

1,8-Diaminoanthracene und 4,5-Diaminoacridine
als Liganden
für Übergangsmetalle

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

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

vorgelegt von

Evelyn Roßkamp

aus Erkelenz

Mülheim an der Ruhr

2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. M. W. Haenel

Korreferent: Prof. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 14.Mai 03

für Josephine

D a n k e...

...Herrn Prof. M. W. Haenel für die Bereitstellung des Themas und die Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung desselben gelassen hat,

...Herrn E. Wöstefeld für viele, viele Versuche,

...Herrn U.-B. Richter für die stete Bereitschaft, bei technischen Problemen aller Art zu helfen,

...,„meinen“ Auszubildenden Herrn S. Klaus, Frau K. Dirksen und Frau Y. Kolbrink, die zahlreiche Versuche für mich durchgeführt haben,

...Herrn F. Sedlatzek für die Durchführung der Heck-Reaktionen,

...Herrn Dr. K. Angermund für die Berechnungen an den Diaminoanthracenen und die interessanten Diskussionen,

... den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen und der Röntgenstruktur für die Messung unzähliger Proben,

...Herrn Prof. M. Braun für die freundliche Übernahme des Korreferats und das Interesse an meiner Arbeit.

Bei der DFG und der MPG möchte ich mich für die Finanzierung bedanken.

Meiner Familie, besonders meiner Mutter danke ich für die absolute Unterstützung, die ich vor allem während der letzten anderthalb Jahre, erfahren habe.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Hintergrund	1
1.2. Problemstellung	8
2. Hauptteil	11
2.1. Darstellung der verwendeten Liganden	11
2.1.1. Neue Synthese für 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon	42 11
2.1.2. Synthese von 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen	28 13
2.1.3. Synthese von 1,8-Bis(morpholino)anthracen	29 13
2.1.4. Versuche zur Synthese von 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen	26 14
2.1.5. Alternative Ligandensynthese	19
2.1.6. Synthese von 1,8-Bis(N-methylanilino)anthracen	27 21
2.1.7. Synthese von 1,8-Bis(morpholino)anthracen	29 24
2.2. Synthese von 4,5-Diaminoacridinen	27
2.2.1. Synthese von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin	32 27
2.2.2. Versuch zur Synthese von 4,5-Bis(pyrrolidino)acridin	31 29
2.3. Darstellung von Komplexen mit 1,8-Diaminoanthracen-Liganden	31
2.3.1. Untersuchungen zu Komplexverbindungen von 1,8-Diaminoanthracenen	33
2.3.1.1. Versuche zur Darstellung von Gruppe(VIII)-Übergangsmetallkomplexen	33
2.3.1.2. Versuche zur Darstellung eines Mangankomplexes mit 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen	24 40
2.3.1.3. Versuche zur Darstellung von Komplexen mit 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen als Ligand mittels Metathese	24 43
2.3.2. Versuche zur Synthese von Komplexen mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen	25 50
2.3.2.1. Versuche zur Darstellung von Tantalcomplexen mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen	25 50
2.3.2.2. Versuch zur Darstellung eines Rutheniumkomplexes mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen	25 57
2.3.3. Ligand-Eigenschaften von 1,8-Diaminoanthracenen	59
2.4. Darstellung von Komplexen mit 4,5-Diaminoacridin-Liganden	61
2.4.1. Palladiumkomplexe von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin	32 61
2.4.2. Platinkomplexe von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin	32 64

2.4.3. Zirkoniumkomplex von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin 32	65
2.5. Katalysen	67
2.5.1. Heck-Reaktion	67
2.5.2. Weitere Untersuchung zum Katalyseverhalten von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) 33	73
3. Zusammenfassung	75
4. Experimenteller Teil	82
4.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen	82
4.2 Analytische Methoden	82
4.3. Synthese der Verbindungen	84
<i>Verbesserte Synthese von 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon</i> 42	84
<i>1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen</i> 25 ^[38]	84
<i>1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen</i> 28	86
<i>Versuch zur Synthese von 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen</i> 26	87
<i>Synthese von 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen</i> 26	87
<i>1,8-Bis(N-methylanilino)anthracen</i> 27	90
<i>1,8-Bis(morpholino)anthracen</i> 29	91
<i>1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-dihydroanthracen</i> 107	93
<i>1-(2',6'-Dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)anthracen</i>	104
	94
<i>4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin</i> 32	95
<i>4-Fluor-5-pyrrolidinoacridin</i> 68	97
<i>[1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II)</i> 33	99
<i>4,5-Bis(acetatomercurio)-1,8-bis(dimethylamino)anthracen</i> 95	101
<i>[4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)chlorid</i> 115	102
<i>[4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]carbonylpalladium(II)</i> 117	103
<i>Versuch zur Synthese von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]pyridinopalladium(II)</i> 116	104
<i>[4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]bis(dimethylamido)zirkonium(IV)</i> 122	105
<i>[4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)-9-acridin]dimethylzirkonium(IV)</i> 123	106
4.4 Versuche zur katalytischen Aktivität	107
<i>Heck-Reaktion</i>	107
4.5. Versuche zur Darstellung weiterer Komplexe	108

<i>Übersicht über die Versuche zur Synthese eines Nickelkomplexes mit 1,8-Bis-(dimethylamino)anthracen</i> 24	111
<i>Übersicht über die Versuche zur Synthese des Mangankomplexes</i> 81 <i>mit 1,8-Bis-(dimethylamino)anthracen</i> 24	112
<i>Übersicht über die Versuche zur Synthese eines Tantalkomplexes</i> 39 <i>oder</i> 99 <i>mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen</i> 25	116
<i>Versuche zur Darstellung von Rutheniumkomplexen</i>	117
<i>Versuch zur Synthese des Platinkomplexes</i> 118 <i>mit 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin</i> 32	118
<i>Stabilitätstest von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)-chlorid</i> 115	118
5. Literatur	119
6. Anhang	125

1. Einleitung

1.1. Hintergrund

In der Produktion von Chemikalien wird die Anwendung katalytischer Reaktionen immer wichtiger. Durch die Verwendung von Katalysatoren wird eine Senkung der Energiebarriere zwischen Edukt und Produkt erreicht, so daß im Vergleich zu unkatalysierten Reaktionen die nötige Produktionsenergie gering ist. So können auch Reaktionen ablaufen, die ohne Zusatz eines Katalysators aufgrund einer zu hohen Energiebarriere gar nicht ablaufen würden.

Des weiteren kann durch Zugabe eines Katalysators eine Reaktion, die unter Bildung verschiedener Produkte abläuft, bei der Wahl eines geeigneten Katalysators so geführt werden, daß nur noch das gewünschte der potentiellen Produkte entsteht (Abb. 1). Auf diese Weise entfallen nicht nur die Auftrennung des Reaktionsgemisches und die Reinigung der gewünschten Komponente, auch der Eduktverlust durch Entstehung von Nebenprodukten wird vermieden, der sowohl zu großen Mengen an Abfall als auch zu einer geringen Ausbeute führen kann.

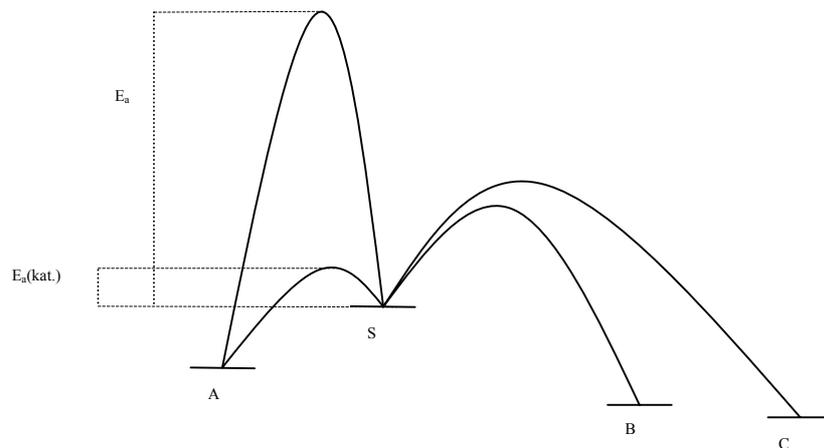


Abb. 1: A: gewünschtes Produkt; B, C: unerwünschte Nebenprodukte; S: Substrat; E_a : Aktivierungsenergie der Bildung des gewünschten Produktes bei der unkatalysierten Reaktion; $E_a(\text{kat.})$: Aktivierungsenergie zur Bildung des gewünschten Produktes bei der katalysierten Reaktion.

Ein Katalysator muß neben seiner katalytischen Aktivität jedoch auch andere Voraussetzungen erfüllen: So sollte seine Lebensdauer lang genug sein, um die Entstehung einer ausreichenden Menge des gewünschten Produktes zu katalysieren. Sein Herstellungspreis sollte im Verhältnis zu seiner Lebensdauer nicht so hoch sein, daß eine unkatalysierte Reaktionsführung trotz der oben genannten Nachteile billiger und somit für eine industrielle Anwendung attraktiver wäre. Des weiteren ist es von Vorteil, wenn der Katalysator einfach vom Produkt abgetrennt werden kann, um eine Verunreinigung des Produktes durch den

Katalysator zu vermeiden. Außerdem kann so die Verwendung des Katalysators für weitere Katalysezyklen gewährleistet werden.

Die meisten industriellen Prozesse werden heterogen katalysiert. Homogene Katalysatoren, bei denen ein Übergangsmetallion durch einen organischen Liganden stabilisiert wird, bieten demgegenüber jedoch gewisse Vorteile. Zum einen stehen alle eingesetzten Metallatome potentiell für eine Reaktion zur Verfügung. Daher reicht eine geringere Katalysatorbelastung meist aus. Außerdem kann durch die Variation des Liganden ein, sowohl elektronisch als auch sterisch, wohldefiniertes Umfeld für das aktive Zentrum vorgegeben werden, welches speziell auf den gewünschten Reaktionsablauf zugeschnitten ist. Dies schließt eine Aktivierung der Bindung des Substrates durch die Koordination an das aktive Zentrum ebenso ein, wie die Ausbildung einer definierten „Einflugschneise“, die im Idealfall die Entstehung nur eines spezifischen Reaktionsproduktes oder zumindest einer selektiven Produktverteilung zur Folge hat.

Ein Nachteil der homogenen gegenüber den heterogenen oder heterogenisierten Katalysatoren liegt in der im allgemeinen schwierigeren Abtrennbarkeit. Eine Filtration, wie sie bei als Feststoff vorliegenden Katalysatoren erfolgen kann, scheidet wegen der Löslichkeit selbstverständlich aus.

Die wichtigsten Beispiele für in der Industrie homogen katalysierte Prozesse sind Oxidationen, wie beispielsweise die Herstellung von Aldehyden nach dem Wacker-Verfahren mit Palladiumkomplexen. Auch Carbonylierungen, wie die Hydroformylierung mit $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ als Katalysator oder die Essigsäure-Herstellung nach Monsanto mit dem Anion $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ als aktiver Spezies stellen einen wichtigen Bereich industrieller Katalyse dar. Des Weiteren sind Hydrierungen, wie zum Beispiel die asymmetrische Hydrierung unter Bildung chiraler Aminosäuren z. B. nach Monsanto zur Darstellung von L-DOPA mit Rhodium-Katalysatoren unter Verwendung chiraler zweizähliger Phosphinliganden^[1] zu erwähnen. Doch auch im Bereich der Feinchemikalien gewinnt die homogene Katalyse immer mehr an Bedeutung.

An dieser Stelle sollen einige in den letzten Jahren entwickelte katalytisch aktive Systeme vorgestellt werden, bei denen es sich um Komplexe von Übergangsmetallen mit NCN- oder PCP-Pincerliganden¹ handelt. Seit der Entwicklung des ersten PCP-Pincerkomplexes erfreuen

¹ Als Pincer bezeichnet man einen dreizähligen T-förmig planar gebundenen Liganden (*mer*-Konfiguration). NCN-Pincer sind somit Liganden, deren Koordinationsstellen an das Metall aus einem Stickstoff, einem Kohlenstoff und einem weiteren Stickstoff bestehen. Die entsprechenden Phosphinliganden werden somit als PCP-Pincer bezeichnet.

sich derartige Verbindungen immer größeren Interesses.[2-4] Bei diesen Chelatkomplexen ist die Stabilitätskonstante gegenüber einzähnigen Liganden (wie z. B. Triphenylphosphin bei der Hydroformylierung) deutlich erhöht. Hinzu kommt eine weitere Stabilisierung des Komplexes nach Ausbildung einer sehr starken Kohlenstoff-Metall-Bindung durch die Cyclometallierung. Die in diesen Fällen vorliegende Dreizähnigkeit sollte daher zu einer großen Stabilität des Komplexes führen, der somit im katalytischen Kreislauf eine höhere Lebenserwartung haben sollte als Komplexe mit nur koordinativ gebundenen Liganden.

So wurden beispielsweise die NCN-Pincerkomplexe **1-3** (Abb. 2) synthetisiert, die Aktivitäten für unterschiedliche katalytische Reaktionen zeigen.

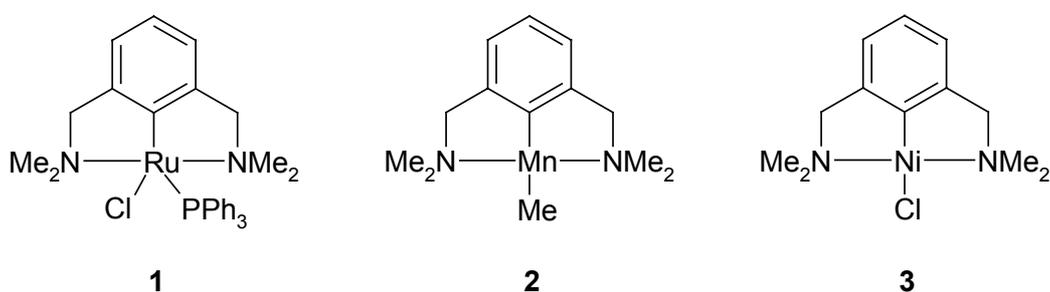


Abb. 2: Katalytisch aktive NCN-Pincer-Systeme.

Bei dem Rutheniumkomplex **1** konnte eine Aktivität bei der Transferhydrierung von Ketonen (Abb. 3) nachgewiesen werden.[5]

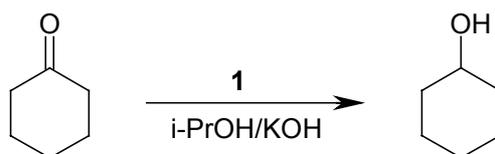


Abb. 3: Transferhydrierung von Ketonen.

Für den Mangankomplex **2** konnte eine Aktivität bei C-C-Kreuzkupplungen (Abb. 4) beobachtet werden.[6]

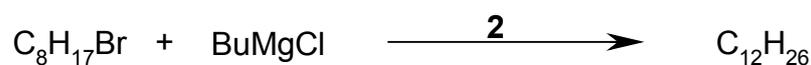


Abb. 4: C-C-Kreuzkupplung.

Der Nickelkomplex **3** zeigt eine Aktivität bei der Kharasch-Addition (Abb. 5).[7]

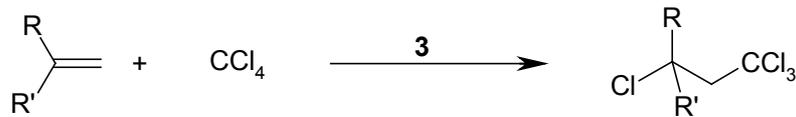


Abb. 5: Kharasch-Addition.

Auch die strukturell verwandten PCP-Komplexe **4-6** (Abb. 6) zeigen katalytische Aktivitäten.

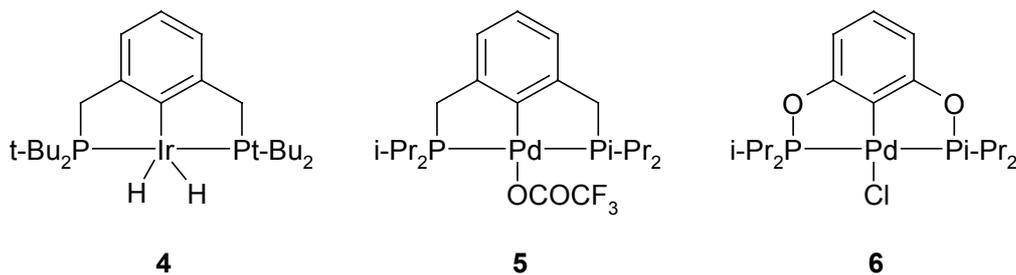


Abb. 6: PCP-Pincerkomplexe.

So wurde beispielsweise bei dem Iridiumkomplex **4** katalytische Aktivität für die Dehydrierung von Alkanen zum Alken unter Bildung von Wasserstoff (Abb. 7) nachgewiesen.[8]

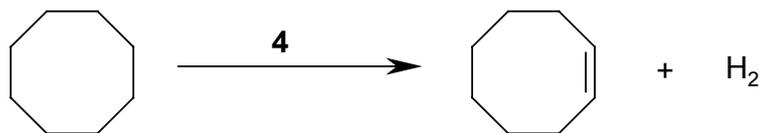


Abb. 7: Alkanaktivierung unter Dehydrierung zum Alken.

