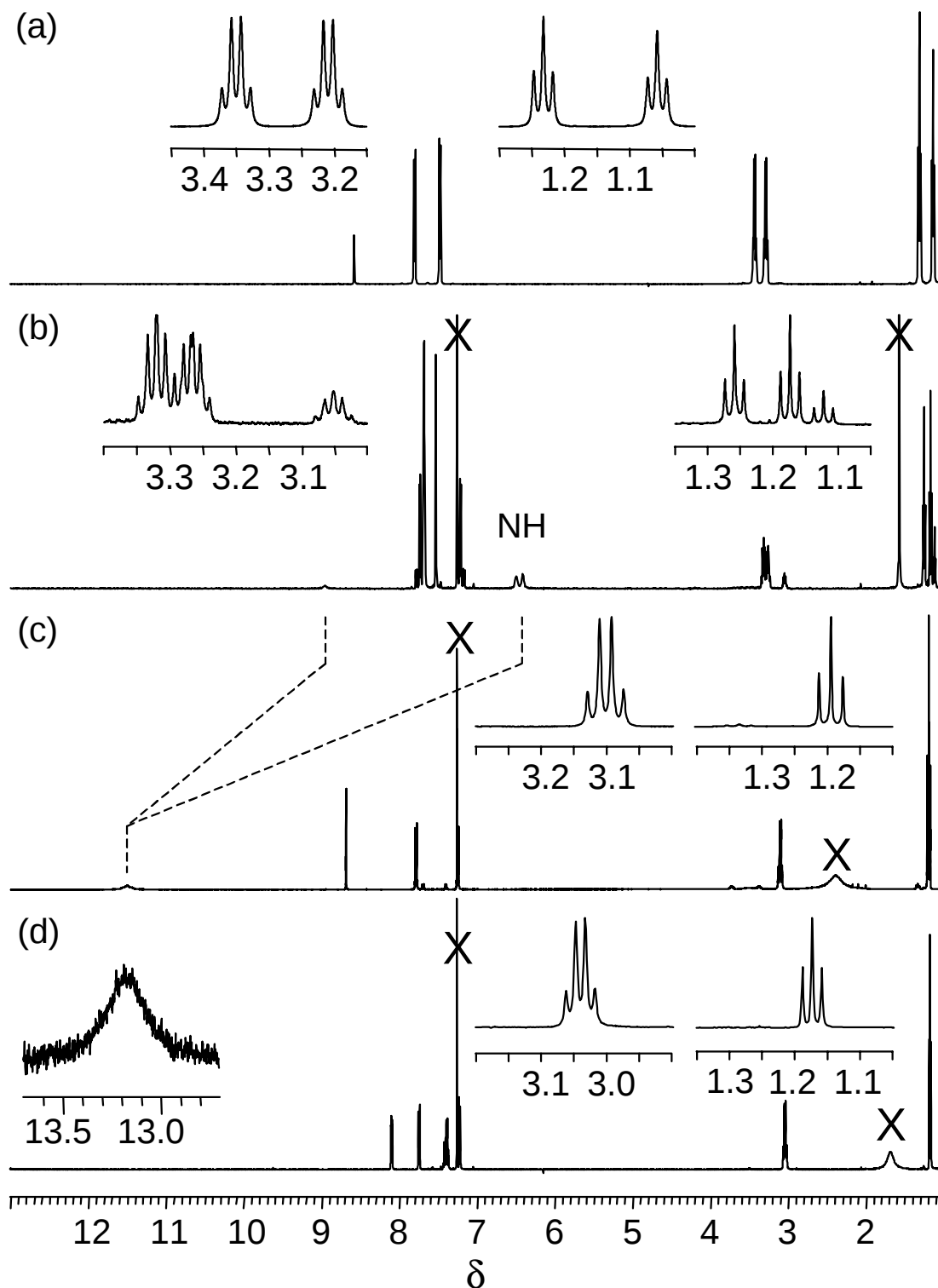


Abb. 35: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von (a) Komplex **K1** in D_2O (HOD-Signal unterdrückt), (b) Amidiniumborat **16A** in CDCl_3 , (c) Amidin-Tetrazol-Komplex **K1** in CDCl_3 , und (d) Amidin-Benzoesäure-Komplex **K16** in CDCl_3 . Lösungsmittel und Wassertsignale sind mit X markiert.

Die Bestimmung von Assoziationskonstanten wurde aufgrund der Verbreiterung des NH-Signals beziehungsweise der Amidin-aromatensignale stark erschwert (Abb. 35b). Die Linienverbreiterung der *N*-Ethyl- und Amidinsignale lässt sich durch dynamische Prozesse erklären, wie Isomerisierung zwischen *E,Z*- und *E,E*-Konfiguration des Amidins^[41, 95] als auch gehinderte Rotation um die Ar-C_{Amidin}-Einfachbindung.^[43] Dies konnte durch temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren (Abb. 36), wobei sich aber ebenfalls das Assoziationsgleichgewicht veränderte, und durch meßfrequenzabhängige ¹H-NMR-Spektren (Abb. 37) nachgewiesen werden. Bei höheren Temperaturen wird die Rotation um die Ar-C_{Amidin}-Einfachbindung erleichtert. Bei niedrigerer Temperatur erfolgt die Rotation langsam auf der NMR-Zeitskala. Bei meßfrequenzabhängigen ¹H-NMR-Spektren können bei kleinerer Meßfrequenz aufgrund der geringeren Zeitauflösungen verschiedene Konfigurationen nicht unterschieden werden und man erhält ein gemitteltes Spektrum mit relativ scharfen Signalen. Durch Linienformanalyse konnte eine freie Aktivierungsenthalpie von ca. 64.7 kJ/mol (15.5 kcal/mol) für die *E/Z*-Isomerisierung ermittelt werden.^[96]

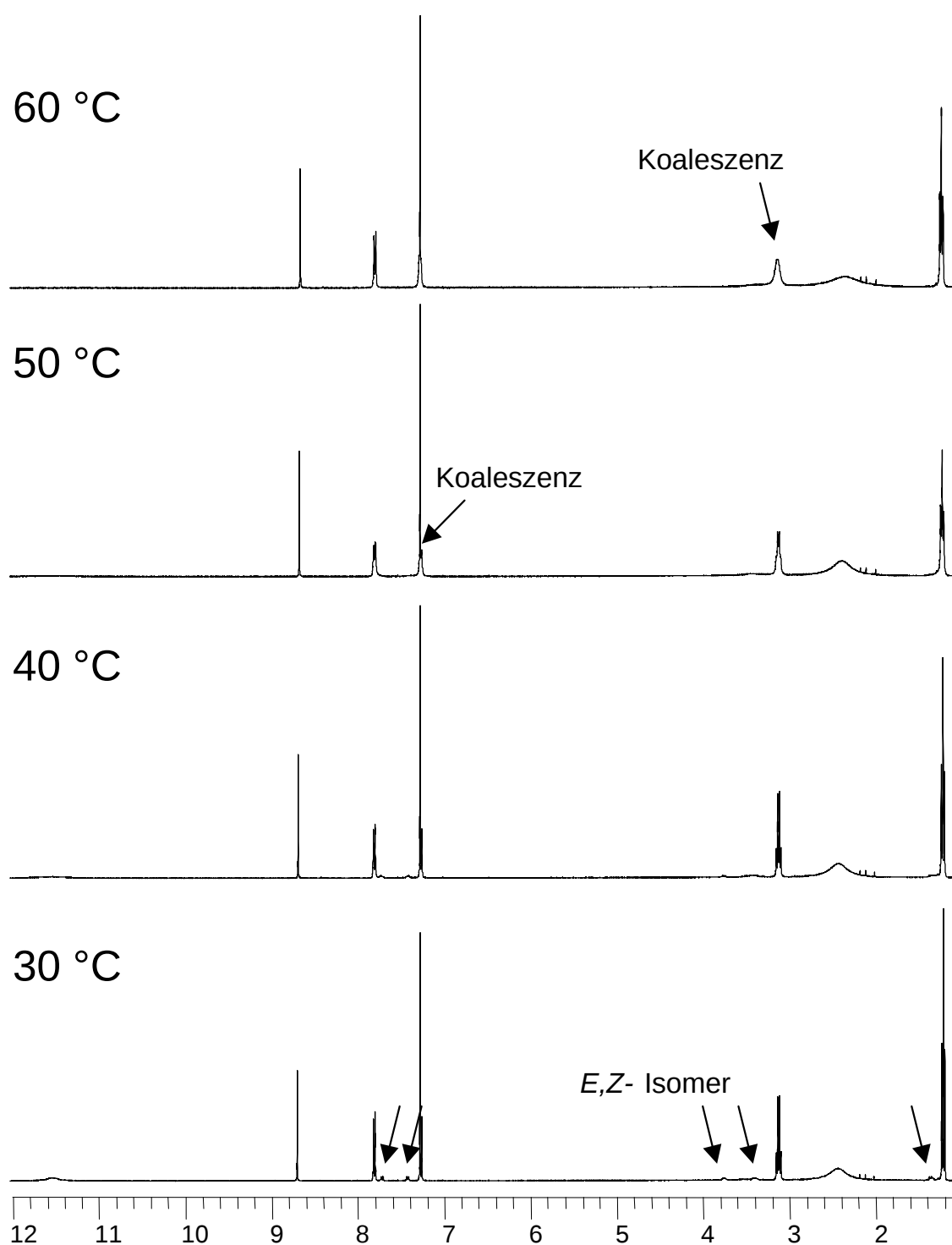


Abb. 36: Temperaturabhängige 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren von **K1** (1.7 mg/1.0 mL CDCl_3)

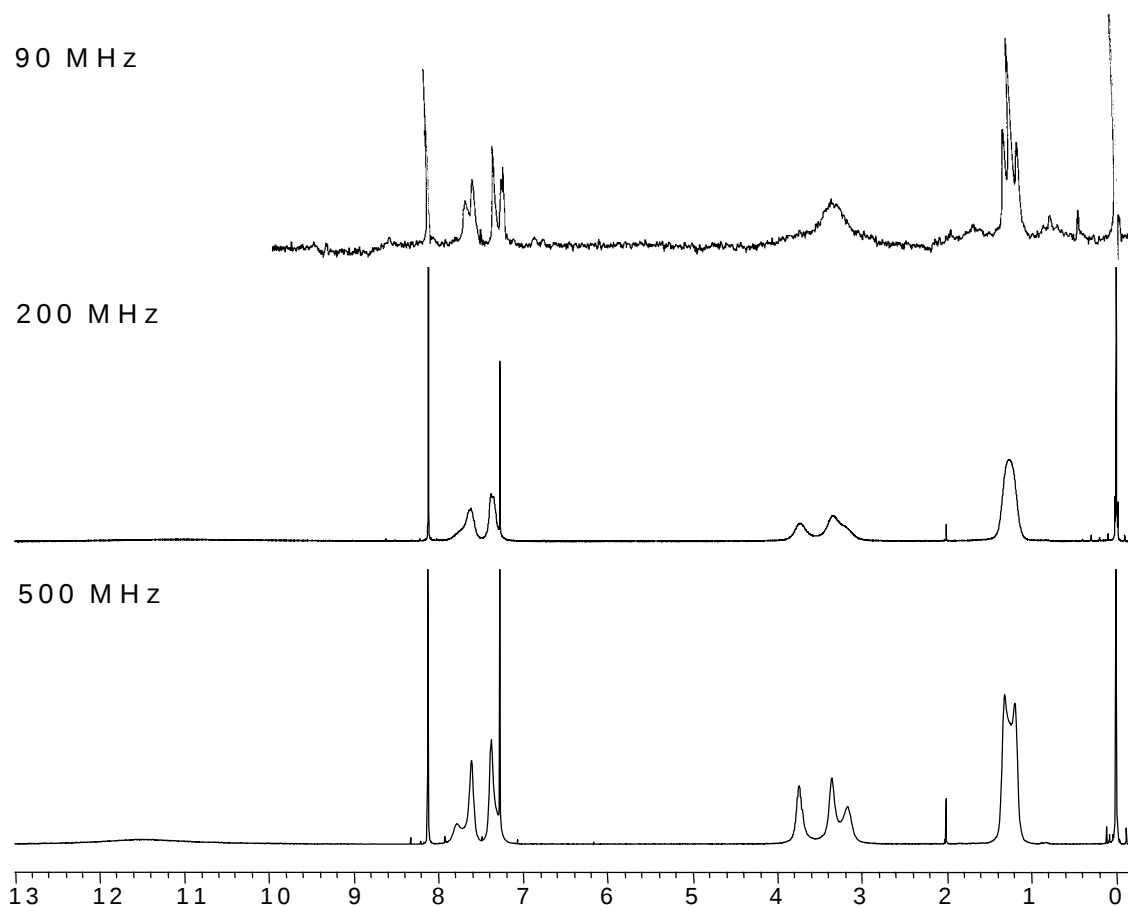


Abb. 37: Messfrequenzabhängige ^1H -NMR-Spektren von **K1** (19.7 mg/ 0.7 mL in CDCl_3)

Eine Bestimmung der Assoziationskonstante in Chloroform ist leider nicht ohne weiteres möglich. Bei erhöhter Konzentration (Abb. 38a und b) werden im ^1H -NMR-Spektrum zusätzliche Signale eines weniger symmetrischen Komplexes mit *E,Z*-Konfiguration des Amidins beobachtet, wie es Abb. 34 A und B zeigt. Da diese Signale erst bei erhöhter Konzentration (oder bei Tetrazolatüberschuß) auftreten und von einer Linienverbreiterung des Tetrazol-CH-Signals begleitet werden, kann das Vorliegen von Dimeren oder Oligomeren analog zu den Kristallstrukturen nicht ausgeschlossen werden. Im Gegensatz dazu wurden von R. Schönfeld bei NMR-Untersuchungen der Diethylbenzamidin-Carboxylat-Wechselwirkung ausschließlich „monomere“ Komplexe mit *E,E*-konfigurierten Amidinen beobachtet.^[41]

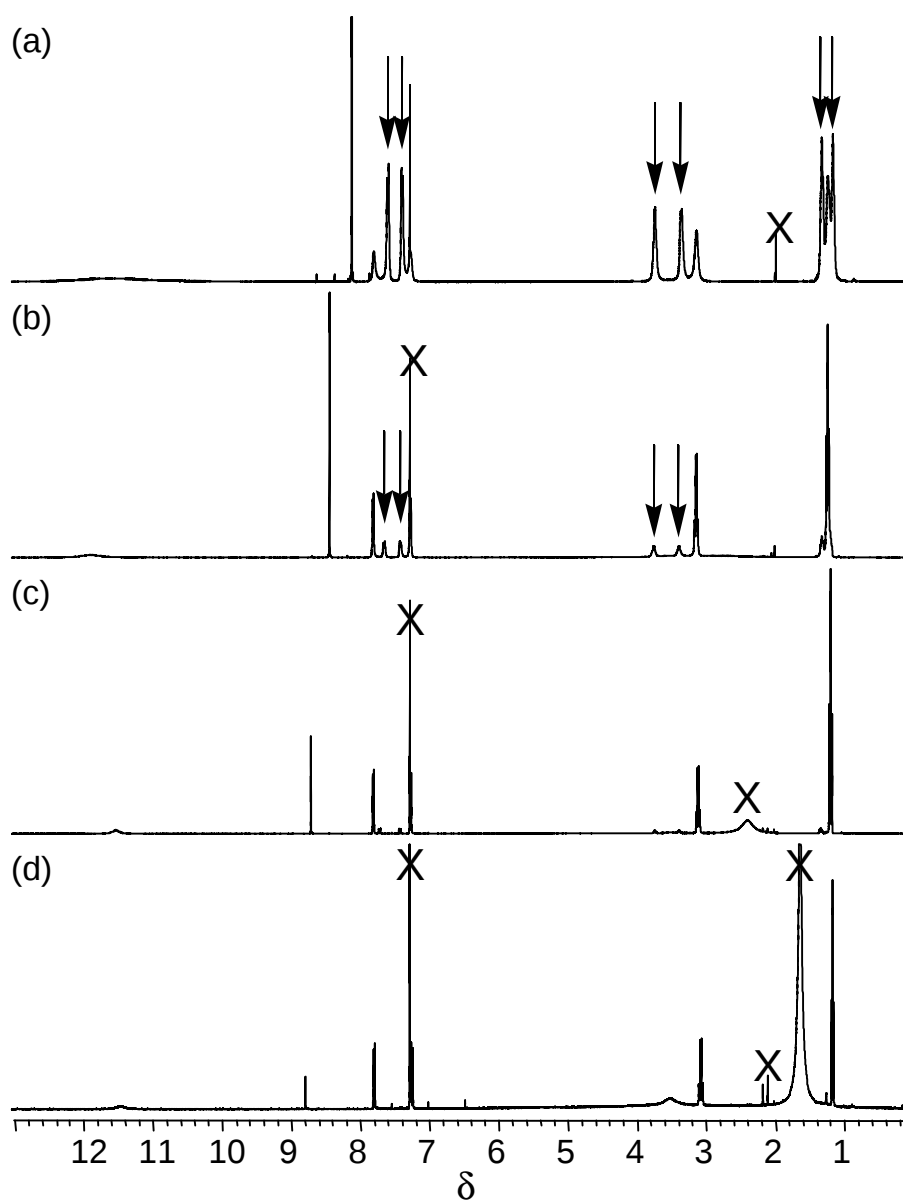


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, 25 °C) von Amidin-Tetrazol- Komplex **K1** in CDCl_3 bei verschiedenen Konzentrationen ((a) 0.1 M, (b) 0.02 M, (c) 0.005 M, (d) 0.0005 M)

Um die Bildung von Oligomeren zu unterdrücken, wurden weitere NMR-Messungen in polarerer Lösungsmitteln durchgeführt. Mit Hilfe eines Jobplots^[97-100] in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (6:1) konnte die Komplexstöchiometrie ermittelt werden (Abb. 39). Der Komplex bildet in Lösung einen 1:1-Komplex aus.

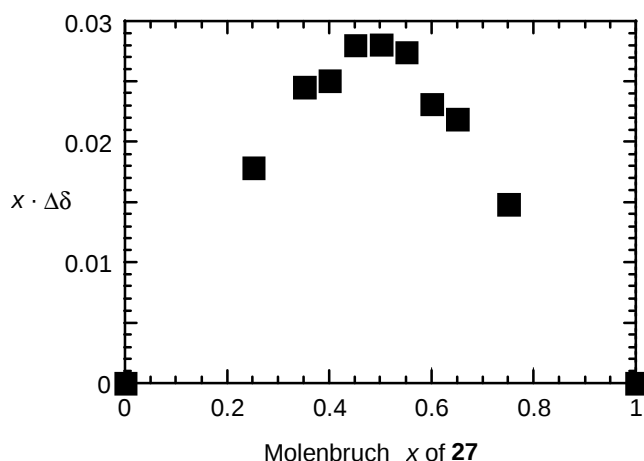


Abb. 39: Jobplot von Amidiniumborat **16a** und Tetrabutylammoniumtetrazolat **27** in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (6:1)

Abb. 40 zeigt einen typischen Kurvenverlauf einer NMR-Verdünnungskurve, wie sie zur Bestimmung der Assoziationskonstanten verwendet wurde. Dabei wurde das scharfe Signal des Tetrazolatsingulets ausgewertet. Es wurden sowohl NMR-Verdünnungsreihen von reinem **K1** als auch von einer analogen 1:1-Mischung aus **16A** und **27** gemessen. Die experimentellen Meßwerte wurden durch nichtlineare Regression der theoretischen Bindungsisotherme für 1:1-Komplexierung angepaßt (s. Kapitel 5.1).^[101-103] Es ergaben sich K_a -Werte von $1.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (97:3) und von $4.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (6:1) für die Bindung des Tetrazolates mit dem Amidiniumion. Die Wechselwirkung substituierter Amidine mit Tetrazolen ist somit in den untersuchten Lösungsmitteln um Größenordnungen kleiner als die zwischen substituierten Amidinen und Carbonsäuren ($K_a = 1.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ in CD_3CN ^[61] oder $K_a = 1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ in CDCl_3 ^[41]) oder unsubstituierten Amidinen und Carbonsäuren ($K_a = 1.1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ in DMSO-d_6)^[57].

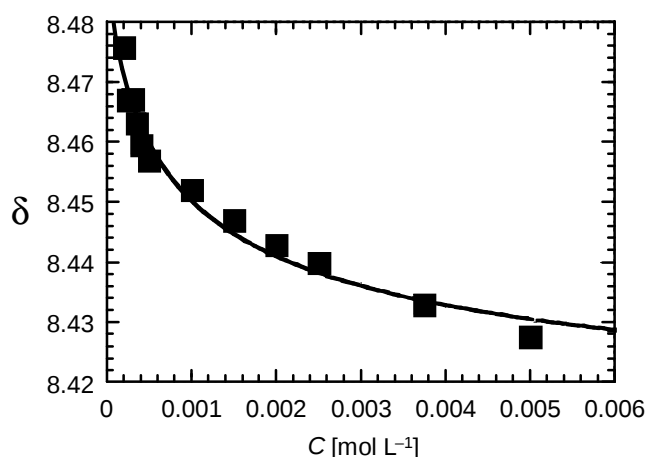


Abb. 40: Konzentrationsabhängigkeit der ^1H -NMR-chemischen Verschiebung des Tetrazolsingulets in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (97:3) bei 20 °C. Die Kurve zeigt die berechnete Bindungsisotherme für einen 1:1-Komplex, während die ausgefüllten Quadrate die experimentellen Werte darstellen.

2.2.6 Massenspektrometrische Untersuchungen

Eine Methode zur relativen Bestimmung von Assoziationskonstanten, die in letzter Zeit immer stärker genutzt wird, ist die Elektrospray-ionisationsmassenspektrometrie (ESI-MS).^[104, 105] Aufgrund der milden Ionisierung kann sie zur Untersuchung von biologischen und synthetischen nichtkovalenten Komplexen benutzt werden, so zum Beispiel für das Screening von Inhibitorbibliotheken, die durch kombinatorische Chemie erhalten wurden. Stark bindende Enzym/Inhibitor-Komplexe machen sich durch intensive Molekülpeaks im Massenspektrum bemerkbar. Durch Vergleich der Intensitäten der Molekülpeaks von Enzym/Inhibitor-Komplexen bei Massenspektren von einem Enzym mit einer Mischung mehrerer Inhibitoren kann so auf das Verhältnis der Assoziationskonstanten in Lösung zurückgeschlossen werden.^[106-108]

In einem ESI-Massenspektrum von **K1** konnten alle Peaks der reinen Base 255 ($\text{A}+\text{H}^+$), 510 (A_2+H^+) oder einem 2:1-Komplex von Amidin und Tetrazol (580 ($\text{A}_2\text{B}+\text{H}^+$)). Der für die Untersuchung der Komplexstabilität wichtige Peak des 1:1-Komplexes konnte aufgrund seiner Ladungsneutralität und der Instabilität bei einfacher Protonierung nicht beobachtet werden.

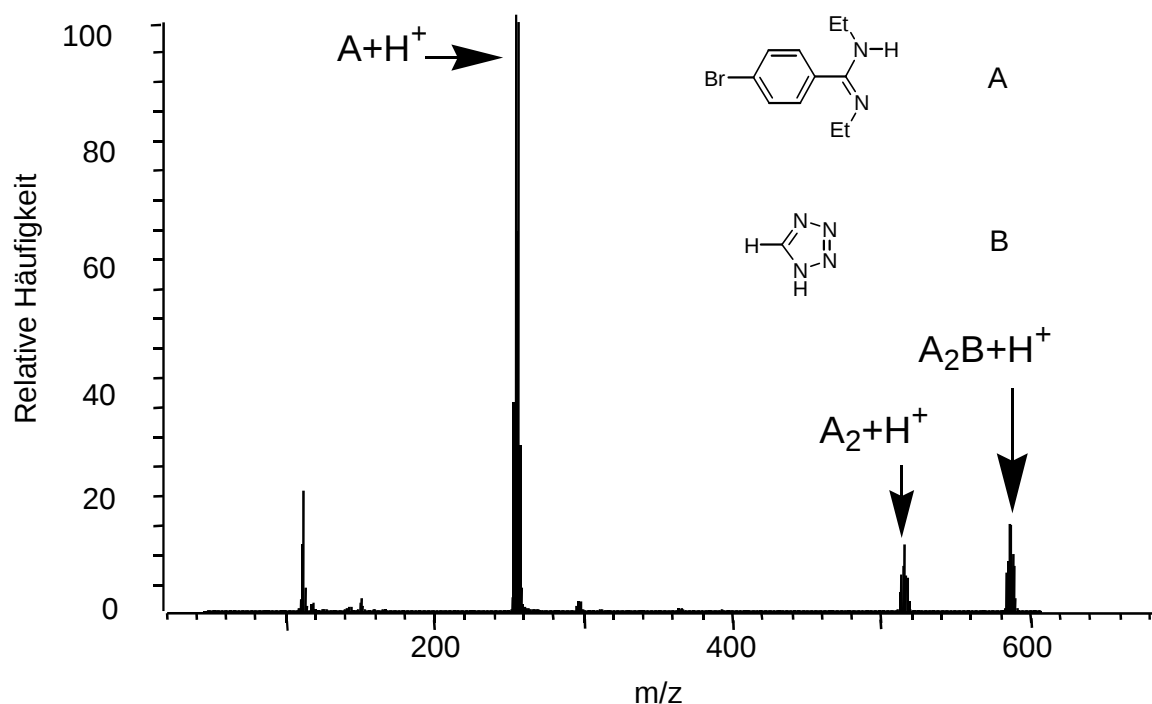
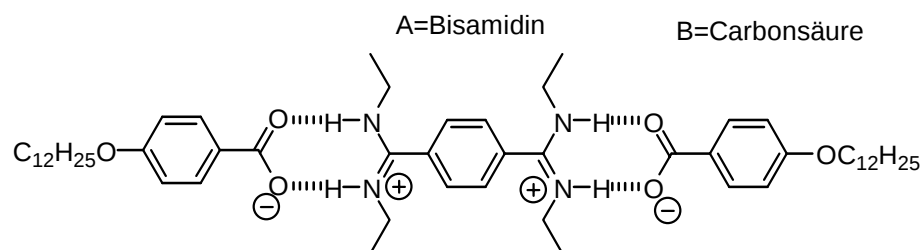
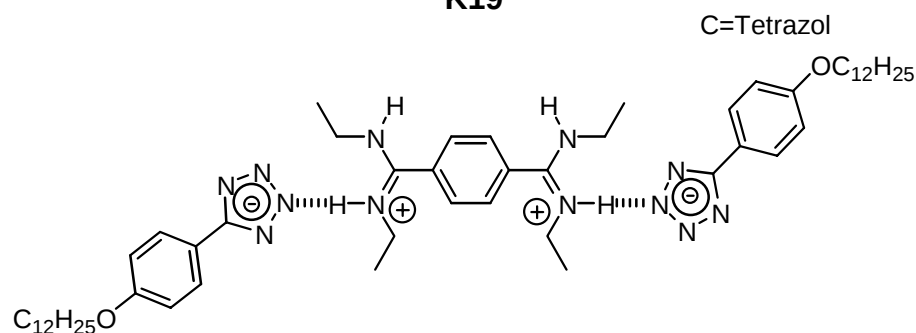


Abb. 41: ESI-Massenspektrum von **K1**

Daher wurde zur Untersuchung von Komplexen zwischen Amidinen und Tetrazolen bzw. Carbonsäuren eine zusätzliche positiv geladene Gruppe benötigt, die bei der Komplexbildung nicht stört. Als Base wurde das Terephthalbisamidin **10** verwendet, dessen 1:2-Komplexe mit Carbonsäuren (bzw. Tetrazolen) nach Verlust eines negativ geladenen Liganden einen einfach positiv geladenen Amidin-Komplex mit einer Carbonsäure (bzw. einem Tetrazol) bilden. Von den Komplexen **K14** als auch **K19** und einer äquimolaren Mischung beider konnte ein ESI-Massenspektrum in Acetonitril/Methanol erhalten werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Komplexe in apolaren Lösungsmitteln mußte ein polares Lösungsmittel gewählt werden. Da in reinem Methanol die Komplexe vollständig dissoziieren, wurde Acetonitril als Cosolvenz verwendet.

**K19****K14**

In allen Spektren konnten die signifikanten Peaks eindeutig identifiziert werden. Neben den Peaks der reinen Base ($A+H^+$ 275, $A+Acetonitril+2H^+$ 158, $A+2\cdot Acetonitril+2H^+$ 179, A_2+H^+ 549) konnten auch Peaks des entsprechenden 1:1-Komplexe der Bisamidinbase mit Tetrazolen beziehungsweise Carbonsäuren beobachtet werden (Abb. 42). Im Falle der Tetrazole (Abb. 42b) konnte der Massenpeak für den 1:1-Komplex bei 605 ($AC+H^+$) und 880 (A_2C+H^+) gefunden werden und bei den Carbonsäuren (Abb. 42a) wurde der Peak bei 585 ($AB+H^+$) dem 1:1-Komplex zugeordnet. Die Massendifferenz beider Komplexe war auch hinreichend groß, so daß beide Peaks auch in einer 1:1-Mischung beider Komplexe separat bestimmt werden konnten. Im Massenspektrum der 1:1-Mischung der Komplexe (Abb. 42c) wurde das Verhältnis der Peaks für die einfach geladenen 1:1-Komplexe zu 1:3 zu Gunsten der Carbonsäure bestimmt. Die ESI-Massenspektren zeigen somit eine deutlich größere Stabilität für die Komplexe von Amidinen mit Tetrazolen. Es ist dabei aber anzumerken, daß die Messung der ESI-Massenspektren in einem deutlich polareren Lösungsmittel (Acetonitril/Methanol, 4:1) aufgenommen wurden, in dem das Amidin die *E,Z*-Konfiguration bevorzugt.

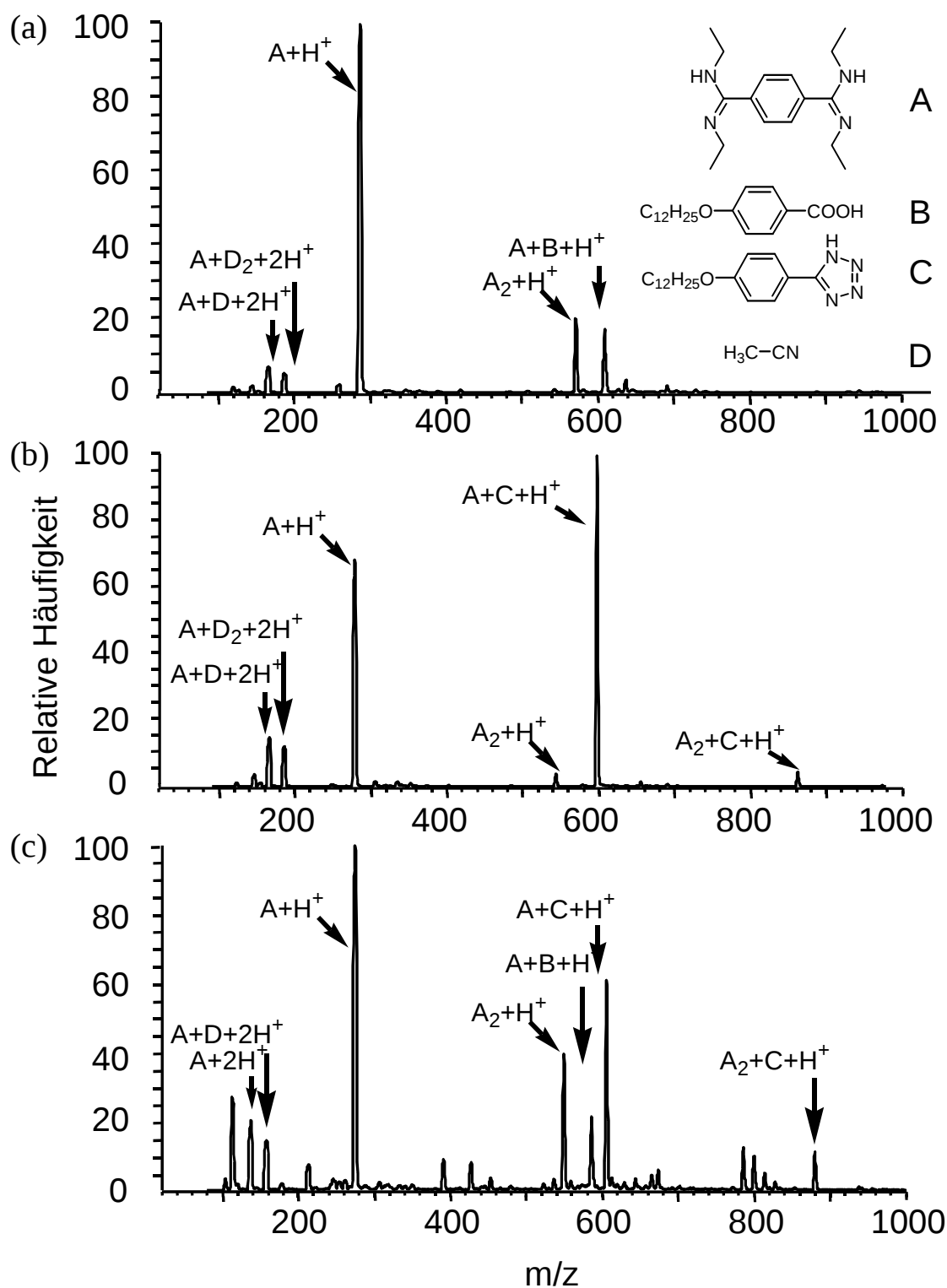
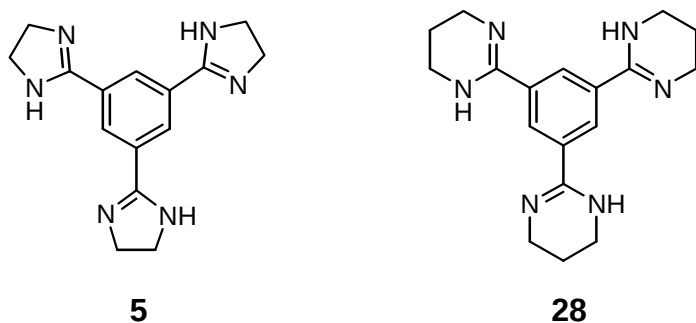


Abb. 42: ESI-Massenspektren von (a) **K19**, (b) **K14** und (c) einer äquimolaren Mischung von **K14** und **K19** in Acetonitril/Methanol

2.2.7 NMR-Untersuchungen von Komplexen aus cyclischen Amidinen und Tetrazolen in Lösung

Die Möglichkeit der *E,E*- und *E,Z*-Isomerisierung der Amidine erschwert die Untersuchung der Strukturen der entsprechenden Komplexe erheblich, im Besonderen wenn man nur schwache Wechselwirkungen zwischen den beiden Bausteinen beobachtet. So konnten bisher keine Kristalle für die Röntgenstrukturanalysen von den Komplexen mit 5-arylsubstituierten Tetrazolen erhalten werden. Schon in früheren Arbeiten in unserem Arbeitskreis konnte gezeigt werden, daß 1,3,5-Tris(*N,N'*-diethylcarbimidoyl)benzol zwar wie erwartet von Carbonsäuren komplexiert wird, aber keine flüssigkristallinen Eigenschaften ausbildete.^[43] Rigide, heterocyclische Amidine waren da mehr erfolgreich. Die cyclischen Amidine **5** und **28** bildeten Komplexe mit Carbonsäuren, Tetrazolen und anderen heterocyclischen, aciden Verbindungen. Die nichtkovalente Bindung zwischen Carbonsäuren und diesen Amidinen wurde zum Aufbau von verzweigten Makromolekülen^[43, 46, 109, 110] und von supramolekularen Flüssigkristallen mit kolumnaren Mesophasen^[111] verwendet.



Während die Tetrazolkomplexe von **5**^[47] schon ausgiebig untersucht worden sind, waren noch keine Untersuchungen zur Stabilität in Lösung entsprechender Tetrazolkomplexe von **28** gemacht worden. Wie die Kristallstruktur des Komplexes der Tristetrahydropyrimidinbase **28** und Tetrazol zeigt, ist die Bindung eines Tetrazolats zwischen zwei Tetrahydropyrimidinringen möglich.^[96] Während der entsprechende Trisimidazolin-Tetrazol-Komplex (Abb. 63) planar und C_3 -symmetrisch ist, sind die Tetrahydropyrimidinringe des Komplexes von **28** aus der Ebene des zentralen Benzolringes herausgedreht,

wobei alle Tetrazolate unterschiedlich in diesem Komplex binden. Zwei Tetrazolate werden über zwei Wasserstoffbrücken von zwei benachbarten Tetrahydropyrimidinringen komplexiert, während das dritte jeweils zwei benachbarte Tris(tetrahydropyrimidin)basen mit jeweils einer Wasserstoffbrücke miteinander verknüpft. Überraschenderweise binden die Tetrazole sowohl über N^1 und N^2 als auch über N^2 und N^3 .

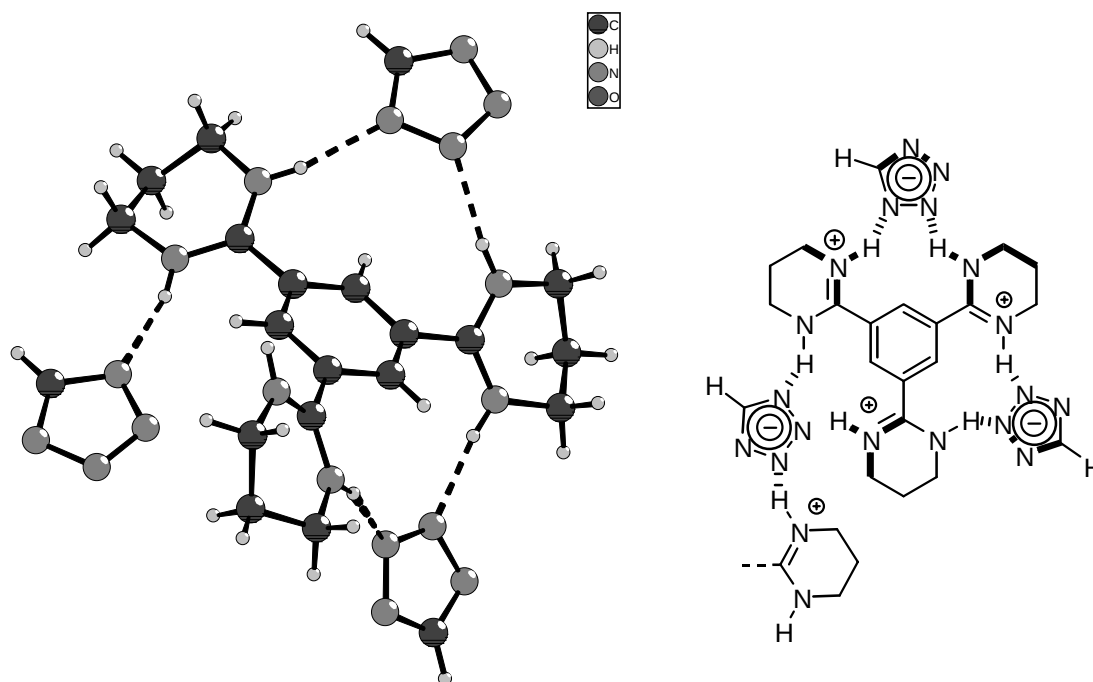


Abb. 43: Kristallstruktur des Tris(tetrahydropyrimidin)-Tetrazol-Komplexes^[96]

Von einer Reihe von tetrazolhaltigen Inhibitoren ist bekannt, daß für eine Bindung in den entsprechenden Enzymen zwei basische Aminosäuren von essentieller Bedeutung sind. So wird Losartan im Angiotensin-II-Rezeptor über einen Lysin- und einen Histidinrest gebunden.

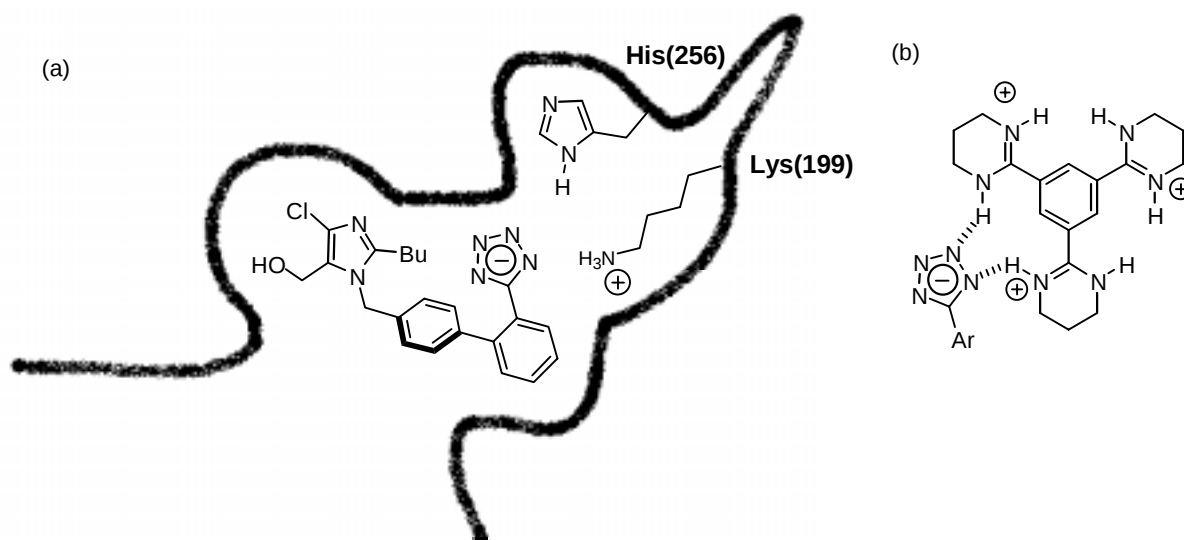
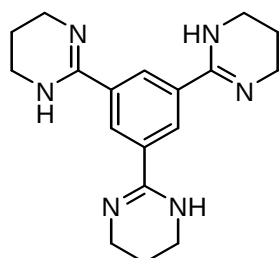
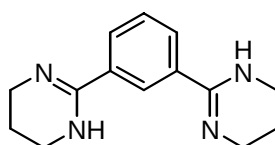


Abb. 44: Bindung (a) von Losartan im Angiotensin-II-Rezeptor^[45] und (b) von Tetrazol durch die Tristetrahydrpprimidinbase **28**

Die folgenden Arbeiten sollten zeigen, wie stark Tetrazole im Vergleich zu Carbonsäuren an Bis(tetrahydropyrimidin)- beziehungsweise Tris(tetrahydropyrimidin)basen, als künstlichen Rezeptor für Tetrazole, binden.



28



30

Die Tris(tetrahydropyrimidin)base **28** kann zwischen zwei benachbarten Tetrahydropyrimidinringen durch Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken ein Tetrazol binden. Durch Annäherung des geladenen Tetrazols wird die chemische Verschiebung des H_a -Protons im 1H -NMR-Spektrum beeinflusst. Für die protonierte Tris(tetrahydropyrimidin)base **28** in Gegenwart nicht-kordinierender Anionen beobachtet man eine chemische Verschiebung von $\delta_H \approx 8.2-8.5$ in polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Durch Komplexierung erfährt das Signal für das H_a -Proton in Chloroform eine starke Tieffeldverschiebung. In 1:3-Komplexen der Tris(tetrahydropyrimidin)base **28**

mit Tetrazolen wurden chemische Verschiebungen für das aromatische Proton von $\delta_{\text{Ha}} \approx 9.6$ in Chloroform gemessen.^[112]

Die 1:3-Komplexstöchiometrie des Komplexes der Tris(tetrahydropyrimidin)-base **28** mit Tetrazol konnte durch einen Jobplot in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (6:1) bestätigt werden. Dabei wurde die Änderung der chemischen Verschiebung des aromatischen H_A -Protons in Abhängigkeit von dem Molenbruch des Salzes **29** zu dem Tetrazolat **27** verfolgt (Abb. 45). Das Maximum bei einem Molenbruch $x = 0.33$ zeigt, daß sich ein 1:3-Komplex ausgebildet hat.

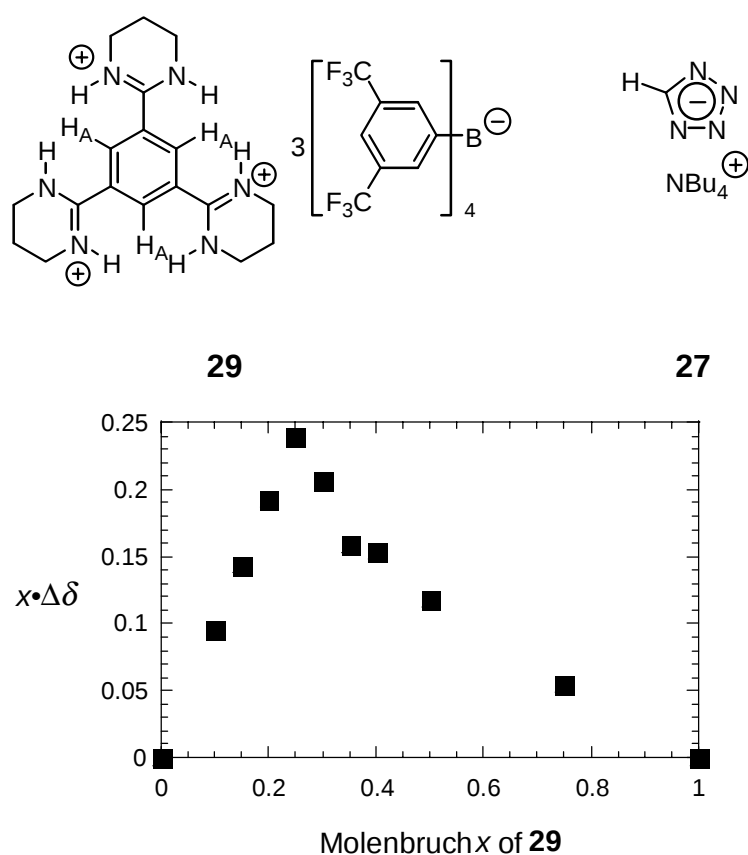


Abb. 45: Jobplot von **29** und **27** in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (6:1)

Da eine direkte Bestimmung der drei Assoziationskonstanten für die Komplexbildung der Tetrahydropyrimidinbase **28** mit Tetrazol nicht möglich war, wurde ein Modellsystem mit Bis(tetrahydropyrimidin) **30** als Base verwendet. Dadurch vermeidet man die aufeinanderfolgenden Gleichgewichte zwischen den 3:1-, 2:1- und 1:1-Komplexen der Tetrahydropyrimidinbase **28** mit den Tetrazol, welche aufgrund der vielen Variablen (3 Assoziationskonstanten und die chemischen Verschiebung der 4 verschiedenen Komplexspezies) nicht bestimmbar sind. Das Problem kann somit auf die

Bestimmung einer Assoziationskonstante eines 1:1-Komplexes zwischen Bis(tetrahydropyrimidin) **30** und Tetrazol vereinfacht werden.

Die Bis(tetrahydropyrimidin)base **30** wird bei höheren Konzentrationen und in unpolaren Lösungsmitteln ein zweites Tetrazol an einem der Tetrahydropyrimidinringe binden.^[112] Durch Verwendung eines polaren Lösungsmittelgemisches kann die Komplexbildung eines zweiten Tetrazolats jedoch unterbunden werden. Die Assoziationskonstante lässt sich daher für einen 1:1-Komplex erhalten.

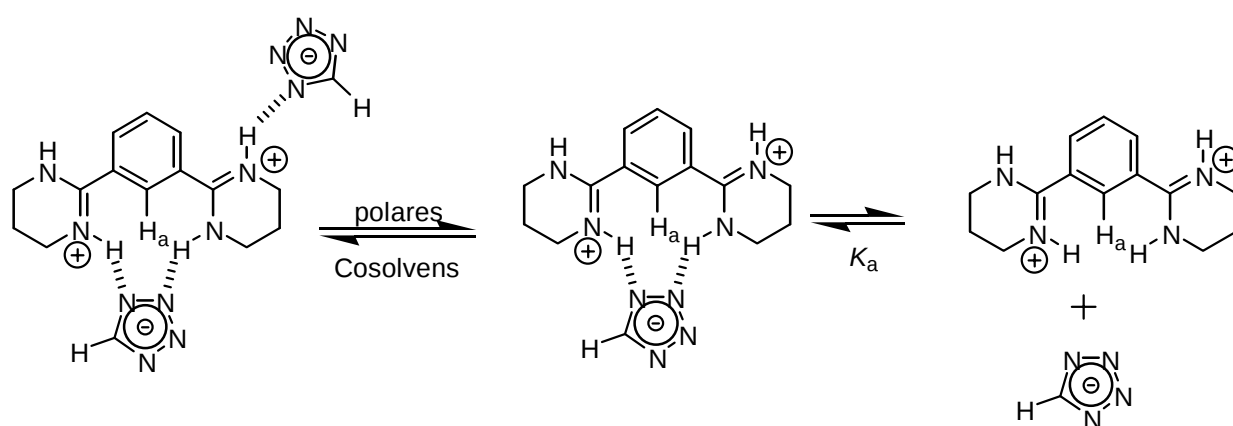


Abb. 46: Bindungsmodell zwischen Bis(tetrahydropyrimidin) **30** und Tetrazol

Frühere NMR-spektroskopische Untersuchungen von Komplexen der Bis(tetrahydropyrimidin)base **30** mit *tert.*-Butylphenyltetrazol konnten aufgrund der nur kleinen Änderung der chemischen Verschiebung des H_a -Protons von **30** ($\Delta\delta < 0.04$) nur nicht ausgewertet werden.^[113] Es wurde daher Tetrazol als Ligand verwendet, das sich schon bei der beschriebenen Studie von Amidinkomplexen bewährt hatte. Das Tetrazolsignal war in diesem Fall leicht zu verfolgen. Durch eine Verdünnung eines 1:1-Gemisches des protonierten Bis(tetrahydropyrimidin)s **31**^[110] und des Tetrazolats **27** konnte auf diese Weise eine Assoziationskonstante $K_a = (1.1 \pm 0.4) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ bestimmt werden.

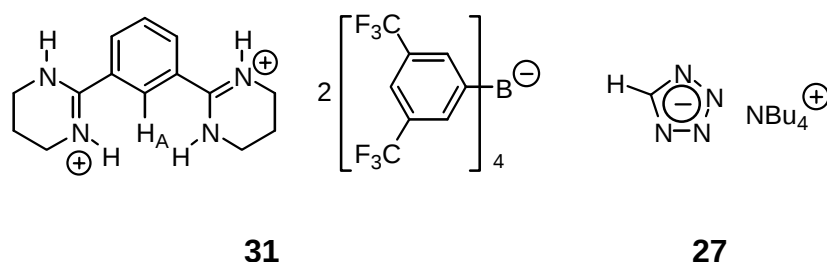


Abb. 47: Borat-Salz **31** der Bis(tetrahydropyrimidin) **28** und Tetrabutylammoniumtetrazolat **27**

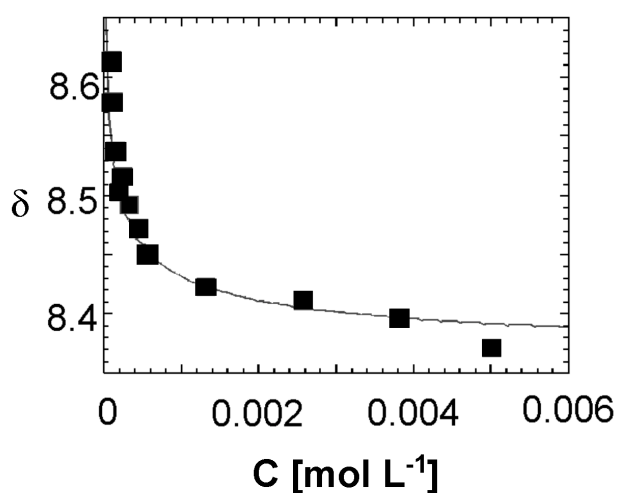
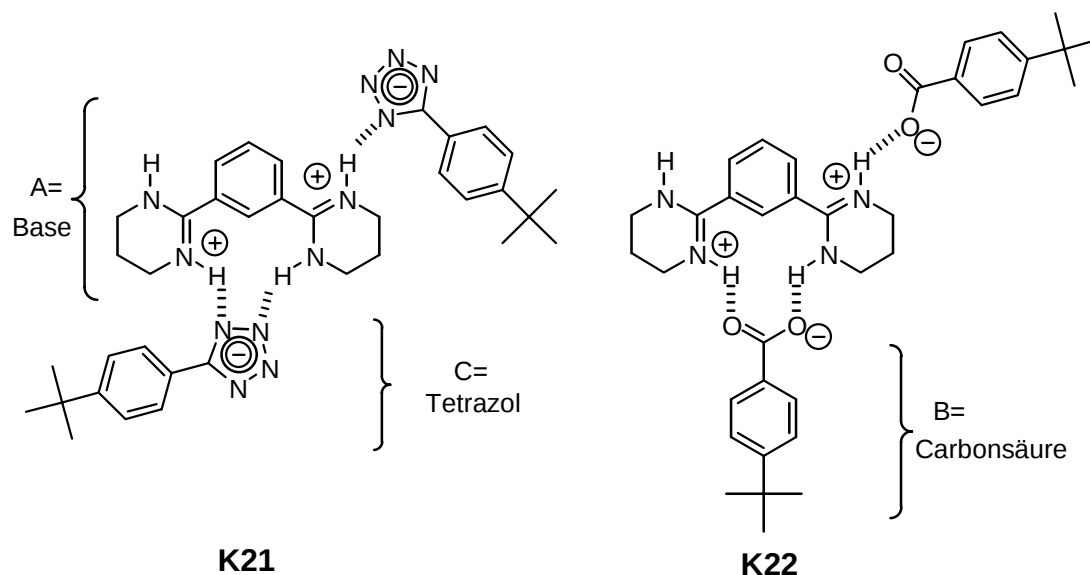


Abb. 48: Änderung der chemischen Verschiebung des Tetrazol-CH-Signals bei Verdünnung eines 1:1-Gemisches von **31** und **27** in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (97:3)

Zum Vergleich wurde ebenfalls die Assoziationskonstante K_a zwischen der Bis(tetrahydropyrimidin)base **30** und Tetrabutylammoniumacetat zu $1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ bestimmt. Die Assoziationskonstanten für das Tetrazolat und das Carboxylat unterscheiden sich nur geringfügig, was auf einen ähnlichen Bindungsmodus zurückschließen lässt, der auch durch Kristallstrukturanalysen bestätigt wurde.^[96, 110]

2.2.8 Massenspektrometrische Untersuchungen von Komplexen aus cyclischen Amidinen und Tetrazolen

Von den Komplexen **K21**^[96] und **K22**^[96] und einer 1:1-Mischung beider konnte ein ESI-Massenspektrum aus Acetonitril/Methanol erhalten werden. In allen Spektren konnten die signifikanten Peaks eindeutig identifiziert



werden. Neben den Peaks der reinen Base ($A+H^+$ 243, $A+2H^+$ 122, A_2+H^+ 485) ließen sich auch Peaks den entsprechenden 1:1- und 1:2-Komplexen der Bis(tetrahydropyrimidin)base mit Tetrazol **C** beziehungsweise Carbonsäure **B** zuordnen (Abb. 49). Es konnten sowohl Peaks für einfach als auch zweifach geladene 1:1-Komplexe beobachtet werden, im Falle der Carbonsäuren (Abb. 49a) bei 422 ($AB+H^+$) und 212 ($AB+2H^+$) und für die Tetrazole (Abb. 49b) bei 445 ($AC+H^+$) und 223 ($AC+2H^+$). Desweiteren wurden Peaks für zweifach geladene 1:2-Komplexe (AB_2+2H^+ 300 und AC_2+2H^+ 324) und im Fall der Tetrazole auch für größere Cluster der zweifach protonierten Base mit mehreren neutralen Tetrazolen (AC_3+2H^+ 425, AC_4+2H^+ 526) beobachtet. Diese Bildung von Clustern ist eine besondere Eigenschaft der Tetrazole, die auch schon in Untersuchungen in der Literatur beschrieben wurden.^[114] Bei beiden Komplexen konnte eindeutig ein Peak im ESI-Massenspektrum für den 1:1-Komplex identifiziert werden, der sich mit keinen weiteren Peaks überschneidet. Die Massendifferenz beider Komplexe war auch hinreichend groß, so daß sie auch in einer 1:1-Mischung beider Komplexe separat bestimmt werden konnten. Im Massenspektrum der 1:1-Mischung der Komplexe (Abb.

49c) wurde das Verhältnis der Peaks für die einfach geladenen 1:1-Komplexe zu 1:2 zu Gunsten des Tetrazols bestimmt. Die ESI-Massenspektren belegten also eine etwas größere Stabilität der Komplexe von Bis(tetrahydropyrimidinen) mit Tetrazolen im Vergleich zu Carbonsäuren. Mittels ESI-Massenspektroskopie konnten somit im vorliegenden Fall die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen bestätigt werden.

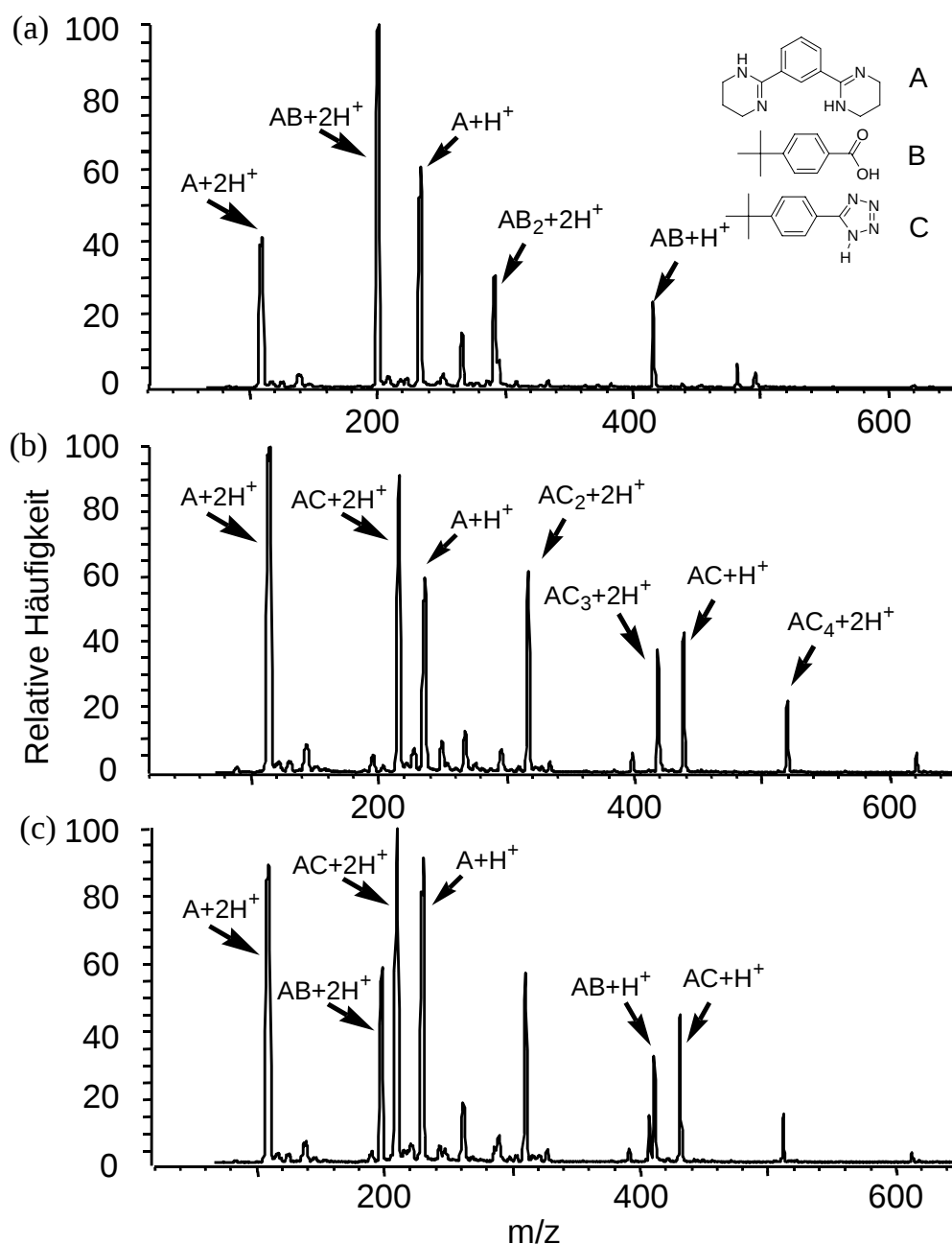
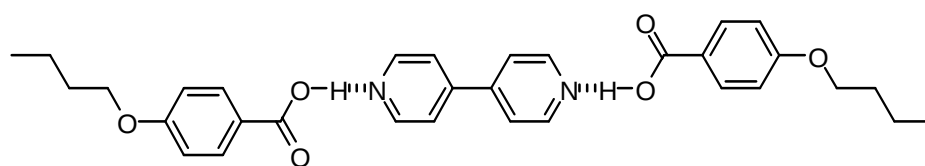


Abb. 49: ESI-Massenspektren von (a) **K21**, (b) **K22** und (c) einer äquimolaren Mischung von **K21** und **K22** in Acetonitril/Methanol

2.3 Pyridin-Tetrazol-Komplexe

Wasserstoffbrückengebundene Komplexe aus Pyridinen und Carbonsäuren zählen zu einer bedeutenden Klasse von supramolekularen Flüssigkristallen, die in den vergangenen 11 Jahren intensiv untersucht worden sind.^[115-120] Kato et al. berichteten über eine Vielzahl von Komplexen aus 4-Alkoxybenzoesäuren und 4,4'-Bipyridinyl **BP**_y^[121, 122] oder *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen **BP**_y**E**.^[121, 123] Der Flüssigkristall **K23** beispielsweise entsteht durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen **BP**_y und zwei Molekülen 4-Butoxybenzoesäure. Der Komplex zeigt scharfe und homogene Phasenübergänge. Bei höherer Temperatur bildet er eine smektische und eine nematische Phase, die bei keiner der Einzelkomponenten auftritt.