Die Palladiumkomplexe **5**[9] und **6**[10] sind aktive Katalysatoren für die Heck-Reaktion (Abb. 8).

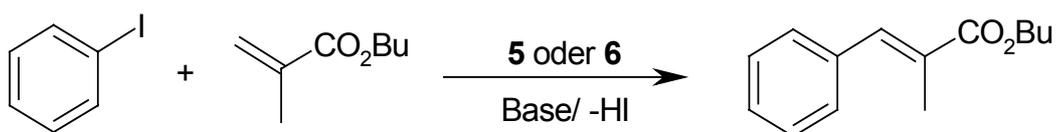


Abb. 8: Heck-Reaktion.

Auch für PNP- und NNN-Pincer sind in der Literatur zahlreiche Beispiele zu finden. Seit 1971 die ersten Komplexe **7-9** mit 2,6-Bis(diphenylphosphinomethyl)pyridin (Abb. 9) publiziert wurden,^[11] wurden zahlreiche Untersuchungen zu Liganden mit Pyridingerüst durchgeführt.

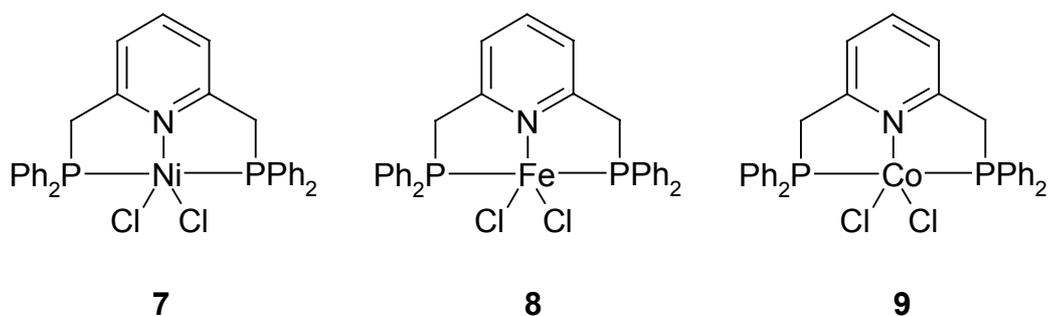


Abb. 9: Erste Komplexe mit einem PNP-Ligand.

Es gibt zahlreiche verschiedene Beispiele für NNN-Pincer-Komplexe, die großenteils aufgrund des wachsenden Interesses an neuen Polymerisationskatalysatoren entwickelt und in ihren katalytischen Eigenschaften für die Olefinpolymerisation intensiv untersucht wurden.^[12-14]

Die Zirkonium-, Titan- und Tantal Komplexe **10**, **11**^[15, 16] und **12**^[17] (Abb. 10) weisen einen dianionischen Pincerliganden auf, bei dem die beiden äußeren Stickstoffatome amidisch an das Metall gebunden sind. Diese Liganden können als elektronenarme Analoge von Cyclopentadienylliganden betrachtet werden. Daher wurden der Zirkoniumkomplex **10** und sein Titananaloges **11** ^[18] intensiv auf ihre katalytischen Eigenschaften für die Polymerisation untersucht.

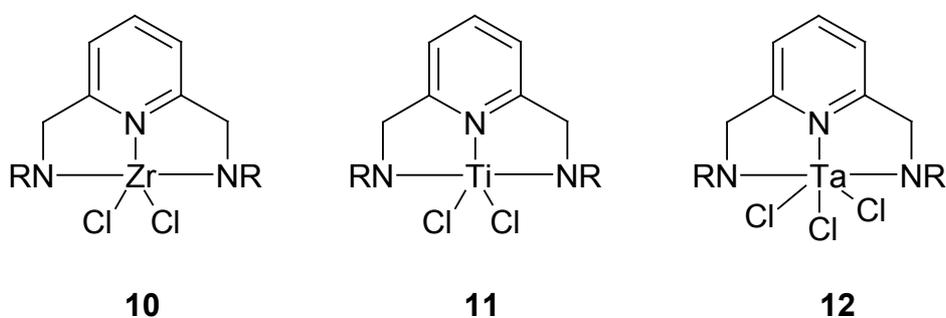


Abb. 10: Übergangsmetallkomplexe mit diamidischem NNN-Pincerliganden, R = 2,6-Diisopropylphenyl.

Weitere Beispiele für NNN-Pincerkomplexe sind die Eisen(II)-Verbindung **13** und der Cobaltkomplex **14** (Abb. 11), in denen der Pincer als Neutralligand fungiert.^[13, 14, 19-25]

Der 2,6-Bis(imino)pyridineisen(II)-Komplex **13** zeigt ebenso wie **10** eine außergewöhnlich hohe Aktivität in der Polymerisation von Ethylen.[12]

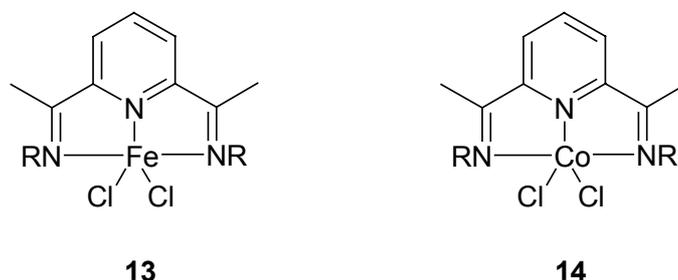


Abb. 11: Komplexe mit neutralem NNN-Pincerliganden, R = 2,6-Dimethylphenyl.

Doch auch andere Metalle konnten von NNN-Pincerliganden komplexiert werden. So wurden beispielsweise die Platinkomplexe **15**,^[26] **16**^[26] und **17**^[27, 28] (Abb. 12) synthetisiert und untersucht.

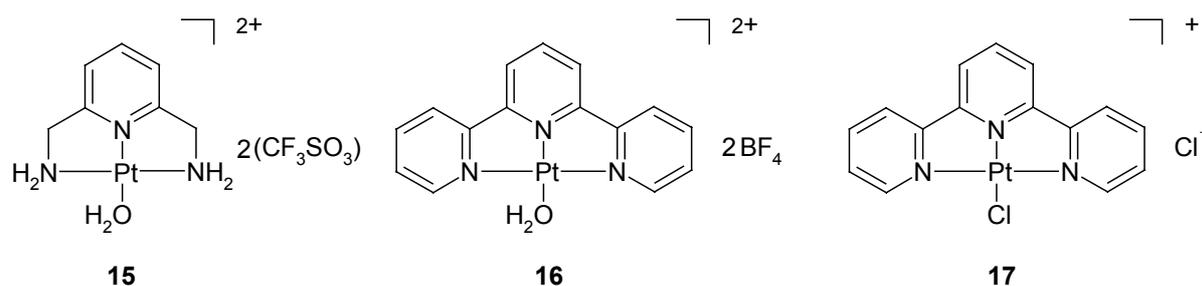


Abb. 12: Einige Platin-NNN-Pincerkomplexe.

Aus vorherigen Arbeiten^[29-34] sind Komplexe von Phosphinliganden (PCP und PNP) mit Anthracen- (Abb. 13) und Acridingerüst (Abb. 14) bekannt.

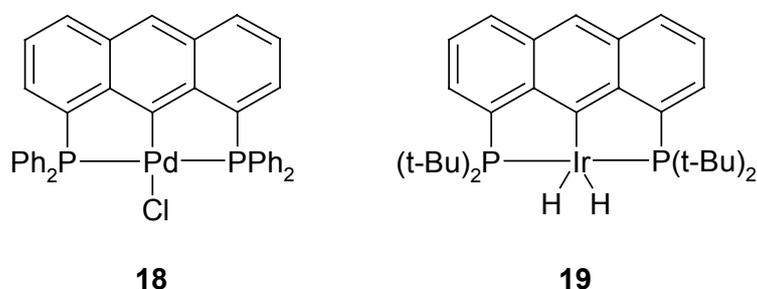


Abb. 13: Beispiele für katalytisch aktive PCP-Pincerkomplexe mit Anthracengerüst.

Das starre Rückgrat des Liganden, dessen aromatisches Dreiringgerüst (Anthracen, bzw. Acridin) keine wesentliche Verformung zulässt, sowie die daran in 1- und 8- bzw. 4- und

5-Position gebundenen Donoratome stellen eine definierte Umgebung für das T-förmig gebundene Zentralmetallatom dar.

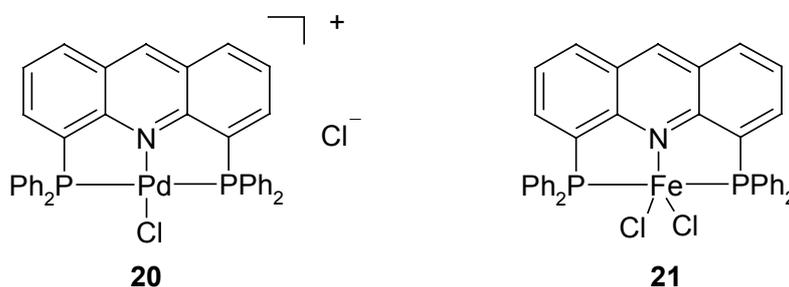


Abb. 14: Beispiele für katalytisch aktive PNP-Komplexe mit Acridingerüst.

Der Palladium-PCP-Komplex **18** ist ein aktiver Katalysator für die Heck-Reaktion, wobei selbst bei einer Reaktionstemperatur von 180°C keine Zersetzung des Katalysators unter Bildung von Palladiumkolloiden eintritt.[31, 35] Der Iridiumhydridkomplex **19** wies eine Aktivität bei der Alkanaktivierung (Abb. 7) auf [31, 35] und ist sogar noch bei 250°C stabil. Dies bietet die Möglichkeit, den Katalysator leicht durch Abdestillieren von Produkten und möglicherweise verbliebenen Edukten abzutrennen. Auch der Einsatz bei hoher Reaktionstemperatur ist möglich, wodurch endotherme Reaktionen katalysiert werden können. Komplexe mit benzylicischen Pincerliganden hingegen verfügen über verhältnismäßig reaktive Methylengruppen, die eine geringere Stabilität zur Folge haben.

Eine Deformation des aromatischen Rückgrats (Anthracen oder Acridin) sowie der Substituenten ist nur in sehr beschränktem Umfang möglich. Im Gegensatz dazu weisen die Liganden, die auf einem 1,3-Dimethylbenzol-, bzw. 2,6-Dimethylpyridinrückgrat basieren, eine Flexibilität an den Benzylgruppen auf. Auch eine Reaktion am Grundgerüst, wie sie beispielsweise bei dem Vanadiumkomplex **22** bei Polymerisationsbedingungen unter Bildung der Verbindung **23** (Abb. 15) beobachtet wurde,[36] ist am Anthracengerüst nicht möglich.

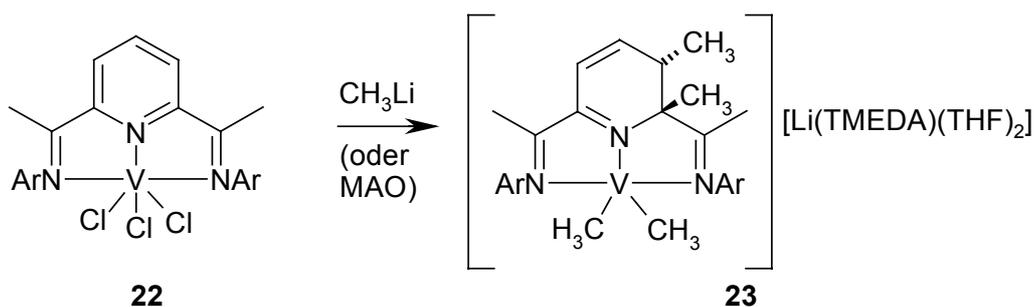


Abb. 15: Unerwünschte Reaktion des Katalysators **22** unter Reaktionsbedingungen.^[36]

Die PNP-Komplexe **20** und **21** mit 4,5-Bis(diphenylphosphino)acridin (Abb. 14) sind ebenfalls katalytisch aktiv. Bei dem Palladiumkomplex **20** konnte eine Aktivität in der katalytischen Konvertierung von Kohlenmonoxid über das Wassergasgleichgewicht unter Bildung von Wasserstoff (Abb. 16) beobachtet werden.^[30, 35] Der Eisen(II)-Komplex **21** zeigte Polymerisationsaktivität für Ethylen unter Zusatz von MAO² als Cokatalysator.^[31]

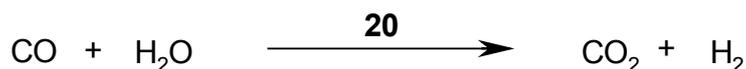


Abb. 16: Katalytische Konvertierung von Kohlenmonoxid über das Wassergasgleichgewicht.

1.2. Problemstellung

Vorherige Arbeiten^[29-31, 37] zeigten, daß Übergangsmetallkomplexe mit PCP- und PNP-Liganden mit Anthracen- bzw. Acridingerüst recht erfolgversprechend für die Entwicklung thermisch belastbarer Katalysatoren sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher die Eignung von 1,8-Diaminoanthracenen und 4,5-Diaminoacridinen als NCN- bzw. NNN-Liganden für die Herstellung von Übergangsmetallkomplexen und deren Verwendung als potentielle Katalysatoren untersucht werden.

Zunächst sollten neben den bereits bekannten Verbindungen 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24**^[31] und 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25**^[38] (Abb. 17) weitere 1,8-Diaminoanthracene synthetisiert werden. Ausgewählt wurden die Verbindungen 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen **26**, 1,8-Bis(N-methylanilino)anthracen **27**, 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen **28** und 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29**.

² MAO: Methylalumoxan

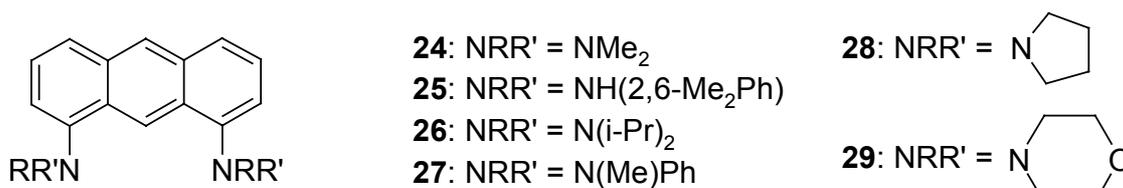


Abb. 17: NCN-Liganden mit Anthracengerüst.

Als weitere potentielle Liganden für Übergangsmetalle sollten 4,5-Diaminoacridine (Abb. 18) hergestellt werden. Von dieser Art war bislang nur das 4,5-Bis(dimethylamino)acridin **30** bekannt.[37] Das ebenfalls tertiäre Diamin 4,5-Bis(N-pyrrolidino)acridin **31** sowie das sekundäre Diamin 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** sollten synthetisiert werden.



Abb. 18: 4,5-Diaminoacridine als mögliche NNN-Liganden für Übergangsmetalle.

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollte das Komplexierungsverhalten von **24-29** und **32** untersucht werden. So sollten die Palladiumkomplexe **33-38** (Abb. 19) synthetisiert und deren katalytische Aktivität bezüglich der Heck-Reaktion überprüft werden.

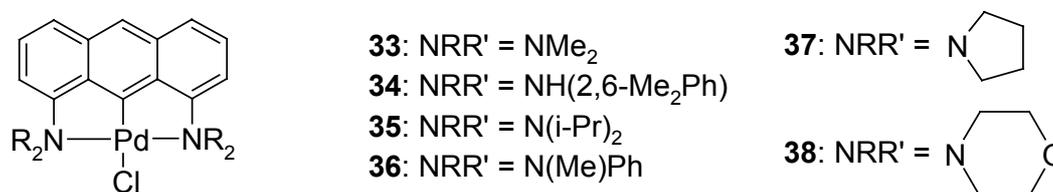


Abb. 19: Geplante Palladiumkomplexe mit 1,8-Diaminoanthracenen.

Mit dem sekundären Diamin **25** sollte Tantal trianionisch komplexiert werden. Von diesem Komplex können ähnliche Eigenschaften in der Polymerisationskatalyse erwartet werden, wie bei dem Zirkoniumkomplex **10** mit dianionischem NNN-Liganden. Dies war schon früher durch Umsetzung von Tantalpentachlorid mit dem Liganden versucht worden.[38] Es sollten

nun andere Tantal(V)-Verbindungen eingesetzt werden, um den Tantal(V)-Komplex **39** zu erhalten.

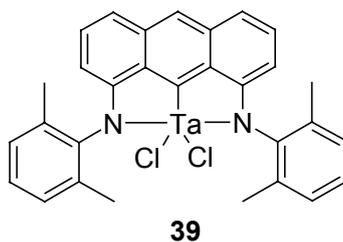


Abb. 20: Tantal(V)-Komplex als potentieller Polymerisationskatalysator.

Die Eignung des NNN-Liganden **32** zur Komplexbildung sollte untersucht werden. Dabei ist es vorstellbar, **32** sowohl als neutralen Liganden als auch dianionisch nach Deprotonierung einzusetzen. Als Beispiel für letzteren Fall sollte die Darstellung des Zirkoniumkomplexes **40** (Abb. 21) versucht werden, in dem der Ligand dianionisch vorliegt.