K23

Viele Untersuchungen wurden auch mit 4-Alkoxystilbazolen durchgeführt.^[118, 119, 124] An diesen Systemen konnte gezeigt werden, daß man nicht nur auf lineare wasserstoffbrückengebundene Komplexe beschränkt ist, sondern auch gewinkelte Komplexe flüssigkristalline Phasen bilden. Sowohl Komplexe von 4-Alkoxystilbazolen mit 3-Alkoxycarbonsäuren als auch Kombinationen von 3-Alkoxystilbazolen mit 4-Alkoxycarbonsäuren bilden smektische Phasen aus, die im Gegensatz zu den entsprechenden linearen Komplexen höhere Phasenübergangstemperaturen aufweisen.^[125]

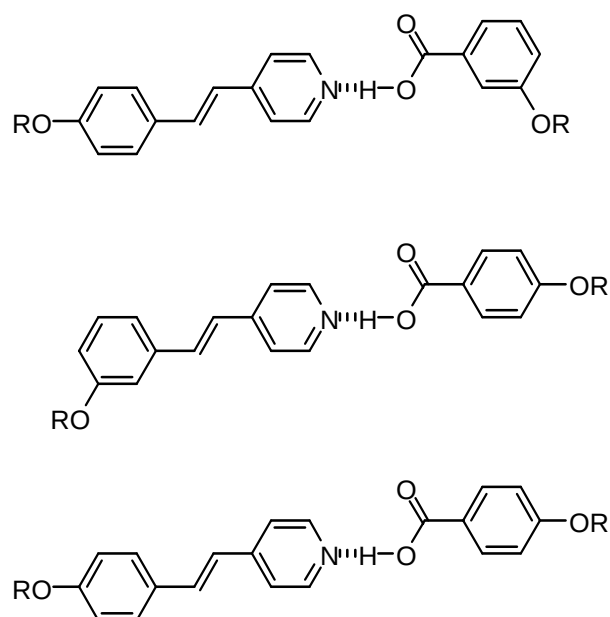
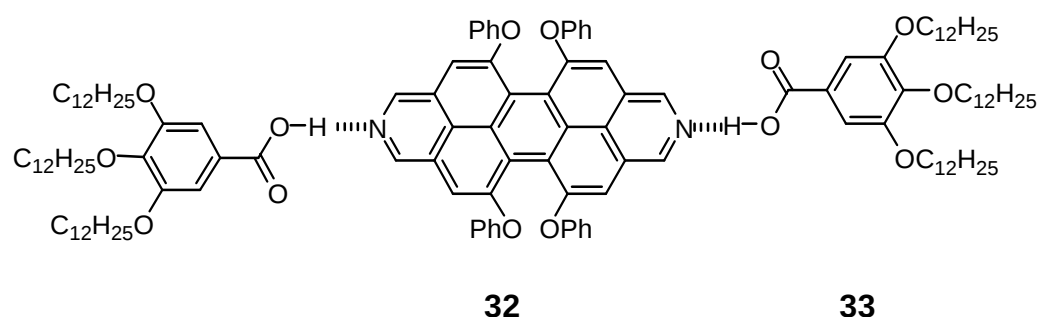


Abb. 50: Lineare und gewinkelte Flüssigkristalle aus Alkoxystilbazolen und Alkoxy-carbonsäuren

Es wurden ebenfalls von „polymeren“ Komplexen von **BP**y und **BP**yE mit Dicarbonsäuren^[126-130], als auch von Komplexen von z. B. Polyvinylpyridin mit Carbonsäuren^[131] berichtet. Alle diese „polymeren“ Komplexe zeigten ebenfalls nematische Mesophasen.

Über die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung war bisher nur wenig bekannt. Erst in jüngsten Arbeiten wurde die Assoziationskonstante in Chloroform zwischen dem Pyridinderivat **32** und der Carbonsäure **33**^[132] zu 140 M^{-1} und zwischen Phenylxyessigsäure und Pyridin^[133] zu 250 M^{-1} bestimmt. Beide Komponenten bilden somit nur eine sehr schwache Wasserstoffbrücke aus, die in der isotropen Schmelze gebrochen wird. Im Vergleich dazu ist die Amidin-Carboxylat-Wechselwirkung um vier, die Amidin-Tetrazolat-Wechselwirkung um ein bis zwei Größenordnung stärker.



Es sollte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, inwieweit sich der Ersatz der Carbonsäurekomponente durch das strukturell sehr ähnliche Tetrazol auf die Komplexbildungseigenschaften auswirkt. Insbesondere interessierte die Frage, ob es in solchen Komplexen noch zur Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen kommt. Zu diesem Zweck sollten entsprechende Tetrazolkomplexe analog zu den in der Literatur beschriebenen Carbonsäurekomplexen hergestellt und untersucht werden.

Aufgrund der ähnlichen pK_a -Werte von Tetrazolen und Carbonsäuren sollten Pyridine und Tetrazole vergleichbare Assoziationskonstanten wie Pyridin-Carbonsäure-Komplexe aufweisen und ebenfalls stabile wasserstoffbrücken-gebundene Komplexe bilden. Beim Ersatz der Carbonsäure durch ein Tetrazol ändert sich jedoch die Bindungsgeometrie des Komplexes. Während Carbonsäuren und Pyridine lineare Komplexe ausbilden, sollten Tetrazole gewinkelte Komplexe ergeben. Aufgrund der tautomeren Formen des Tetrazol ist sowohl eine Komplexbildung über N^1 als auch über N^2 möglich, bei der gewinkelte Geometrien erwartet werden.

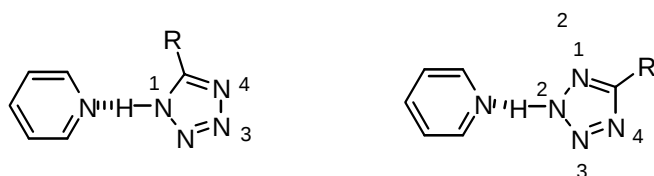
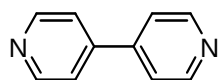
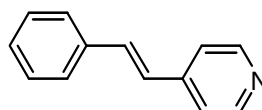
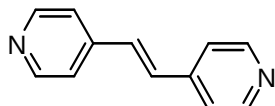
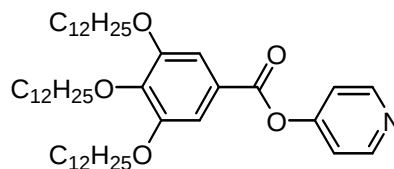


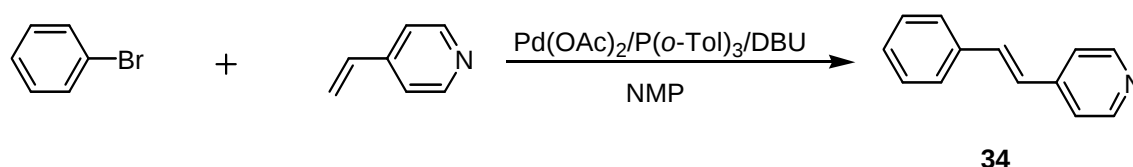
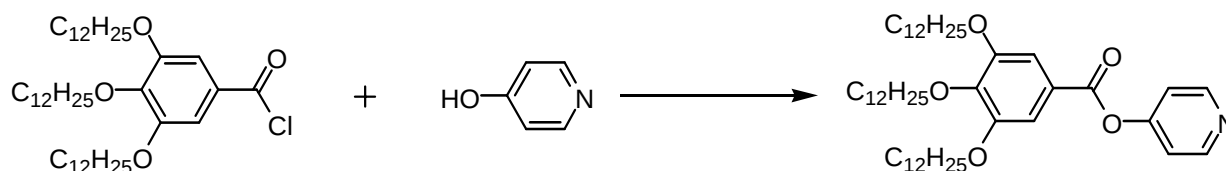
Abb. 51: Mögliche Bindungsgeometrien zwischen Pyridin und Tetrazol

2.3.1 Synthese der Komplexe

Als Tetrazole kamen die bereits beschriebenen Verbindungen zum Einsatz. Als Pyridine wurden sowohl das käufliche 4,4'-Bipyridinyl **BP**y und *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen **BP**yE als auch **34** und **35** verwendet.

**BPy****34****BPyE****35**

Das Stilbazol **34** wurde durch Heck-Reaktion^[134] von Brombenzol und 4-Vinylpyridin synthetisiert. Das acylierte 4-Hydroxypyridin wurde durch einfache Veresterung^[135] von käuflichem 4-Pyridon mit dem literaturbekannten Trisdodecyloxybenzoesäurechlorid^[136] synthetisiert.

**34****Abb. 52:** Synthese von **34** durch Heckreaktion**35****Abb. 53:** Synthese von **35** durch Acylierung von 4-Pyridon

Der pK_a -Wert des Pyridiniumions liegt in der Größenordnung von 5.13 (in Methanol)^[137] bzw. von 5.23 (in Wasser)^[138] und ist damit vergleichbar mit dem pK_a -Wert von Carbonsäuren und Tetrazolen. Die Komplexe der Pyridinderivate und Tetrazole wurden durch Lösen der Komponenten in Ethanol und langsamen Einrotieren bis zur einsetzenden Kristallisation erhalten. Auf diese Weise

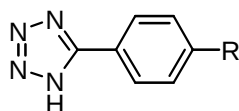
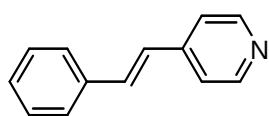
wurden eine Reihe von neuen Komplexen erhalten (siehe Abb. 54, Abb. 55 und Abb. 56).

	R ₁	R ₂	Komplex
	H	H	K23
		Br	K24
		<i>tert.</i> -Butyl	K25
		C ₂ H ₅ O	K26
		C ₆ H ₁₃ O	K27
		C ₈ H ₁₇ O	K28
		C ₁₀ H ₂₁ O	K29
		C ₁₂ H ₂₅ O	K30
		C ₁₂ H ₂₅ O	K31
	C ₁₂ H ₂₅ O	C ₁₂ H ₂₅ O	K31

Abb. 54: Komplexe von 4,4'-Bipyridinyl **BPY** mit verschiedenen Tetrazolen

	R ₁	R ₂	Komplex
	H	H	K33
		Br	K34
		C ₂ H ₅ O	K35
		C ₆ H ₁₃ O	K36
		C ₈ H ₁₇ O	K37
		C ₁₀ H ₂₁ O	K38
		C ₁₂ H ₂₅ O	K39
		C ₁₂ H ₂₅ O	K40
	C ₁₂ H ₂₅ O	C ₁₂ H ₂₅ O	K40

Abb. 55: Komplexe von *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen **BPyE** mit verschiedenen Tetrazolen

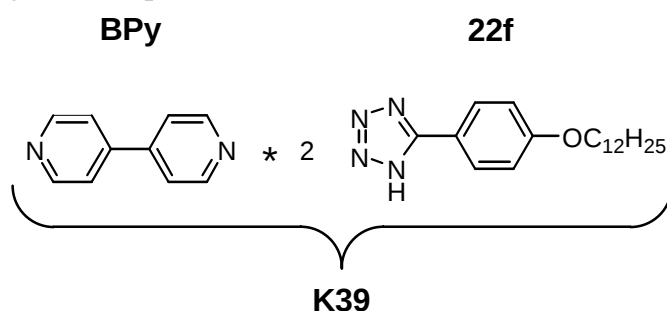


R ₂	Komplex
H	K42
<i>tert</i> -C ₄ H ₉	K43

Abb. 56: Komplexe von **34** mit verschiedenen Tetrazolen

2.3.2 Eigenschaften der Tetrazol-Pyridin-Komplexe

Untersuchungen der hier vorgestellten Komplexe zur Bestimmung der Assoziationskonstante mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurden durch die Unlöslichkeit der Komplexe in apolaren Lösungsmitteln erschwert. Selbst die Komplexe **K31** und **K40**, Tetrazolkomplexe mit mehreren löslichkeitsfördernden Gruppen, waren in reinem Chloroform unlöslich. Aufgrund der geringen Assoziationskonstante zwischen den Pyridinen und Tetrazolen (Pyridin/Carbonsäure: $K_a = 140 \text{ M}^{-1}$)^[132] ist aber eine Komplexbildung nur in apolaren Lösungsmitteln zu erwarten. In polaren Lösungsmitteln (wie DMSO) wurde keine Änderung der chemischen Verschiebung beobachtet. Um dennoch eine Komplexbildung nachzuweisen und die Komplexstöchiometrie bestimmen zu können, wurde das Phasenverhalten der binären Mischung des Wasserstoffbrückendonors **22f** und der Wasserstoffbrückenakzeptoren **BPy** und **BPyE** exemplarisch untersucht.



Die Proben zur Bestimmung der binären Phasendiagramme wurden durch Aufschmelzen auf über 200°C und anschließendem Abschrecken hergestellt, wie es für ähnliche Systeme in der Literatur beschrieben ist.^[119] Ein vorheriger

Vergleich der 1:2-Komplexe von **BP**y beziehungsweise von **BP**yE und **22f**, die sowohl durch Kristallisation aus ethanolischer Lösung als auch durch Aufschmelzen der Edukte hergestellt wurden, zeigte keine Unterschiede der thermischen Eigenschaften. Beide Komplexe zeigten in der DSC zwei endotherme Phasenübergänge bei 62 °C und 145 °C (Abb. 57).

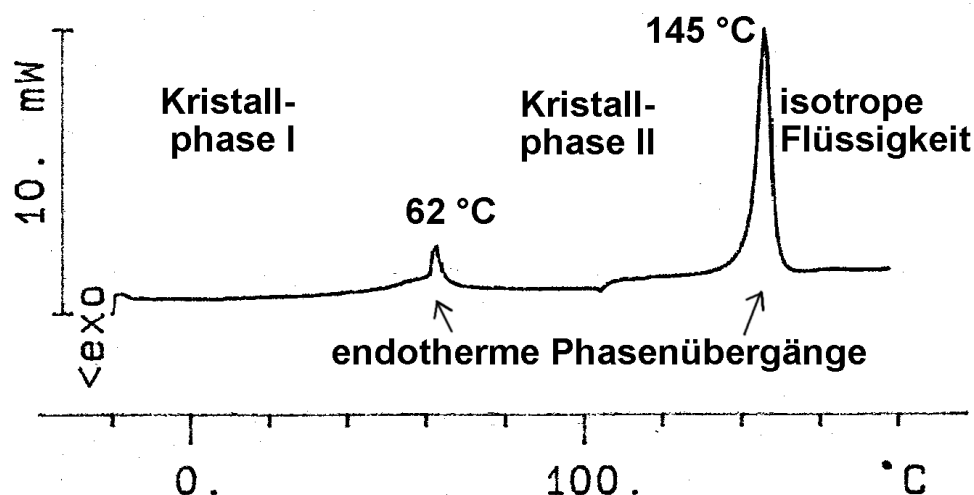


Abb. 57: DSC-Kurve von **K39** aus Lösung

Die Phasendiagramme von **BP**yE und **22f** (Abb. 58) und auch von **BP**y und **22f** zeigten eine maximale Isotropisierungstemperatur bei einem molaren Mischungsverhältnis von 1:2. Dieser Effekt kann, analog zu ähnlichen Untersuchungen von Carbonsäurekomplexen,^[119, 123] nur durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Komponenten erklärt werden, und entspricht einem äquimolaren Verhältnis von Wasserstoffbrückendonator und -akzeptor. Es konnte somit die Ausbildung eines wasserstoffbrückengebunden Komplexes zwischen Tetrazolen und Pyridinderivaten bestätigt werden.

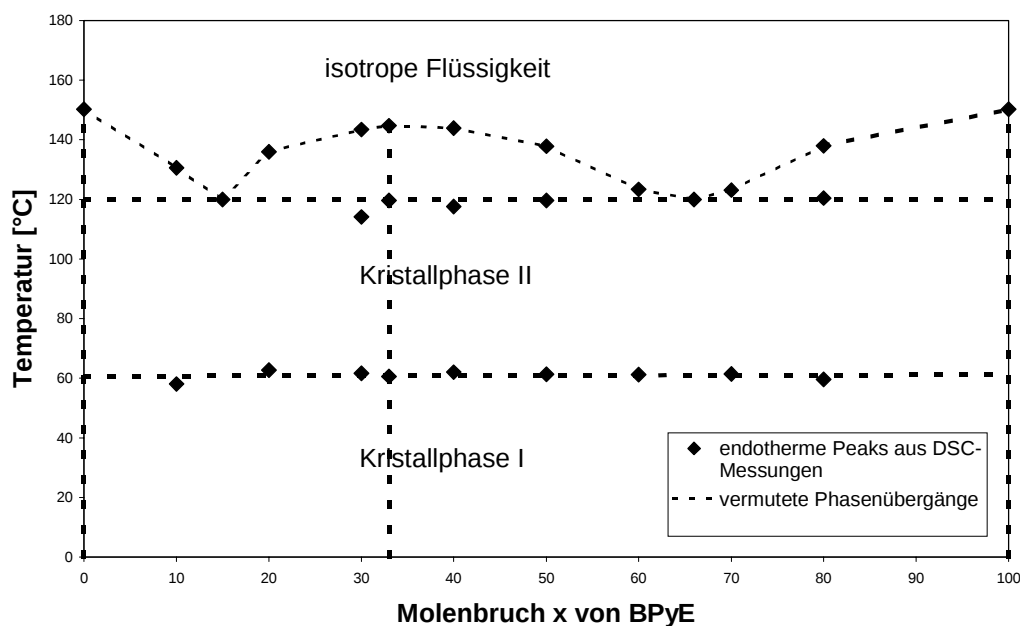


Abb. 58: Binäres Phasendiagramm von **BPyE** und **22f**.

Erste thermische Analysen und das Auftreten von Doppelbrechung unter dem Polarisationsmikroskop ließen zwar das Vorhandensein einer zweiten Phase bei **K30** und **K39** vermuten, jedoch ergaben die im Arbeitskreis von Prof. Weißflog (Universität Halle-Wittenberg) durchgeführten Röntgenstrukturuntersuchungen keinen Hinweis auf eine flüssigkristalline Mesophase. Von den entsprechenden 4-Alkoxybenzoesäurekomplexen des **BPy** und **BPyE** ist bekannt, daß das Auftreten von Mesophasen und die Stabilität dieser stark von der Kettenlänge der Alkoxygruppe abhängt. So zeigen Komplexe von **BPyE** und 4-Alkoxybenzoesäuren bei kleinen Kettenlängen nur nematische Phasen mit geringer Stabilität. Erst bei Kettenlängen von mehr als 5 C-Atomen kann eine smektische Mesophase (S_A) beobachtet werden und ab 10 C-Atomen können zwei (S_C und S_A) beobachtet werden.^[123] Daher wurden ebenfalls entsprechende Tetrazolkomplexe mit unterschiedlichen langen Alkoxyresten (**K26-30** und **K35-K39**) auf das Vorliegen von flüssigkristallinen Mesophasen untersucht. In allen Fällen wurden lediglich Kristall-Kristall-Phasenumwandlungen beobachtet, die an ihren geringen Übergangsenthalpien im Vergleich zur fest-isotrop-Umwandlung erkennbar waren. Dies ist wahrscheinlich auf die schwache Pyridin/Tetrazol-Wechselwirkung und auf die Flexibilität des Tetrazols als Wasserstoffbrückendonator zurückzuführen. Tetrazole können aufgrund ihrer

tautomerer Formen Wasserstoffbrücken unterschiedlichster Geometrie ausbilden.

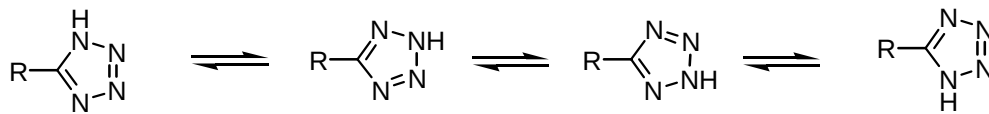


Abb. 59: Tautomerie bei Tetrazolen

2.4 Thiophenhaltige Komplexe

In den letzten Jahren wurde immer wieder von neuen organischen leitfähigen Polymeren berichtet. Für die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden dieses Jahr Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[139] Auch wenn die meisten organischen Materialien nicht an die Ladungsträgerbeweglichkeit der heutigen gängigen anorganischen Halbleitermaterialien auf Silizium- oder GaAs-Basis heranreichen, wird auf diesem Gebiet von vielen Gruppen geforscht, da organische Halbleiter einige Vorteile gegenüber anorganischen Materialien haben. Organische Polymere können Filme bilden, welche sich leicht verformen lassen und selbst weitgehend transparent sein können. Als organische Halbleitermaterialien sind bislang eine Reihe von Polymeren und Oligomeren untersucht worden.

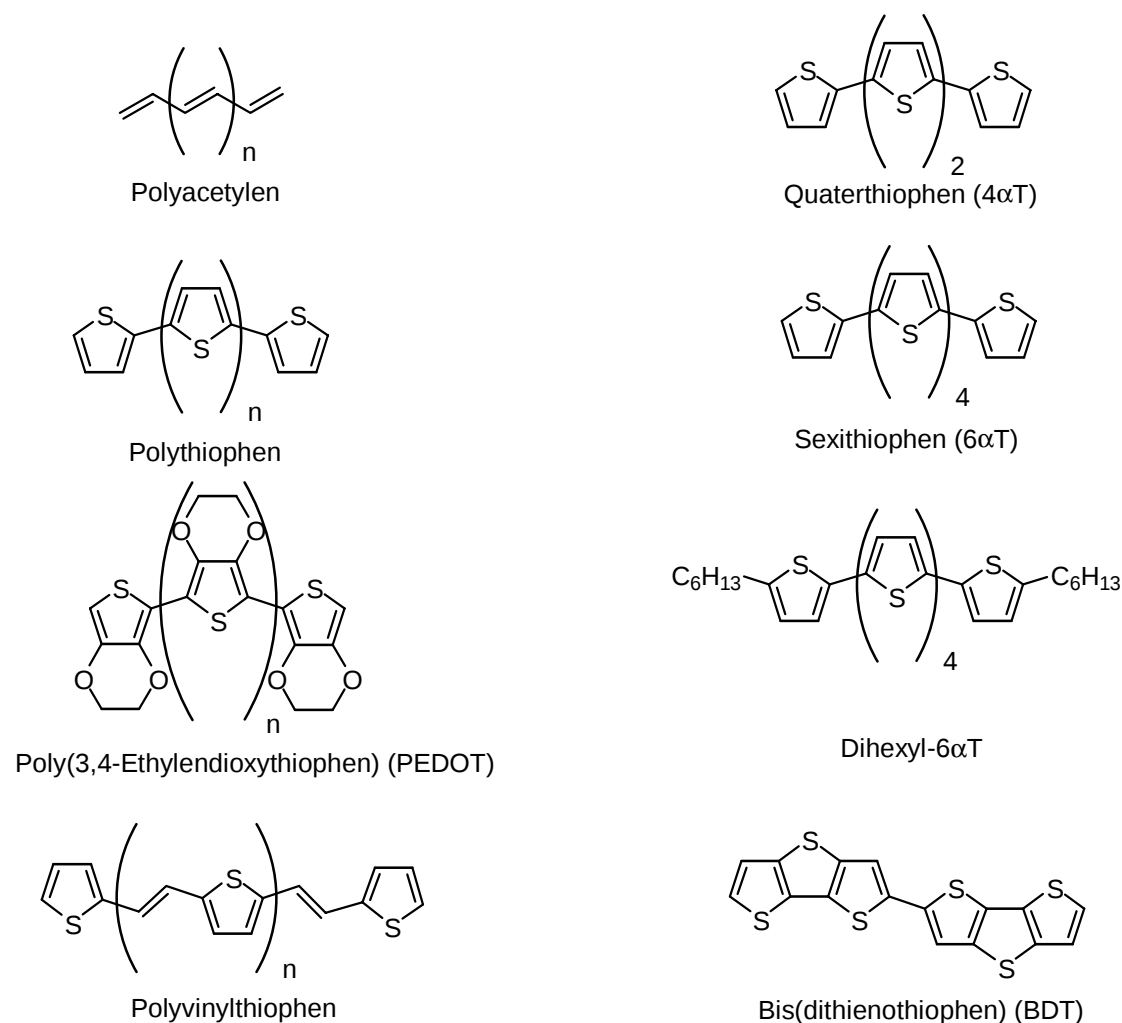


Abb. 60: Organische *p*-Halbleitermaterialien für FETs und LEDs^[140-144]

Diese organischen Halbleiter können als halbleitende Schicht in Feldeffekttransistoren (FET) verwendet werden.^[140-144] Bei genügend hoher Spannung zwischen source- und gate-Elektrode werden im Halbleiter durch den Feldeffekt Ladungen induziert. Diese Ladungen führen zu einem Stromfluß zwischen source- und drain-Elektrode in dem sonst nicht leitenden Halbleitermaterial.

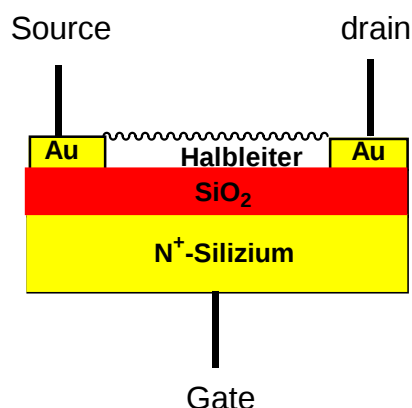


Abb. 61: Aufbau eines Feldeffekttransistors

Philips hat auf Basis von verschiedenen Polymeren eine voll flexible, integrierte Schaltung aus 326 Feldeffekttransistoren (FET) entwickelt.^[145, 146] Einsatzgebiet solcher einfacher Chips wird dabei in Anwendungen gesehen, in denen gerade die Flexibilität und Transparenz von Bedeutung ist, nicht jedoch Schaltzeiten. Eine weitere erfolversprechende Anwendung für organische Halbleiter von oligomeren und polymeren Thiophenen ist die Verwendung in Leuchtdioden (LED) als ladungstransportierende Schichten.^[141, 147, 148]

Als mögliche Verarbeitungsverfahren zur Herstellung dünner Filme bieten sich sowohl die Verarbeitung aus Lösung durch Spin-coating an als auch die Aufbringung der Materialien auf ein entsprechendes Substrat durch Sublimation. Eigenschaften und Leistungsfähigkeit dieser Materialien hängen jedoch nicht nur von der elektronischen Struktur, sondern auch in großem Maße von den supramolekularen Eigenschaften wie der Packung der Moleküle und der Morphologie dünner Filme und Kristalle aus diesen Molekülen ab.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher thiophenhaltige, wasserstoffbrückengebundene Komplexe der Trisimidazolinbase 5 (Abb. 62) für erste Untersuchungen ihrer optoelektronischen Eigenschaften und ihrer möglichen Verwendung in Feldeffekttransistoren oder Leuchtdioden hergestellt werden.

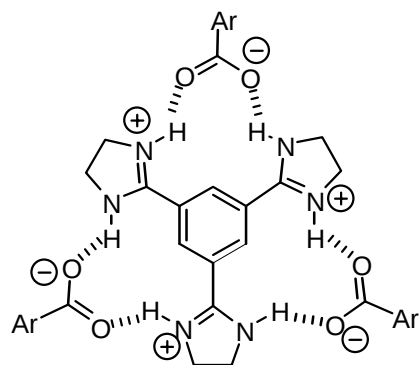


Abb. 62: Schematischer Komplex

Von Komplexen der Trisimidazolinbase **5** ist aus früheren Arbeiten in unserem Arbeitskreis bekannt, daß sie sowohl mit Carbonsäuren^[43, 46] als auch mit Tetrazolen^[47] Komplexe bilden. Lediglich der Modellkomplex **K51** der Trisimidazolinbase **5** mit Tetrazol zeigt einen völlig planaren und C_3 -symmetrischen Aufbau. Jedes Tetrazol geht drei Wasserstoffbrücken ein, wobei zwei Wasserstoffbrücken zwischen zwei benachbarten Stickstoffatomen des Tetrazols und den Imidazolinringen gebildet werden und die dritte zu eingelagerten Wassermolekülen. Der planare Komplex bildet Stapel entlang der kristallographischen Achse c mit einem Abstand von 3.31 Å.^[47]

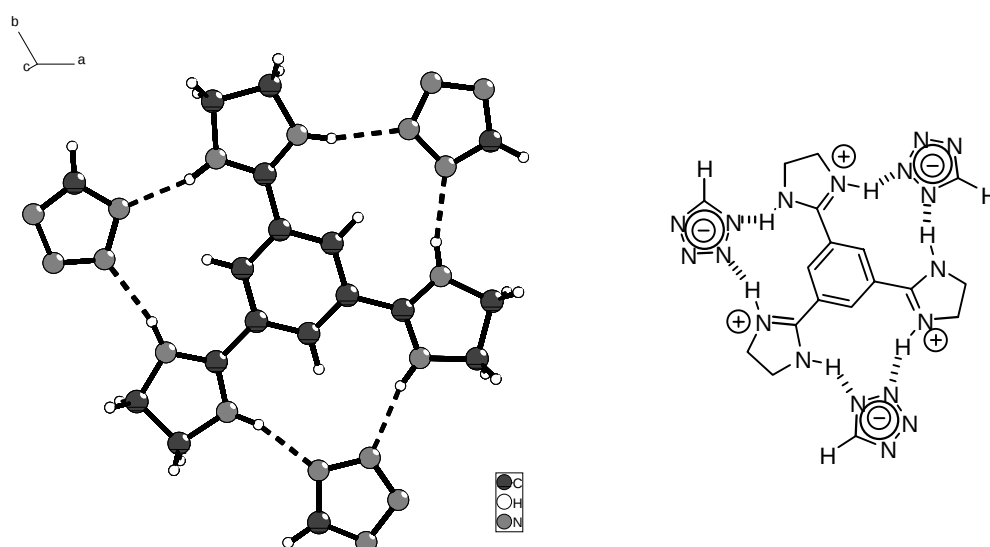
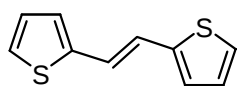


Abb. 63: Kristallstruktur vom Trisimidazolin-Tetrazol-Komplex **K51**

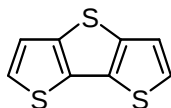
Im Vergleich dazu sind entsprechende Carbonsäurekomplexe nicht völlig planar. Während das Tetrazolat sehr gut in die Lücke zwischen zwei *meta*-ständigen Imidazolen paßt, ist die Carboxylatgruppe größer und dreht deutlich aus der Ebene des zentralen Benzolrings heraus. Kristallstrukturen von Stilbencarbonsäure-Komplexen zeigten nur geringe π -Überlappungen zwischen benachbarten Komplexen.^[48] Durch Untersuchungen von flüssigkristallinen Komplexen des Trisimidazolinbase **5** konnte jedoch gezeigt werden, daß es durchaus unter bestimmten Bedingungen zur Ausbildung von Stapeln kommen kann.^[47] Diese Stapelbildung der Trisimidazolinkomplexe sollte zu einer besseren Überlappung der π -Systeme in der Komplexperipherie und somit einer erhöhten Leitfähigkeit führen.

Aufgrund der leichteren Synthese und der höheren Thermostabilität wurden im Rahmen dieser Arbeit bevorzugt Carbonsäuren und nicht Tetrazole verwendet. Eine Verarbeitung der wasserstoffbrückengebundenen Komplexe durch Sublimation schien nicht sinnvoll, weil sie aufgrund ihres zum Teil hohen Molekulargewichts schlecht sublimierbar sein dürften und man nicht sicher sein kann, daß eventuell durch Sublimation erhaltene Filme im μm -Bereich dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial haben. Daher sollten Komplexe hergestellt werden, welche sich aus Lösung durch Spin-coating verarbeiten lassen. Da man bei wasserstoffbrückengebundenen Carbonsäure-Trisimidazolin-Komplexen auf polare Lösungsmittel verzichten muß, um eine Dissoziation der Komplexe zu vermeiden, ist eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform wünschenswert. Diese kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Eine Möglichkeit besteht in der Einführung von löslichkeitsfördernden Gruppen in der Peripherie des Komplexes. Alternativ dazu kann man auch durch den Einsatz von verzweigten („dendritischen“) Strukturen eine Aggregation der einzelnen, meist scheibenförmigen Komplexe in Lösung verhindern.

Als elektronenreiche π -Systeme wurden Dithienothiophen (DTT) und Dithienoethylen (DTE) gewählt, von denen bereits Oligomere und Polymere auf ihren möglichen Einsatz in LEDs und FETs umfangreich untersucht wurden.^{[141, 149,}



DTE



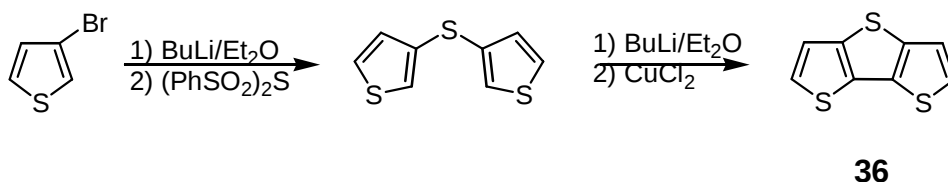
DTT

Abb. 64: Strukturformeln von DTE und DTT

Aufgrund seines planaren π -Systems ist DTT für eine optimale Packung im Festkörper besonders geeignet. Carbonsäuren auf Basis von DTE erschienen aufgrund der vielseitigen Synthesemöglichkeiten als auch der leichten Modifizierung interessant. Für die Tests wurden einige repräsentative Vertreter ausgewählt, die sich in ihrer Konjugationslänge und Löslichkeit unterscheiden.

2.4.1 Synthese von thiophenhaltigen Komplexen

Dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophen (DTT) **36**, welches in einer 2-stufigen Synthese aus 3-Bromthiophen hergestellt werden kann, wurde freundlicherweise von J. J. Morrison zur Verfügung gestellt.^[149, 151]

**Abb. 65:** Synthese von DTT **36**

Diese Verbindung konnte durch eine säurekatalysierte Bromierung mit NBS^[152] in das Bromid **37** überführt werden.^[153] Das Nitril **38** konnte analog einer in der Literatur beschriebenen Reaktion von Arylhalogeniden mit CuCN^[154] trotz Syntheseoptimierung nur mit schlechten Ausbeuten erhalten werden. Durch Umsetzung des Nitrils mit NaN₃/NH₄Cl in NMP entstand dann das Tetrazol **39** in mäßigen Ausbeuten.

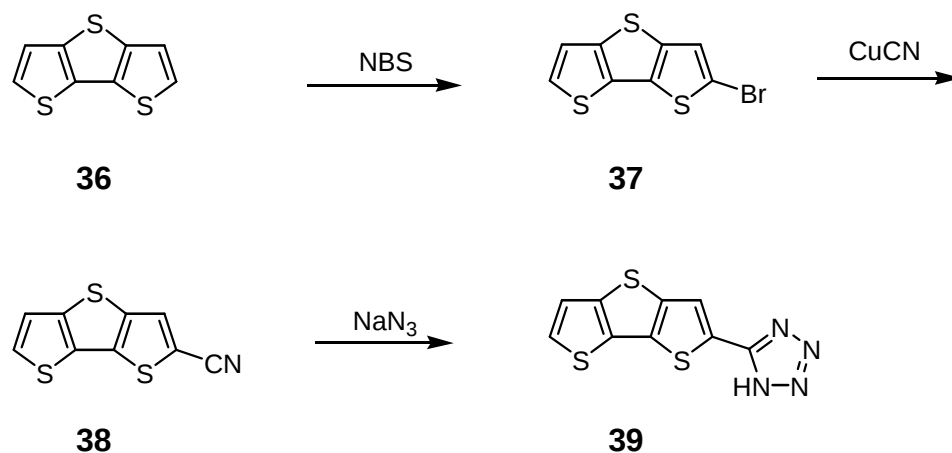


Abb. 66: Synthese von DTT-Tetrazol

Die literaturbekannten (*E*)- und (*Z*)-Dithienylacrylsäuren **39a** und **39b** wurden durch Knoevenagel-Kondensation von Thienylessigsäure und Thiophen-carbaldehyd gebildet, und durch Gradientensublimation gereinigt.^[155]

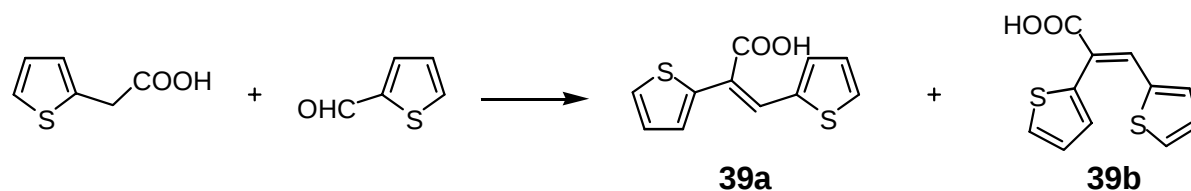


Abb. 67: Synthese der Dithienylacrylsäuren (DTA)^[155]

Da der Trisimidazolinkomplex der 5-(2-Thiophen-2-ylvinyl)thiophen-2-carbonsäure unlöslich in apolaren Lösungsmitteln war, mußten löslichkeitsfördernde Gruppen eingeführt werden. Eine direkte Monoalkylierung von DTE wie auch von DTT ließ sich aufgrund der gleichen Reaktivität der 2-Position der beiden Thiophenringe nicht erreichen. Daher mußte die olefinische Doppelbindung im letzten Schritt eingeführt werden. Das für eine Wittig-Horner-Reaktion notwendige Phosponat **45** konnte durch zweistufige Synthese aus dem kommerziell erhältlichen Thienylmethanol **43** durch Reaktion mit Thionylchlorid und anschließender Reaktion mit Triethylphosphit erhalten werden.^[156] Der alkylierte Aldehyd **42** wurde ebenfalls durch eine zweistufige Synthese aus Thiophencarbaldehyd hergestellt.

Die Aldehydfunktion mußte als Dioxolan geschützt werden.^[157] Das Dioxolan **41** konnte durch Lithiierung, anschließender Reaktion mit Alkylhalogeniden und Entschützung zu dem entsprechenden 5-Alkylthiophencarbaldehyden umgesetzt werden. Durch eine Horner-Emmons-Reaktion von **45** und **42** entstand das monoalkylierte Dithienoethylen **46**. Lithiierung und Reaktion mit Kohlendioxid lieferte schließlich in guten Ausbeuten die Carbonsäure **47**.

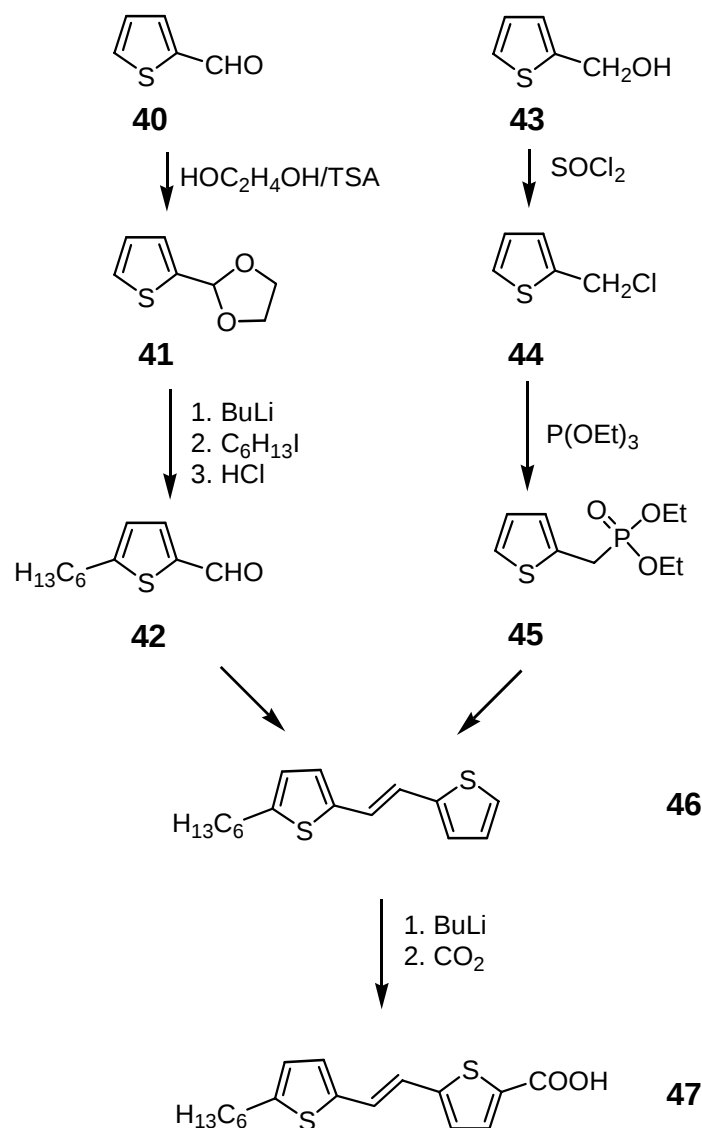


Abb. 68: Synthese der Hexyl-DTE-carbonsäure **47**

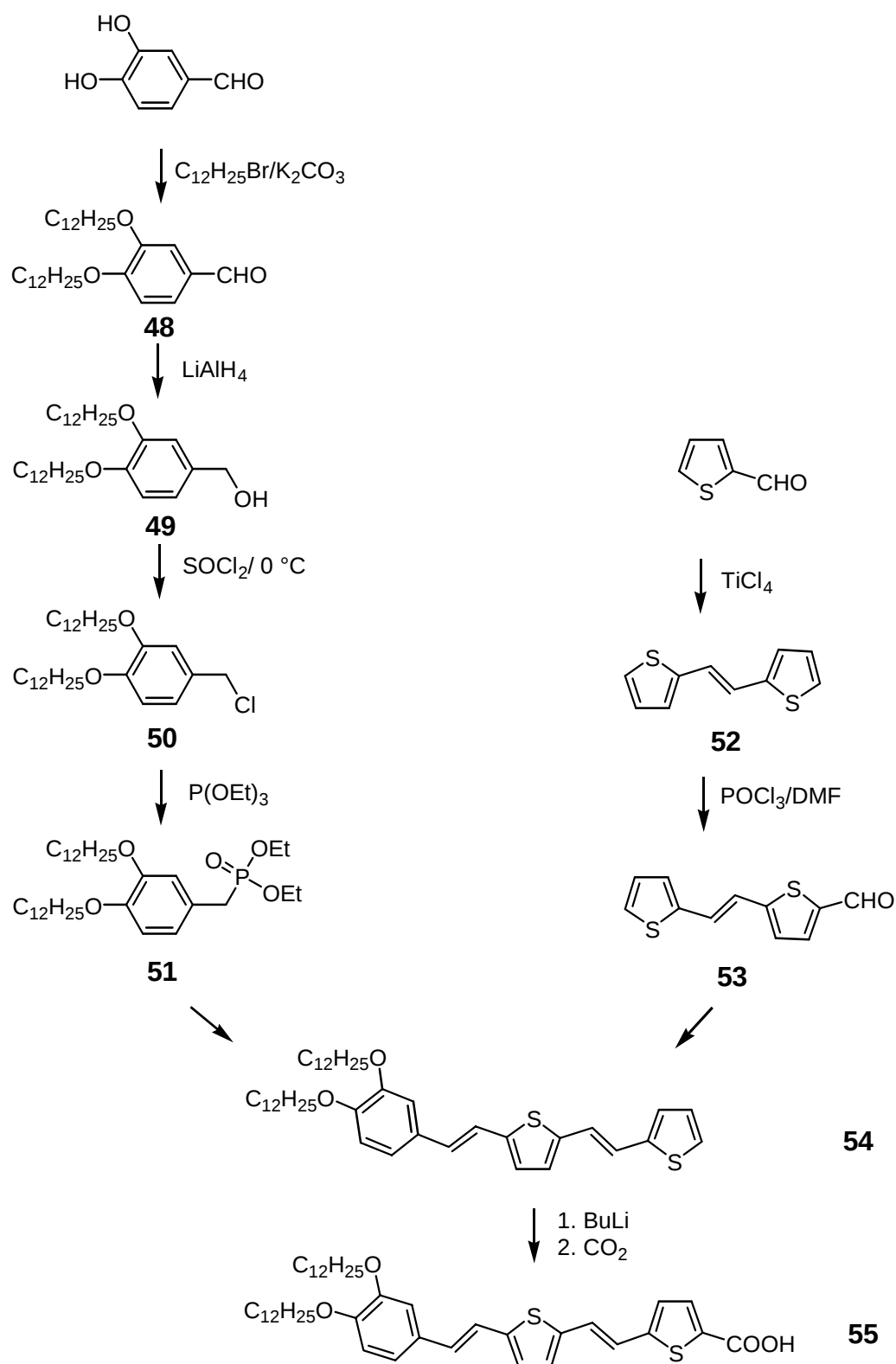


Abb. 69: Synthese von 55

Analog zur Synthese von **47** erfolgte die Synthese der Carbonsäure **55**, die sich durch ein größeres π -System und zwei zusätzliche löslichkeitsfördernder Dodecyloxyreste auszeichnet. Der Aldehyd **53** wurde nach entsprechenden Literaturvorschriften durch eine McMurry-Reaktion und anschließender Vilsmeier-Reaktion aus Thiophencarbaldehyd synthetisiert.^[158] Durch Horner-Emmons-Reaktion von **53** und dem Phosphonat **51**, das durch vierstufige Synthese ausgehend von Dihydroxybenzaldehyd zugänglich war, konnte **54** dargestellt werden. Die Carbonsäure **55** wurde schließlich durch Lithiierung und Umsetzung mit Kohlendioxid analog zu **47** erhalten.

Die Komplexe der thiophenhaltigen Carbonsäuren mit der Trisimidazolinbase **5** wurden aus Ethanol beziehungsweise Toluol-Methanol-Gemischen kristallisiert. Das Vorliegen der Komplexe konnte bei den chloroformlöslichen Komplexen durch ein charakteristisches ^1H -NMR-Signal bei $\delta_{\text{H}} \approx 10.0$ für die Trisimidazolinbase **5** nachgewiesen werden.^[46]

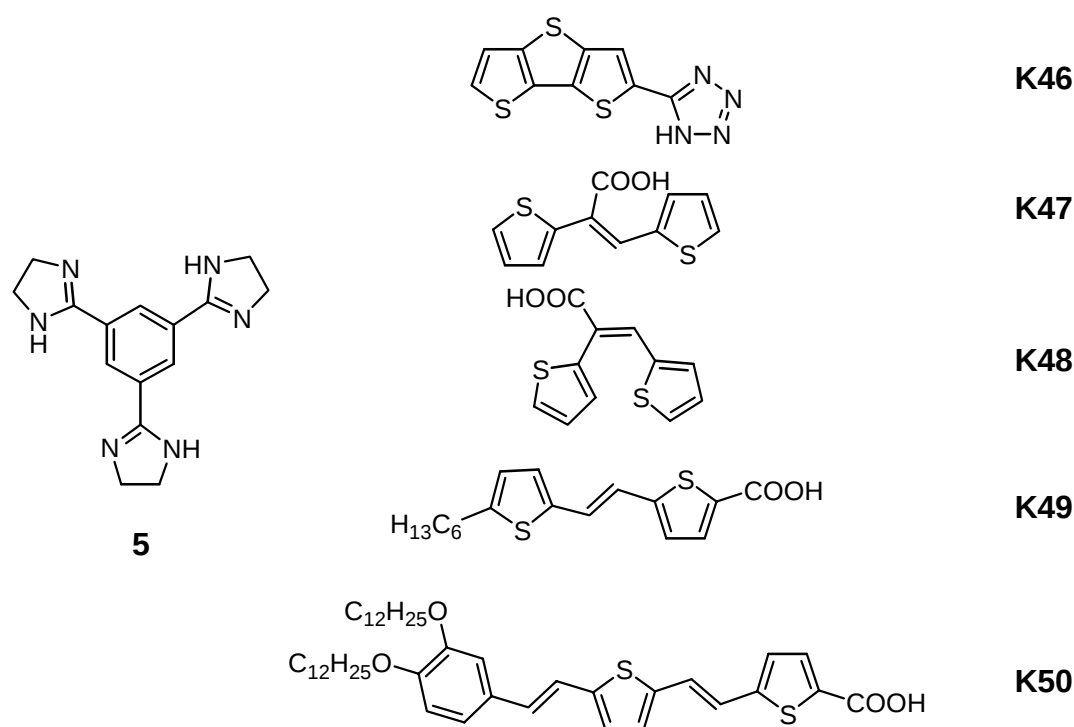


Abb. 70: Übersicht der thiophenhaltigen Komplexe mit Trisimidazolinbase **5**

2.4.2 Untersuchungen

Sowohl der von mir hergestellte Tetrazolkomplex **K46** als auch der von J. Morrison synthetisierte DTT-Carbonsäurekomplex **K52** waren wegen fehlender löslichkeitsfördernder Gruppen unlöslich in Chloroform. Die Komplexe **K47** und **K48** wiesen demgegenüber eine erstaunlich hohe Löslichkeit (>30 mg/mL) in Chloroform auf. Wie semiempirische Rechnungen zeigen, können die Acrylsäuren **39a** und **39b** nicht planar, sondern müssen leicht verdrillt sein, wie es schon in früheren Arbeiten mittels UV-Untersuchungen vorhergesagt wurde.^[155] Die Thiophenringe sind zur Doppelbindung um $20-40^\circ$ gedreht, so daß die Carbonsäuregruppe nahezu senkrecht ($\sim 80^\circ$) zur Doppelbindung stehen muß. Dies wird auch durch die Röntgenstruktur der literaturbekannten Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylcarbonsäure bestätigt. Sowohl die aromatischen Ringe ($25-33^\circ$) als auch die Carbonsäuregruppe sind (69°) aus der Ebene gedreht.^[159] Die starke Verdrillung der Carbonsäuregruppe wirkt sich auch auf die Komplexe der Dithienylacrylsäuren **K47** und **K48** aus. Es wird wahrscheinlich eine Stapelung der Komplexe unterdrückt und die Löslichkeit im Vergleich zu völlig planaren Carbonsäuren stark erhöht, ohne daß zusätzliche löslichkeitsfördernde Gruppen notwendig sind. Da diese Komplexe aufgrund der starken Verdrillung der π -Systeme allerdings auch nicht mehr zur optimalen Ausbildung von π -Stapeln befähigt sind, wurden die Carbonsäuren **47** und **55** synthetisiert, von denen ich annahm, daß sie eine bessere Überlappung der π -Systeme zulassen würden.

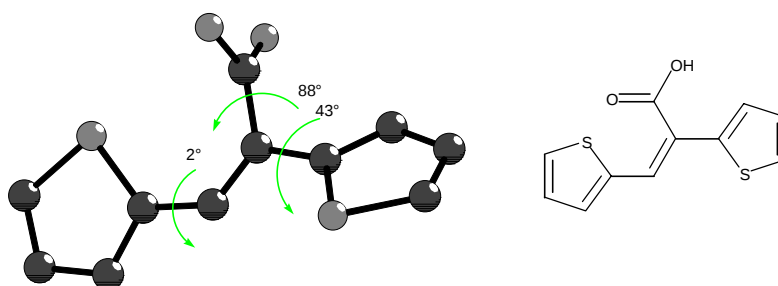


Abb. 71: semiempirisch optimierte Konformation von **39a**

Der 3:1-Komplex zwischen dem Trisimidazolin und der hexylsubstituierten Carbonsäure **47** zeigte aufgrund seiner löslichkeitsfördernden Hexylgruppen eine ausgezeichnete Löslichkeit in Chloroform, die ein Spin-coating aus Chloroform ermöglichte. Von Komplex **K50** konnten (trotz der geringeren Löslichkeit aufgrund des größeren π -Systems) ebenfalls dünne Filme durch Spin-Coating aus Chloroform erhalten werden.

In einer Zusammenarbeit mit Prof. H. L. Gomes und Dr. P. Stallinga an der Universität von Faro (Portugal) wurden Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften von **K47**, **K48** und **K50** in Dioden, Schottkydioden und Feldeffekttransistoren durchgeführt. Ein durch Spin-coating von **K50** auf ein n^+ -Siliziumsubstrat und Kontaktierung mit Goldelektroden erhaltenes Schaltelement zeigte eine typische Strom-Spannungskennlinie für eine Diode (Abb. 72). Die Diode zeigte in Durchlaßrichtung einen erheblich größeren Stromfluß als in Sperrichtung. Der Verstärkungsfaktor dieser Diode, dem Verhältnis der Stromflüsse in Durchlaß- und Sperrichtung, betrug 10^4 . Unsere Materialien verhielten sich unter diesen Bedingungen, wie erwartet, wie ein p -Halbleiter.

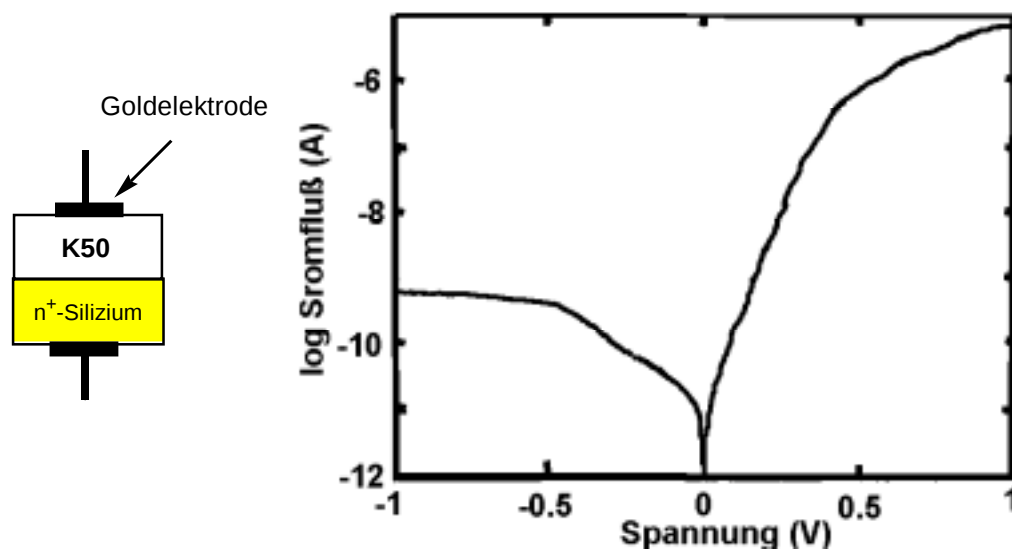


Abb. 72: Aufbau und Strom-Spannungskennlinie einer Diode aus n^+ -Silizium und **K50**

Es wurde ebenfalls eine Strom-Spannungskennlinie einer Schottkydiode aus **K50** und Aluminium gemessen. Die niedrigen Stromdichten lassen bei **K50** auf einen geringen Dotierungsgrad schließen.

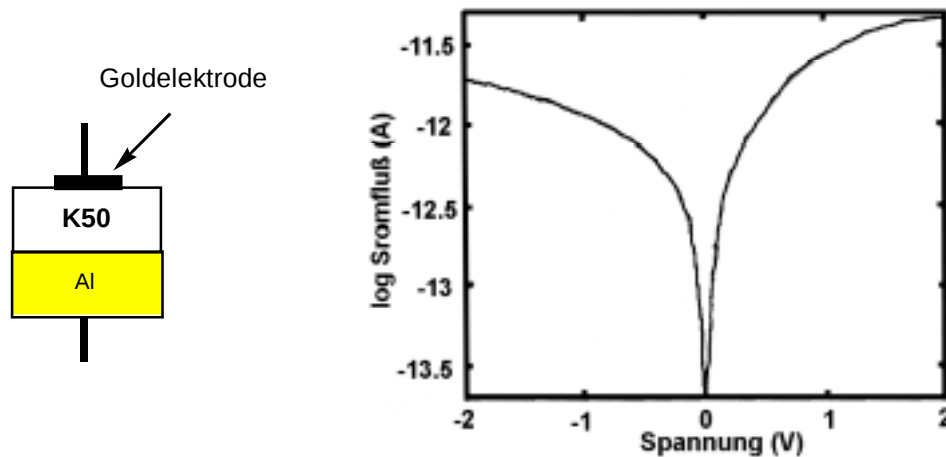


Abb. 73: Aufbau und Strom-Spannungslinie der Schottkydiode zwischen Aluminium und **K50**

Sowohl die Messung einer planaren Au/**K50**/Au-Diode als auch einer ITO/**K50**/Al-Diode zeigte eine Unstetigkeit in der Strom-Spannungskennlinie. Bei Feldstärken größer als ca. 20 MV/m wechselt das Material reproduzierbar von einem schwach leitenden Zustand in einen stark leitenden Zustand. Bei Unterschreitung einer Feldstärke von 5 MV/m kehrt das Material in den niedrig leitenden Zustand zurück. Bisher konnte dafür noch keine Erklärung gefunden werden, da sie nicht bei den entsprechenden Dioden von **K47** und **K48** auftreten. Aufgrund des gleichen chemischen Aufbaus der Komplexe ist eine Änderung im Leitungsmechanismus bei hohen Feldstärken bei nur einer Substanz unwahrscheinlich und die Ursache ist eventuell in den unterschiedlichen Reinheitsgraden oder Materialeigenschaften der Substanzen zu suchen.

Diese ersten Untersuchungen an Dioden konnten zwar zeigen, daß die Komplexe bei genügend hohen Feldstärken einen Stromfluß zulassen. Damit ist zwar eine Bedingung für die Verwendung als Halbleitermaterial in Feldeffekttransistoren erfüllt, allerdings waren alle Versuche, die Komplexe als ladungstransportierende Schichten in FETs einzusetzen, erfolglos. Es ist wohl nicht möglich, über eine FET-Struktur Ladungsträger in diese Komplexe zu

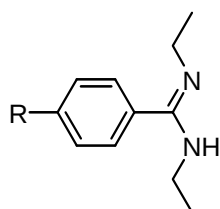
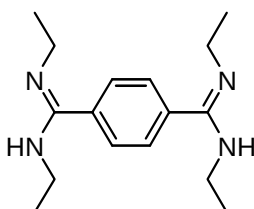
induzieren. Dafür sind wohl die Materialeigenschaften der Komplexe nicht geeignet. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob dies auf zu kleine konjugierte π -Systeme oder zu geringe π -Überlappungen zurückzuführen ist oder ob es sich um ein generelles Problem bei den wasserstoffbrücken- gebundenen Komplexen handelt.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt dieser Dissertation standen die Synthese und Untersuchung supramolekularer Strukturen basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen organischen Basen (Amidine, Pyridine) und Säuren (Carbonsäuren, Tetrazolen).

So ist von Arginin bzw. Guanidinen bekannt, daß sie mit Carbonsäuren starke Wasserstoffbrücken ausbilden und daß diese Wechselwirkung sowohl in einer Reihe von Enzym-Substrat-Komplexen vorkommt als auch bei der Tertiärstruktur vieler Proteine eine wichtige Rolle spielt. Die Wechselwirkung von Tetrazolen, einer bioisosteren Gruppe für Carbonsäuren, mit Argininen scheint hingegen keine Bedeutung zu haben. Ich bin daher in meiner Arbeit der Frage nachgegangen, wie die Bindung zwischen Tetrazol und einer Amidinbase, als Ersatz für Guanidine, aussieht.