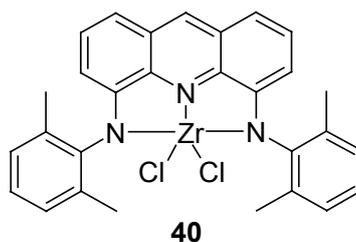


Abb. 21: Zirkonium(IV)-Komplex mit dianionischem NNN-Liganden.

Die Analogie zum hochaktiven NNN-Pincerkomplex **10** ließ hoffen, daß sich der Komplex **40** für die Anwendung in der Polymerisationskatalyse eignen werde.

2. Hauptteil

2.1. Darstellung der verwendeten Liganden

Zur Synthese 1,8-substituierter Anthracene hat sich die Verwendung von 1,8-Difluoranthracen bewährt, in die das Amin über nucleophile Substitution in den Aromaten eingeführt werden kann. Die Umsetzung der entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen hatte im Falle der Phosphinsynthese nicht die gewünschte Substitution zur Folge gehabt.[33]

Das dazu in diesem Fall benötigte 1,8-Difluoranthracen **43** kann aus 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **42** durch Reduktion mit Zink in Ammoniak synthetisiert werden. Dieses ist wiederum aus dem kommerziell erhältlichen 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **41** durch nucleophile Substitution am Aromaten herstellbar. Dazu wurde bislang 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **41** mit Cäsiumfluorid in DMSO umgesetzt (Abb. 22).[39]

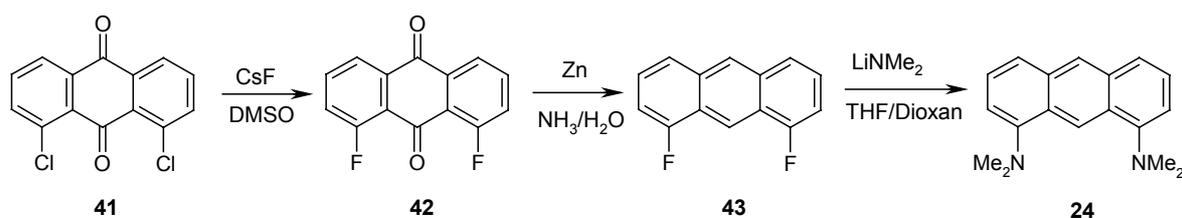


Abb. 22: Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24**.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Übertragung der Synthese der bereits bekannten Verbindungen **24** und **25** durch nucleophile Substitution am 1,8-Difluoranthracen **43** auf verschiedene Amine untersucht. Dabei konnte auch die Synthese von 1,8-Difluoranthracen **43** vereinfacht werden (Kap.2.1.1.). Es wurden außerdem Versuche zur Darstellung von 1,8-Diaminoanthracenen auf alternativen Synthesewegen durchgeführt (Kap. 2.1.5-2.1.7.). So war es möglich, auch durch nickel- oder palladiumkatalysierte Substitution an 1,8-Dichloranthracen Aminogruppen in das Anthracengerüst einzuführen.

2.1.1. Neue Synthese für 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **42**

Um die Verwendung des teuren Cäsiumfluorids zu vermeiden, wurde versucht, 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **42** auf einem alternativen Weg durch Reaktion von 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **41** mit preiswerterem Kaliumfluorid zu erhalten. Diese Methode ist bereits für

die Synthese von 1,4-Difluor-9,10-anthrachinon aus der entsprechenden Chlorverbindung bekannt^[40] und wurde hier auf die 1,8-substituierte Verbindung übertragen. Dafür wurde 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **41** mit der 6-fachen Menge an Kaliumfluorid gemischt und unter Vakuum in ein Druckrohr eingeschmolzen. Dieses wurde in einem Sandbad 23 Stunden auf 250°C erhitzt. Nach der Reaktion lag ein dunkelbrauner Feststoff vor, der durch Sublimation gereinigt wurde. Zunächst konnte jedoch nur eine unvollständige Umsetzung beobachtet werden, die zu einem Gemisch der gewünschten disubstituierten Verbindung **42** und des Monosubstitutionsproduktes 1-Chlor-8-fluor-9,10-anthrachinon **44** im Verhältnis 8:1 führte.

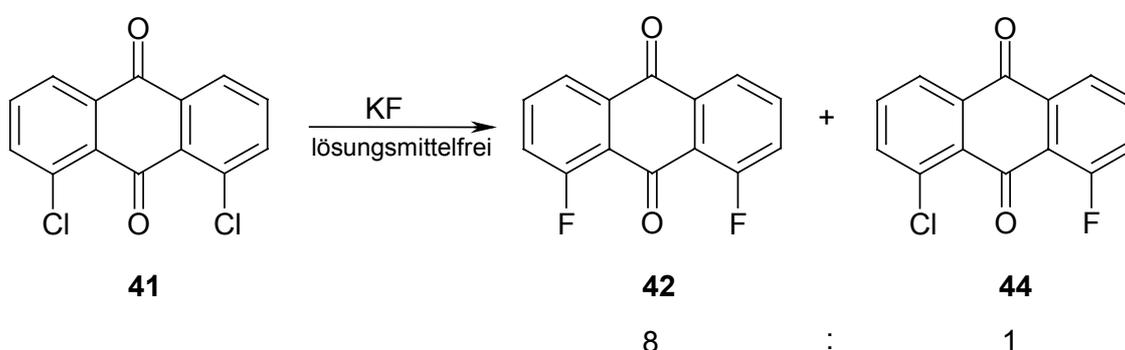


Abb. 23: Lösungsmittelfreie Synthese von 1,8-Difluoranthrachinon **42**.

Auch das Edukt **41** konnte noch in geringen Mengen nachgewiesen werden, doch ließen sich die Verbindungen **41**, **42** und **44** nicht durch Sublimation trennen. Ein quantitativer Umsatz zu **42** konnte weder durch Erhöhung der eingesetzten Menge an Kaliumfluorid noch durch Verlängerung der Reaktionszeit von 23 auf 48 Stunden erreicht werden. Daraufhin wurde das 8:1-Gemisch von **42** und **44** erneut mit Kaliumfluorid unter den gleichen Bedingungen umgesetzt. Nach Sublimation wurde das gewünschte Produkt **42** mit einer Reinheit von 92% (GC) und einer Ausbeute von 44% erhalten. Der Anteil an **44** lag unter 0,2%.

Auf diesem Weg konnte die Synthese von 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **42** vereinfacht werden. Insbesondere die aufwendige Aufarbeitung bei der Umsetzung in DMSO entfällt. Außerdem wurden die Kosten für den Chlor-Fluor-Austausch um ca. 90% gesenkt, was für eine industrielle Anwendung von Vorteil ist. Nebenreaktionen, die durch Spuren von Feuchtigkeit in den verwendeten Lösungsmitteln bei der Substitutionsreaktion unter Bildung von nur schwer vom Produkt abtrennbaren Hydroxyanthrachinonen auftreten können, werden bei lösungsmittelfreiem Arbeiten ohnehin ausgeschlossen.

2.1.2. Synthese von 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen **28**

In Anlehnung an die oben beschriebene Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** wurde die neue Verbindung 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen **28** durch nucleophile aromatische Substitution mit Lithiumpyrrolidid aus 1,8-Difluoranthracen **43** erhalten (Abb. 24).

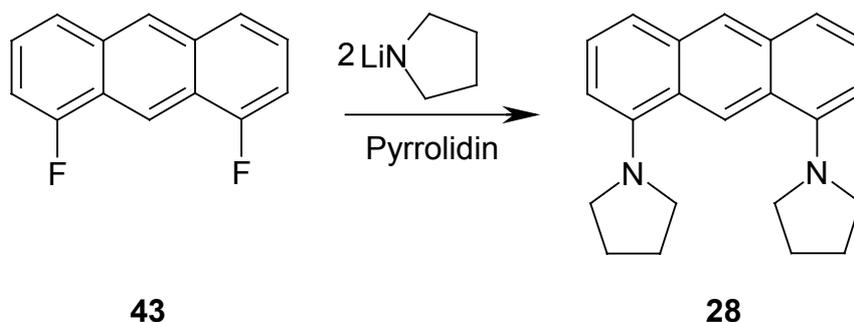


Abb. 24: Synthese von 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen **28**.

Hierzu wurde zunächst eine *n*-Butyllithiumlösung in Hexan bei -30°C zu einem Überschuß Pyrrolidin getropft. Anschließend wurde die so erhaltene Lösung von Lithiumpyrrolidid in Pyrrolidin bei Raumtemperatur zu festem 1,8-Difluoranthracen **43** gegeben. Neben dem Überschuß an Pyrrolidin wurde kein weiteres Lösungsmittel verwendet. Nach vierstündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde die Reaktionslösung wäßrig aufgearbeitet. Das Produkt **28** konnte nach Umkristallisation aus *n*-Heptan als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 66% erhalten werden.

2.1.3. Synthese von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29**

In gleicher Weise wie 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen **28** konnte auch 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** dargestellt werden. Aus *n*-Butyllithium und Morpholin wurde zunächst eine Lösung von Lithiummorpholid in Morpholin hergestellt und nach Umsetzung mit 1,8-Difluoranthracen **43** für vier Stunden unter Rückfluß erhitzt.

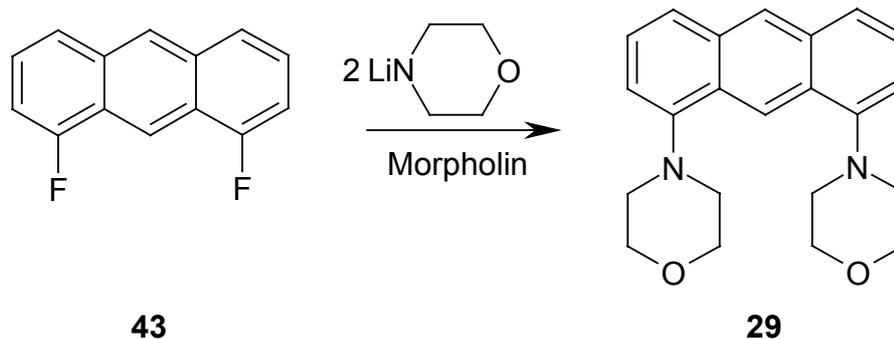


Abb. 25: Synthese von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29**.

Nach wäßriger Aufarbeitung und Umkristallisation in *n*-Heptan konnte das orange Produkt mit einer Ausbeute von 4% erhalten werden.

2.1.4. Versuche zur Synthese von 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen **26**

Es wurde zunächst versucht, 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen **26** analog zum bekannten 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** zu synthetisieren. Dazu wurden LDA³ und 1,8-Difluoranthracen **43** in einem THF/Dioxan-Gemisch für 17 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach wäßriger Aufarbeitung zeigte die Untersuchung des Reaktionsgemisches durch GC/MS-Kopplung, daß nicht das gewünschte Produkt **26** entstanden war, sondern es hatte eine Reduktion unter Bildung von Anthracen **45** (26%) sowie zweier monosubstituierter Anthracene, 1-Diisopropylaminoanthracen **46** (23%) und 2-Diisopropylaminoanthracen **47** (10%) stattgefunden (Abb. 26). Die Zuordnung der Verbindungen **46** und **47** wurde in Zuge der nachfolgenden Untersuchungen getroffen.

³ LDA: Lithiumdiisopropylamid

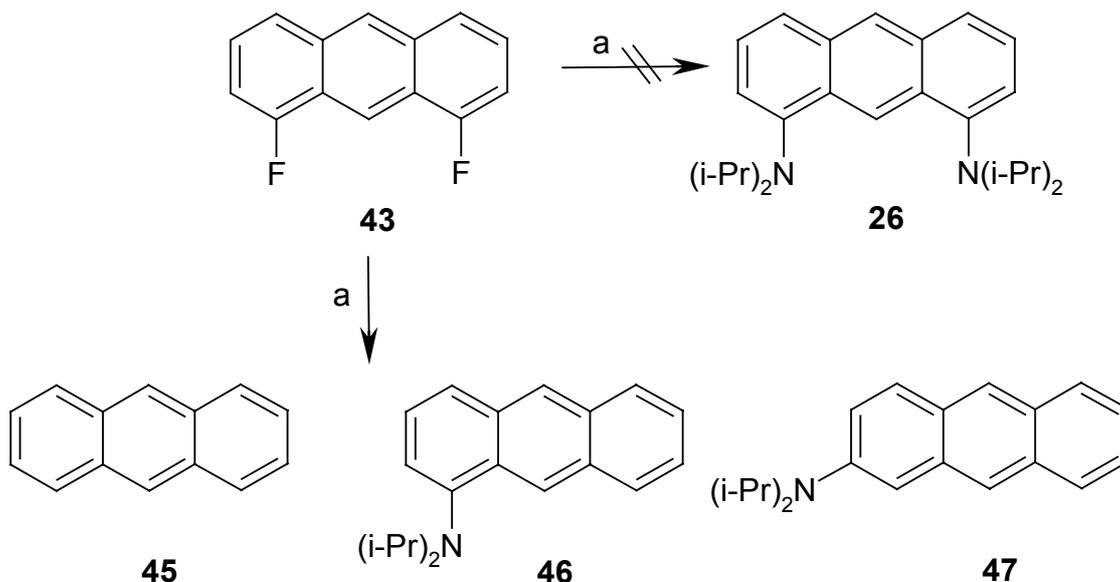


Abb. 26: Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **14** mit Lithiumdiisopropylamid; a: $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$, THF/Dioxan, 17 h refl.

Die Bildung der isomeren Aminoanthracene **46** und **47** deutet darauf hin, daß in diesem Fall die Substitution über einen Arinmechanismus abläuft. Um sowohl die Reduktion als auch die Bildung der Arinzwischenstufe zu unterdrücken, wurden die Reaktionsbedingungen variiert.

Daher wurde eine Lösung von Lithiumdiisopropylamid in THF bei 60°C vorgelegt und anschließend eine Lösung von 1,8-Difluoranthracen **43** in Dioxan zugegeben. Nach dreistündigem Rühren bei dieser Temperatur lag größtenteils das Edukt **43** vor. Das zeigt, daß bei dieser Temperatur bereits das Lithiumamid durch Reaktion mit THF zersetzt wird, so daß die gewünschte Reaktion mit **43** nicht mehr stattfinden kann. In einem weiteren Versuch wurde die Reaktionstemperatur auf -25°C gesenkt, doch auch so konnte die Reduktion nicht weiter unterdrückt werden. Es lag in etwa die gleiche Produktverteilung vor wie bei Raumtemperatur oder bei Erhitzen unter Rückfluß.

Ein anderer Reaktionsverlauf konnte erreicht werden, indem das Lösungsmittelgemisch THF/Dioxan vermieden und die Umsetzung in einem Überschuß von Diisopropylamin durchgeführt wurde. Zur Lösung von LDA in Diisopropylamin, hergestellt durch Zugabe von *n*-Butyllithium in Hexan, wurde **43** als Feststoff zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Auf diese Weise wurde ein Gemisch mehrerer Produkte erhalten (Abb. 27).

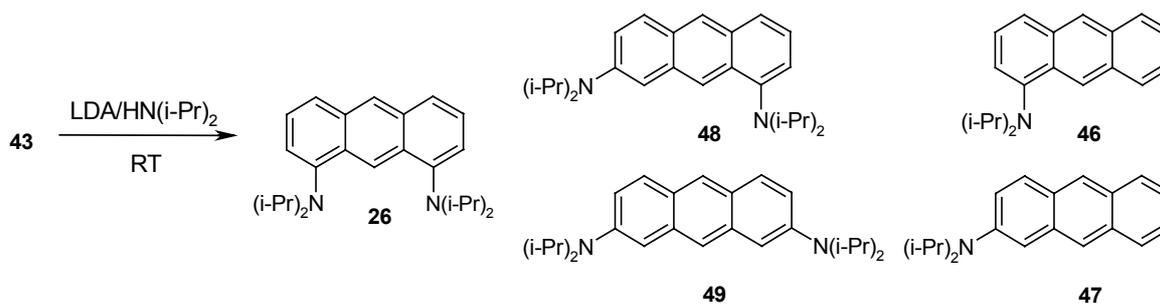


Abb. 27: Produktgemisch nach der Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **43** mit LDA in Diisopropylamin.

Die einzelnen Produkte konnten durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Toluol) getrennt, bzw. angereichert, werden. So konnte eine ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung stattfinden. Die Verteilung von 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen **26** (3%), 2-Diisopropylaminoanthracen **47** (28%), 1,7-Bis(diisopropylamino)anthracen **48** (13%) und 2,7-Bis(diisopropylamino)anthracen **49** (37%) im Rohprodukt konnte so unter Berücksichtigung der gaschromatographischen Analyse ermittelt werden. 1-Diisopropylaminoanthracen **46** lag mit 6% im Gemisch vor, konnte jedoch nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung nicht isoliert werden.

Eine Reaktionsführung, die zur Bildung von **26** als Hauptprodukt führt, wurde bislang nicht gefunden.

In den oben beschriebenen Versuchen zur Synthese von 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen **26** wurde ein anderes Reaktionsverhalten beobachtet als zunächst erwartet.