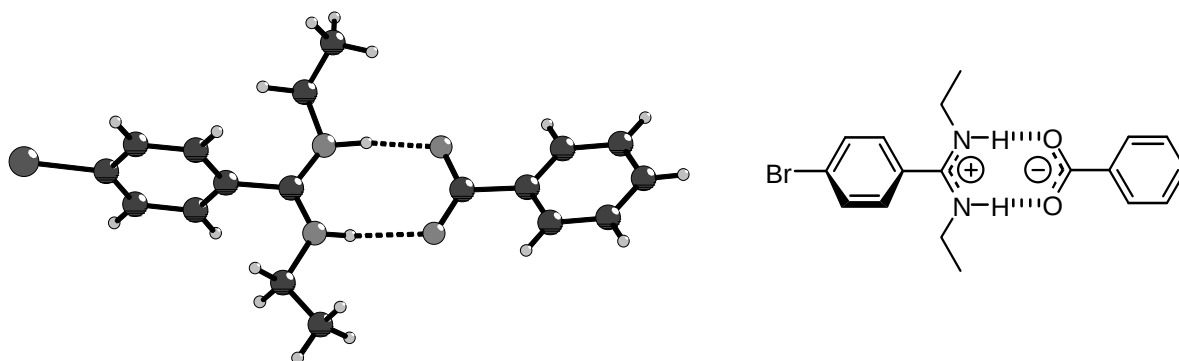
Ausgehend von dem erstmalig synthetisierten Amidin **9a** und den Amidinen **9b** und **10** wurden diverse Komplexe mit Tetrazolen und Carbonsäuren hergestellt.

**9****10**

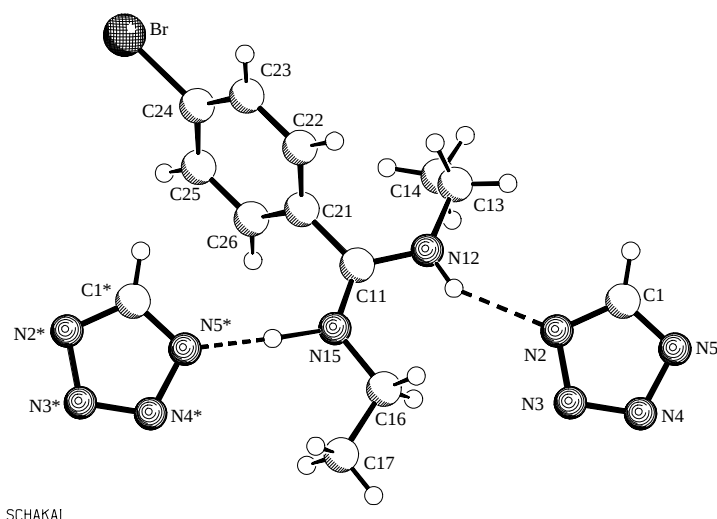
a R = Br

b R = Et

Durch Röntgenstrukturanalyse der Amidin-Carbonsäure-Komplexe **K16** und **K17** konnte die Ausbildung von zwei nahezu linearen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amidiniumion und Carboxylat im Festkörper nachgewiesen werden.

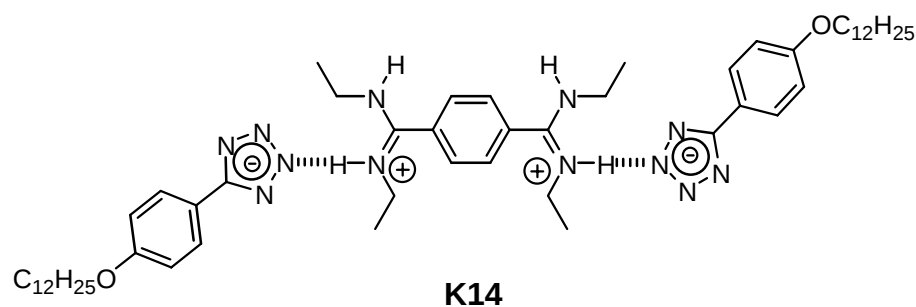
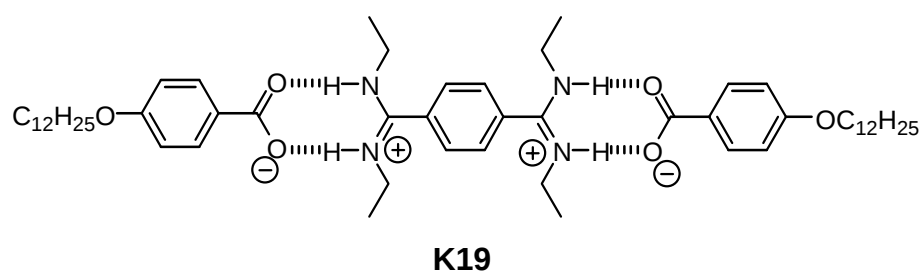
Abb. 74: Kristallstruktur von **K16**

Komplexe der Amidine mit Tetrazol wurden ebenfalls erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Amidine in diesen Tetrazol-Komplexen liegen in der *E,Z*-Konfiguration vor und gehen Wasserstoffbrücken zu zwei unterschiedlichen Tetrazolen ein. Dabei sind die Stickstoffatome N^1 und N^4 des Tetrazols in Wasserstoffbrücken eingebunden.

Abb. 75: Kristallstruktur von **K1**

Umfangreiche NMR-Untersuchungen der Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln zeigten, daß die Struktur in Lösung stark abhängig von verschiedenen Faktoren ist. Frühere NMR-Arbeiten von R. Schönfeld belegten, daß die entsprechenden Amidin-Carbonsäure-Komplexe sowohl in apolaren Lösungsmitteln wie Chloroform als auch in den polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril und DMSO ausschließlich in der *E,E*-Konfiguration vorliegen. Bei den hier vorgestellten Komplexen wurde jedoch je nach Bedingungen sowohl das *E,E*- als auch das *E,Z*-Isomer beobachtet. Aufgrund einer geringeren Assoziationskonstante der Tetrazole im Vergleich zu den Carbonsäuren liegt das Amidin in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol oder DMSO unkomplexiert in der *E,Z*-Konfiguration vor und in weniger polaren Lösungsmittelgemischen in der *E,E*-Konfiguration (Abb. 35). Eine 1:1-Komplexstöchiometrie ließ sich durch einen Jobplot bestätigen. Die Assoziationskonstante zwischen Tetrazolat und Amidiniumion wurde durch Verdünnung von **K1** zu 1500 M^{-1} ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$, 97:3) und 4000 M^{-1} ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$, 6:1) bestimmt. In konzentrierten Chloroformlösungen liegt das Amidin aufgrund von Aggregationsprozessen sowohl in der *E,E*- als auch der *E,Z*-Konfiguration vor.

Weitere vergleichende Untersuchungen der Assoziationskonstanten der Amidine mit Carbonsäuren und Tetrazolen wurden mittels Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie durchgeführt. Da Komplexe wie **K1** oder **K16** neutral sind und keinen Vergleich der 1:1-Komplexe mittels ESI-MS zulassen, wurden die Terephthalamidinkomplexe **K14** und **K19** hergestellt.



Der Einsatz dieser Komplexe erlaubte nach Verlust eines Liganden die Beobachtung einfach positiver geladener 1:1-Komplexe zwischen Amidinen und Carbonsäuren bzw. Tetrazolen. Die Messung einer äquimolaren Mischung beider Komplexe und ein Vergleich der Intensitäten für die beiden 1:1-Komplexe zeigte eine erhöhte Stabilität der Tetrazolkomplexe gegenüber Carbonsäurekomplexen in Acetonitril/Methanol. In diesem Lösungsmittelgemisch liegen die Amidine hauptsächlich in der *E/Z*-Konfiguration vor. Unter diesen Bedingungen bildet das Tetrazolat einen stärkeren Komplex aus als ein vergleichbares Carboxylat.

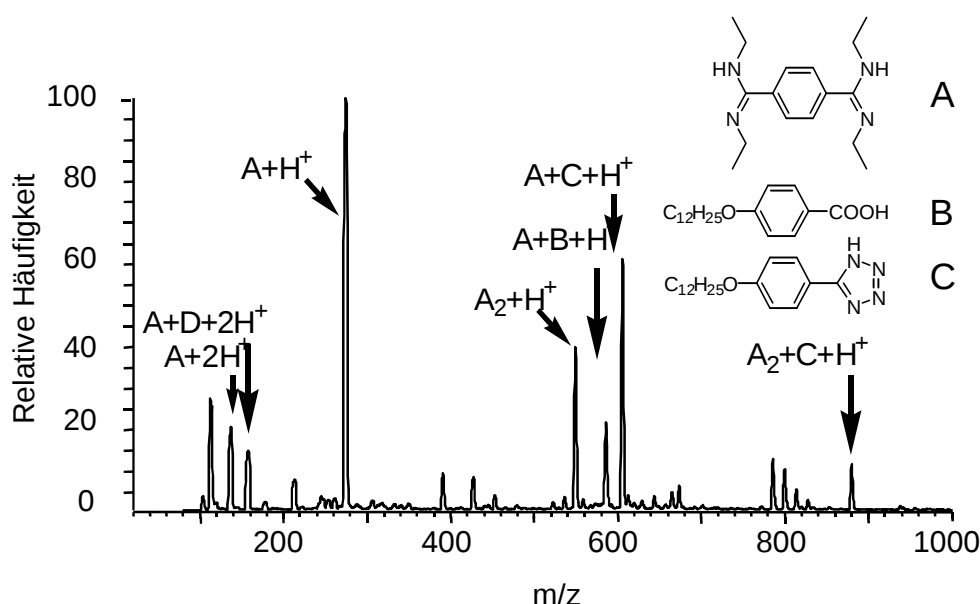
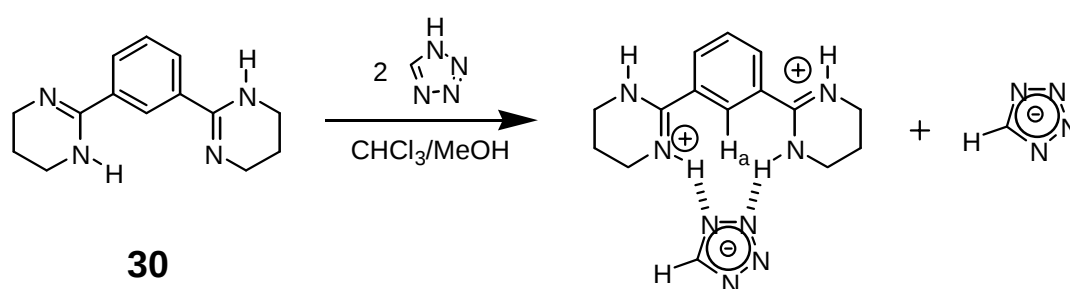


Abb. 76: ESI-Massenspektrum einer 1:1-Mischung von **K19** und **K14**

Es konnte somit gezeigt werden, daß Tetrazole mit alkylsubstituierten Benzamidinen sowohl im Kristall als auch in Lösung zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt sind. Weitere Arbeiten an unsubstituierten Amidinen und Guanidinen müssen in Zukunft zeigen, inwieweit diese Ergebnisse auf biologische relevantere Systeme übertragen werden können. Die

Annahme liegt jedoch nahe, daß Tetrazolate mit Guanidin/Arginin ähnliche flexible Bindungsmodi eingehen.

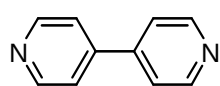
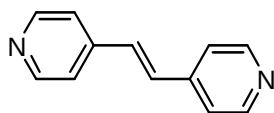
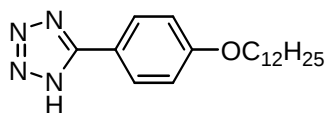
Von einer Reihe von tetrazolhaltigen Inhibitoren des Angiotensin-II-Rezeptors (z. B. Losartan) ist bekannt, daß sie durch zwei basische Aminosäuren (Lysin oder Histidin) im Rezeptor gebunden werden. Die in unseren Arbeitskreis verwendete metasubstituierte Bis(tetrahydropyrimidin)base **30** ist gleichermaßen in der Lage, ein Carboxylat^[110] oder Tetrazolat^[96] zwischen den beiden Tris(tetrahydropyrimidin)ringen mittels zweier Wasserstoffbrücken zu komplexieren.



Durch ein NMR-Verdünnungsexperiment konnte eine Assoziationskonstante K_a von $(11\,000 \pm 4300) \text{ M}^{-1}$ in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (97:3) bestimmt werden. Ebenfalls durchgeführte ESI-MS-Messungen entsprechender Bis(tetrahydropyrimidin)-komplexe zeigten ebenfalls eine größere Stabilität der Tetrazolkomplexe im Vergleich zu analogen Carbonsäurekomplexen.

Wasserstoffbrückengebundene Komplexe aus Pyridinderivaten und Carbonsäuren zählen zu einer bedeutenden Klasse von supramolekularen Flüssigkristallen.^[115-120] Im Rahmen meiner Arbeit habe ich untersucht, inwieweit auch Tetrazole mit diversen Pyridinderivaten supramolekulare Komplexe bilden und ob diese Komplexe flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. Dazu wurden Kombinationen von 4,4'-Bipyridinyl **BPY**, *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen **BPYE** und anderen Pyridinderivaten mit diversen Tetrazolen hergestellt.

Durch Messung der binären Phasendiagramme von **BPY/22f** bzw. von **BPYE/22f** konnte zunächst die Ausbildung entsprechender 1:2-Komplexe bestätigt werden.

**BPy****BPyE****22f**

Thermische und polarisationsmikroskopische Untersuchungen ließen zwar Phasenübergänge schließen, flüssigkristalline Phasen konnten aber durch Röntgenbeugungsexperimente nicht bestätigt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lieferten neue grundlegende Informationen über den Aufbau supramolekularer Strukturen auf der Basis von nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen Tetrazolen und Amidinen bzw. Pyridinen. Obwohl sich Tetrazole in vielen Bereichen ähnlich wie Carbonsäuren verhalten, unterscheiden sich die Tetrazole als sehr flexible Wasserstoffbrückenakzeptoren in ihrer Bindung mit Amidinen sowohl im Kristall als auch in Lösung stark. Da die Bindung von Tetrazolen mit unsubstituierten Amidinen und Guanidinen vergleichbar sein sollten, werden die Ergebnisse über die vielfältigen Bindungsmöglichkeiten von Tetrazolen überaus nützlich für das Verständnis von tetrazolhaltigen Wirkstoffen in der medizinischen Chemie sein.

4 Experimenteller Teil

4.1 Apparatives

^1H -NMR-Spektroskopie:	Varian EM 390 (90 MHz) Varian VXR 200 (200 MHz) Bruker AC 200 (200 MHz) Varian VXR 300 (300 MHz) Bruker DPX 400 (400 MHz) Bruker DRX 500 (500 MHz) (TMS als interner Standard)
^{13}C -NMR-Spektroskopie:	Bruker DRX 500 (125 MHz) Bruker AC 200 (50 MHz)
^{31}P -NMR-Spektroskopie:	Bruker DRX 500 (202 MHz) Varian VXR 200 (81 MHz)
Schmelzpunktbestimmung:	Olympus BH-2 Polarisationsmikroskop mit Linkam THMS 600 Heiztisch und einem TMS 91 Temperaturregler
DSC:	Mettler DSC 30 mit TC 11/TA 4000 Prozessor
Infrarotspektroskopie:	Bruker Vector 22 FT-IR-Spectrophotometer
Massenspektroskopie:	EI-MS: Varian MAT 311 A (70 eV) Finnigan Mat 8200 CI-MS: Finnigan INCOS 50 ESI-MS: Thermoquest Automass Benchtop LC/GC-MS
Elementaranalyse:	Pharmazeutisches Institut der Heinrich-Heine- Universität, Düsseldorf

4.2 Ausgangschemikalien und Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destillativ gereinigt und falls nötig mit üblichen Methoden absolutiert.

4.3 Synthesen

4.3.1 Synthese der Nitrile

3-Dodecyloxybenzonitril 19

Eine Suspension von 5.01 g (42 mmol) 3-Hydroxybenzonitril, 15.7 g (61 mmol) 1-Dodecylbromid, 8.40 g (61 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumiodid in 200 mL Aceton wurde für 48 h unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde heiß filtriert und das Filtrat wurde am Rotationverdampfer eingeeengt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 30 mL 1 M Natronlauge gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und erneut am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde im Kugelrohr destilliert.

Ausbeute: 11.1 g (92 %). Sdp.: 200 °C/0.1 mbar. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.20-1.40 (m, 16 H), 1.40-1.50 (m, 2 H), 1.75-1.82 (m, 2 H), 3.96 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 7.10-7.40 (m, 4 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 14.1 (CH_3), 22.7, 25.9, 29.0, 29.34, 29.36, 29.55, 29.58, 29.64, 29.66, 31.9, 68.4 (CH_2), 117.3, 118.8, 119.8, 124.2 (CH), 113.1, 130.2, 159.2. MS (CI, NH_3): m/z 287 (M^+ , 5 %), 305 ($\text{M}+\text{NH}_4^+$, 100), 322 ($\text{M}+\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$, 30). IR (Film, cm^{-1}): ν 2925, 2854, 2231, 1598, 1579, 1468, 1327, 1291, 1263, 789, 682. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}$ (287.44): C, 79.39; H, 10.17; N, 4.87. Gefunden: C, 78.52; H, 10.13; N, 4.72.

Die Verbindungen 4-Decyloxybenzonitril **21e**^[75, 76] und 4-Hexyloxybenzonitril **21c**^[75] wurden nach der selben Vorschrift hergestellt.

Bis[2-(2-(benzonitril-4-yl)-ethoxy)-ethyl]ether 25

Eine Suspension von 15.1 g (30 mmol) Bis-{2-[2-(toluol-4-sulfonyloxy)ethoxy]ethyl}ether^[80, 81], 8.60 g (72 mmol) 4-Hydroxybenzonitril und 12.4 g (90 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat in 50 mL NMP wurde für 48 h bei 90 °C gerührt. Es wurden 50 mL Wasser und 50 mL gesättigte Natriumchloridlösung zugesetzt. Die Lösung wurde mit 500 mL Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde zuerst mit 100 mL 3 M Natronlauge und dann mit 100 mL 2 M Salzsäure gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.30 g (72 %). Schmp. (DSC): 90 °C (163 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3.56-3.66 (m, 8 H), 3.77 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H), 4.07 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H), 6.87, 7.46 (AA'XX', 4 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 67.4, 69.0, 70.2, 70.5 (CH₂), 115.0, 133.5 (CH), 103.6, 118.8, 161.7. MS (CI, NH₃): *m/z* 331 (100 %), 414 (M+NH₄⁺, 50). IR (KBr, cm⁻¹): ν 2927, 1616, 1501, 1260, 1122, 1061, 840. Elementaranalyse ber. für C₂₂H₂₄N₂O₅ (396.44): C, 66.65; H, 6.10; N, 7.07. Gefunden: C, 62.49; H, 6.05; N, 7.50.

4.3.2 Synthese der Tetrazole

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung von Tetrazolen

a) NaN₃ in Toluol^[77]

Eine Lösung von 10 mmol Nitril, 12.5 mmol NaN₃ und 12.5 mmol NEt₃·HCl in 20 mL Toluol werden 96 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wird mit 5 mL Wasser und 1 mL konz. Salzsäure versetzt und die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, und der erhaltene

Feststoff wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Chloroform/Methanol, 9:1).

b) NaN_3 in NMP^[78, 79]

Eine Lösung von 10 mmol Nitril, 20 mmol NaN_3 und 20 mmol NH_4Cl in 20 mL NMP werden 48 h bei 110 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wird mit 5 mL Wasser und 1 mL konz. Salzsäure versetzt und die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, und der erhaltene Feststoff wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Chloroform/Methanol, 9:1).

c) Me_3SiN_3 ^[82, 83]

Unter Argon werden 15 mL einer Lösung von Trimethylaluminium in Toluol (2 M) auf 0 °C gekühlt und mit 24 mmol Me_3SiN_3 versetzt. Zu dieser Lösung werden 20 mmol Nitril in 10 mL Toluol zugetropft und die Reaktionsmischung zuerst für 2 h bei RT und danach für 16 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10 mL halbkonz. Salzsäure beendet. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert und durch Soxhlet-Extraktion gereinigt.

Die Verbindungen 5-(4-Dodecyloxyphenyl)tetrazol **22f**^[48], 5-(4-Bromphenyl)tetrazol^[160], 5-(4-*tert.*-Butylphenyl)tetrazol^[161] und 5-(2-Bromphenyl)tetrazol^[162] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

5-Methyltetrazol **23b**

Methode A

Ausbeute: 860 mg (8 % nach Sublimation). Schmp. (DSC): 142 °C (172 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 2.49 (s). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 8.3 (CH_3), 152.2. MS (GC/MS, EI): m/z 56 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$, 100 %), 84 (M^+ , 10).

5-Methyltetrazol-d₃ 23c

Methode A

Ausbeute: 1.00 g (11 % nach Sublimation). Sublimationspunkt: 100 °C/10⁻⁶ mbar. Schmp. (DSC): 144 °C (180 J/g). ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ 7.6 (sept, *J* = 20 Hz), 152.0. MS (EI): *m/z* 87 (M⁺, 20 %), 86 (21), 59 (M⁺-N₂, 100). MS (EI): *m/z* 87.0628 (M⁺). IR (KBr, cm⁻¹): ν 3150, 3012, 2870, 2729, 2621, 1581, 1563, 1390, 1258, 1136, 1061, 1038, 997, 927. Elementaranalyse ber. für C₂H₄N₄ (84.08): C, 28.57; H, 4.80; N, 66.64. Gefunden: C, 27.78; H, 4.72; N, 64.62.

5-Undecyltetrazol 23a

Methode A

Ausbeute: 7.12 g (64 % nach Säulenchromatographie). Schmp. (DSC): 68 °C (112 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.81 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.20-1.30 (m, 14 H), 1.35-1.45 (m, 2 H), 1.69-1.76 (m, 2 H), 2.96 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 14.5 (CH₃), 23.0, 23.9, 28.1, 29.1, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 30.0, 32.3 (CH₂), 157.3. MS (CI, NH₃): *m/z* 225 (M+H⁺, 15 %), 242 (M+NH₄⁺, 100), 259 (M+NH₃+NH₄⁺, 20). IR (KBr, cm⁻¹): ν 3225, 2955, 2916, 2849, 1547, 1472, 1077. Elementaranalyse ber. für C₁₂H₂₄N₄O (224.35): C, 64.24; H, 10.78; N, 24.97. Gefunden: C, 64.37; H, 11.01; N, 24.42.

Bis[2-(2-(4-(tetrazol-5-yl)-phenyl)-ethoxy)-ethyl]ether 26

Methode C

Ausbeute: 3.14 g (65 % nach Säulenchromatographie). Schmp. (DSC): 53 °C (21 J/g), 154 °C (44 J/g), ~200 °C (Zers.). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3.70-3.76 (m, 8 H), 3.89 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H), 4.17 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H), 7.02, 7.92 (AA'XX', 4 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 67.8, 69.7, 70.8, 70.9 (CH₂), 115.5, 129.0 (CH), 116.6, 134.2, 161.4. MS (CI, NH₃): *m/z* 483 (M+H⁺, 50 %), 500 (M+NH₄⁺, 100 %). IR (KBr, cm⁻¹): ν 3447, 2926, 2876, 1616, 1501, 1260, 1220, 1061, 840. Elementaranalyse ber. für C₂₂H₂₆N₈O₅ (482.50): C, 54.77; H, 5.43; N, 23.22. Gefunden: C, 54.55; H, 5.48; N, 22.48.

5-(4-Ethoxyphenyl)tetrazol 22a^[163]

Methode A

Schmp. (DSC): 198 °C (34 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 1.36 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 4.12 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 7.14, 7.96 (AA'XX', 4 H). ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ 14.4 (CH₃), 63.3 (CH₂), 115.1, 128.5 (CH), 116.0, 154.7, 160.7. IR (KBr, cm⁻¹): ν 1614, 1506, 1263, 1043. MS (CI, NH₃): *m/z* 191 (M+H⁺, 7 %), 208 (M+NH₄⁺, 60), 225 (M+NH₃⁺+NH₄⁺, 100). Elementaranalyse ber. für C₉H₁₀N₄O (190.20): C, 56.83; H, 5.30; N, 29.46. Gefunden: C, 56.56; H, 5.42; N, 29.42.

5-(4-Butyloxyphenyl)tetrazol 22b

Methode A

Ausbeute: 3.20 g (61 % nach Säulenchromatographie). Schmp. (DSC): 135 °C (96 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 1.20 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.40-1.50 (m, 2 H), 1.65-1.85 (m, 2 H), 4.06 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 7.14, 8.00 (AA'XX', 4 H). ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ 13.6 (CH₃), 18.6, 30.5, 67.4 (CH₂), 115.2, 128.5 (CH), 160.8. MS (CI, NH₃): *m/z* 219 (M+H⁺, 30 %), 236 (M+NH₄⁺, 100), 253 (M+NH₃+NH₄⁺, 80). IR (KBr, cm⁻¹): ν 2957, 2935, 2870, 1614, 1501, 1258, 1181, 1055, 989, 835, 753. Elementaranalyse ber. für C₁₁H₁₄N₄O (218.26): C, 60.53; H, 6.47; N, 25.67. Gefunden: C, 60.25; H, 6.62; N, 25.28.

5-(4-Hexyloxyphenyl)tetrazol 22c

Methode A

Ausbeute: 3.21 g (50 % nach Säulenchromatographie). Schmp. (DSC): 129 °C (66 J/g), 173 °C (141 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃/Methanol-d₄ 6:1): δ 0.93 (t, *J* = 6.5 Hz, 3 H), 1.30-1.40 (m, 4 H), 1.45-1.55 (m, 2 H), 1.80-1.90 (m, 2 H), 4.05 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 7.06, 7.94 (AA'XX', 4 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃/Methanol-d₄, 6:1): δ 14.1 (CH₃), 23.0, 26.1, 29.5, 32.0, 68.7 (CH₂), 115.7, 129.2 (CH), 116.3, 162.2. MS (CI, NH₃): *m/z* 247 (M+H⁺, 50 %), 264 (M+NH₄⁺, 100), 281 (M+NH₃+NH₄⁺, 25). IR (KBr, cm⁻¹): ν 2947, 2855, 1613,

1501, 1258, 1185, 1057, 1032, 842. Elementaranalyse ber. für $C_{13}H_{18}N_4O$ (246.31): C, 63.39; H, 7.51; N, 22.70. Gefunden: C, 63.39; H, 7.37; N, 22.75.

5-(4-Octyloxyphenyl)tetrazol 22d

Methode A

Ausbeute: 400 mg (20 % nach Säulenchromatographie). Schmp. (DSC): 108 °C (22 J/g), 158 °C (107 J/g). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$ /Methanol- d_4 , 6:1): δ 0.81 (t, J = 6.5 Hz, 3 H), 1.20-1.30 (m, 8 H), 1.35-1.45 (m, 2 H), 1.69-1.76 (m, 2 H), 3.95 (t, J = 6.5 Hz, 2 H), 6.95, 7.86 (AA'XX', 4 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$ /Methanol- d_4 , 6:1): δ 12.1 (CH_3), 17.5, 26.2, 29.5, 32.6, 32.7, 32.8, 35.3, 71.8 (CH_2), 118.7, 132.3 (CH), 119.8, 165.1. MS (CI, NH_3): m/z 275 ($M+H^+$, 80 %), 292 ($M+NH_4^+$, 100), 309 ($M+NH_3+NH_4^+$, 20). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2963, 2917, 2853, 1615, 1502, 1263, 833. Elementaranalyse ber. für $C_{15}H_{22}N_4O \cdot 0.5 H_2O$ (283.38): C, 63.58; H, 7.83; N, 19.77. Gefunden: C, 63.54; H, 8.17; N, 19.84.

5-(4-Decyloxyphenyl)tetrazol 22e

Methode A

Ausbeute: 4.52 g (50 % nach Säulenchromatographie). Schmp. (DSC): 154 °C (131 J/g). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$ /Methanol- d_4 , 6:1): δ 0.80 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.20-1.30 (m, 12 H), 1.35-1.45 (m, 2 H), 1.70-1.80 (m, 2 H), 3.96 (t, J = 6.5 Hz, 2 H), 6.96, 7.86 (AA'XX', 4 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$ /Methanol- d_4 , 6:1): δ 17.6 (CH_3), 26.3, 29.6, 32.7, 32.9, 33.0, 33.1, 33.2, 35.5, 71.9 (CH_2), 118.8, 132.4 (CH), 119.8, 159.6, 165.2. MS (CI, NH_3): m/z 303 ($M+H^+$, 75 %), 320 ($M+NH_4^+$, 100), 337 ($M+NH_3+NH_4^+$, 20). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2934, 2916, 2851, 1614, 1502, 1258, 1055, 988, 833. Elementaranalyse ber. für $C_{17}H_{26}N_4O$ (302.42): C, 67.52; H, 8.67; N, 18.53. Gefunden: C, 67.49; H, 8.57; N, 18.62.

5-(3-Dodecyloxyphenyl)tetrazol 22f

Methode A

Ausbeute: 5.67 g (51 % nach Säulenchromatographie). Schmp. (DSC): 40 °C (7 J/g), 129 °C (95 J/g). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$, 6:1): δ 0.79 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.15-1.35 (m, 16 H), 1.35-1.45 (m, 2 H), 1.70-1.80 (m, 2 H), 3.97 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 7.00-7.60 (m, 4 H). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 0.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.15-1.35 (m, 16 H), 1.35-1.45 (m, 2 H), 1.70-1.80 (m, 2 H), 4.05 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 7.00-7.70 (m, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 13.9 (CH_3), 22.0, 28.5, 28.6, 28.7, 28.91, 28.94, 28.96, 31.2, 67.7 (CH_2), 112.5, 117.4, 119.0, 130.6 (CH), 125.5, 159.1. MS (CI, NH_3): m/z 331 ($\text{M}+\text{H}^+$, 35 %), 348 ($\text{M}+\text{NH}_4^+$, 100), 365 ($\text{M}+\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$, 15). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2924, 2853, 1562, 1493, 1472, 1261, 155, 1043, 748. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$ (330.47): C, 69.06; H, 9.15; N, 16.95. Gefunden: C, 67.18; H, 8.38; N, 16.59.

4.3.3 Synthese der Tetrabutylammoniumsalze

Tetrabutylammoniumtetrazolat 27

Eine Lösung von 2.10 g (30 mmol) Tetrazol, 19.8 mL (30 mmol) wässrigem Tetrabutylammoniumhydroxid (40 %) und 10 mL 6 M Natronlauge wurden mit 200 mL Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Es wurde ein amorpher, farbloser Feststoff erhalten, der aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften unter Argon gelagert wurde.

Ausbeute: 9.00 g (97 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.97 (t, $J = 7.6$ Hz, 12 H), 1.38 (tq, $J = 6.9, 7.6$ Hz), 1.49–1.56 (m, 8 H), 3.10 (m, 8 H), 8.35 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 13.6 (CH_3), 19.7, 23.9, 58.6 (CH_2), 149.8 (CH). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2962, 2875, 1487, 1470, 1421, 1383, 1140, 1109, 882, 748. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{N}_5 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (320.53): C, 63.71; H, 11.95; N, 21.84; Gefunden C, 63.73; H, 11.66; N, 21.76.