Es ist jedoch seit langem bekannt, daß Lithiumdiisopropylamid bei Umsetzung mit Halogenaromaten durch Hydridübertragung eine Reduktion unter Abspaltung des Halogens hervorruft. So wird beispielsweise durch Umsetzung von *o*-Bromanisol mit LDA in Ether die Bildung von Anisol beobachtet.^[41] Dafür wird ein sechsgliedriger Übergangszustand vorgeschlagen, der auch bei der Reduktion von 1,8-Difluoranthracen **43** zu Anthracen **45** sowie der Reduktion von 1-Diisopropylamino-8-fluoranthracen **51** zum Monosubstitutionsprodukt **46** eine Rolle spielen kann (Abb. 28).

Die oben beschriebene Verringerung der Reduktionsprodukte bei Durchführung der Reaktion in überschüssigem Amin wurde ebenfalls bei Umsetzung von *o*-Bromanisol mit LDA beobachtet, was ein weiteres Argument für die Analogie der Systeme ist.^[41]

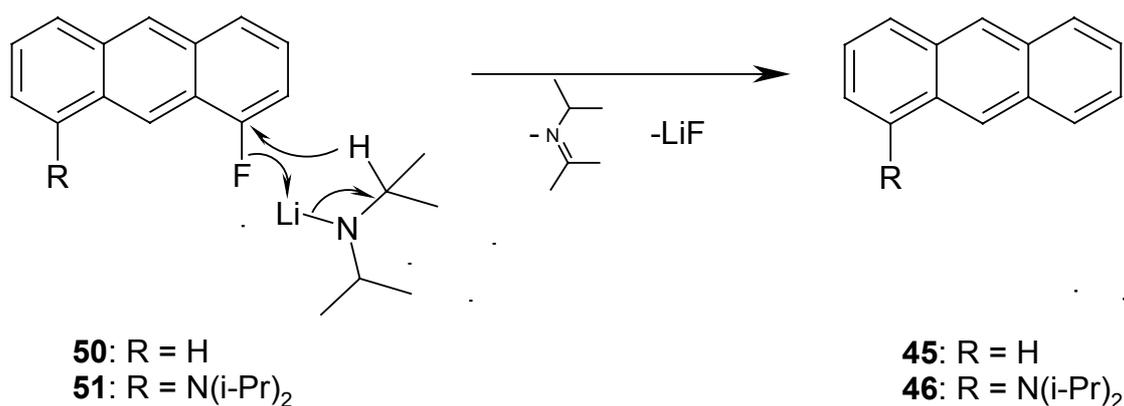


Abb. 28: Mechanismus zum Halogen-Wasserstoff-Austausch mit LDA.[41]

Als weitere Beispiele für Hydridübertragungen mit LDA aus jüngerer Zeit sind die Reduktion von Carbonylverbindungen wie Heptyltrifluormethylketon zum resultierenden Alkohol in Hexan[42] sowie die Reduktion aktivierter Olefine zu den entsprechenden Alkylverbindungen in THF[43] zu erwähnen.

Bei der Umsetzung von Anthracen mit Lithiumdiisopropylamid wird in der Literatur ein SET-Mechanismus (single electron transfer) beschrieben. Dabei wird ein Elektron vom Lithiumdiisopropylamid auf den Aromaten übertragen, was dann zur Ausbildung des Anthracen-Radikalanions führt, dessen Existenz durch EPR-Messungen bewiesen wurde.[44] Im Fall von 1,8-Difluoranthracen **43** würde ein so gebildetes Radikalanion zu Fluoridanionen und Anthrylradikalen zerfallen, die anschließend entweder ein Wasserstoff vom Lösungsmittel abstrahieren oder dimerisieren sollten. Es wurden jedoch bei keinem Versuch dimere Verbindungen des Anthracens noch seiner Diisopropylamin-substituierten Analoga gefunden.

Parallel zu der oben beschriebenen Reduktion findet auch eine Substitution des Fluors durch eine Isopropylgruppe statt, was zur Bildung der Verbindungen **46** und **47** führt. Dabei kann durch einen S_NAr-Mechanismus das 1-Diisopropylaminoanthracen **46** gebildet werden, über einen Arinmechanismus (Abb. 29) entstehen mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit die Produkte **46** und **47**.

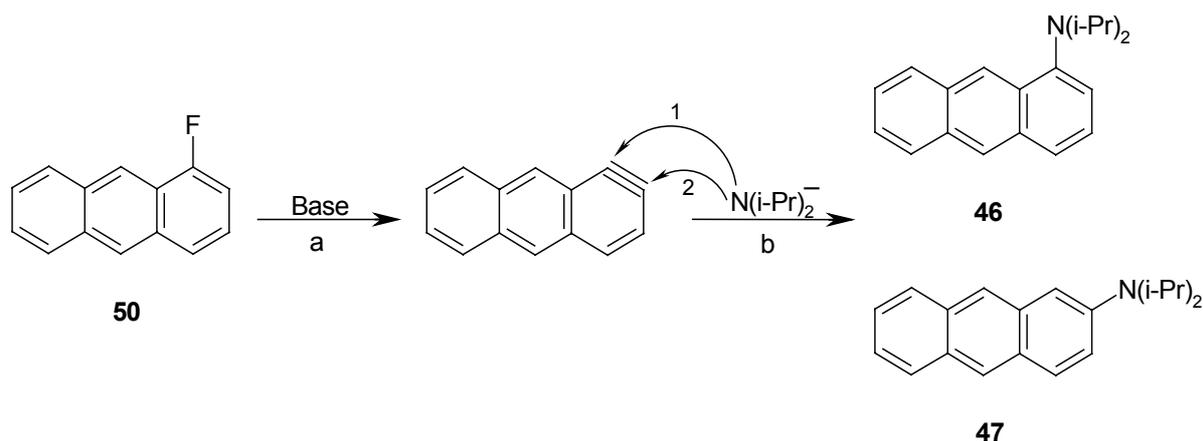


Abb. 29: Substitution über einen Eliminierung-Substitutions-Mechanismus (Arinmechanismus).

Bei der Synthese der Dimethylverbindung **24** sowie der aromatisch substituierten Verbindung **25** kann der Arinmechanismus (analog Abb. 29) ausgeschlossen werden, da bei diesen Reaktionen keine Isomerenbildung nachgewiesen werden konnte.

Der Wechsel des Mechanismus von einer direkten nucleophilen Substitution ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) hin zum Arinmechanismus kann folgendermaßen erklärt werden. Zum einen handelt es sich bei Lithiumdiisopropylamid (LDA) um eine stärkere Base als beispielsweise bei Lithiumdimethylamid. Die Verwendung einer stärkeren Base begünstigt die HF-Abspaltung (Abb. 29, Schritt a). Bei der anschließenden Addition (Abb. 29, Schritt b) werden dann mit gleicher Wahrscheinlichkeit das α -Substitutionsprodukt **46** und das unerwünschte β -Substitutionsprodukt **47** gebildet, so daß beide Isomere im Gemisch vorliegen. Zum anderen können auch sterische Gründe für den Wechsel des Mechanismus verantwortlich sein. Das 2- bzw. 7-Proton am Anthracen ist besser zugänglich als das 1- bzw. 8-Kohlenstoffatom, an dem die Substitution stattfindet. Es ist daher davon auszugehen, daß die Substitution gegenüber der Abstraktion des 2- bzw. 7-Protons benachteiligt wird, je sterisch anspruchsvoller das eingesetzte Amid ist.

2.1.5. Alternative Ligandensynthese

Aufgrund der Schwierigkeiten, die besonders bei der Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **43** mit Lithiumdiisopropylamid auftraten, wurde versucht, mit alternativen Synthesemethoden die nucleophile Substitution von Fluor am Anthracen zu umgehen. Dazu können verschiedene Wege diskutiert werden.

Neben der in Kap. 2.1. (Abb. 22) gezeigten Synthese ist noch ein anderer Weg zur Darstellung von 1,8-diaminosubstituierten Anthracenen bekannt,^[45, 46] wobei als Edukt 1,8-Diamino-9,10-anthrachinon **52** eingesetzt wird. Aus **52** kann dann durch stufenweise Reduktion mit Zink in wässriger Ammoniaklösung das 1,8-Diamino-9-anthron **54** und nach anschließender Umsetzung mit Natriumborhydrid in Dioxan 1,8-Diaminoanthracen **53** erhalten werden.^[45] Auch die direkte Reduktion von **52** mit Natriumborhydrid in Isopropanol führt zum Diamin **53**^[46] (Abb. 30).

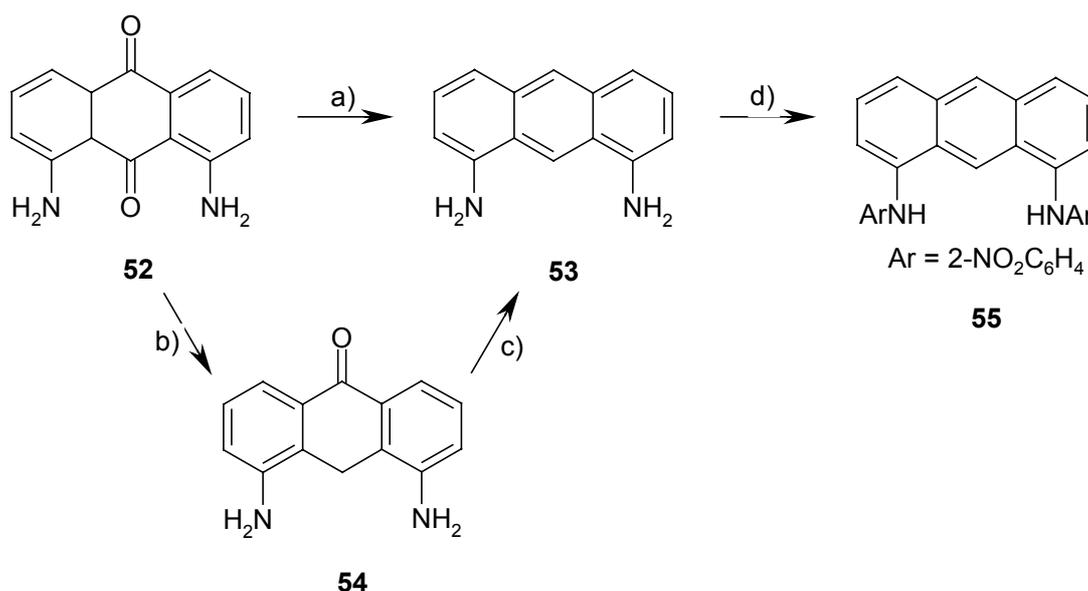


Abb. 30: Reduktion von 1,8-Diaminoanthrachinon **52** zu 1,8-Diaminoanthracen **53**; a) NaBH₄/*i*-PrOH; b) Zn/NH₃/*i*-PrOH; c) NaBH₄/Dioxan; d) KOH/1-F-2-NO₂C₆H₄/DMSO.

Eine weitere Funktionalisierung der Amine beispielsweise unter Bildung von 1,8-Bis(2'-nitrophenylamino)anthracen **55** ist dann möglich, die Ausbeute für diese Reaktion ist mit 2,7% jedoch nur sehr gering.^[45]

Um auf den Chlor-Fluor-Austausch zu verzichten, wurde versucht, die Aminogruppe durch Substitution an 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **41** in den Aromaten einzuführen. Diese

Möglichkeit, aromatische Amine direkt in ein Anthrachinongerüst einzuführen, ist seit langem aufgrund des großen industriellen Interesses an den farbintensiven Aminoanthrachinonen bekannt.

Analog zu der literaturbekannten Synthese mit unsubstituiertem Anilin^[47] wurde in reinem 2,6-Dimethylanilin durch natriumacetat-katalysierte Reaktion 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-anthrachinon **56** synthetisiert. Dazu wurde 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **41** nach Zugabe von Natriumacetat in einem Überschuß von 2,6-Dimethylanilin für sieben Tage auf 190°C erhitzt. Das gewünschte 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-anthrachinon **56** konnte nur im Gemisch mit dem Monosubstitutionsprodukt 1-Chlor-8-(2',6'-dimethylanilino)-9,10-anthrachinon **57** erhalten werden (Abb. 31).

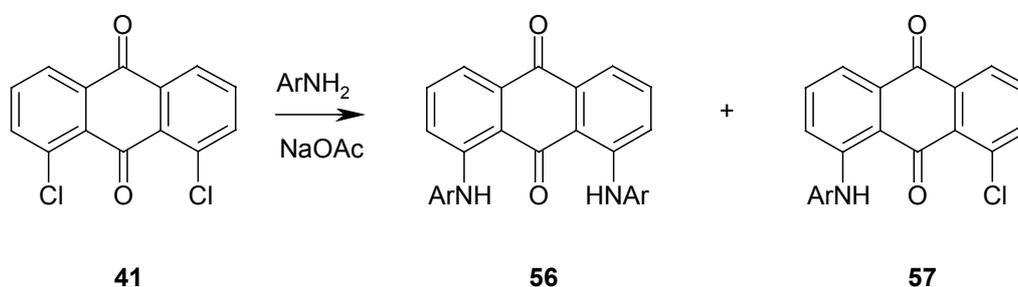


Abb. 31: Alternativer Syntheseweg zur Darstellung von **25** ausgehend von **41**; Ar: 2,6-Dimethylphenyl.

Das so im Gemisch enthaltene Produkt 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-anthracinon **56** sollte mit Aluminiumtricyclohexanolat zum 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-anthracen **25** reduziert werden.^[48, 49] Daß diese Möglichkeit der Reduktion auch bei 1,8-substituierten 9,10-Anthrachinonen besteht, wurde am Beispiel von 1,8-Dibrom-9,10-anthrachinon schon gezeigt.^[34] Es wurde also aus Aluminiumgranulat in Cyclohexanol zunächst das Aluminiumtricyclohexanolat hergestellt, welches in Cyclohexanol mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-anthrachinon **56** versetzt wurde. Die Reaktionslösung wurde 72 Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann wäßrig aufgearbeitet. Im erhaltenen Rohprodukt konnte laut massenspektrometrischer Untersuchung nur eine unvollständige Reduktion unter Bildung von disubstituierten Anthronen (**58/59**) beobachtet werden. Eine NMR-spektroskopische Aufklärung war nicht möglich, da das Reaktionsprodukt nicht rein genug vorlag.

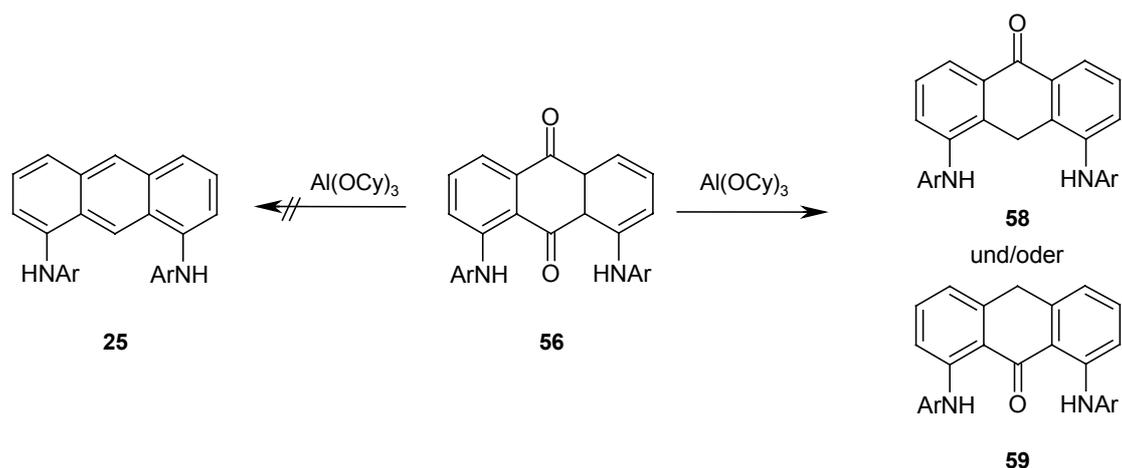


Abb. 32: Unvollständige Reduktion von 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-anthrachinon **25** zu Anthronen **58/59**.

Aufgrund der sehr langen Reaktionszeit bei der Substitution sowie der unvollständigen Umsetzung und der damit verbundenen Notwendigkeit einer säulenchromatographischen Trennung scheint diese Syntheseroute keine geeignete Alternative zur Darstellung von 1,8-Diaminoanthracenen über 1,8-Difluoranthracen zu sein.