Tetrabutylammoniumundecyltetrazolat

Eine Lösung von 2.24 g (10 mmol) 5-Undecyltetrazol, 6.6 mL (10 mmol) wässrigem Tetrabutylammoniumhydroxid (40 %) und 10 mL 6 M Natronlauge wurden mit 200 mL Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Es wurde ein amorpher, farbloser Feststoff erhalten, der aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften unter Argon gelagert wurde.

Ausbeute: 4.5 g (97 %). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0.81 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 12 H), 1.16-1.24 (m, 14 H), 1.24-1.40 (m, 10 H), 1.48-1.60 (m, 8 H), 1.64-1.76 (m, 2 H), 2.80 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 3.19 (m, 8 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$, 6:1): δ 13.5, 14.1 (CH_3), 19.7, 22.7, 23.8, 25.4, 29.3, 29.4, 29.5, 29.72, 29.75, 29.76, 29.79, 32.0, 58.7 (CH_2), 162.4. IR (KBr, cm^{-1}): ν 2960, 2926, 2874, 2859, 1467, 1382, 750. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (537.88): C, 62.53; H, 11.06; N, 13.02. Gefunden: C, 62.50; H, 11.29; N, 12.64.

Tetrabutylammoniumpikrat

Eine Lösung von 2.50 g (10 mmol) Pikrinsäure, 10 mL 2 M Natronlauge und 7 mL (10 mmol) wässrigem Tetrabutylammoniumhydroxid (40 %) wurde mit 60 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.06 g (79 %). Schmp. (DSC): 91 °C (67 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0.99 (t, $J = 7.3$ Hz, 12 H), 1.35-1.45 (m, 8 H), 1.69-1.76 (m, 8 H), 3.28 (m, 8 H), 8.82 (s, 2 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 13.6 (CH_3), 19.7, 24.0, 58.9 (CH_2), 126.5 (CH), 125.6, 142.1, 162.2. IR (KBr, cm^{-1}): ν 2966, 2876, 1629, 1610, 1554, 1365, 1306, 1269, 1164, 1076, 708. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_7$ (470.56): C, 56.18; H, 8.14; N, 11.91. Gefunden: C, 56.07; H, 7.93; N, 11.88.

4.3.4 Synthese der Amide

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Amiden

Zu 20 mL einer 70 %igen Lösung von Ethylamin in Wasser wurde unter Eiskühlung eine Lösung des Säurechlorids (30 mmol) in Diethylether getropft, und die Lösung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 100 mL Wasser versetzt und anschließend filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde in 200 mL Wasser suspendiert, für 2 h gerührt und erneut abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde aus Aceton umkristallisiert.

Die Verbindungen *N,N'*-Diethylterephthalamid **12**^[164] und 4-Brom-*N*-ethylbenzamid **7a**^[165] wurden nach dieser Vorschrift hergestellt.

4,*N*-Diethylbenzamid **7b**

Ausbeute: 5.05 g (97 %). Schmp. (DSC): 102 °C (143 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.25 (t, *J* = 7.5 Hz, 6 H), 2.69 (q, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 3.50 (q, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.25, 7.68 (AA'XX', 4 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 14.9, 15.3 (CH₃), 28.8, 34.9 (CH₂), 126.9, 128.0 (CH), 132.2, 147.9, 167.4. MS (CI, NH₃): *m/z* 178 (M+H⁺, 100 %), 195 (M+NH₄⁺, 100). IR (KBr, cm⁻¹): ν 3326, 2968, 1634, 1548, 1505, 1309, 1144, 854, 675. Elementaranalyse ber. für C₁₁H₁₅NO (177.24): C, 74.54; H, 8.53; N, 7.90. Gefunden: C, 74.38; H, 8.41; N, 7.93.

4.3.5 Synthese der Benzcarboximidsäureethylester

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Benzcarboximidsäureethylester^[41, 71]

Eine Lösung von 25 mmol Amid und 30 mmol Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 30 mL abs. CH₂Cl₂ wurde unter Argon 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und mit 20 mL eisgekühlter 3 M Natronlauge versetzt und sofort mit 100 mL eisgekühltem Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde im Kugelrohr

destilliert und ohne weitere Reinigung weiterverwendet. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit wurde auf eine vollständige Charakterisierung verzichtet.

4-Brom-*N*-ethylbenzcarboximidsäureethylester 8a

Ausbeute: 3.39 g (66 %). Sdp.: 170 °C/0.02 mbar. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 1.06 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 3.19 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 4.14 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 7.14, 7.47 (AA'XX', 4 H).

4,*N*-Diethylbenzcarboximidsäureethylester 8b

Ausbeute: 4.25 g (83 %). Sdp.: 160 °C/0.02 mbar. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 1.14 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 1.24 (t, $J = 7.6$ Hz, 3 H), 1.14 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 1.32 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 3.30 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 4.21 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.22, 7.26 (AA'XX', 4 H).

***N,N'*-Diethylterephthalcarboximidsäurediethylester 13**

Ausbeute: 3.50 g (75 %). Sdp.: 170 °C/0.02 mbar. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 1.07 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 3.21 (q, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 7.31 (s, 4 H).

4.3.6 Synthese der Diethylbenzamidine

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Diethylbenzamidinen

Eine Lösung von 13 mmol Benzcarboximidsäureethylester und 16 mmol Ethylaminhydrochlorid in 30 mL abs. Ethanol wurde unter Argon 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert, und der erhaltene Feststoff wurde in 100 mL eisgekühltem Essigsäureethylester

suspendiert. Die Suspension wurde mit 20 mL eisgekühlter 6 M Natronlauge gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde durch Gradientensublimation gereinigt.

4-Brom-*N,N'*-diethylbenzamidin 9b

Ausbeute: 3.08 g (91 %). Schmp. (DSC): 86 °C (95 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.11 (br s, 6 H), 3.14 (br s, 4 H), 7.15 (br s, 2 H), 7.54 (br d, 2 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ ≈15 (br), 129.3, 131.7 (CH), 122.9, 128.5, 157.8. ¹³C-NMR (125 MHz, Methanol-d₄): δ 130.8, 132.7 (CH), 124.1, 136.2, 161.5. ¹³C-NMR (50 MHz, Methanol-d₄): δ 16.3 (CH₃), ~41 (br, CH₂), 130.8, 132.7 (CH), 124.0, 136.3, 161.4. MS (CI, NH₃): *m/z* 255, 257 (M+H⁺, 100%). IR (KBr, cm⁻¹): ν 3200, 3011, 2955, 2920, 1617, 1546, 1482, 1311, 1012, 826. Elementaranalyse ber. für C₁₁H₁₅BrN₂ (255.15): C, 51.78; H, 5.93; N, 10.98. Gefunden: C, 51.68; H, 5.99; N, 10.84.

4,*N,N'*-Triethylbenzamidin 9a^[41, 166]

Ausbeute: 4.10 g (98 %). Schmp. (DSC): 69 °C (93 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.13 (br s, 6 H), 1.25 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H), 2.67 (q, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 3.20 (br s, 4 H), 7.15-7.25 (AA'XX', 4 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 16.1 (CH₃), 26.7 (CH₂), 41.2 (br), 128.86, 128.93 (CH), 134.3, 146.7, 162.9. MS (CI, NH₃): *m/z* 205 (M+H⁺, 100 %). IR (KBr, cm⁻¹): ν 3210, 2966, 2929, 2862, 1622, 1539, 1312, 833. Elementaranalyse ber. für C₁₃H₂₀N₂ (204.31): C, 76.42; H, 9.87; N, 13.71. Gefunden: C, 76.57; H, 10.06; N, 13.93.

N,N',N'',N'''-Tetraethylterephthalamidin 10^[71]

Ausbeute: 3.01 g (84 %). Schmp. (DSC): 115 °C (123 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.14 (br s, 12 H), 3.19 (br s, 8 H), 7.33 (br s, 4 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 16.5 (br, CH₃), 35-45 (br, CH₂), 127.5 (CH), 136.3, 158.1. MS (CI, NH₃): *m/z* 275 (M+H⁺, 100 %). IR (KBr, cm⁻¹): ν 3208, 3019, 2967, 2928,

1621, 1542, 1311, 1159, 837. Elementaranalyse ber. für $C_{16}H_{26}N_4$ (274.40): C, 70.03; H, 9.55; N, 20.42. Gefunden: C, 69.90; H, 9.73; N, 20.59.

4.3.7 Synthese der Diethylbenzamidinhydrochloride

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Diethylbenzamidinhydrochloride

Eine Lösung von 0.25 mmol Benzamidin in 5 mL Methanol wurde mit 0.1 mL konz. Salzsäure versetzt und für 15 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde mit 5 mL Hexan und 1 mL Methanol versetzt und gefriergetrocknet.

4-Brom-*N,N'*-diethylbenzamidinhydrochlorid 15a

Ausbeute: 140 mg (97 %). Schmp. (DSC): 193 °C (83 J/g). 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 1.08 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 1.22 (t, J = 6.1 Hz, 3 H), 3.12 (q, J = 6.1 Hz, 2 H), 3.40 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 7.55, 7.84 (AA'XX', 4 H), 9.46 (br s, 2 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 12.8, 15.0 (CH_3), 37.8 (CH_2), 130.2, 132.0 (CH), 125.5, 127.5, 161.9. ^{13}C -NMR (50 MHz, Methanol- d_4): δ 13.2, 15.7 (CH_3), 39.3, 41.8 (CH_2), 131.1, 133.8 (CH), 127.8, 128.7, 164.6. IR (KBr, cm^{-1}): ν 3418, 3153, 3077, 3036, 2930 1649, 1598, 1485, 1385, 1071, 829, 795. Elementaranalyse ber. für $C_{11}H_{16}BrClN_2$ (291.61): C, 45.31; H, 5.53; N, 9.61. Gefunden: C, 45.11 ; H, 5.41; N, 9.38.

4,*N,N'*-Triethylbenzamidinhydrochlorid 15b^[41, 166]

Ausbeute: 211 mg (98 %). Schmp. (DSC): 114 °C (82 J/g). 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 1.08 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 1.21 (t, J = 7.6 Hz, 3 H), 1.21 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 2.70 (q, J = 7.6 Hz, 2 H), 3.15 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 3.49 (q, J = 7.3 Hz, 2 H), 7.45, 7.50 (AA'XX', 4 H), 9.65 (br s, 2 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 12.9, 15.1, 15.2 (CH_3), 28.0, 37.7 (CH_2), 128.0, 128.3 (CH), 125.8, 148.0, 162.8. IR (KBr, cm^{-1}): ν 3156, 3032, 2977, 2932, 1639, 1568,

1385, 752. Elementaranalyse ber. für $C_{13}H_{21}ClN_2$ (240.77): C, 64.85; H, 8.79; N, 11.63. Gefunden: C, 64.81; H, 8.67; N, 11.62.

4.3.8 Synthese der Diethylbenzamidiniumborate

Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat **14** und Kaliumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wurden entsprechend einer Literaturvorschrift^[74] hergestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Diethylbenzamidiniumborate

Eine Lösung von 0.5 mmol Benzamidinhydrochlorid und 0.5 mmol Natrium- oder Kaliumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat in 15 mL Methanol wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Der erhaltene Feststoff wurde in 20 mL Chloroform/Acetonitril 1:1 suspendiert. Die Suspension wurde durch einen PTFE-Membranfilter filtriert, und das Filtrat wurde am Rotationsdampfer eingengt. Der erhaltene, amorphe Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

4-Brom-*N,N'*-diethylbenzamidiniumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat **16a**

Ausbeute: 480 mg (96 %). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, Hauptisomer): δ 1.17 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 3.27 (qd, $J = 7.2, 5.3$ Hz, 2 H), 3.32 (qd, $J = 7.2, 6.3$ Hz, 2 H), 6.42 (br s, 1 H), 6.50 (br s, 1 H), 7.22, 7.74 (AA'XX', 4 H), 7.54 (br s, 4 H), 7.69 (br s, 8 H). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, Nebenisomer): δ 1.12 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H), 3.05 (qd, $J = 7.3, 6.3$ Hz, 4 H), 7.17, 7.78 (AA'XX', 4 H), 7.54 (br s, 4 H), 7.69 (br s, 8 H), 8.96 (br s, 2 H). IR (KBr, cm^{-1}) ν 2997, 1639, 1356, 1279, 1121, 887, 838, 712, 682, 671. Elementaranalyse ber. für $C_{43}H_{29}BBrF_{24}N_2$ (1119.37): C, 46.14; H, 2.52; N, 2.50. Gefunden: C, 46.12; H, 2.51; N, 2.63.

4,*N,N'*-Triethylbenzamidiniumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat 16b

Ausbeute: 250 mg (71 %). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Hauptisomer): δ 1.19 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.19 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H), 1.26 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H), 2.74 (q, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 3.31 (m, 2 H), 3.36 (m, 2 H), 6.29 (br s, 1 H), 6.60 (br s, 1 H), 7.26, 7.39 (AA'XX', 4 H), 7.53 (br s, 4 H), 7.69 (br s, 8 H). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Nebenisomer): δ 1.12 (t, *J* = 7.2 Hz, 6 H), 1.26 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H), 2.74 (q, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 3.07 (m, 4 H), 7.20, 7.43 (AA'XX', 4 H), 7.53 (br s, 4 H), 7.69 (br s, 8 H), 9.18 (br s, 2 H). Elementaranalyse ber. für C₄₅H₃₃BF₂₄N₂ (1068.53): C, 50.58; H, 3.11; N, 2.62. Gefunden: C, 50.97; H, 3.26; N, 2.73.

***N,N',N'',N'''*-Tetraethylterephthalamidiniumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat 18**

Ausbeute: 238 mg (67 %). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃/Methanol-d₄, 6:1): δ 1.17 (t, *J* = 7.3 Hz, 6 H), 1.34 (t, *J* = 7.3 Hz, 6 H), 3.15-3.25 (m, 4 H), 3.35-3.45 (m, 4 H), 7.54 (br s, 8 H), 7.62 (s, 4 H), 7.67 (br s, 16 H), 7.77 (br s, 2 H), 7.94 (br s, 2 H). IR (KBr, cm⁻¹): ν 3422, 3402, 1647, 1355, 1278, 1121, 713, 682. Elementaranalyse ber. für C₈₀H₅₂B₂F₄₈N₄ (2002.84): C, 47.97; H, 2.62; N, 2.80. Gefunden: C, 48.17; H, 2.83; N, 3.41.

4.3.9 Synthese der Diethylbenzamidinpikrate

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Diethylbenzamidinpikrate

Eine Lösung von 1 mmol Benzamidin und einem 1 mmol Pikrinsäure in 10 mL Methanol wurde in der Siedehitze bis zur ersten Trübung mit Wasser versetzt. Nach Abkühlen wird der gelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

4-Brom-*N,N'*-diethylbenzamidinipikrat

Ausbeute: 359 mg (97 %). Schmp. (DSC): 167 °C (73 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.19 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H), 3.17 (qui, $J = 6.9$ Hz, 4 H), 7.26, 7.81 (AA'XX', 4 H), 9.05 (s, 2 H), 10.30 (br s, 2 H). ^1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4): δ 1.18 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.34 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 3.24 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 3.44 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 7.49, 7.79 (AA'XX', 4 H), 8.74 (s, 2 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4): δ 13.0, 15.6 (CH_3), 39.1, 41.9 (CH_2), 126.5, 130.9, 133.8 (CH), 104.4, 127.9, 128.6, 164.8. IR (KBr, cm^{-1}): ν 3214, 3091, 2991, 1633, 1566, 1552, 1334, 1315, 1269. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BrN}_5\text{O}_7 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (484.26): C, 42.16; H, 3.75; N, 14.46. Gefunden: C, 42.16; H, 3.70; N, 14.17.

4,*N,N'*-Triethylbenzamidinipikrat

Ausbeute: 113 mg (53 %). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.18 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H), 1.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 3 H), 2.78 (q, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 3.18 (qui, $J = 6.9$ Hz, 4 H), 7.28, 7.45 (AA'XX', 4 H), 9.03 (s, 2 H), 10.06 (br s, 2 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3217, 3128, 3084, 2978, 1635, 1614, 1566, 1551, 1313, 1277. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_7$ (433.42): C, 52.65; H, 5.35; N, 16.16. Gefunden: C, 52.52; H, 5.34; N, 16.14.

4.3.10 Komplexe von 9a mit Tetrazolen und Carbonsäuren**K1: 9a mit Tetrazol**

Ausbeute: 408 mg (Acetonitril, 80 %). DSC: 87 °C (T_g), 132 °C (15 J/g), 174 °C (96 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.27 (t, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 3.15 (br s, 4 H), 7.24 (br s, 2 H), 7.78 (br s, 2 H), 8.50 (s, 1 H). ^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ 1.14 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.32 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 3.29 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 3.42 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 7.47, 7.80 (AA'XX', 4 H), 8.58 (s, 1 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4): δ 13.4, 15.9 (CH_3), 39.5, 42.2 (CH_2), 131.3, 134.2, 150.2 (CH), 128.3, 129.1, 165.2. MS (ESI, Acetonitril): m/z 255, 257

(Amidin+H⁺, 100 %), 509, 511, 513 (2·Amidin+H⁺, 15), 577, 579, 581 (2·Amidin+Tetrazol+H⁺, 20). IR (KBr, cm⁻¹): ν 2978, 2792, 1637, 1495, 1439, 1147, 1011, 837. Elementaranalyse ber. für C₁₂H₁₇BrN₆ (325.21): C, 44.32; H, 5.27; N, 25.84, Gefunden: C, 44.26; H, 5.50; N, 25.71.

K2: 9a mit 5-Phenyltetrazol

Ausbeute: 169 mg (Toluol/Hexan, 42 %). Schmp. (DSC): 132 °C (79 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.26 (t, J = 7.3 Hz, 6 H), 3.16 (q, J = 7.3 Hz, 4 H), 7.36, 7.44, 8.18 (m, 5 H), 7.27, 7.80 (AA'XX', 4 H), 11.95 (br s, 2 H). ¹H-NMR (500 MHz, Methanol-d₄): δ 1.16 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 1.33 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 3.24 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 3.42 (q, J = 7.3 Hz, 2 H), 7.36, 7.43, 8.02 (m, 5 H), 7.48, 7.78 (AA'XX', 4 H). ¹³C-NMR (125 MHz, Methanol-d₄): δ 15.9, 18.4 (CH₃), 42.0, 44.7 (CH₂), 130.6, 132.6, 133.7, 136.7 (CH), 134.2, 130.8, 131.5, 136.6, 165.8, 167.7. IR (KBr, cm⁻¹): ν 2986, 2938, 1638, 1444, 1071, 753. Elementaranalyse ber. für C₁₈H₂₁BrN₆ (401.30): C, 53.87; H, 5.27; N, 20.94. Gefunden: C, 53.70; H, 5.34; N, 20.80.

K3: 9a mit 4-(Tetrazol-5-yl)pyridin

Ausbeute: 110 mg (Heptan/Acetonitril, 10:1, 82 %). Schmp. (DSC): 92 °C (78 J/g), 120 °C (63 J/g). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃/Methanol-d₄, 6:1): δ 1.20 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.35 (t, J = 7.5 Hz, 3 H), 3.28 (q, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.45 (q, J = 7.5 Hz, 2 H), 7.39, 7.76 (AA'XX', 4 H), 8.06 (br s, 2 H), 8.61 (br s, 2 H). ¹H-NMR (500 MHz, Methanol-d₄): δ 1.17 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 1.33 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 3.25 (q, J = 7.3 Hz, 2 H), 3.43 (q, J = 7.3 Hz, 2 H), 7.49, 7.79 (AA'XX', 4 H), 8.04, 8.61 (AA'XX', 4 H). ¹³C-NMR (125 MHz, Methanol-d₄): δ 13.0, 15.6 (CH₃), 39.1, 41.9 (CH₂), 122.4, 131.0, 133.8, 150.7 (CH), 128.0, 128.7, 140.0, 160.8. MS (ESI, Acetonitril): m/z 255, 257 (Amidin+H⁺, 50 %), 509, 511, 513 (2·Amidin+H⁺, ~15), 656, 658, 660 (2·Amidin+Tetrazol+H⁺, 50, 100, 50). IR (KBr, cm⁻¹): ν 3039, 2979, 2872, 1645, 1608, 1489, 999, 839, 702. Elementaranalyse ber. für C₁₇H₂₀BrN₇ (402.29): C, 50.75; H, 5.01; N, 24.37, Gefunden: C, 50.62; H, 5.05; N, 24.22.

K4: 9a mit 5-(4-Ethoxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 172 mg (Toluol/Hexan, 10:1, 82 %). Schmp. (DSC): 95 °C (100 J/g), 146 °C (69 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.25 (br s, 6 H), 1.43 (t, J = 6.9 Hz, 3 H), 3.16 (br s, 4 H), 4.08 (q, J = 6.9 Hz, 2 H), 7.27 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 6.95 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 7.79 (br s, 2 H), 8.02 (d, J = 8.7 Hz, 2 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4): δ 13.0, 15.2, 15.6 (CH_3), 39.1, 41.9, 64.6 (CH_2), 115.6, 128.6, 130.9, 133.8 (CH), 123.8, 127.9, 129.1, 160.9, 162.8, 164.8. MS (ESI, Acetonitril): m/z 255, 257 (Amidin+ H^+ , 30 %), 699, 701, 703 ($2\cdot\text{Amidin} + \text{Tetrazol} + \text{H}^+$, 43, 100, 47). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3247, 2984, 2939, 2884, 1640, 1616, 1444, 1246, 1174, 847. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{BrN}_6\text{O}\cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (454.37): C, 53.94; H, 5.66; N, 18.87. Gefunden: C, 52.96; H, 5.71; N, 18.64.

K16: 9a mit Benzoesäure

Ausbeute: 108 mg (Acetonitril, 95 %). Schmp. (DSC): 159 °C (75 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.18 (t, J = 7.3 Hz, 6 H), 3.04 (q, J = 7.3 Hz, 4 H), 7.22, 7.74 (AA'XX', 4 H), 7.35-7.45, 8.05-8.15 (m, 5 H). ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 1.10 (br s, 6 H), 3.07 (br s, 4 H), 7.48, 7.78 (br s, AA'XX', 4 H), 7.34, 7.39, 7.88 (m, 5 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 15.4 (CH_3), 39.7 (CH_2), 127.7, 128.6, 129.4, 130.2, 133.1 (CH), 126.1, 126.2, 137.4, 165.6, 174.9. IR (KBr, cm^{-1}): ν 2980, 2938, 1676, 1380, 721. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$ (377.28): C, 57.30; H, 5.61; N, 7.43. Gefunden: C, 57.03; H, 5.76; N, 7.14.

4.3.11 Komplexe von 9b mit Tetrazolen und Carbonsäuren

K5: 9b mit 5-Phenyltetrazol

Ausbeute: 229 mg (Acetonitril, 89 %). Schmp. (DSC): 82 °C (45 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.23 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H), 1.32 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 2.77 (q, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 3.15 (br q, $J = 7.3$ Hz, 4 H), 7.28, 7.45 (AA'XX', 4 H), 7.37, 7.43, 8.19 (m, 5 H), 11.47 (br s, 2 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2974, 2877, 1634, 1443, 1140, 837, 733, 699. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (350.46): C, 66.82; H, 7.29; N, 23.38. Gefunden: C, 66.99; H, 7.41; N, 23.50.

K6: 9b mit 5-(4-Bromphenyl)tetrazol

Ausbeute: 160 mg (Acetonitril, 76 %). Schmp. (DSC): 87 °C (3 J/g), 115 °C (53 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.23 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H), 1.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 3 H), 2.77 (q, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 3.15 (~qui, 4 H), 7.27, 7.45 (AA'XX', 4 H), 7.58, 8.08 (AA'XX', 4 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2971, 2935, 1637, 1434, 1005, 836. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{BrN}_6$ (429.36): C, 55.95; H, 5.87; N, 19.57. Gefunden: C, 56.18; H, 5.89; N, 19.65.

K17: 9b mit Benzoesäure

Ausbeute: 121 mg (Hexan, 92 %). Schmp. (DSC): 37 °C (9 J/g), 141 °C (86 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.17 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H), 1.30 (t, $J = 7.6$ Hz, 3 H), 2.75 (q, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 3.05 (br q, $J = 7.2$ Hz, 4 H), 7.24, 7.39 (AA'XX', 4 H), 7.36–7.41, 8.09–8.12 (m, 5 H), 12.68 (br s, 2 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 15.1, 15.5 (CH_3), 28.8, 39.6 (CH_2), 127.0, 127.6, 129.0, 129.4, 130.0 (CH), 124.6, 137.9, 147.9, 166.8, 175.0. MS (ESI, Acetonitril): m/z 205 (Amidin+ H^+ , 10 %), 409 (2·Amidin + H^+ , 10), 531 (2·Amidin+Benzoesäure+ H^+ , 100). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3217, 2972, 1646, 1596, 1552, 1377, 718. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (326.43): C, 73.59; H, 8.03; N, 8.58. Gefunden: C, 73.37; H, 8.15; N, 8.58.

4.3.12 Komplexe von 10 mit Tetrazolen und Carbonsäuren

K7: 10 mit Tetrazol

Ausbeute: 90 mg (Acetonitril/Methanol, 36 %). Schmp. (DSC). 250 °C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$ 6:1): δ 1.20 (br s, 6 H), 1.30 (br s, 6 H), 3.23 (br s, 4 H), 3.47 (br s, 4 H), 7.57 (s, 4 H), 8.32 (s, 2 H). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 1.09 (br s, 6 H), 1.25 (br s, 6 H), 3.13 (br s, 8 H), 7.82 (s, 4 H), 8.08 (s, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 12.8, 15.1 (CH_3), 37.7 (CH_2), 128.7, 148.2 (CH), 131.6, 161.9. IR (KBr, cm^{-1}): ν 2980, 1642, 1440, 1152, 845. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_{12}$ (414.51): C, 52.16; H, 7.29; N, 40.55. Gefunden: C, 52.11; H, 7.48; N, 40.51.

K9: 10 mit 5-(2-Bromphenyl)tetrazol

Ausbeute: 52 mg (Acetonitril, 37 %). Schmp. (DSC): 170 °C (121 J/g). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol-d_4): δ 1.25 (q, $J = 7.1$ Hz, 8 H), 3.46 (q, $J = 7.1$ Hz, 8 H), 7.26, 7.37, 7.58, 7.68 (m, 8 H), 7.51 (s, 4 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3425, 3050, 2977, 1643, 1444, 1354, 753. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BrN}_{12}$ (724.50): C, 49.73; H, 5.01; N, 23.20. Gefunden: C, 49.85; H, 4.83; N, 23.00.

K8: 10 mit 4-(Tetrazol-5-yl)-pyridin

Ausbeute: 86 mg (Ethanol, 60%). Schmp.: 313 °C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol-d_4): δ 1.15 (br t, 6 H), 1.35 (br t, 6 H), 3.21 (br q, 4 H), 3.47 (br q, 4 H), 7.82 (s, 4 H), 8.04, 8.61 (AA'XX', 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (Methanol- d_4 , 125 MHz): δ 13.0, 15.5 (CH_3), 39.3, 41.9 (CH_2), 122.4, 130.2, 150.8 (CH), 140.0, 160.7, 164.3. MS (ESI, Acetonitril/Methanol): m/z 275 ($\text{Amidin}+\text{H}^+$, 100 %), 549 ($2\cdot\text{Amidin}+\text{H}^+$, 5), 696 ($2\cdot\text{Amidin}+\text{Tetrazol}+\text{H}^+$, 5). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3039, 2979, 2890, 1647, 1610, 1452, 1424, 1143, 998, 754, 702. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_{14}$ (568.68): C 59.14; H 6.38; N 34.48. Gefunden: C 58.64; H 6.36; N 33.88.

K10: 10 mit 5-(4-*tert*-Butylphenyl)tetrazol

Ausbeute: 52 mg (38 %). Schmp. (DSC): 148 °C (129 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 1.07 (br t, J = 6.8 Hz, 6 H), 1.24 (br t, J = 6.8 Hz, 6 H), 1.30 (s, 18 H), 3.10 (br q, J = 6.8 Hz, 4 H), 7.40, 7.88 (AA'XX', 8 H), 7.82 (s, 4 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 12.8, 15.1, 31.1 (CH_3), 124.9, 125.4, 128.6 (CH), 34.2, 129.3, 149.2, 160.1. IR (KBr, cm^{-1}): ν 3422, 2965, 1647, 1447, 846, 563. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{N}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (732.98): C, 62.27; H, 7.43; N, 22.93. Gefunden: C, 61.82; H, 8.30; N, 23.20.

K11: 10 mit 5-(4-Hexyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 51 mg (Acetonitril, 34 %). Schmp. (DSC): 123 °C (12 J/g), 124 °C (14 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-}d_4$, 6:1): δ 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 6 H), 1.09 (s, br, 6 H), 1.20-1.40 (m, 12 H), 1.40-1.50 (m, 4 H), 1.70-1.90 (m, 4 H), 3.11 (br s, 4 H), 3.48 (br s, 4 H), 4.00 (t, J = 7.0 Hz, 4 H), 6.96, 7.92 (AA'XX', 8 H), 7.49 (s, 4H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2939, 2871, 1649, 1616, 1448, 1248, 842. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (785.06): C, 64.26; H, 7.96; N, 21.41. Gefunden: C, 64.09; H, 8.30; N, 21.31.

K12: 10 mit 5-(4-Octyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 103 mg (Acetonitril/Methanol, 64 %). Schmp. (DSC): 85 °C (57 J/g), 138 °C (36 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-}d_4$, 6:1): δ 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 6 H), 1.09 (br s, 12 H), 1.24-1.40 (m, 20 H), 1.40-1.52 (m, 4 H), 1.60-1.84 (m, 4 H), 3.11 (br s, 4 H), 3.49 (br s, 4 H), 3.99 (t, J = 6.8 Hz, 4 H), 6.96, 7.94 (AA'XX', 8 H), 7.44 (s, 4 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2927, 2856, 1648, 1616, 1444, 1246. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (841.26): C, 65.68; H, 8.39; N, 19.98. Gefunden: C, 65.85; H, 8.81; N, 19.82.