2.1.6. Synthese von 1,8-Bis(N-methylanilino)anthracen **27**

In jüngerer Zeit wächst das Interesse an katalytischen Aminierungen von Halogenaromaten,^[50, 51] bei denen vor allem Nickel(0)- und Palladium(0)-Katalysatoren eingesetzt werden. Diese Substitution ist gut untersucht (Abb. 33) und für viele verschiedene Edukte bekannt.^[52-56]

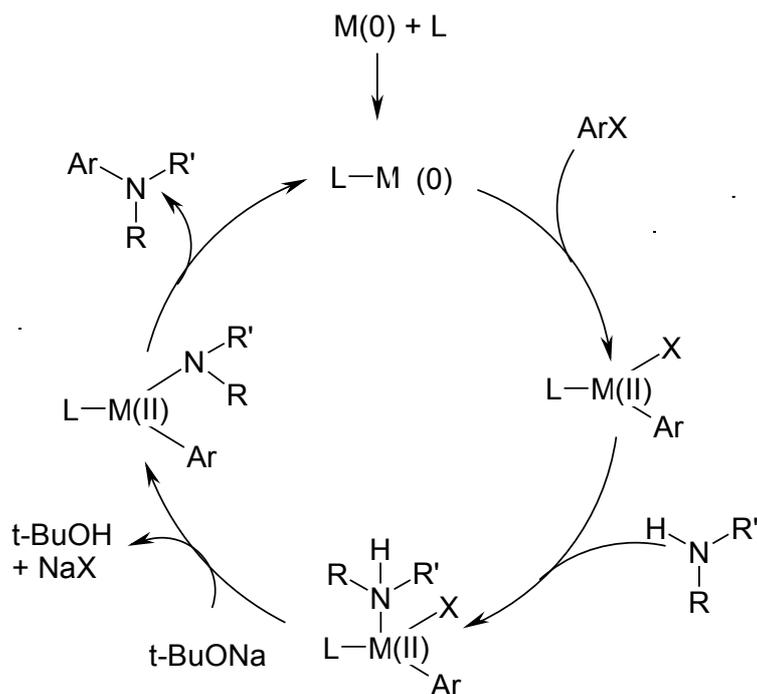


Abb. 33: Palladium- oder nickelkatalysierte Aminierung von Halogenaromaten; M=Pd oder Ni; L=Ligand, z.B. Phosphin; X=Halogen.

So werden beispielsweise sterisch anspruchsvolle ein- oder zweizählige Phosphine zur Stabilisierung des Metallatoms verwendet. Zum Beispiel wurden auf diesem Weg unter Verwendung von BINAP⁴ als Ligand für Palladium die macrocyclischen 1,8-Diaminoanthracene und 1,8-Diamino-9,10-anthrachinone **60** und **61** (Abb. 34) aus den entsprechenden Chlorverbindungen 1,8-Dichloranthracen **62** und 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **41** durch palladiumkatalysierte Aminierung synthetisiert.[57, 58]

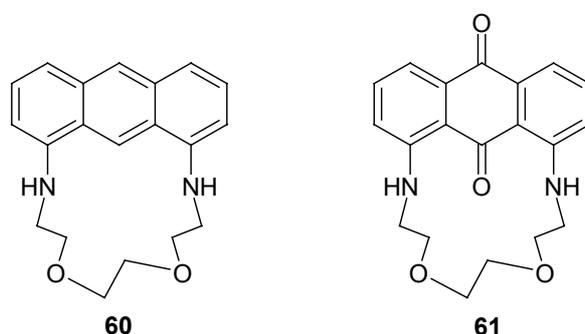


Abb. 34: Durch Pd-katalysierte Aminierung synthetisierte Makrocyclen.[57]

⁴ BINAP: 2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl

Das in diesen Fällen verwendete $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{BINAP}$ -Katalysatorsystem⁵ führte in Gegenwart von Natrium-*t*-butanolat als Base zu Ausbeuten zwischen 20 und 37%.

In Anlehnung an Literaturvorschriften[56] wurde 1,8-Dichloranthracen **62**[29, 59] mit N-Methylanilin in Gegenwart von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)/1,3-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)dihydroimidazoliumchlorid **63**[60] und Natrium-*t*-butanolat in DME umgesetzt (Abb. 35).

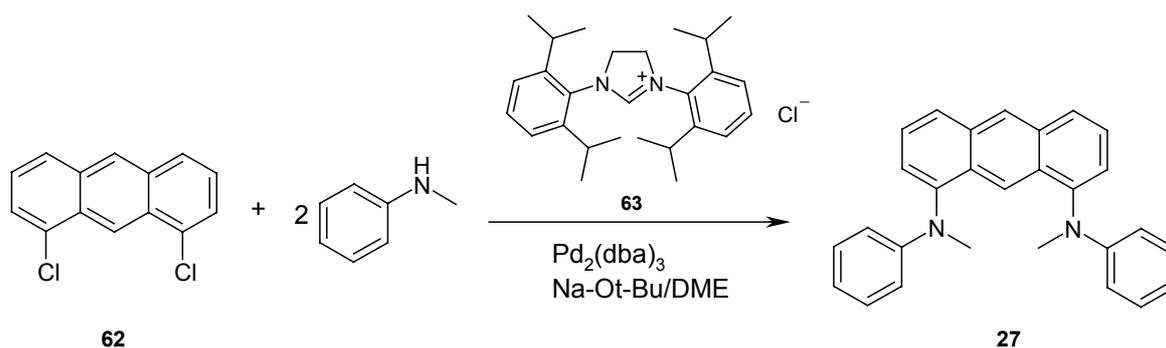


Abb. 35: Synthese von **27** durch palladium-katalysierte Aminierung.

Aus 1,3-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)dihydroimidazoliumchlorid **63** entsteht durch Gegenwart von Natrium-*t*-butanolat das entsprechende stabile Dihydroimidazolyliden, dessen Verwendung als Ligand bei katalytischen Umsetzungen etabliert und vielseitig ist. Gegenüber Phosphinen werden diese Carbenliganden stärker an das Metall gebunden und erreichen so eine größere Stabilität gegenüber Temperatur und Oxidation,[61] so daß eine Umsetzung unter Verwendung dieses Katalysatorsystems vorteilhaft schien.

In der Tat konnte 1,8-Bis-(N-methylanilino)anthracen **27** katalytisch unter Verwendung von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und **63** in guter Ausbeute hergestellt werden. Hierzu wurde 1,8-Dichloranthracen **62** mit zwei Äquivalenten N-Methylanilin in Gegenwart von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und **63** sowie zwei Äquivalenten Natrium-*t*-butanolat in Methoxyethanol umgesetzt (16 h, RT). Das reine Produkt wurde nach wäßriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung zur Abtrennung vom Katalysator und den Nebenprodukten mit einer Ausbeute von 42% erhalten. Durch Kristallisation aus Cyclohexan/Pentan konnten gelbe nadelförmige Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 36).

⁵ DBA: Dibenzylidenaceton

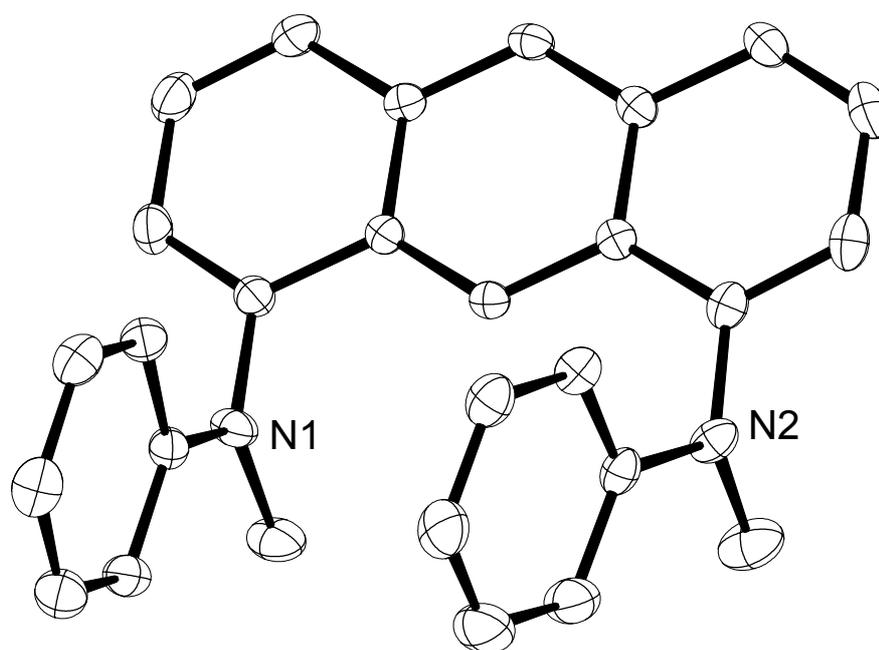


Abb. 36: Kristallstruktur von 1,8-Bis-(N-methylanilino)anthracen **27**.

Bei der Kristallstruktur von **27** fällt auf, daß, wahrscheinlich durch Packungseffekte, die Phenylsubstituenten an den Stickstoffatomen nahezu parallel angeordnet sind. Die Geometrie des Stickstoffs ist fast planar. Die sterische Abschirmung des Stickstoffs durch die Substituenten scheint jedoch nicht so groß zu sein, als daß eine Koordination von Übergangsmetallen aus diesem Grund auszuschließen wäre.

2.1.7. Synthese von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29**

Die Anwendung der Reaktionsbedingungen, die bei der palladiumkatalysierten Aminierung zur Bildung von **27** führten, auf die Synthese von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** zeigte, daß in diesem Fall als Nebenreaktion eine Reduktion der Kohlenstoff-Chlor-Bindung auftritt. So wurde bei der Umsetzung von 1,8-Dichloranthracen **62** mit Morpholin ein Gemisch von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** (laut GC 24%) und 1-Morpholinoanthracen **64** (21%) erhalten (Abb. 37).

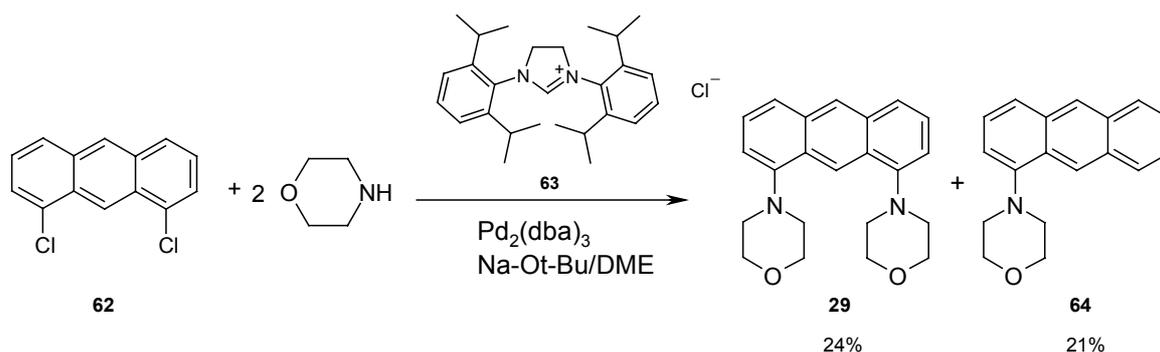


Abb. 37: Katalytische Aminierung unter Bildung eines Gemisches von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** und 1-Morpholinoanthracen **64**.

Eine ähnliche Beobachtung wurde auch in der Literatur bereits beschrieben.[62] Daher wird bei der Synthese von 1,8-Bis-(dimethylamino)-9-methoxyanthracen **65** (Abb. 38) das Amin nickelkatalysiert in den Aromaten eingeführt. Bei Verwendung von Palladium unter Variation der Nucleophile ($\text{Bu}_3\text{SnNMe}_2$, $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$, LiNMe_2 und HNMe_2) fand in einigen Fällen die Reduktion der Kohlenstoff-Brom-Bindung unter Bildung von 1-Dimethylamino-9-methoxyanthracen statt. In den meisten Fällen konnte des weiteren nur das monoaminierte 1-Brom-8-dimethylamino-9-methoxyanthracen erhalten werden.[62] Für die Reduktion von Arylhalogeniden bei der palladiumkatalysierten Aminierung werden in der Literatur zwei Möglichkeiten diskutiert.[58] Bei nickelkatalysierten Reaktionen scheint diese Nebenreaktion nicht aufzutreten.

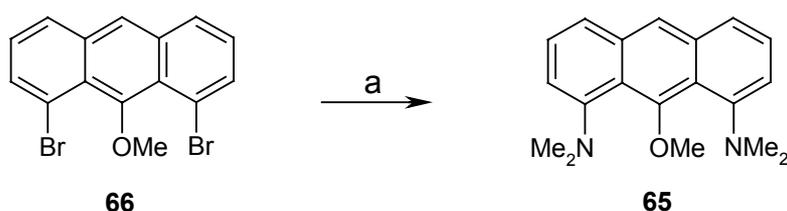


Abb. 38: a: HNMe_2/THF , $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, $t\text{-BuONa}$, 1,10-Phenanthrolin.[62]

Daher wurde versucht, die Umsetzung von **62** mit Morpholin unter Bildung von **29** nickelkatalysiert durchzuführen.[58] Als Katalysatorsystem wurde das Dihydroimidazolyliden, welches aus **63** und Natrium-*t*-butanolat entsteht, mit Biscyclooctadienylnickel(0) verwendet. In diesem Fall führte die katalytische Umsetzung von 1,8-Dichloranthracen **62** ohne größere Nebenreaktionen zur Bildung von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** (Abb. 39). Eine chromatographische Trennung war nicht nötig. Nach wäßriger Aufarbeitung konnte das

Produkt **29** durch Kristallisation aus Isopropanol rein mit einer Ausbeute von 57% erhalten werden.

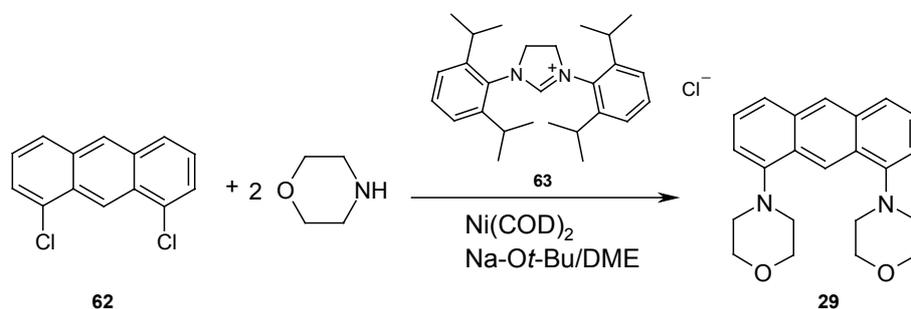


Abb. 39: Synthese von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** durch nickelkatalysierte Aminierung.

Auch von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** wurden gelbe Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 40).

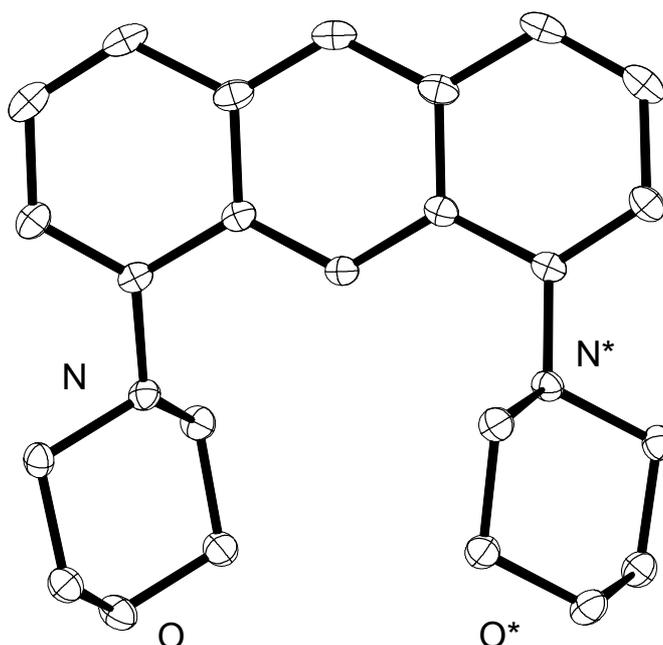


Abb. 40: Kristallstruktur von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29**.

Die Kristallstruktur von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** zeigt, wie erwartet, daß die sesselförmigen Morpholinringe den Stickstoff in eine pyramidale Geometrie bringen.

2.2. Synthese von 4,5-Diaminoacridinen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, kann 4,5-Bis(diphenylphosphino)acridin als dreizähliger PNP-Ligand fungieren, mit dem katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe wie der ionische Palladiumkomplex **20** und der Eisen(II)-Komplex **21** erhalten wurden.[30-32, 35] Daher ist zu erwarten, daß auch 4,5-Diaminoacridinverbindungen entsprechende NNN-Liganden mit interessanten Koordinationseigenschaften darstellen. Im Vergleich zu Komplexen mit 1,8-Diaminoanthracenen sollten Komplexe mit 4,5-Diaminoacridinen leichter zugänglich sein. Da hier rein koordinative Bindungen des Liganden an das Metall vorliegen, findet keine energieaufwendige Cyclometallierungsreaktion unter Spaltung einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung wie im Fall der Anthracenliganden statt. Somit kann unter milderen Bedingungen (tieferen Temperaturen) gearbeitet werden, wodurch die Gefahr von Nebenreaktionen wie beispielsweise Redoxreaktionen unter Dimerisierung oder Zersetzung des Liganden verringert werden kann.

Andererseits kann man von den Koordinationsverbindungen keine so große Stabilität wie von Metallacyclen erwarten. Gegenüber den, in der Katalyse noch häufig verwendeten, monodentaten Liganden sollte aber eine größere Stabilität durch die starre dreizählige Chelatisierung gewährleistet sein. 4,5-Bis(dimethylamino)acridin **30** konnte schon früher durch Umsetzung von 4,5-Difluoracridin **67**[30-32] mit Lithiumdimethylamid synthetisiert werden.[37]

2.2.1. Synthese von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32**

Aus 4,5-Difluoracridin **67**, welches über eine mehrstufige Synthese erhalten werden kann,[30-32], wurde durch nucleophile aromatische Substitution mit Kalium-2,6-dimethylanilid der potentielle NNN-Ligand 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** erhalten (Abb. 41). Die Durchführung erfolgte dabei analog zu der Darstellung der Anthracenverbindung **25**:^[38] Es wurde zunächst das Kalium-2,6-dimethylanilid in THF durch Umsetzung von 2,6-Dimethylanilin mit Kaliumhydrid hergestellt. Die entstandene Lösung wurde anschließend zu einer Lösung von 4,5-Difluoracridin **67** in Dioxan getropft und die Reaktionslösung vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das orange Produkt konnte nach wäßriger Aufarbeitung und Umkristallisation in Toluol mit einer Ausbeute von 27% erhalten werden.

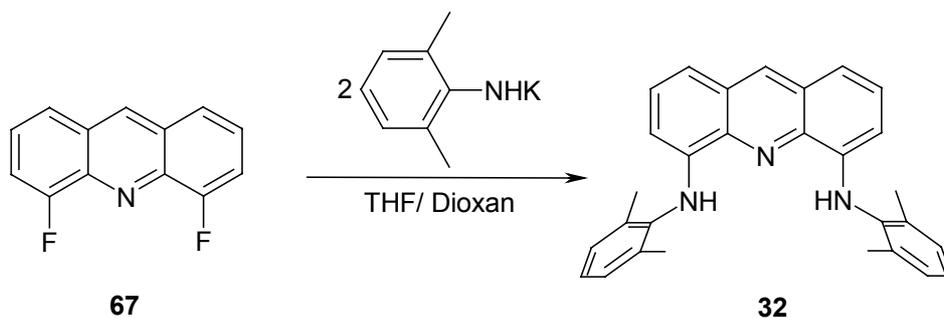


Abb. 41: Synthese von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** durch nucleophile aromatische Substitution.

Durch Kristallisation aus Toluol konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Bei Betrachtung der Kristallstruktur von **32** (Abb. 42) fällt auf, daß die Substituenten in 4- und 5-Position leicht nach innen geneigt sind. Dies ist bei der Anthracen-Verbindung **25** nicht der Fall.

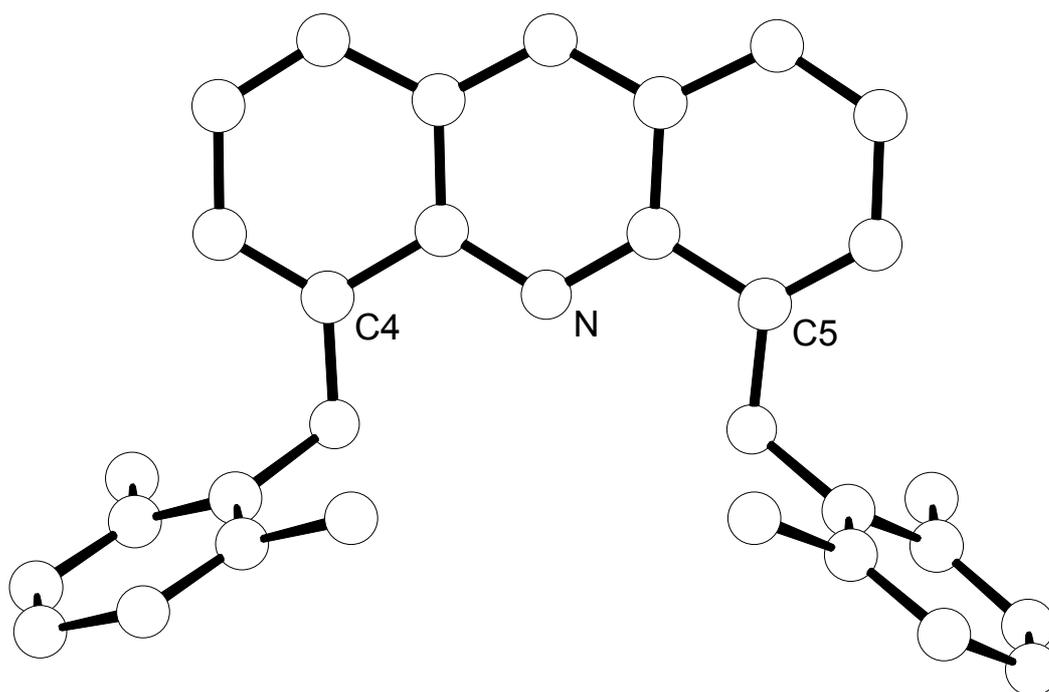


Abb. 42: Röntgenstruktur von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32**.

Das so erhaltene Acridindiamin **32** kann in Komplexen mit Übergangsmetallen als Neutral-ligand fungieren, wobei alle drei Stickstoffatome koordinativ gebunden werden. Nach Abspaltung der aciden Protonen an den Stickstoffatomen werden hingegen Amidbindungen ge-

bildet, so daß in diesem Fall ein dianionischer Ligand vorliegt. Der Acridin-Stickstoff ist jedoch in jedem Fall koordinativ gebunden.

2.2.2. Versuch zur Synthese von 4,5-Bis(pyrrolidino)acridin **31**

Neben der Verwendung von Amidinen primärer Amine als Nucleophile für die Einführung von Aminogruppen in die 4- und 5-Positionen des Acridingerüsts ist auch die Reaktion mit Amidinen sekundärer Amine möglich. Die Umsetzung von 4,5-Difluoracridin **67** mit Lithiumpyrrolidid erfolgte analog zu der Synthese des entsprechenden Anthracens **28** in Pyrrolidin (Abb. 43).

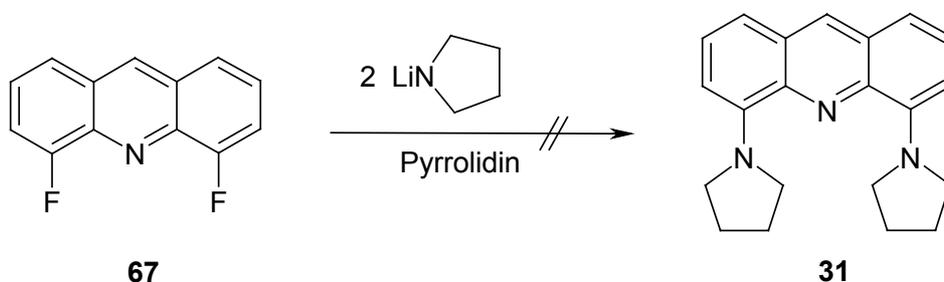


Abb. 43: Umsetzung von 4,5-Difluoracridin **67** zur Synthese von 4,5-Bis(pyrrolidino)acridin **31**.

Dazu wurde zunächst durch Zugabe von zwei Äquivalenten *n*-Butyllithiumlösung in Hexan zu einem Überschuß an Pyrrolidin das Lithiumpyrrolidid hergestellt. Die Reaktionslösung wurde dann nach Zugabe zu festem 4,5-Difluoracridin **67** für vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde im Rohprodukt nahezu ausschließlich 4-Fluor-5-(pyrrolidino)acridin **68** erhalten (Abb. 44). Das gewünschte 4,5-Bis(pyrrolidino)acridin **31** konnte nur in geringen Mengen (laut GC 5% im Rohprodukt) nachgewiesen werden. Auch bei mehrfacher Umsetzung von **68** mit Lithiumpyrrolidid in Pyrrolidin konnte **31** nicht in größerer Menge erhalten werden.

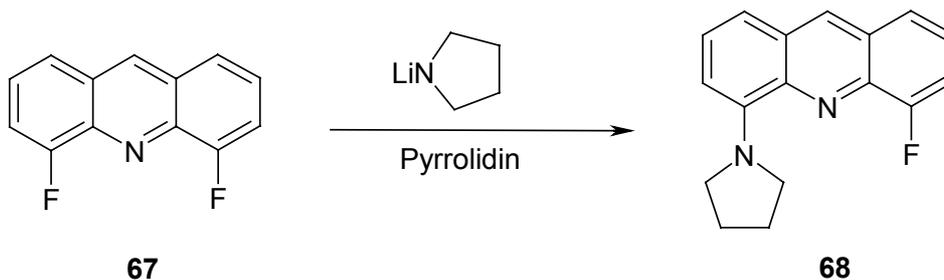


Abb. 44: Umsetzung von 4,5-Difluoracridin **67** unter Bildung von 4-Fluor-5-(pyrrolidino)acridin **68**.

Bei Verwendung eines 1:1-Verhältnisses von 4,5-Difluoracridin **67** und Lithiumpyrrolidid verlief die Umsetzung unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen quantitativ unter Bildung von **68** (Abb. 44).

Durch die unkomplizierte Synthese von **43** ist es möglich, durch Umsetzung mit einem anderen Nucleophil, beispielsweise einem Phosphin einen gemischten NNP-Liganden zu erhalten, welcher möglicherweise über die guten Koordinationseigenschaften der Phosphine in Kombination mit den elektronischen Eigenschaften von Aminen verfügt.

Als Testreaktion wurde daher 4-Fluor-5-(pyrrolidino)acridin **68** in Dioxan/THF mit einem leichtem Überschuß an Kaliumdiphenylphosphid umgesetzt (Abb. 45). Dazu wurde 4-Fluor-5-(pyrrolidino)acridin **68** in Dioxan mit einer Lösung von Kaliumdiphenylphosphid in THF versetzt. Nach 4,5-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde die Lösung wäßrig aufgearbeitet. Im erhaltenen, fast weißen, Rohprodukt lag das gewünschte 4-Diphenylphosphino-5-(pyrrolidino)acridin **69** laut GC/MS-Kopplung im Gemisch vor.

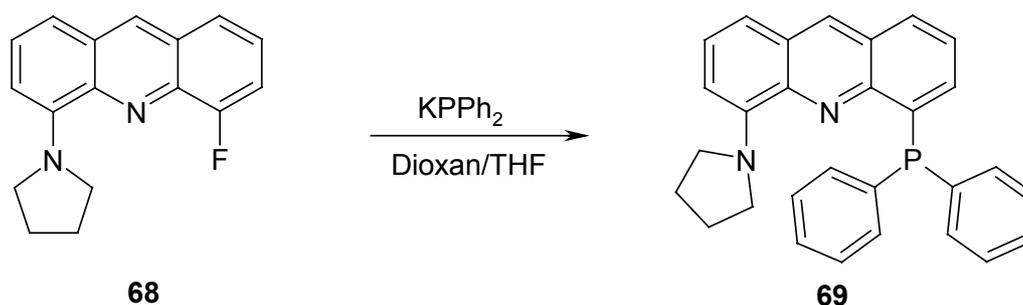


Abb. 45: Umsetzung von 4-Fluor-5-(pyrrolidino)acridin **68** unter Bildung von 4-Diphenylphosphino-5-pyrrolidinoacridin **69**.

Eine Reindarstellung und die vollständige Charakterisierung der Verbindung **69** konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

2.3. Darstellung von Komplexen mit 1,8-Diaminoanthracen-Liganden

In Komplexen mit 1,8-Diaminoanthracen-Liganden werden nicht nur die Stickstoffatome an das Metall gebunden. Es liegt außerdem eine Metall-Kohlenstoff-Bindung vor. So wird das Metall T-förmig von den drei Koordinationsstellen des Liganden umgeben (Abb. 46). Dies kann als die Ausbildung von zwei Metallacyclen betrachtet werden, die eine gemeinsame Metall-Kohlenstoff-Bindung besitzen.

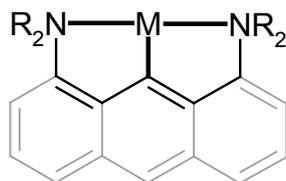


Abb. 46: T-förmige Koordination des Metalls mit zwei Metallacyclen in Komplexen mit 1,8-Diaminoanthracen-Liganden.

Es gibt verschiedene Methoden zur Darstellung übergangsmetallorganischer Verbindungen insbesondere von Metallacyclen.[63]

Die einfachste Methode ist die Umsetzung des Liganden mit einem Metallsalz (Abb. 47). Dabei entsteht neben dem gewünschten Komplex die zum Salzanion korrespondierende Säure durch Abspaltung eines Protons bei Ausbildung der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Bei Metallierungen dieser Art kann die Anwesenheit einer Base erforderlich sein, alternativ dazu kann die entstehende Säure durch Erhitzen unter Rückfluß aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

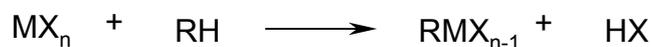


Abb. 47: Metallierung; X = Halogen.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Metallorganen ist die Metathese. In diesem Fall wird zunächst ein CH-acides Proton durch eine Base, beispielsweise Butyllithium abstrahiert. Durch anschließende Umsetzung mit einem Metallhalogenid wird ein (Lithium-)Salz gebildet, welches im Idealfall in der Reaktionslösung nicht löslich ist und so das Gleichgewicht zugunsten der gewünschten Produkte verschiebt (Abb. 48).



Abb. 48: Metathese.

Ähnlich dazu geht man bei der Ummetallierung von zwei unterschiedlichen Metallorganylanen aus, die derart reagieren, daß jeweils der andere organische Rest am Metall ist (Abb. 49).



Abb. 49: Ummetallierung.

Bei der Transmetallierung geht man von einem Metallorganyl aus, welches durch Reaktion mit einem Metall in einer Redoxreaktion zur gewünschten Metallverbindung führt (Abb. 50).



Abb. 50: Transmetallierung.

Des weiteren ist es möglich, cyclometallierte Komplexe durch Insertion von Metallen oder Metallverbindungen in die CH-Bindung zu erhalten (Abb. 51). Dabei wird bei dem so erhaltenen Komplex eine Koordinationsstelle am Metallatom durch hydridischen Wasserstoff besetzt.

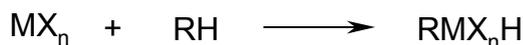


Abb. 51: Insertion in eine CH-Bindung.

Die eingesetzten Metallverbindungen müssen nicht unbedingt Metallhalogenide sein. Neben Metallhalogeniden, die noch über weitere Liganden verfügen (z.B. $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ oder $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$), können auch Metallalkoxide, -acetate, -amide oder andere Verbindungen eingesetzt werden. Darauf wird im folgenden bei der Behandlung der Komplexierungsversuche der in dieser Arbeit untersuchten Liganden noch eingegangen werden.

2.3.1. Untersuchungen zu Komplexverbindungen von 1,8-Diaminoanthracenen

2.3.1.1. Versuche zur Darstellung von Gruppe(VIII)-Übergangsmetallkomplexen

Aufgrund der zahlreichen Beispiele für Palladium-Pincerkomplexe sowie deren potentieller Nutzen als Katalysatoren in verschiedenen Reaktionen, wie beispielsweise der Heck-Reaktion (Kap. 1, Abb. 8) wurde zunächst versucht, einen Palladiumkomplex mit 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** zu erhalten. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß bei Umsetzung des Liganden mit Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) (3h refl. in Methoxyethanol oder nach Zugabe von *n*-BuLi bei RT in THF) elementares Palladium als Feststoff ausfällt.^[37] Dabei kommt zu einer Reduktion des Palladium(II)-Salzes offenbar durch das elektronenreiche 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24**.

Um die, in vorangegangenen Versuchen aufgetretene, Redoxreaktion zu vermeiden, wurde nach alternativen Reaktionsbedingungen gesucht. In der Literatur sind Beispiele für eine Umsetzung von Aminen mit Palladium(II)-acetat in Essigsäure bekannt.^[64, 65]

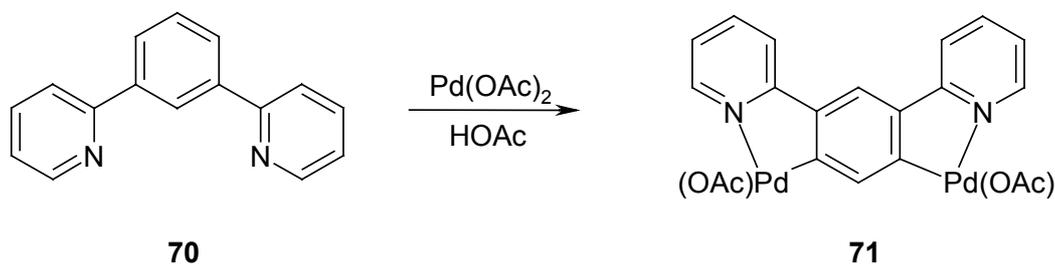


Abb. 52: Umsetzung von 1,3-Di(2-pyridyl)benzol **70** unter Bildung des als Dimer vorliegenden Palladiumkomplexes **71**.^[64]

Obwohl das 1,3-Di(2-pyridyl)benzyl-System (Abb. 52) nur bedingt mit den in dieser Arbeit untersuchten Aminen vergleichbar ist, ist doch interessant festzustellen, daß bei Umsetzung von **70** mit Palladium(II)-acetat in Essigsäure eine Cyclometallierung stattfindet, bei Verwendung von Lithiumtetrachloropalladat jedoch nicht. Auch durch den Zusatz von Basen ließ sich eine Cyclometallierung dann nicht herbeiführen.