K13: 10 mit 5-(4-Decyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 141 mg (Acetonitril/Methanol, 83 %). Schmp. (DSC): 86 °C (35 J/g), 133 °C (14 J/g). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$, 6:1): δ 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 6 H), 1.10 (br s, 12 H), 1.20-1.40 (m, 24 H), 1.40-1.50 (m, 4 H), 1.70-1.90 (m, 4 H), 3.12 (br s, 4 H), 3.48 (br s, 4 H), 4.00 (t, J = 6.8 Hz, 4 H), 6.96, 7.93 (AA'XX', 8 H), 7.48 (s, 4H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2925, 2851, 1636, 1536, 1443, 1249, 838. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (897.26): C, 66.86; H, 8.76; N, 18.73. Gefunden: C, 66.86; H, 9.19; N, 18.42.

K14: 10 mit 5-(4-Dodecyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 109 mg (Acetonitril, 62 %). Schmp. (DSC): 132 °C (87 J/g), 151 °C (17 J/g). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$, 6:1): δ 0.80 (t, J = 7.0 Hz, 6 H), 1.03 (br s, 6 H), 1.20-1.35 (m, 38 H), 1.35-1.45 (m, 4 H), 1.69-1.76 (m, 4 H), 3.07 (br s, 4 H), 3.93 (t, J = 6.5 Hz, 4 H), 6.89, 7.86 (AA'XX', 8 H), 7.41 (br s, 4 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2923, 2851, 1638, 1616, 1536, 1443, 1248. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{86}\text{N}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (944.37): C, 68.68; H, 9.18; N, 17.80. Gefunden: C, 68.89; H, 9.28; N, 17.95.

K15: 10 mit 5-(3-Dodecyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 131 mg (Acetonitril, 70 %). Schmp. (DSC): 80 °C (102 J/g), 117 °C (63 J/g). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, J = 7.1 Hz, 6 H), 1.09 (br s, 6 H), 1.20-1.35 (m, 32 H), 1.35-1.50 (m, 4 H), 1.70-1.80 (m, 4 H), 3.22 (br s, 4 H), 3.75 (br s, 4 H), 3.98 (t, J = 7.1 Hz, 4 H), 6.90, 7.28-7.40, 7.50-7.80 (m, 12 H), 7.33 (br s, 4 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2925, 2852, 1647, 1468, 1250, 878. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{86}\text{N}_{12}\text{O}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (980.40): C, 66.16; H, 8.84; N, 17.14. Gefunden: C, 66.27; H, 9.03; N, 17.14.

K18: 10 mit Essigsäure

Ausbeute: 154 mg (Heptan, 54 %). DSC: 86 °C (47 J/g), 122 °C (72 J/g), 186 °C (43 J/g), 253 °C (108 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.18 (t, J = 7.3 Hz, 12 H), 2.06 (s, 6 H), 2.98 (br q, 8 H), 7.55 (s, 4 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 15.5 (br, CH_3), 24.7 (CH_3), ~40 (br, CH_2), 128.2 (br), 180.8. IR (KBr, cm^{-1}): ν 3370, 2986, 2941, 2891, 1673, 1536, 1416, 1338, 865, 665. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ (394.51): C, 60.89; H, 8.69; N, 16.22. Gefunden: C, 59.55; H, 8.83; N, 13.76.

K19: 10 mit 4-Dodecyloxybenzoesäure^[167, 168]

Ausbeute: 124 mg (Acetonitril, 70 %). Schmp. (DSC): 136 °C (130 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-}d_4$, 6:1): δ 0.80 (t, J = 6.7 Hz, 6 H), 1.00-1.32 (m, 44 H), 1.35-1.45 (m, 4 H), 1.65-1.75 (m, 4 H), 3.92 (t, J = 6.5 Hz, 4 H), 6.80, 7.86 (AA'XX', 8 H), 7.54 (br s, 4 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2922, 2852, 1681, 1645, 1606, 1255. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (941.35): C, 68.90; H, 9.21; N, 5.95. Gefunden: C, 69.10; H, 9.64; N, 5.84.

K20: 10 mit 3,4,5-Trisdodecyloxybenzoesäure^[167, 168]

Ausbeute: 234 mg (72 %). DSC: 62 °C (6 J/g), 98 °C (107 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 18 H), 1.20-1.70 (m, 120 H), 1.70-1.90 (m, 12 H), 3.04 (br s, 8 H), 4.00 (t, J = 6.6 Hz, 4 H), 4.03 (t, J = 6.6 Hz, 8 H), 7.32 (s, 4 H), 7.61 (br s, 4 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2919, 2851, 1655, 1545, 1398, 1374, 1110. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{102}\text{H}_{182}\text{N}_4\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1642.61): C, 74.58; H, 11.17; N, 3.41. Gefunden: C, 74.27; H, 10.85; N, 3.19.

4.3.13 Komplexe von 4,4'-Bipyridinyl mit Tetrazolen

K23: 4,4'-Bipyridinyl mit 5-(Phenyl)tetrazol

Ausbeute: 285 mg (Ethanol, 82 %). Schmp. (DSC): 85 °C. ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$ 6:1): δ 7.40-7.60 (br m, 10 H), 7.94, 8.61 (br s, 8 H). ^1H -NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7.58-7.82, 8.04 (m, 10 H), 7.83, 8.73 (br s, 8 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 121.2, 126.9, 129.3, 131.1, 150.4 (CH), 124.1, 144.2, 155.2. IR (KBr, cm^{-1}): ν 3056, 2983, 2908, 2844, 2703, 2612, 1609, 1564, 1487, 1466, 1409, 1164, 1057, 993, 799, 726, 704, 689. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_{10}$ (448.49): C, 64.27; H, 4.49; N, 31.23. Gefunden: C, 62.35; H, 4.25; N, 30.27.

K24: 4,4'-Bipyridinyl mit 5-(4-Bromphenyl)tetrazol

Ausbeute: 360 mg (Ethanol, 95 %). Schmp. (DSC): 92 °C (112 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$ 6:1): δ 7.59, 7.99 (AA'XX', 8 H), 7.61, 7.85 (AA'XX', 8 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3056, 2983, 2908, 2844, 2703, 2612, 1609, 1564, 1409, 1164, 1057, 993, 704. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{Br}_2$ (606.28): C, 47.55; H, 2.99; N, 23.10. Gefunden: C, 47.21; H, 2.99; N, 22.85.

K25: 4,4'-Bipyridinyl mit 5-(4-tert.-Butylphenyl)tetrazol

Ausbeute: 360 mg (Ethanol, 95 %). Schmp.: 165 °C. ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$ 6:1): δ 1.28 (s, 18 H), 7.48, 7.87 (AA'XX', 8 H), 7.70, 8.70 (AA'XX', 8 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2960, 2905, 2866, 1621, 1595, 1411, 1066, 808. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (569.72): C, 67.46; H, 6.37; N, 24.59. Gefunden: C, 67.28; H, 6.40; N, 24.45.

K26: 4,4'-Bipyridinyl mit 5-(4-Ethoxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 227 mg (Ethanol, 85 %). Schmp. (DSC): 141 °C (102 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$ 6:1): δ 1.37 (t, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 4.04 (q, $J = 7.0$ Hz, 4 H), 6.96, 7.85 (AA'XX', 8 H), 7.60, 8.61 (AA'XX', 8 H). ^1H -NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 1.35 (t, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 4.11 (q, $J = 7.0$ Hz, 4 H), 7.13, 7.96 (AA'XX', 8 H), 7.83, 8.72 (AA'XX', 8 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 14.4 (CH_3), 63.3 (CH_2), 115.1, 121.2, 128.5, 150.5 (CH), 116.1, 144.2, 160.6. IR (KBr, cm^{-1}): ν 3442, 2987, 2933, 2886, 1614, 1506, 1395, 1263, 1190, 1042, 828, 750. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_2$ (536.60): C, 62.67; H, 26.10; N, 5.26. Gefunden: C, 62.42; H, 26.02; N, 5.18.

K27: 4,4'-Bipyridinyl mit 5-(4-Hexyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 74 mg (99 %). DSC: 19 °C (10 J/g), 141 °C (92 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H), 1.24-1.36 (m, 8 H), 1.40-1.48 (m, 4 H), 1.68-1.80 (m, 4 H), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 4 H), 7.15, 7.97 (AA'XX', 8 H), 7.85, 8.76 (AA'XX', 8 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2935, 2855, 1614, 1507, 1285, 1032. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_2$ (648.81): C, 66.64; H, 6.84; N, 21.59. Gefunden: C, 65.38; H, 6.83; N, 21.21.

K28: 4,4'-Bipyridinyl mit 5-(4-Octyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 78 mg (99 %). DSC: 50 °C (8 J/g), 129 °C (95 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$, 6:1): δ 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H), 1.24-1.36 (m, 16 H), 1.40-1.48 (m, 4 H), 1.68-1.80 (m, 4 H), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 4 H), 7.14, 7.96 (AA'XX', 8 H), 7.83, 8.73 (AA'XX', 8 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2935, 2855, 1614, 1507, 1285, 1032. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{O}_2$ (704.92): C, 68.16; H, 7.44; N, 19.87. Gefunden: C, 67.91; H, 7.65; N, 19.68.

K29: 4,4'-Bipyridinyl mit 5-(4-Decyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 300 mg (Ethanol, 60 %). DSC: 39 °C (3 J/g), 78 °C (3 J/g), 132 (75 J/g). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$, 6:1): δ 0.80 (t, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 1.15-1.35 (m, 24 H), 1.37-1.44 (m, 4 H), 1.71-1.77 (m, 4 H), 3.97 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H), 6.97, 7.86 (AA'XX', 8 H), 7.60, 8.61 (AA'XX', 8 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2916, 2851, 1615, 1508, 1472, 1256, 1181, 832. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_2$ (761.02): C, 69.44; H, 7.95; N, 18.41. Gefunden: C, 69.72; H, 8.15; N, 18.15.

K30: 4,4'-Bipyridinyl mit 5-(4-Dodecyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 323 mg (Ethanol, 90 %). Schmp. (DSC): 53 °C (8 J/g), 94 °C (3 J/g), 138 (93 J/g). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$, 6:1): δ 0.80 (t, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 1.15-1.35 (m, 32 H), 1.37-1.44 (m, 4 H), 1.71-1.77 (m, 4 H), 3.97 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H), 6.97, 7.86 (AA'XX', 8 H), 7.60, 8.61 (AA'XX', 8 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2916, 2851, 1615, 1508, 1472, 1256, 1181, 832. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{O}_2$ (817.13): C, 70.56; H, 8.39; N, 17.14. Gefunden: C, 70.68; H, 8.38; N, 17.15.

K31: 4,4'-Bipyridinyl mit 5-(3,4-Bisdodecyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 54 mg (Ethanol, 91 %). Schmp. (DSC): 99 °C (10 J/g), 151 °C (94 J/g). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-d}_4$, 6:1): δ 0.80 (t, $J = 6.5$ Hz, 12 H), 1.16-1.34 (m, 64 H), 1.40-1.48 (m, 8 H), 1.74-1.81 (m, 8 H), 4.00 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H), 4.02 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H), 6.90-7.64 (m, 6 H), 7.61, 8.62 (AA'XX', 8 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2920, 2850, 1607, 1511, 1466, 1272, 1237, 1133. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{N}_{10}\text{O}_4$ (1185.77): C, 72.93; H, 9.86; N, 11.81. Gefunden: C, 72.76; H, 10.20; N, 11.33.

4.3.14 Komplexe von *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit Tetrazolen

K33: *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit 5-Phenyltetrazol

Ausbeute: 225 mg (Ethanol, 95%). Schmp. (DSC): 99 °C (85 J/g), 117 °C (79 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7.54 (s, 2 H), 7.57-7.65, 8.05 (m, 10 H), 7.57-7.65, 8.60 (AA'XX', 8 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 121.2, 126.9, 129.3, 130.5, 131.1, 150.0 (CH), 124.2, 143.3, 155.3. IR (KBr, cm^{-1}): ν 3057, 2983, 2910, 2843, 1924, 1611, 1564, 1411, 1059, 1017, 828, 742, 727, 704, 689. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_{10}$ (492.55): C, 63.40; H, 4.50; N, 28.44. Gefunden: C, 63.82; H, 4.65; N, 28.68.

K34: *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit 5-(4-Bromphenyl)tetrazol

Ausbeute: 350 mg (Ethanol, 86 %). Schmp. (DSC): 95 °C (112 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7.54 (s, 2 H), 7.59, 7.99 (AA'XX', 8 H), 7.61, 8.61 (AA'XX', 8 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3056, 2983, 2908, 2844, 2703, 2612, 1609, 1564, 1409, 1057, 993, 704. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_{10}$ (632.31): C, 69.39; H, 3.19; N, 22.15. Gefunden: C, 68.98; H, 2.99; N, 22.45.

K35: *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit 5-(4-Ethoxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 115 mg (Ethanol, 82 %). Schmp. (DSC): 126 °C (5 J/g), 165 °C (67 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 1.35 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 4.11 (q, J = 7.0 Hz, 2 H), 7.13, 7.97 (AA'XX', 8 H), 7.55 (s, 2 H), 7.62, 8.60 (AA'XX', 8 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 14.4 (CH_3), 63.3 (CH_2), 115.1, 121.2, 128.6, 130.6, 150.0 (CH), 116.0, 143.4, 154.6, 160.7. IR (KBr, cm^{-1}): ν 32986, 2934, 1616, 1604, 1508, 1262, 1045, 829. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (580.65): C, 62.06; H, 5.21; N, 24.12. Gefunden: C, 61.50; H, 5.04; N, 23.87.

K36: *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit 5-(4-Hexyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 74 mg (99 %). Schmp. (DSC): 44 °C (8 J/g), 142 °C (93 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-}d_4$, 6:1): δ 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H), 1.24-1.36 (m, 8 H), 1.40-1.48 (m, 8 H), 1.68-1.80 (m, 8 H), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 4 H), 7.13, 7.96 (AA'XX', 8 H), 7.54 (s, 2 H), 7.62, 8.60 (AA'XX', 8 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2935, 2855, 1616, 1509, 1467, 1413, 1293, 1255, 1181, 1058, 1031, 976, 837, 824, 550. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{O}_2$ (674.85): C, 67.63; H, 6.87; N, 20.76. Gefunden: C, 67.40; H, 6.81; N, 20.69.

K37: *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit 5-(4-Octyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 300 mg (66 %). DSC: 145 °C (4 J/g), 146 °C (75 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-}d_4$, 6:1): δ 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H), 1.24-1.36 (m, 16 H), 1.40-1.48 (m, 8 H), 1.68-1.80 (m, 8 H), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 4 H), 7.11, 7.98 (AA'XX', 8 H), 7.54 (s, 2 H), 7.65, 8.61 (AA'XX', 8 H). Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_{10}\text{O}_2$ (730.95): C, 69.01; H, 7.45; N, 19.16. Gefunden: C, 69.32; H, 7.17; N, 18.89.

K38: *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit 5-(4-Decyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 74 mg (99 %). DSC: 45 °C (5 J/g), 141 °C (52 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-}d_4$, 6:1): δ 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H), 1.24-1.36 (m, 24 H), 1.40-1.48 (m, 8 H), 1.68-1.80 (m, 8 H), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 4 H), 7.13, 7.96 (AA'XX', 8 H), 7.54 (s, 2 H), 7.62, 8.60 (AA'XX', 8 H). Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{O}_2$ (787.06): C, 70.20; H, 7.94; N, 17.80. Gefunden: C, 70.40; H, 6.81; N, 17.69.

K39: *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit 5-(4-Dodecyloxyphenyl)tetrazol

Ausbeute: 439 mg (86 %). DSC: 62 °C (14 J/g), 145 °C (87 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-}d_4$, 6:1): δ 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H), 1.24-1.36 (m, 8 H),

1.40-1.48 (m, 8 H), 1.68-1.80 (m, 8 H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 4 H), 6.97, 7.84 (AA'XX', 8 H), 7.50 (s, 2 H), 7.48, 8.46 (AA'XX', 8 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2935, 2855, 1616, 1509, 1467, 1413, 1293, 1255, 1181, 1058, 1031, 976, 837, 824, 550. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{O}_2$ (843.17): C, 71.23; H, 8.37; N, 16.61. Gefunden: C, 71.23; H, 8.37; N, 16.61.

K40: *trans*-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen mit 5-(3,4-Bisdodecyloxyphenyl)-tetrazol

Ausbeute: 42 mg (quantitativ, durch Aufschmelzen der Edukte). Schmp.: 150 °C. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{74}\text{H}_{118}\text{N}_{10}\text{O}_4$ (1211.81): C, 73.35; H, 9.81; N, 11.56. Gefunden: C, 73.61; H, 9.62; N, 11.65.

4-Styrylpyridin 34

Ausbeute: 1.50 g (83 %). Schmp. (DSC): 129 °C (160 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.02 (d, $J = 16$ Hz, 1 H), 7.27 (d, $J = 16$ Hz, 1 H), 7.30-7.42, 7.52-7.56 (m, 5 H), 7.36, 8.57 (AA'XX', 4 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 120.9, 126.0, 127.0, 128.8, 128.9, 133.2, 150.2 (CH), 136.2, 144.7. MS (GC/MS): m/z 180 ($\text{M}^+ - \text{H}$). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3026, 1630, 1589, 1549, 1495, 1454, 1415, 973, 810, 761, 694, 543. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ (181.24): C, 86.15; H, 6.12; N, 7.73. Gefunden: C, 85.94; H, 6.19; N, 7.77.

3,4,5-Trisdodecyloxybenzoesäurepyridin-4-ylester 35

Zu einer Lösung von 0.81 g (8.5 mmol) 4-Hydroxypyridin in 25 mL Pyridin wurden langsam 6.26 g (9.0 mmol) Trisdodecyloxybenzoesäurechlorid zugetropft und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert. Das Filtrat wird mit 50 mL Wasser versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5.02 g (79 %). Schmp. (DSC): 53 °C (118 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0.81 (t, $J = 7.7$ Hz, 9 H), 1.16-1.32 (m, 48 H), 1.38-1.43 (m, 6 H),

1.64-1.72 (m, 2 H), 1.72-1.80 (m, 4 H), 3.97 (t, $J = 6.3$ Hz, 4 H), 4.00 (t, $J = 6.3$ Hz, 2 H), 7.31 (s, 2 H), 7.19, 8.61 (AA'XX', 4 H). MS (CI): m/z 753 ($M+H^+$). Elementaranalyse ber. für $C_{48}H_{81}NO_5$ (752.17): C, 76.65; H, 10.85; N, 1.86. Gefunden: C, 76.62; H, 11.02; N, 1.75.

K42: 4-Styrylpyridin mit 5-Phenyltetrazol

Ausbeute: 48 mg (Ethanol, 89 %). Schmp.: 140 °C . 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4): δ 7.02 (d, $J = 16$ Hz, 1 H), 7.32 (d, $J = 16$ Hz, 1 H), 7.23-7.28, 7.43-7.53, 7.92-7.96 (m, 10 H), 7.32, 8.40 (AA'XX', 4 H).

K43: 4-Styrylpyridin mit 5-(4-tert-Butylphenyl)tetrazol

Ausbeute: 50 mg (Ethanol, 78 %). Schmp.: 135 °C . 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 1.29 (s, 9 H), 6.97 (d, $J = 16$ Hz, 1 H), 7.27 (d, $J = 16$ Hz, 1 H), 7.33, 7.93 (AA'XX', 4 H), 7.36, 8.54 (AA'XX', 4 H). 7.46-7.50, 7.30-7.40 (m, 5 H).

4.3.16 Thiophen

Die Verbindungen Bisdodecyloxybenzylaldehyd **48**^[169], Bisdodecyloxybenzylalkohol **49**^[169], Bisdodecyloxybenzylchlorid **50**^[169], *E*-2,3-Dithiophen-2-ylacryl-säure **39a**^[155], *Z*-2,3-Dithiophen-2-yl-acrylsäure **39b**^[155], 2-Thiophen-2-yl-[1,3]-dioxolan **41**^[157], *E*-1,2-Dithienylethylen **52**^[158], *E*-5-(2-Thiophen-2-ylvinyl)thiophen-2-carbaldehyd **53**^[158] und 1,3,5-Tris-(4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)benzol **5**^[170] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]thiophen **36** wurde von J. J. Morrison zur Verfügung gestellt.

2-Bromdithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]thiophen **37**^[153]

Eine Lösung von 518 mg (2.6 mmol) DTT^[149, 151] und 464 mg (2.6 mmol) NBS in 20 mL Chloroform und 20 mL Essigsäure wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde unter Eiskühlung durch Zugabe von 6 M Natronlauge

neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingengt und der erhaltene Feststoff wurde aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 654 mg (90 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.25 (s, 1 H), 7.26 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H), 7.35 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H). MS (CI, NH_3): m/z 275, 277 ($\text{M}+\text{H}^+$, 100 %). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3088, 1476, 1359, 1155, 1084, 956, 867, 802, 701, 597.

Dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophen-2-carbonitril 38

Eine Lösung von 500 mg (1.8 mmol) DDT-Br^[153] und 600 mg (6.7 mmol) CuCN in 10 mL NMP wurde bei 200 °C 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Chloroform).

Ausbeute: 120 mg (28 %). Schmp.: 177-178 °C. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.35 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H), 7.55 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H), 7.81 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 108.4, 114.5, 120.9, 129.5, 130.0, 130.9, 135.2, 140.2, 145.7. MS (GC/MS): m/z 221 ($\text{M}+\text{H}^+$, 100 %). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2212, 1490, 1438, 1364, 1114, 844, 603. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_9\text{H}_3\text{NS}_3$ (221.32): C, 48.84; H, 1.37; N, 6.33. Gefunden: C, 48.80; H, 1.60; N, 6.32.

5-Dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophen-2-yl-tetrazol 39

Methode B

Ausbeute: 67 mg (48 %). Schmp.: 199 °C (unter Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7.54 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H), 7.72 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H), 7.88 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 118.3, 121.4, 127.5 (CH), 129.3, 130.1, 133.6, 141.4, 141.5, 155.3. MS (CI, NH_3): m/z 265 ($\text{M}+\text{H}^+$, 50 %), 282 ($\text{M}+\text{NH}_4^+$, 100 %), 299 ($\text{M}+\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$, 50 %). MS (EI, MAT 8200 lo-Res): m/z 264 (M^+ , 80 %), 236 ($\text{M}-\text{N}_2^+$, 76 %), 209 ($\text{C}_8\text{H}_3\text{NS}_3^+$, 100 %). MS (EI, MAT 8200 Hi-Res): m/z 263.9591 (80%), 235.9546 (100%), 208.9466 (80%). IR (KBr, cm^{-1}): ν 1589, 1543, 1508, 1363, 1085, 803, 599. Elementaranalyse

ber. für $C_9H_4N_4S_3$ (264.35; exakte Masse 263.9598): C, 40.89; H, 1.53; N, 21.19. Gefunden: C, 35.04; H, 3.12; N, 14.90.

K46: Trisimidazolin mit 5-Dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophen-2-yl-tetrazol

Ausbeute: 21 mg (Ethanol, 40 %). Schmp.: ~200 (Zersetzung). 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 3.99 (s, 12 H), 7.54 (d, J = 5.2 Hz, 3 H), 7.72 (d, J = 5.2 Hz, 3 H), 7.90 (s, 3 H), 8.66 (s, 3 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 46.1 (CH_2), 118.5, 121.4, 127.6, 131.8 (CH), 133.0, 125.9, 129.5, 130.1, 141.5, 155.2, 163.2. Elementaranalyse ber. für $C_{42}H_{30}N_{18}S_9$ (1075.40): C, 46.19; H, 2.81; N, 23.44.

Thiophen-2-ylmethylphosphonsäurediethylester 45^[156]

Eine Lösung von 14.6 g (127 mmol) 2-Thiophenmethanol und 16 mL Thionylchlorid in 80 mL abs. Diethylether wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid wurden abdestilliert. Es wurden 22 mL Triethylphosphit zugegeben und für weitere 16 h unter Rückfluß gekocht. Das Produkt wurde durch Destillation gereinigt.

Ausbeute: 17.5 g (63 %). b.p.: 85-89 °C/0.2 mbar. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 1.28 (t, J = 7.1 Hz, 6 H), 3.37 (d, J = 20.8 Hz, 2 H), 4.04-4.14 (m, 4 H), 6.95, 6.98, 7.18 (m, 3 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 16.4 (d, J = 6 Hz, CH_3), 28.0 (d, J = 144 Hz, CH_2), 62.4 (d, J = 7 Hz, CH_2), 124.7 (d, J = 4 Hz, CH), 127.1 (d, J = 4 Hz, CH), 127.3 (d, J = 8 Hz), 132.5 (d, J = 10 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz, $CDCl_3$): δ 25.5. MS (CI, NH_3): m/z 235 ($M+H^+$, 100 %), 252 ($M+NH_4^+$, 20). Elementaranalyse ber. für $C_9H_{15}O_3PS$ (234.25): C, 46.15; H, 6.45. Gefunden: C, 45.46; H, 6.46.

5-Hexylthiophen-2-carbaldehyd 42^[171]

Zu einer Lösung von 2.36 g (15.1 mmol) 2-Thiophen-2-yl-[1,3]dioxolan^[157] in 5 mL abs. THF wurden bei -70 °C unter Argon 6.2 mL (16 mmol) BuLi (1.6 M in Hexan) gegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt und 4.2 g (20

mmol) Iodhexan zugegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5 mL Wasser beendet und mit Salzsäure auf pH=1 angesäuert. Die wäßrige Lösung wurde mit Chlorform extrahiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingengt und die erhaltene Flüssigkeit durch Destillation gereinigt.

Ausbeute: 1.27 g (43 %). b.p.: 92-95 °C/0.2 mbar. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 1.22-1.36 (m, 6 H), 1.60-1.69 (m, 2 H), 2.82 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 6.86 (d, $J = 4$ Hz, 1 H), 7.57 (d, $J = 4$ Hz, 1 H), 7.77 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 7.1 (CH_3), 13.8, 22.3, 28.5, 30.6, 31.0 (CH_2), 125.7, 137.0, 182.4 (CH), 141.3, 157.5. MS (GC/MS, EI): m/z 196 (M^+ , 80 %), 167 (M-CHO^+ , 50), 153 ($\text{M-C}_3\text{H}_7^+$, 20), 139 ($\text{M-C}_4\text{H}_9^+$, 40), 125 ($\text{M-C}_5\text{H}_{11}^+$, 90), 111 ($\text{M-C}_6\text{H}_{13}^+$, 50), 43 (C_3H_7^+ , 100), 41 (C_3H_5^+ , 100).

***E*-1-(5-Hexyl-2-thienyl)-2-(2'-thienyl)ethylen 46^[171]**

Eine Lösung von 1.20 g (6 mmol) 5-Hexylthiophen-2-carbaldehyd, 1.64 g (7 mmol) Thiophen-2-ylmethylphosphonsäurediethylester und 0.90 g (8 mmol) Kalium-*tert.*-butoxid in 5 mL abs. THF wurde unter Argon 4 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 4 mL Wasser beendet. Die Lösung wurde mit Salzsäure auf pH=1 angesäuert. Es wurden 20 mL Chloroform zugegeben und die wäßrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer eingengt, und der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform, Kieselgel).

Ausbeute: 1.2 g (72 %).

5-[2-(5-Hexylthiophen-2-yl)vinyl]thiophen-2-carbonsäure 47

Eine Lösung von 1.20 g (4.3 mmol) *E*-1-(5-Hexyl-2-thienyl)-2-(2'-thienyl)ethylen und 2.8 mL (4.5 mmol) BuLi (1.6 M in Hexan) in 10 mL THF abs. wurde 1 h bei -70 °C unter Argon gerührt. Die grüne Lösung wurde

auf Raumtemperatur erwärmt. Gasförmiges CO₂ wurde durch die Lösung geleitet und die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 mL Wasser beendet. Die Lösung wurde mit Salzsäure auf pH=1 angesäuert. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Zugabe von Chloroform gelöst, und die wässrige Phase wurde mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform/Methanol, 9:1, Kieselgel). Zusätzlich wurde das Produkt durch Gradientensublimation gereinigt (200 °C/0.02 mbar).

Ausbeute: 897 mg (70 %). Schmp.: 145-155 °C. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/Methanol-d₄, 6:1): δ 0.90 (t, *J* = 6.4 Hz, 3 H), 1.20-1.50 (m, 6 H), 1.60-1.80 (m, 2 H), 2.80 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 6.68 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 6.86 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H), 6.91 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 6.99 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 7.12 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H), 7.66 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃/Methanol-d₄ 6:1): δ 18.0, 26.7, 32.9, 34.3, 34.6, 35.7, 123.4, 129.2, 131.9, 135.6, 143.5, 151.2, 154.0, 168.6. MS (CI, NH₃): *m/z* 320 (M+H⁺, 100 %), 338 (M+NH₄⁺, 30). IR (KBr, cm⁻¹): ν 2925, 1648, 1524, 1508, 1443, 1298. Elementaranalyse ber. für C₁₇H₂₀O₂S₂ (320.47): C, 63.71; H, 6.29. Gefunden: C, 63.69; H, 6.29.

K49: Trisimidazolin mit 5-[2-(5-Hexylthiophen-2-yl)vinyl]thiophen-2-carbonsäure

Ausbeute: 42 mg (Ethanol, 54 %). DSC: 70 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C 220 °C (Zers.). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.90 (t, *J* = 6.4 Hz, 9 H), 1.20-1.40 (m, 18 H), 1.66 (m, 6 H) 2.78 (t, *J* = 7.5, 6 H), 4.18 (s, 12 H), 6.65 (d, *J* = 3.5 Hz, 3 H), 6.85 (d, *J* = 3.5 Hz, 3 H), 6.86 (d, *J* = 15.7 Hz, 3 H), 6.93 (d, *J* = 3.8 Hz, 3 H), 7.02 (d, *J* = 15.7 Hz, 3 H), 7.47 (d, *J* = 3.8 Hz, 3 H), 9.99 (s, 3 H). IR (KBr, cm⁻¹): ν 2927, 1578, 1523, 1439, 1375. Elementaranalyse ber. für C₆₆H₇₈N₆O₆S₆·4 H₂O (1315.81): C, 60.25; H, 5.98; N, 6.39. Gefunden: C, 60.54; H, 6.05; N, 6.07.

(3,4-Bisdodecyloxybenzyl)phosphonsäurediethylester 51

Eine Lösung von 6.50 g (13 mmol) Bisdodecyloxybenzylchlorid in 20 mL Triethylphosphit wurden 16 h unter Rückfluß gekocht. Der Überschuß an Triethylphosphit wurde abdestilliert.