Eine Umsetzung des 1,8-Bis(dimethylamino)anthracens **24** mit Palladium(II)-acetat in Essigsäure führte zum gewünschten Palladiumkomplex **72**.

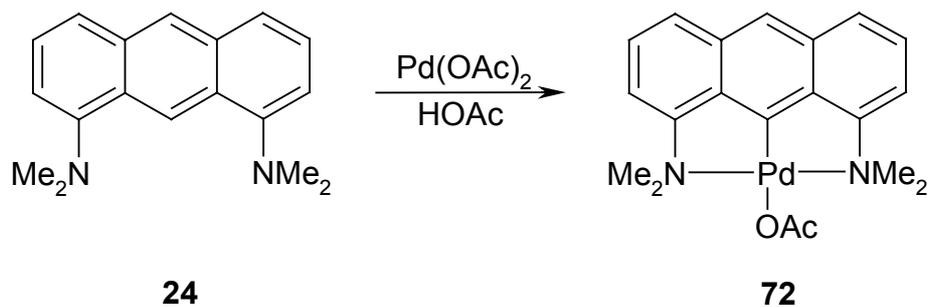


Abb. 53: Umsetzung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit Palladium(II)-acetat in Essigsäure unter Bildung von Acetato[1,8-bis(dimethylamino)-9-anthryl]palladium(II) **72**.

Dazu wurde zunächst Palladium(II)-acetat mit 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** bei 13°C vorgelegt. Die als Lösungsmittel verwendete Essigsäure wurde langsam unter Rühren bei dieser Temperatur zugetropft. Zunächst erfolgte eine Vorkoordination des Liganden an das Palladium(II)-acetat für 22 Stunden bei 13°C, anschließend wurde die Reaktionslösung für drei Stunden auf 65°C erhitzt.

Im Rohprodukt, welches nach Abkondensation der Essigsäure erhalten wurde, war die Hauptkomponente laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Acetato[1,8-bis(dimethylamino)-9-anthryl]palladium(II) **72**. Bei allen Reinigungsversuchen wurde jedoch eine zunehmende Zersetzung von **72** beobachtet. Die sehr breiten Signale im aromatischen Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen höhermolekulare Zersetzungsprodukte vermuten. Ein Zerfall von **72** unter Bildung von elementarem Palladium scheint nicht stattzufinden.

Daher wurde im Anschluß an die Cyclometallierung ohne Isolierung Acetato[1,8-bis(dimethylamino)-9-anthryl]palladium(II) **72** durch Zugabe von Lithiumchlorid und Rühren bei Raumtemperatur zum [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** umgesetzt. Dieses konnte nach wäßriger Aufarbeitung als gelber Feststoff erhalten werden.

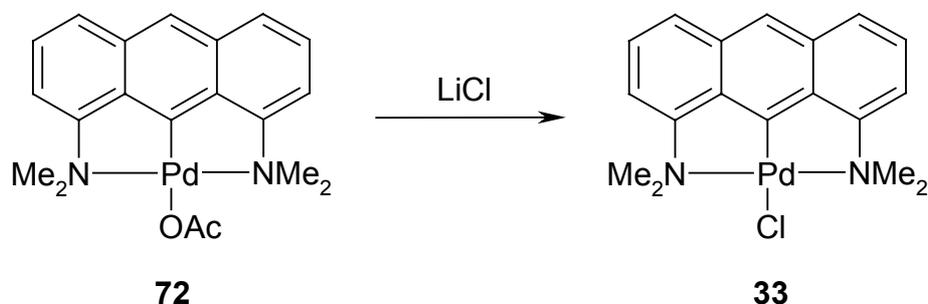


Abb. 54: Umsetzung des Palladiumkomplexes **72** mit Lithiumchlorid zur Bildung von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33**

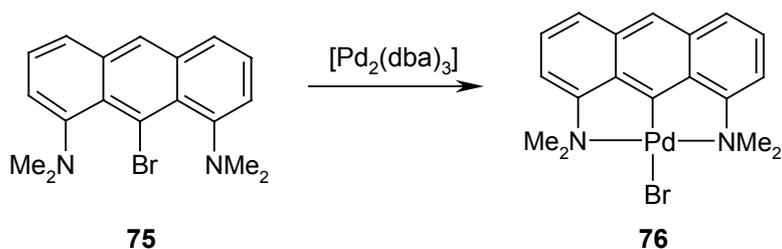


Abb. 56: Synthese von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]bromopalladium(II) **76**.^[62]

Ausgehend von 1,8-Bis(dimethylamino)-9-bromoanthracen **75** scheint es auch möglich, die bei benzyllischen NCN-Pincern für eine Anzahl von Übergangsmetallen veröffentlichten Bedingungen auf das System mit Anthracengerüst zu übertragen. Dabei wird in einigen Fällen das Metall in eine C-Br-Bindung inseriert, in anderen Fällen erfolgt nach Lithiierung die Substitution mit dem Metall (vergl. Abb. 61, Kap. 2.3.1.3.).

Bisherige Versuche, die oben beschriebene Komplexierungsreaktion mit dem Liganden **24** und Palladium(II)-acetat auf die 1,8-Diaminoanthracene **25**, **27**, **28** und **29** zur Bildung von **34**, **36**, **37** und **38** (Abb. 57) zu übertragen, scheiterten. Bei der, für die Cyclometallierung notwendigen, Temperaturerhöhung trat ausnahmslos die Reduktion zu elementarem Palladium ein. Insbesondere für 1,8-Bis(morpholino)anthracen **38** hätte man erwarten können, daß die Vorkoordination des Palladiumatoms über die Sauerstoffatome im Morpholinring zusätzlich begünstigt und somit auch die Cyclometallierung bevorzugt ablaufen würde.

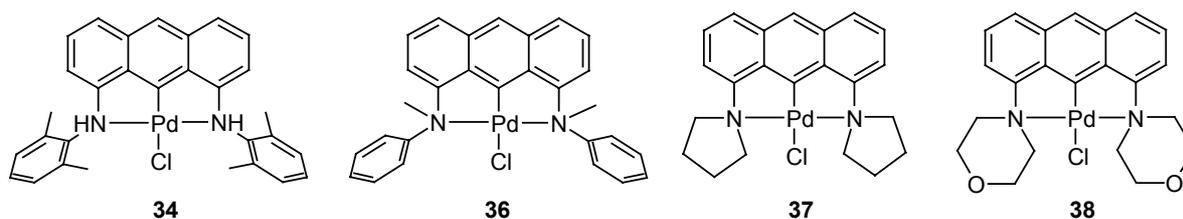


Abb. 57: Palladiumkomplexe, die nicht analog zu **33** synthetisiert werden konnten.

Auch die Verwendung von Palladium(II)-trifluoacetat in Trifluoressigsäure führte nicht zum Erfolg. Weder das in diesem Medium mögliche Absenken der Temperatur noch die größere Säurestärke der Trifluoressigsäure, wodurch die Protonierung der 1,8-Diaminoanthracen-Liganden erleichtert werden sollte, konnten die Reduktion des Palladium(II) verhindern.

Durch semiempirische Rechnungen⁶ konnte gezeigt werden, daß die Liganden 1,8-Bis-(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25**, 1,8-Bis(N-methylanilino)anthracen **27** und 1,8-Bis-(pyrrolidino)anthracen **28** sich am Stickstoff weder sterisch noch elektronisch wesentlich vom 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** unterscheiden. Im Fall von 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** liegt nach MNDO-Rechnungen^[66] der Wert für die Elektronendichte am Stickstoff etwas über dem für 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24**. Dadurch sollte die Vorkoordination besser erfolgen. 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen **28** ist nach Kraftfeldrechnungen^[67] deutlich „pyramidaler“ als 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24**, was ebenfalls die Komplexbildung begünstigen sollte. Trotzdem führten die durchgeführten Reaktionen nicht zu den gewünschten Palladiumkomplexen **34** und **37**.

Gründe für das Ausbleiben der Komplexbildung müssen also im Reaktionsverlauf zur Bildung der cyclometallierten Komplexe gesucht werden. Für den Mechanismus kann anhand der erfolgreichen Synthese von Acetato[bis(dimethylamino)-9-anthryl]palladium(II) **72** das mögliche Reaktionsschema (Abb. 58) formuliert werden:

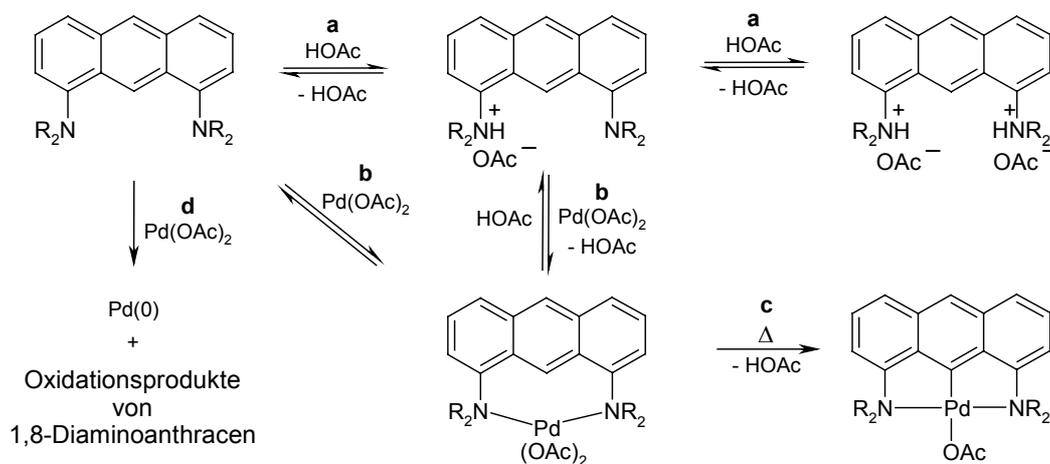


Abb. 58: Möglicher Mechanismus zur Cyclometallierung von 1,8-Diaminoanthracenen und Palladium(II)-acetat in Essigsäure; a) Protonierung des Liganden; b) Vorkoordination; c) Cyclometallierung; d) Konkurrenzreaktion: Redoxprozeß.

Im angenommenen Reaktionsverlauf findet zunächst eine Protonierung (Schritt a) des Liganden statt. Dabei ist sowohl die einfach als auch die zweifach protonierte Form vorstellbar. So wird die Konzentration des elektronenreichen 1,8-Diaminoanthracens in der Lösung herabgesetzt. Das Reduktionspotential wird daher erniedrigt, und die Vorkoordination

⁶ Die MNDO- und Kraftfeldrechnungen wurden durchgeführt von Herrn Dr. K. Angermund, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung/Mülheim an den Ruhr.

(Schritt b) wird gegenüber der Redoxreaktion mit Palladium (Schritt d) begünstigt. Im vorkoordinierten Komplex liegt bereits eine Donorbindung von Palladium zu den Stickstoffatomen des Liganden vor. Auch die Koordination über nur eine Bindung ist vorstellbar. Die anschließende Cyclometallierung (Schritt c) erfordert eine hohe Temperatur zur Überschreitung der Energiebarriere für die Aktivierungsenergie. Dieser Schritt ist irreversibel, es wird ein stabiles Produkt gebildet.

Findet, wie in den erfolglosen Versuchen zur Synthese von **34** und **36-38**, nicht die gewünschte Komplexierung statt, sondern die konkurrierende irreversible Redoxreaktion (Schritt d), so muß mindestens ein Schritt (a-c) energetisch ungünstiger sein. Dabei ist es zunächst möglich, daß die Säurestärke der Essigsäure nicht ausreicht, um eine Protonierung des 1,8-Diaminoanthracens zu erreichen. Durch die, daraus resultierende, hohe Konzentration des elektronenreichen Amins ist das Reduktionspotential relativ hoch, und es wird eine Reduktion des zweiwertigen Palladiums unter Oxidation des Amins hervorgerufen. Durch die Verwendung einer stärkeren Säure kann dem jedoch entgegen gewirkt werden (s.o.).

Ist die Aktivierungsenergie für die Redoxreaktion (d) größer als für die Vorkoordination (b), also $E_d > E_b$, so kann die Vorkoordination bereits bei niedriger Reaktionstemperatur erfolgen, ohne daß die Redoxreaktion in nennenswertem Ausmaß stattfindet. Im umgekehrten Fall ($E_b > E_d$) ist eine kinetische Steuerung der Reaktion nicht möglich.

Wird der vorkoordinierte Komplex gebildet, so kann durch Temperaturerhöhung der Metallacyclus gebildet werden (Schritt c). Ist die Energiebarriere jedoch zu hoch ($E_c > E_d$), so ist es über die Gleichgewichtsfolge (a) und (b) wiederum möglich, den Redoxprozeß (d) zu erhalten.

Da bislang bei keiner Umsetzung von Palladium(II)-acetat mit den 1,8-Diaminoanthracenen **25** und **27-29** ein vorkoordinierter Komplex nachgewiesen wurde, kann nur spekuliert werden, welcher der Reaktionsschritte gegenüber der Redoxreaktion kinetisch ungünstig ist.

Es wurde ebenfalls versucht, einen Platinkomplex mit 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** als Ligand zu erhalten. Da Platin(II)-acetat nicht kommerziell erhältlich ist, mußte dabei von anderen Platinverbindungen ausgegangen werden. Zunächst wurde versucht, Platin(II)-chlorid in Essigsäure mit 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** als Liganden umzusetzen. Dabei konnte als Hauptsubstanz das Hydrochlorid von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** nachgewiesen werden. Es ist jedoch noch nicht geklärt, ob nur eines der beiden Stickstoffatome protoniert vorliegt oder beide. Die Löslichkeit des sich bildenden Salzes ist für eine NMR-spektroskopische Untersuchung zu gering. Bei der massenspektrometrischen

Untersuchung mittels ESI konnte ebenfalls keine eindeutige Aussage erhalten werden. Der gewünschte Platinkomplex mit **24** konnte allenfalls in Spuren massenspektrometrisch beobachtet werden. Für eine NMR-spektroskopische Untersuchung war die umgesetzte Menge jedoch zu gering.

Auch bei der Umsetzung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit Kaliumtetrachloroplatinat, womit im Falle von 1,3-Di(2-pyridyl)benzol **70** die Bildung des cyclometallierten Palladiumkomplexes **77** erreicht wurde (Abb. 59),^[64] konnte lediglich das Hydrochlorid von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** nachgewiesen werden.

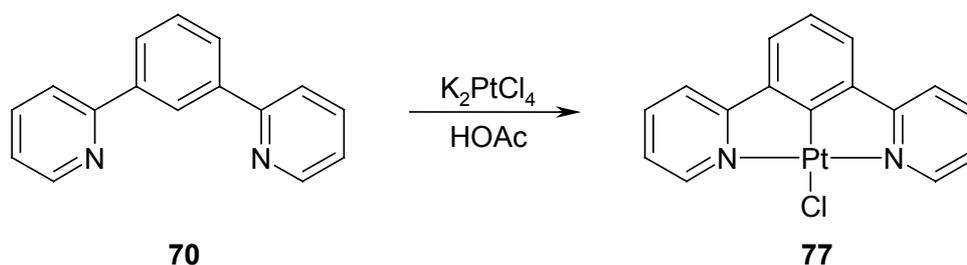


Abb. 59: Ausbildung des Metallacyclus **77** bei Umsetzung von 1,3-Di(2-pyridyl)benzol **70** mit K_2PtCl_4 in Essigsäure.^[64]

Um die Entstehung von Chlorwasserstoff bei der einsetzenden Cyclometallierung zu vermeiden, wurde versucht, Platinverbindungen einzusetzen, die eine andere Abgangsgruppe als Halogene besitzen. Daher wurden Versuche mit Chloromethylbis(dimethylsulfoxid)platin(II)^[68] in Toluol durchgeführt. Bei erfolgreicher Cyclometallierung sollte freiwerdendes Methan als Gas aus dem Reaktionsgemisch entweichen. Es konnte jedoch bei Temperaturen bis 65°C keine Umsetzung und bei höherer Temperatur eine Zersetzung zu elementarem Platin beobachtet werden.

Auch wurden Versuche zur Umsetzung des Liganden **24** mit (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) und Bis(acetylacetonato)platin(II) gemacht, wobei ebenfalls Methan bzw. Acetylaceton entstehen sollte. In diesen Fällen fand trotz langer Reaktionszeiten und hoher Temperaturen keine Reaktion statt.