Ausbeute: 7.5 g (97 %). Schmp. (DSC): 36 °C. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, $J = 7$ Hz, 6 H), 1.20-1.50 (m, 42 H), 1.80-1.77 (m, 4 H), 3.07 (d, $J = 21$ Hz, 2 H), 3.90-4.10 (m, 8 H), 6.80-6.90 (m, 3 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 14.1, 16.1, 16.4, 16.5, 22.7, 26.1, 29.33, 29.36, 29.38, 29.5, 29.66, 29.68, 29.72, 31.9, 32.7, 33.8, 62.1 (d, $J=7.3$ Hz), 69.3 (d, $J=18.2$ Hz), 114.0 (d, $J=3.7$ Hz), 115.5 (d, $J=6.0$ Hz), 122.1 (d, $J=7.2$ Hz), 124.0 (d, $J=9.7$ Hz), 148.2 (d, $J=3.6$ Hz), 149.1 (d, $J=3.6$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CDCl_3): δ 27.98. MS (CI, NH_3): m/z 597 ($\text{M}+\text{H}^+$, 100 %), 614 ($\text{M}+\text{NH}_4^+$, 50). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2920, 2851, 1519, 1469, 1251, 1033, 970. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{65}\text{O}_5\text{P}$ (596.86): C, 70.43; H, 10.98. Gefunden: C, 68.10; H, 10.82.

5-(2-{5-[2-(3,4-Bisdodecyloxyphenyl)vinyl]thiophen-2-yl}vinyl)thiophen 54

Eine Lösung von 2.38 g (4 mmol) 3,4-Bisdodecyloxybenzylphosphonsäurediethylester, 0.88 g (4 mmol) *E*-5-(2-Thiophen-2-ylvinyl)thiophen-2-carbaldehyd und 0.67 g (6 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 50 mL abs. THF wurden 4 h unter Argon unter Rückfluß gekocht. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 4 mL Wasser beendet. Die Lösung wurde mit Salzsäure auf pH=1 angesäuert. Die wäßrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde eingengt, und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform/Hexan 2:1, Kieselgel).

Ausbeute: 660 mg (25 %). Schmp. (DSC): 84 °C. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 1.20-1.50 (m, 36 H), 1.76-1.86 (m, 4 H), 4.01 (t, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 4.04 (t, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 6.80-7.04 (m, 11 H), 7.18 (d, $J = 5$ Hz, 1 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 14.2 (CH_3), 22.8, 26.2, 29.38, 29.44, 29.5, 29.6, 29.79, 29.83, 32.1, 69.5, 69.6 (CH_2), 111.7, 114.0, 119.9, 120.4, 124.5, 126.2, 126.7, 128.7, 129.4, 134.6 (CH), 120.5, 130.1, 131.9, 140.1, 143.7, 149.4, 149.5. MS (CI, NH_3): m/z 662 (M^+), 680 ($\text{M}+\text{NH}_4^+$). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2918, 2849, 1518, 1470, 1258, 1232, 1135, 946, 805, 703.

Elementaranalyse ber. für $C_{42}H_{62}S_2O_2$ (663.07): C, 76.08; H, 9.42. Gefunden: C, 74.51; H, 9.48.

5-(2-{5-[2-(3,4-Bisdodecyloxyphenyl)vinyl]thiophen-2-yl}vinyl)thiophen-2-carbonsäure 55

Zu einer Lösung von 0.60 g (0.9 mmol) von 5-(2-{5-[2-(3,4-Bisdodecyloxyphenyl)vinyl]thiophen-2-yl}vinyl)thiophen in 20 mL abs. THF wurden 0.63 mL (1 mmol) BuLi (1.6 M in Hexan) bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argon zugegeben. Die Lösung wurde für 2 h gerührt und wurde dann auf Raumtemperatur erwärmt. Gasförmiges CO_2 wurde durch die Lösung geleitet, und die Lösung wurde für 2 weitere Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5 mL Wasser beendet. Die Lösung wurde mit konz. Salzsäure auf $\text{pH}=1$ angesäuert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden eingengt, und der erhaltene Feststoff wurde mit Chloroform gewaschen.

Ausbeute: 200 mg (31 %). Schmp. (DSC): $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 J/g), $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ (55 J/g). ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-}d_4$, 6:1): δ 0.88 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 6 H), 1.20-1.70 (m, 36 H), 1.80-1.88 (m, 4 H), 4.00 (t, $J = 6.5\text{ Hz}$, 2 H), 4.04 (t, $J = 6.5\text{ Hz}$, 2 H), 6.50-7.30 (m, 10 H), 7.00 (d, $J = 3.8\text{ Hz}$, 1 H). ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Methanol-}d_4$, 6:1): δ 14.1, 22.8, 26.10, 26.13, 29.3, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 32.0, 69.5, 69.6, 102.7, 119.8, 120.3, 126.1, 126.6, 128.6, 129.3, 143.6, 149.4, 149.5. MS (CI, NH_3): m/z 706 (M^+ , 10 %), 724 ($\text{M}+\text{NH}_4^+$, 100). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2919, 2850, 1655, 1518, 1469, 1261. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{S}_2$ (707.08): C, 73.04; H, 8.84. Gefunden: C, 72.91; H, 8.99.

K50: Trisimidazolin mit 5-(2-{5-[2-(3,4-Bisdodecyloxyphenyl)vinyl]thiophen-2-yl}vinyl)thiophen-2-carbonsäure

Ausbeute: 60 mg (Ethanol, 59%). Schmp.: $164\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0,88 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 18 H), 1,2-1,6 (m, 108 H), 1,76-1,84 (m, 12 H), 4,00 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 12 H), 4,03 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 12 H), 4,17 (s, 12 H), 6,80-7,05 (m, 30 H), 7,49 (d, $J = 3,6\text{ Hz}$, 3 H), 9,97 (s, 3 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 2924, 2852,

1578, 1517, 1466, 1375, 1263, 1021, 804. Elementaranalyse ber. für $C_{144}H_{204}N_6O_{12}S_6 \cdot 3 H_2O$ (2457.65): C, 70.38; H, 8.37; N, 3.42. Gefunden: C, 70.08; H, 8.32; N, 3.37.

K47: Trisimidazolin mit *E*-2,3-Dithiophen-2-yl-acrylsäure

Ausbeute: 98 mg (Toluol/Methanol, 20:1, 94 %). Schmp.: 152 °C. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 3.92 (s, 12 H), 6.89 (s, 3 H), 6.90-7.25 (m, 18 H), 10.02 (s, 3 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3423, 3097, 2938, 1578, 1405, 1289, 695. Elementaranalyse ber. für $C_{48}H_{42}N_6O_6S_6$ (991.28): C, 58.16; H, 4.27; N, 8.48. Gefunden: C, 56.75; H, 4.62; N, 7.69.

K48: Trisimidazolin mit *Z*-2,3-Dithiophen-2-yl-acrylsäure

Ausbeute: 95 mg (Toluol/Methanol, 20:1, 95 %). Schmp.: 259-262 °C. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 3.93 (s, 12 H), 6.90-7.50 (m, 18 H), 8.05 (s, 3 H), 10.02 (s, 3 H). IR (KBr, cm^{-1}): ν 3424, 3071, 2891, 2692, 1620, 1580, 1364, 1339, 1288, 699. Elementaranalyse ber. für $C_{48}H_{42}N_6O_6S_6$ (991.28): C, 58.16; H, 4.27; N, 8.48. Gefunden: C, 58.08; H, 4.31; N, 8.38.

5 Anhang

5.1 Bestimmung der Assoziationskonstanten von 1:1- Komplexen

NMR-Verdünnungsexperimente wurden durch Verdünnung eines reinen Komplexes (z. B. **K1**) oder einer exakten 1:1-Mischung des Gastes und Wirtes (z. B. **16A** und **27**) durchgeführt. Die Bestimmung der Assoziationskonstanten erfolgt mit folgender Gleichung:^[101]

$$\ddot{a} = \ddot{a}_h - \frac{\ddot{a}_h - \ddot{a}_c}{2H_0} \left[B - \sqrt{B^2 - 4H_0G_0} \right]$$

mit

$$B = H_0 + G_0 + \frac{1}{K_a}$$

Hierbei bedeuten:

- δ_h : chemische Verschiebung des Wirts
- δ_c : chemische Verschiebung des komplexierten Wirts
- δ : beobachtete chemische Verschiebung
- H_0 : Wirtkonzentration
- G_0 : Gastkonzentration
- K_a : Assoziationskonstante bei Annahme einer 1 : 1-Komplexbildung

Der theoretische Kurvenverlauf wurde durch eine nichtlineare Regressionsanalyse den experimentellen Werten angepasst. Durch Verdünnung einer 1:1-Mischung der beiden Komponenten vereinfacht sich die Gleichung, da für die Verdünnung $H_0=G_0$ gilt. Damit konnten sowohl die Assoziationskonstanten K_a als auch die chemische Verschiebungen des Wirts δ_h und des Komplexes δ_c bestimmt werden.

5.2 Job-Plot

Für die Job-Plots^[97-100] wurden äquimolare Lösungen (ca. $5 \cdot 10^{-4}$ M) der entsprechenden Borat- und Tetrabutylammoniumsalze in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (6:1) hergestellt. Diese beiden Lösungen wurden in unterschiedlichen Verhältnissen in die NMR-Röhrchen eingefüllt, wobei darauf geachtet wurde, daß das Gesamtvolumen und damit die Summe der Konzentrationen der beiden Salze in allen Röhrchen identisch war. Durch diese Vorgehensweise konnte eine gleichbleibende Teilchenzahl (Konzentration) in allen Proben gewährleistet werden.

5.3 Röntgenstrukturen

Tabelle 1 Kristalldaten für **K1** aus Methanol.

Identifizierung	FR01331 (K1)
Empirische Formel	$\text{C}_{12} \text{H}_{17} \text{Br} \text{N}_6$
Molmasse	325.23
Temperatur	223(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $\text{Pna}2_1$ (No. 33)
Gitterkonstante	a = 11.225(5) Å b = 14.226(5) Å c = 9.112(2) Å
Volumen	1455.1(9) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.485 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.829 mm ⁻¹
F(000)	664
Kristalldimensionen	0.35 x 0.10 x 0.05 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	5.02 to 74.04°.
Index-Bereich	0 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 11
Reflexe, gesammelte/unabhängige	1566 / 1566 [R(int) = 0.0000]
Volständigkeit für theta = 74.04	99.4 %
Max. and min. Transmission	0.8316 and 0.3476
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	1566 / 1 / 183
Güte der Anpassung für F ²	1.063
Finale R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0384, wR ² = 0.1057
R-Indices (alle daten)	R1 = 0.0545, wR ² = 0.1147
Absoluter Strukturparameter	-0.01(4)
Extinktionkoeffizient	0.0009(3)
Größte Diff. Peak und Loch	0.434 and -0.776 eÅ ⁻³

Tabelle 2 Kristalldaten für **K1** aus CDCl₃.

Identifizierung	FR01369
Empirische Formel	C ₁₃ H ₁₈ Br Cl ₃ N ₆
Molmasse	444.59
Temperatur	223(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, Cc (No. 9)
Gitterkonstante	a = 17.464(3) Å b = 9.121(1) Å β = 120.98(1)° c = 13.986(2) Å
Volumen	1910.0(5) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.546 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	6.856 mm ⁻¹
F(000)	896
Kristalldimensionen	0.25 x 0.15 x 0.10 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	5.68 to 74.31°
Index-Bereich	-18<=h<=21, 0<=k<=11, -17<=l<=0
Reflexe, gesammelte/unabhängige	2031 / 2031 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit für theta = 74.31	99.7 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	2031 / 2 / 216
Güte der Anpassung für F ²	1.034
Finale R-Indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0379, wR ² = 0.1003
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.0420, wR ² = 0.1030
Absoluter Strukturparameter	0.02(2)
Größte Diff. Peak und Loch	0.450 and -0.528 eÅ ⁻³

Tabelle 3 Kristalldaten für **K17**

Identifizierung	pr9927 (SJ191)
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂
Molmasse	26.43
Temperatur	230(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoclin, C2/c (No. 9)
Gitterkonstante	a = 9.717(2) Å b = 22.074(4) Å β = 106.76(3)° c = 9.258(2) Å
Volumen	1901.4(7) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.140 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	0.074 mm ⁻¹
F(000)	704
Kristalldimensionen	0.23 x 0.12 x 0.09 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	3.53 to 24.95°
Index-Bereich	-11<=h<=11, -26<=k<=16, -10<=l<=10
Reflexe, gesammelte/unabhängige	2416 / 1637 [R(int) = 0.0293]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	1637 / 0 / 114

Güte der Anpassung für F^2	0.992
Finale R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0653$, $wR^2 = 0.1696$
R-Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.1217$, $wR^2 = 0.2013$
Größte Diff. Peak und Loch	0.227 and -0.222 $e\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 4 Kristalldaten für **K17**

Identifizierung	HW0001(SJ270)
Empirische Formel	$C_{20} H_{26} N_2 O_2$
Molmasse	326.43
Temperatur	180(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoclin, Cc (No. 9)
Gitterkonstante	$a = 9.5920(14)$ Å $b = 22.0992(30)$ Å $\beta = 106.12(1)^\circ$ $c = 9.1903(9)$ Å
Volumen	1871.48 Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.151 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	0.075 mm ⁻¹
F(000)	696
Kristalldimensionen	0.23 x 0.07 x 0.07 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.84 to 24.93°.
Index-Bereich	-9 ≤ h ≤ 11, -26 ≤ k ≤ 24, -10 ≤ l ≤ 8
Reflexe, gesammelte/unabhängige	6688 / 2695 [$R(\text{int}) = 0.0518$]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkungen/Parameter	2688 / 2 / 217
Güte der Anpassung für F^2	1.039
Finale R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0735$, $wR^2 = 0.1840$
R-Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.1093$, $wR^2 = 0.2346$
Größte Diff. Peak und Loch	0.325 and -0.207 $e\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 5: Kristalldaten für **K16**

Identifizierung	FR01426
Empirische Formel	$C_{18} H_{21} Br N_2 O_2 \cdot 1/8 H_2 O$
Molmasse	379.53
Temperatur	223(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoclin, C2/c (No. 15)
Gitterkonstante	$a = 19.663(2)$ Å $b = 11.879(1)$ Å $\beta = 119.25(1)^\circ$ $c = 18.265(1)$ Å
Volumen	3722.3(5) Å ³
Z, berechnete Dichte	8, 1.354 Mg/m ³
Adsorptionskoeffizient	3.100 mm ⁻¹
F(000)	1562
Kristalldimensionen	0.20 x 0.20 x 0.15 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	4.53 to 74.34°.

Index-Bereich	-21<=h<=24, -14<=k<=0, -22<=l<=0
Reflexe, gesammelte/unabhängige	3932 / 3807 [R(int) = 0.0245]
Completeness to theta = 74.34	99.9
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	3807 / 0 / 222
Güte der Anpassung für F ²	1.012
Finale R-Indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0501, wR ² = 0.1494
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.0983, wR ² = 0.1676
Extinktionkoeffizient	0.00029(7)
Größte Diff. Peak und Loch	0.416 and -0.381 eÅ ⁻³

5.4 Abkürzungen

abs.	absolut
br	breit
BPy	4,4'-Bipyridinyl
BPyE	<i>trans</i> -1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen
BuLi	Butyllithium
CI	Chemische Ionisation
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differentialkalorimetrie
DTE	1,2-Dithienoethylen
DTT	Dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophen
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq.	Äquivalent
ITO	Indiumzinnoxid
K _a	Assoziationskonstante
konz.	konzentriert
MS	Massenspektrum
NBS	N-Bromsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidin-2-on
<i>o</i> -Tol	ortho-Tolyl
POM	Polarisationsmikroskopie
q	Quartett
quin	Quintett

RT	Raumtemperatur
sept	Septulett
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
Zers.	Zersetzung

6 Literatur

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495; 7017.
- [2] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053.
- [3] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**.
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Properties*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [5] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242.
- [6] L. Stryer (Hrsg.): *Biochemistry*, 3. Aufl., Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **1988**, S. 852.
- [7] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, in H. Tschesche (Hrsg.): *Prinzipien der Biochemie*, 2. Aufl., Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **1994**, S. 55.
- [8] P. M. Petersen, W. Wu, E. E. Fenlon, S. Kim, S. C. Zimmerman, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, 4, 1107.
- [9] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37.
- [10] G. M. Whitesides, J.-P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
- [11] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5473.
- [12] K. A. Jolliffe, M. C. Calama, R. Fokkens, N. M. M. Nibbering, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1294.
- [13] L. J. Prins, J. Huskens, F. de Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature* **1999**, 398, 498.
- [14] L. J. Prins, K. A. Jolliffe, R. Hulst, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3617.
- [15] P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1608.
- [16] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1605.
- [17] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 357.

- [18] R. Wolf, M. Asakawa, P. R. Ashton, M. Gómez-López, C. Hamers, S. Menzer, I. W. Parsons, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1018.
- [19] P. R. Ashton, I. W. Parsons, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, R. Wolf, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2016.
- [20] P. R. Ashton, I. Baxtor, S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1344.
- [21] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484.
- [22] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875.
- [23] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875.
- [24] S. Kitamura, T. Fujimura, S. Kohda, *J. Pharm. Sci.* **1999**, *88*, 327.
- [25] F. Diederich, in F. Diederich, H. Künzer (Hrsg.): *Recent Trends in Molecular Recognition, Band 26*, Springer, Berlin, **1998**, S. 53.
- [26] A. P. Davis, R. S. Wareham, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3160.
- [27] M. Inouye, J. Chiba, H. Nakazumi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8170.
- [28] M. Inouye, K. Takahashi, H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 341.
- [29] T. D. James, H. Kawabata, R. Ludwig, K. Murata, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 555.
- [30] R. P. Bonar-Law, A. P. Davis, B. A. Murray, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1497.
- [31] B. Elvers, J. F. Rounsaville, G. Schulz (Hrsg.): *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Band A15*, 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, S. 359.
- [32] M. P. Gaubert, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1919**, *168*, 277.
- [33] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *7*, 471.
- [34] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, R. A. Hikmet, H. Fischer, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 873.
- [35] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 300.
- [36] U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6630.
- [37] C. M. Lee, A. C. Griffin, *Macromol. Symp.* **1997**, *117*, 281.
- [38] T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, A. Fujishima, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Polym. Prepr.* **1993**, *34(2)*, 722.
- [39] G. Wulff, T. Groß, R. Schönfeld, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2049.
- [40] G. Wulff, R. Schönfeld, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 957.
- [41] R. Schönfeld, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1998**.
- [42] A. G. Strikovskiy, D. Kasper, M. Grün, B. S. Green, J. Hradil, G. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6295.
- [43] A. Kraft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 705.
- [44] K. Noda, Y. Saad, A. Kinoshita, T. P. Boyle, R. M. Graham, A. Husain, S. S. Karnik, *J. Biol. Chem.* **1995**, *270*, 2284.
- [45] R. R. Wexler, W. J. Greenlee, J. D. Irvin, M. R. Goldberg, K. Prendergast, R. D. Smith, P. B. M. W. M. Timmermans, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 625.
- [46] A. Kraft, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **1998**, 1085.

- [47] A. Kraft, F. Osterod, R. Fröhlich, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6425.
- [48] F. Osterod, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1999**.
- [49] R. Recacha, N. Verdaguer, J. A. Subirana, *J. Pept. Res.* **1997**, 50, 388.
- [50] M. R. Silva, J. A. Paixao, A. M. Beja, L. A. da Veiga, J. Martin-Gil, *Z. Kristallogr.-New Crystal Structures* **1999**, 214, 326.
- [51] C. G. Suresh, M. Vijayan, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1983**, 21, 223.
- [52] B. Kratochvíl, J. Ondráček, J. Krechl, J. Hasek, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 43, 2182.
- [53] J. Krechl, S. Smrcková, J. Kuthan, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, 55, 460.
- [54] J. Krechl, S. Smrcková, F. Pavlíková, J. Kuthan, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1989**, 54, 2415.
- [55] J. Krechl, S. Böhm, S. Smrcková, J. Kuthan, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1989**, 54, 673.
- [56] J. P. Kirby, N. A. van Dantzig, C. K. Chang, D. G. Nocera, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3477.
- [57] J. A. Roberts, J. P. Kirby, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8051.
- [58] Z. Kosturkiewicz, E. Ciszak, E. Tykarska, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, 48, 471.
- [59] I. Wawer, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, 26, 601.
- [60] B. Tinant, J. Dupont-Fenfau, J.-P. Declercq, J. Podlaha, O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1989**, 54, 3245.
- [61] X. Yan, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1999**.
- [62] J. A. Zablocki, M. Miyano, S. N. Rao, S. Panzer-Knodle, N. Nicholson, L. Feigen, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 4914.
- [63] F. Suvire, R. Floridia, F. Giannini, A. Rodriguez, R. Enriz, E. Jauregui, *Molecules* **2000**, 5, 583.
- [64] R. H. De Wolfe, in S. Patai (Hrsg.): *The chemistry of amidines and imidates*, Wiley, London, **1975**, S. 349.
- [65] J. R. McCarthy, D. L. Wright, A. J. Schuster, A. H. Abdallah, P. J. Shea, R. Eyster, *J. Med. Chem.* **1985**, 28, 1721.
- [66] J. v. Braun, W. Pinkernelle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 1218.
- [67] J. S. McKennis, P. A. S. Smith, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4173.
- [68] K. Rehse, A. Martens, *Arch. Pharm.* **1993**, 326, 399.
- [69] H. Brederick, F. Effenberger, G. Simchen, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 493.
- [70] L. Weintraub, S. R. Oles, N. Kalish, *J. Org. Chem.* **1972**, 33, 1679.
- [71] M. Grün, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1996**.
- [72] D. A. Bell, E. V. Anslyn, *Tetrahedron* **1995**, 51, 7161.
- [73] A. M. LaPointe, F. C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 906.
- [74] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2600.
- [75] M. Harfenist, F. E. Soroko, G. M. McKenzie, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 21, 405.
- [76] H. Schubert, H. Zäschke, *J. Prakt. Chem.* **1970**, 312, 494.
- [77] K. Koguru, *Synthesis* **1998**, 910.

- [78] H. R. Meier, H. Heimgartner, in E. Schaumann (Hrsg.): *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, *Heterene III/Teil 4, Band E8d/4*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, **1994**, S. 664.
- [79] R. N. Butler, in A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Sciven, R. C. Storr (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A Review of the Literature 1982-1995, Band 4*, Pergamon, Exeter, **1996**, S. 621.
- [80] P. Nieri, C. Ramireddy, C. N. Wu, P. Munk, R. W. Lenz, *Macromolecules* **1992**, 25, 1796.
- [81] E. M. D. Keegstra, J. W. Zwikker, M. R. Roest, L. W. Jenneskens, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6678.
- [82] B. E. Huff, M. A. Staszak, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8011.
- [83] S. J. Wittenberger, B. P. Donna, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4139.
- [84] A. Razynska, J. Kaczmarek, Z. Grzonka, *Pol. J. Chem* **1990**, 64, 771.
- [85] V. A. Ostrovskii, G. I. Koldobskii, N. P. Shirokova, V. S. Poplavskii, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1981**, 412.
- [86] E. Lieber, S. H. Patinkin, H. H. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1792.
- [87] V. B. Piskov, V. P. Kasperovich, L. M. Yakovleva, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1976**, 12, 917.
- [88] J. Parker, H. R. Powell, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 2307.
- [89] D. Papoutsakis, J. P. Kirby, J. E. Jackson, D. G. Nocera, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1474.
- [90] D. Mobilio, L. G. Humber, A. H. Katz, C. A. Demerson, P. Hughes, R. Brigance, K. Conway, U. Shah, G. Williams, F. Labbadia, B. de Lange, A. Asselin, J. Schmid, J. Newburger, N. P. Jensen, B. M. Weichman, T. Chau, G. Neuman, D. D. Wood, D. van Engen, N. Taylor, *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 2211.
- [91] M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6549.
- [92] A. P. Bisson, V. M. Lynch, M.-K. C. Monahan, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2435.
- [93] S. L. Baldwin, R. G. Baughman, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, 49, 1840.
- [94] H. P. H. Arp, A. Decken, J. Passmore, D. J. Wood, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1840.
- [95] G. S. Hammond, R. C. Neuman, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 1655.
- [96] A. Kraft, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [97] M. T. Blanda, J. H. Horner, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4626.
- [98] R. P. Bonar-Law, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 259.
- [99] V. M. S. Gill, N. C. Oliveira, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 473.
- [100] P. Job, *Ann. Chim.* **1928**, 9, 113.
- [101] R. S. Macomber, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 375.
- [102] H. J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6442.
- [103] C. S. Wilcox, in H.-J. Schneider, H. Dürr (Hrsg.): *Frontiers in Supramolecular Chemistry and Photochemistry*, VCH, Weinheim, **1991**, S. 123.
- [104] M. Przybylski, M. O. Glocker, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 878.

- [105] B. N. Pramanik, P. L. Bartner, U. A. Mirza, Y.-H. Liu, A. K. Ganguly, *J. Mass. Spectrom.* **1998**, 33, 911.
- [106] T. J. D. Jørgensen, P. Roepstorff, A. J. R. Heck, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4427.
- [107] X. Cheng, R. Chen, J. E. Bruce, B. L. Schwartz, G. A. Anderson, S. A. Hofstadler, D. C. Gale, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8859.
- [108] J. Gao, X. Cheng, R. Chen, G. B. Sigal, J. E. Bruce, B. L. Schwartz, S. A. Hofstadler, G. A. Anderson, R. D. Smith, G. M. Whitesides, *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 1949.
- [109] A. Reichert, A. Kraft, *Polym. Prepr.* **1999**, 40(2), 1113.
- [110] A. Kraft, A. Reichert, *Tetrahedron* **1999**, 55, 3923.
- [111] A. Kraft, A. Reichert, R. Kleppinger, *Chem. Commun.* **2000**, 1015.
- [112] A. Kraft, L. Peters, R. Fröhlich, *J. Org. Chem.* **2000**, eingereicht.
- [113] A. Reichert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [114] B. Brzezinski, G. Wojciechowski, G. Zundel, L. Sobczyk, E. Grech, *J. Mol. Struct.* **1999**, 508, 175.
- [115] T. Kato, H. Adachi, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.* **1992**, 265.
- [116] T. Kato, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.* **1990**, 919.
- [117] T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8533.
- [118] D. J. Price, H. Adams, D. W. Bruce, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 289, 127.
- [119] S. J. Price, K. Willis, T. Richardson, G. Ungar, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 883.
- [120] H. Kihara, T. Kato, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 961.
- [121] T. Kato, P. G. Wilson, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.* **1990**, 2003.
- [122] M. Grunert, R. A. Howie, A. Kaeding, C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 211.
- [123] T. Kato, J. M. Fréchet, P. G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin, F. Kaneuchi, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1094.
- [124] B. Donnio, B. Heinrich, T. Gulik-Krzywicki, H. Delacroix, D. Guillon, D. Bruce, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2951.
- [125] H.-C. Lin, Y.-S. Lin, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 315.
- [126] P. K. Bhowmik, X. Wang, H. Han, A. M. Mercy, *Polym. Prepr.* **1995**, 36, 324.
- [127] H. Han, *Polym. Prepr.* **1995**, 36, 332.
- [128] C. Alexander, C. P. Jariwala, C. M. Lee, A. C. Griffin, *Polym. Prepr.* **1993**, 34, 168.
- [129] C.-M. Lee, C. P. Jariwala, A. C. Griffin, *Polymer* **1994**, 35, 4550.
- [130] C. Meiners, S. Valiyaveetil, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2367.
- [131] F. A. Brandys, C. G. Bazuin, *Polym. Prepr.* **1993**, 34, 186.
- [132] F. Würthner, A. Sautter, C. Thalacker, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1298.
- [133] I. Higler, L. Grave, E. Breuning, W. Verboom, F. de Jong, T. M. Fyles, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1727.
- [134] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**.
- [135] F. Effenberger, A. O. Mück, E. Bessey, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2086.

- [136] V. Percec, C.-H. Ahn, T. K. Bera, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1070.
- [137] L. Chmurzynski, E. Kaczmarczyk, M. Nesterowicz, G. Wawrzyniak, Z. Warnke, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 931.
- [138] J.-C. Halle, J. Lelievre, F. Terrier, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 613.
- [139] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [140] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416.
- [141] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440.
- [142] H. E. Katz, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 369.
- [143] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. E. Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, F. Provasoli, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3334.
- [144] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovering, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 664.
- [145] G. H. Gelinck, T. C. T. Geuns, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1487.
- [146] C. J. Drury, M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 108.
- [147] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [148] F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 922.
- [149] X.-C. Li, H. Sirringhaus, F. Garnier, A. B. Holmes, S. C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S. J. Teat, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2206.
- [150] C. D. Dimitrakopoulos, A. Afzali-Ardakani, B. Furman, J. Kyminsis, S. Purushothaman, *Synthetic Metals* **1997**, *89*, 193.
- [151] F. Jong, M. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645.
- [152] Y. Goldberg, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3072.
- [153] J. J. Morrison, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [154] M. S. Newman, H. Boden, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2525.
- [155] G. M. Badger, J. A. Elix, G. E. Lewis, *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 70.
- [156] J. M. Janusz, A. Patricia, M. James, M. W. Scherz, K. Enzweiler, L. I. Wu, L. Gan, J. Chen, D. E. Kellstein, S. A. Green, J. L. Tulich, T. Rosario-Jansen, I. J. Magrisso, K. R. Wehmeyer, D. L. Kühlenbeck, T. H. Eichhold, R. L. M. Dobson, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 3515.
- [157] A. S.-Y. Lee, C.-L. Cheng, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14255.
- [158] J. Nakayama, T. Fujimori, *Heterocycles* **1991**, *32*, 991.
- [159] R. Stomberg, S. Li, K. Lundquist, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 2698.
- [160] W. J. Tilley, W. Danho, K. Lovey, R. Wagner, J. Swistok, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1125.
- [161] J. Bettenhausen, P. Strohmriegel, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 507.
- [162] J. W. Ellingboe, M. Antane, T. T. Nguyen, M. D. Collini, S. Antane, R. Bender, D. Hartupée, V. White, J. McCallum, C. H. Park, A. Russo, M. B. Osler, A. Wojdan, J. Dinish, D. M. Ho, J. F. Bagli, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 542.
- [163] F. Osterod, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [164] H. Zinner, G. Sych, W. Ludwig, *J. Prakt. Chem.* **1962**, 17, 113.
- [165] P. Beak, T. J. Musick, C.-W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3538.
- [166] T. Groß, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1996**.
- [167] H. Meier, E. Praß, G. Zerban, F. Kosteyn, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 889.
- [168] F. D. Cukiernik, M. Ibn-Elhaj, Z. D. Chaia, J.-C. Marchon, A.-M. Giroud-Godquin, D. Guillon, A. Skoulios, P. Maldavi, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 83.
- [169] G. Zerban, H. Meier, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48, 171.
- [170] A. Kraft, F. Osterod, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1019.
- [171] E. H. Elandalousi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10774.