Des Weiteren wurde versucht, einen Nickelkomplex mit 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** zu erhalten. Das analoge 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen konnte mit Nickel(II)-chlorid zum entsprechenden PCP-Komplex umgesetzt werden.^[29, 34] Die Reduktion von Nickel(II) zu Nickel(0) sollte aufgrund des, gegenüber Palladium und Platin, vergleichsweise hohen Reduktionspotentials nicht so leicht eintreten. Zunächst wurde Nickel(II)-acetat in Essigsäure eingesetzt, wobei allerdings auch bei Rückflußtemperatur keine Reaktion stattfand. Bei der

Verwendung von Nickel(II)-chlorid in Ethanol bzw. Methoxyethanol wurde zusätzlich eine Base (Triethylamin bzw. Hünig-Base) hinzugefügt, um die entstehende Salzsäure aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, doch auch so konnte, bei bis zu 71 Stunden unter Rückfluß, keine Umsetzung beobachtet werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Synthese von Platin- und Nickelkomplexen mit 1,8-Diaminoanthracenen weiterer intensiver Forschung bedarf, da eine Übertragung der Reaktionsbedingungen der 1,8-Diphosphinoanthracene^[31] nicht möglich ist. Die Synthese der Komplexe mit klassischen NCN-Pincern verläuft nicht über eine Deprotonierung.^[69] Die für die dabei erfolgende Metathese erforderliche Lithiumverbindung konnte noch nicht aus 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** erhalten werden.

2.3.1.2 Versuche zur Darstellung eines Mangankomplexes mit 1,8-Bis(dimethylamino)-anthracen **24**

Es sind mehrere Beispiele bekannt, in denen Mangan Metallacyclen ausbildet, darunter der in der Einleitung erwähnte, katalytisch aktive NCN-Pincerkomplex **2**^[6, 70] und die ebenfalls am Aromaten metallierten, zweizählig komplexierten Mangancarbonyle **78**^[71] und **79**^[72] (Abb. 60). Neben Komplex **2**, der Aktivität in der C-C-Kreuzkupplung zeigt, ist Verbindung **78** interessant, da beobachtet wurde, daß Benzol oxidativ an das Manganatom addiert (CH-Aktivierung).^[71]

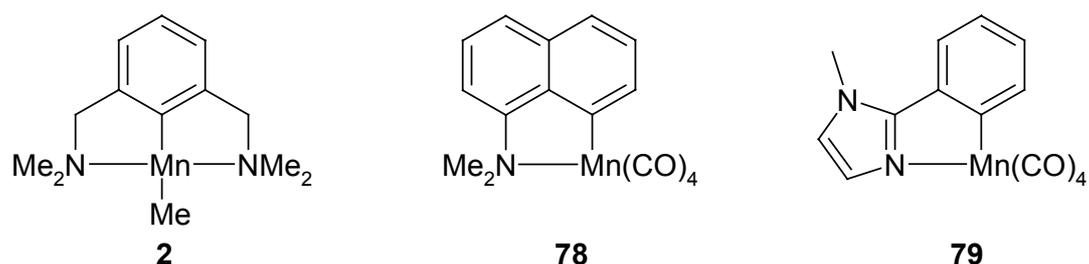


Abb. 60: Literaturbekannte NC(N)-Manganverbindungen.

Es wurde daher versucht, von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** auf ähnlichem Weg einen Mangankomplex zu erhalten. Obwohl der Mangankomplex **2**^[6, 70] strukturell die größte Ähnlichkeit mit dem gewünschten Mangankomplex von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** hat, konnte der zur Darstellung dieser Verbindung führende Syntheseweg (Abb. 61) nicht auf die Komplexierung mit 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** übertragen werden. Die zum

lithiierten Pincerliganden **80** analoge Verbindung konnte aus 1,8-Bis(dimethylamino)-anthracen **24** bislang nicht synthetisiert werden (vergl. Kap. 2.3.1.3.). Dies ist nur bei Wahl einer anderen Synthesestrategie möglich.[62]

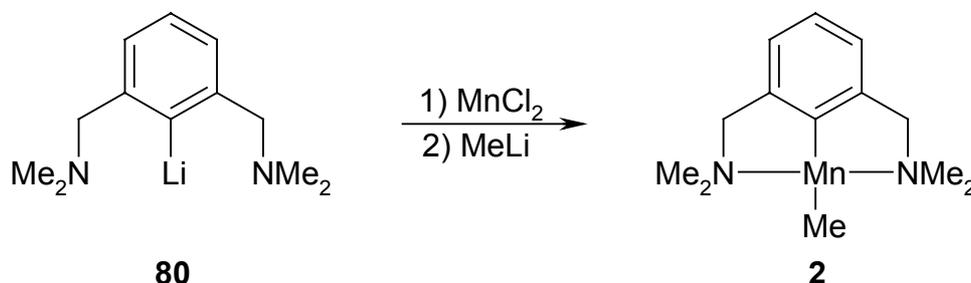


Abb. 61: Darstellung des Mangankomplexes **2**.

Bei der Synthese des Mangankomplexes **78** mit N,N-Dimethyl-1-naphthylamin als Ligand wurde Benzylpentacarbonylmangan(I)[73, 74] mit dem Liganden in Hexan umgesetzt.[71] Dabei wird durch Cyclometallierung Toluol freigesetzt.

Es wurde erwartet, daß die gewünschte Komplexierung mit 1,8-Bis(dimethylamino)-anthracen **24** unter analogen Bedingungen (Abb. 62) leichter abläuft als in der Reaktion von N,N-Dimethyl-1-naphthylamin zu **78**, weil das zweite N-Donoratom eine bessere Vorkoordination ermöglichen sollte.

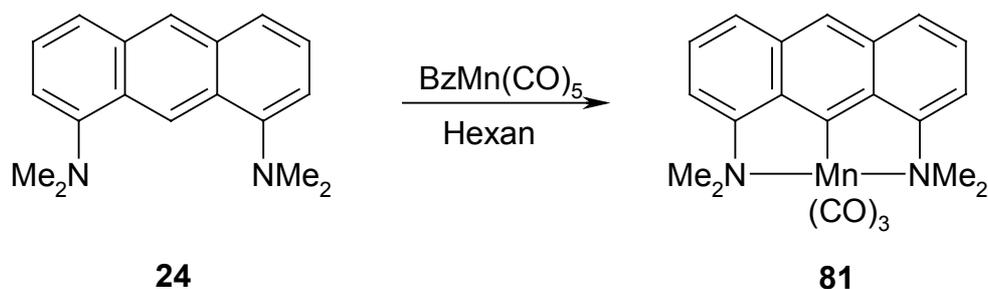


Abb. 62: Geplante Reaktion zur Bildung von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]tricarbonylmangan(I) **81**.

Dazu wurden 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** und Benzylpentacarbonylmangan(I) zusammen in Hexan gelöst und 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Der nach Erhitzen unter Rückfluß entstandene Niederschlag war jedoch in keinem gängigen Lösungsmittel löslich, so daß eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht durchgeführt werden konnte. Auch die massenspektrometrische Analyse lieferte kein aussagekräftiges Resultat, weil der Feststoff nicht vollständig und zudem nur unter Zersetzung in die Edukte verdampfbar war. Lediglich das IR-Spektrum weist deutliche Carbonylbanden (2107 w,

2010 vs, 1920 vs cm^{-1}) auf. Auch die anderen Banden entsprechen nicht dem Spektrum des freien Liganden.

Aufgrund der Unlöslichkeit kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, daß es sich bei dem erhaltenen Feststoff um den gewünschten Mangankomplex **81** handelte, vielmehr ist dies ein Indiz für das Vorliegen einer polymeren Struktur.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde das Lösungsmittel variiert (THF, Diglyme, Oktan, Toluol) sowie völlig auf den Einsatz eines Lösungsmittels verzichtet, um den gewünschten Komplex zu erhalten. In allen Fällen entstand ein unlösliches Produkt, das nur unter Zersetzung verdampft werden konnte. In THF entstand nach Ausfällen mit Pentan ein Feststoff, der sich nach Trocknen nicht wieder in THF löste. In einem NMR-Experiment, bei dem beide Edukte in THF- d_8 in einem NMR-Röhrchen eingeschmolzen wurden, wurde versucht, die mögliche Bildung des gewünschten Komplexes sofort zu detektieren, ohne daß das Abkondensieren von Lösungsmittel erforderlich ist. So wurde das Anfallen eines unlöslichen und daher nicht weiter analysierbaren Feststoffs vermieden.

Durch Erhitzen sowie durch anschließende Belichtung wurde dann versucht, die gewünschte Reaktion herbeizuführen. Dabei wurde der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch untersucht. Es war lediglich eine Reaktion des Benzylpentacarbonylmangan(I) erkennbar. Das Verschwinden des CH_2 -Signals unter Bildung nur wenig verschobener Signale deutet auf eine Zersetzung der Manganverbindung hin. Außerdem war eine deutliche Verbreiterung der Ligandensignale zu beobachten. Das Auftreten neuer Signale im Aromatenbereich, wie es im Fall einer Komplexbildung zu erwarten gewesen wäre, blieb aus.

Nach Abkondensation des Lösungsmittels wurde der Feststoff massenspektrometrisch (EI) untersucht. Dabei konnte die Masse 354 nachgewiesen werden, die einem benzylsubstituierten Ligandmolekül ($M^+ = 264 - 1 + 91$) entspricht (Abb. 63).

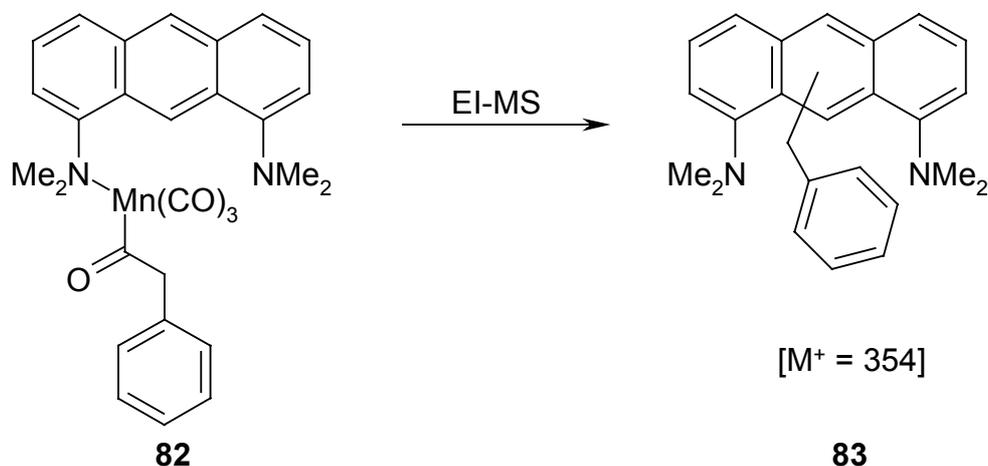


Abb. 63: Mögliche Entstehung der massenspektrometrisch nachgewiesenen Benzylverbindung.

Es kann nun spekuliert werden, ob sich ein N-Donorkomplex gebildet hat, bei dem eine Carbonylgruppe in die Mangan-Benzyl-Bindung unter Bildung des Acylkomplexes **82** insertiert, woraus durch Erhitzen unter MS(EI)-Bedingungen die beobachtete Benzylverbindung **83** entsteht (Abb. 63). Dies blieb jedoch wegen der schlechten Löslichkeit unbewiesen. Lediglich die in der Literatur bekannten Beispiele für derartige Insertionen von CO in die Mangan-Benzyl-Bindung^[75, 76] unterstützen diese Annahme.

Weitere Versuche sollten dazu führen, den gewünschten Komplex **81** ausgehend von anderen Manganverbindungen zu erhalten. Dazu wurde zunächst versucht, 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit LTMP⁷ selektiv an der Anthracen-9-Position zu lithieren. Diese Lithiumverbindung sollte dann *in situ* mit Bromopentacarbonylmangan(I) in THF umgesetzt werden. Auch auf diesem Wege gelang die Synthese des Komplexes **81** nicht.

Unter Berücksichtigung der Beobachtungen bei der Darstellung von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** (Kap. 2.3.1.1.) wurde 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit Mangan(II)-acetat in Essigsäure umgesetzt. Es ließ sich jedoch keine Komplexbildung nachweisen, im, nach Abkondensation des Lösungsmittels, erhaltenen Reaktionsrückstand wurde massenspektrometrisch lediglich 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** nachgewiesen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung konnte aufgrund des Paramagnetismus von Mangan(II)-Verbindungen nicht erfolgen.

Es wurde also bislang kein Weg gefunden, einen Mangankomplex mit dem Liganden 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** zu erhalten.

2.3.1.3. Versuche zur Darstellung von Komplexen mit 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** als Ligand mittels Metathese

Wie bei den Versuchen zur Darstellung der Manganverbindung **81** (Kap. 2.3.1.2.) sowie bei denen zur Darstellung des Platinkomplexes (Kap. 2.3.1.1.) gezeigt wurde, führt die Umsetzung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit einem Metallhalogenid nicht immer zur Cyclometallierung. Um jedoch die Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung zu erreichen, wurde versucht, eine leichter zugängliche Metallverbindung des Liganden zu synthetisieren, um daraus anschließend mittels Metathese (Abb. 48) die gewünschten Übergangsmetall-Pincer-Komplexe herzustellen.

Für die Metathesereaktionen bieten sich im allgemeinen Lithium-,^[77] Magnesium-,^[78] Zink- oder Quecksilberorganyle^[79, 80] an. So wurde versucht, eine dieser Verbindungen aus

⁷ Lithiumtetramethylpiperidid

1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** zu erhalten. Es wurde dabei gezeigt, daß sich die 9-Stellung am 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** nicht einfach lithieren läßt, wie das in der Regel bei CH-aciden Verbindungen der Fall ist.

Dazu wurde als Base Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) verwendet, was im Gegensatz zu *n*-Butyllithium wegen seiner sterischen Abschirmung nicht als Nucleophil wirken kann. Die Umsetzung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit LTMP mit der anschließenden Alkoholyse mit Methanol-d1 führte nicht zur gewünschten Deuterierung in 9-Position am Anthracen (Abb. 64). Laut Masse lag zu etwa 3% eine deuterierte Verbindung vor, NMR-spektroskopisch konnte aber der Ort der Substitution nicht bestimmt werden. Eine quantitative Lithiierung hatte aber ohnehin nicht stattgefunden.

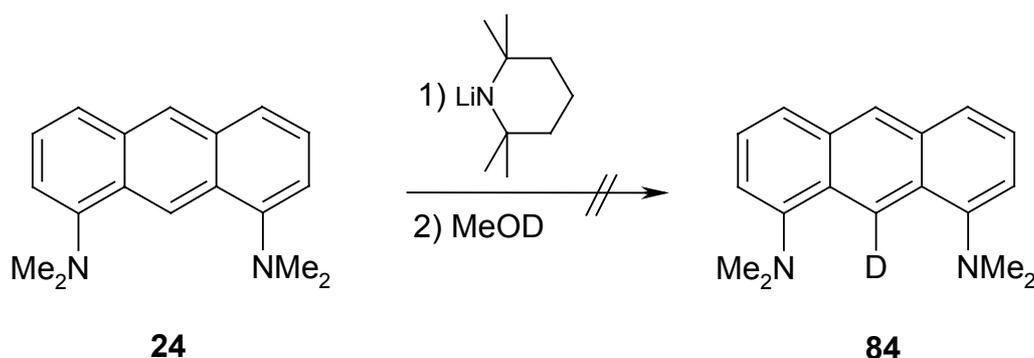


Abb. 64: Umsetzung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit LTMP und Methanol-d1.

Im Falle der 1,3-Bis(dimethylaminomethyl)benzol-Verbindungen (klassische NCN-Pincer) ist eine Einführung des Lithium auf anderem Wege möglich. Dabei wird ein an dieser Position gebundenes Bromatom durch Umsetzung mit Butyllithium unter Bildung von Brombutan gegen Lithium ausgetauscht, wobei Brom schon vor der Einführung der Donoren (Stickstoff) in das aromatische Gerüst eingebracht wurde (Abb. 65).^[81] Ausgehend von **86** ist auch die Insertion eines Übergangsmetalls in die C-Br-Bindung möglich.^[62]

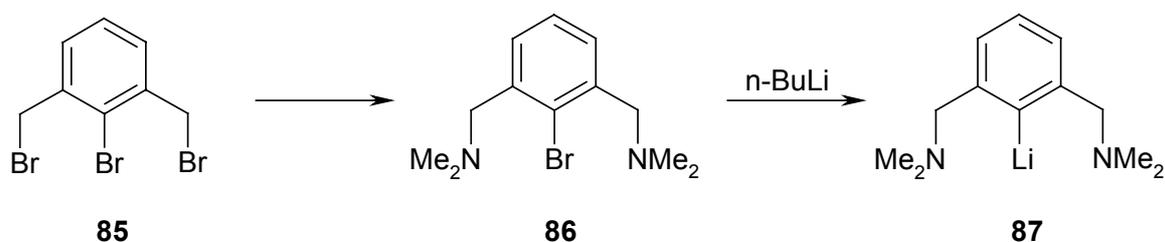


Abb. 65: Lithiierung bei Pincerliganden.

Ein Weg, ein Bromatom in 9-Position in das Anthracengerüst einzuführen, könnte die Bromierung mit NBS⁸ sein (Abb. 66). Bei der Umsetzung von 2-Methylphenol mit NBS in Schwefelkohlenstoff findet eine Bromierung selektiv in ortho-Stellung zur OH-Gruppe statt.[82] Die Selektivität wird auf eine Assoziation durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einer Carbonylgruppe des NBS und der phenolischen Hydroxylgruppe zurückgeführt. Möglicherweise kann durch die Aminogruppen, insbesondere bei sekundären Aminen (**25**), in 1- und 8-Position des Anthracengerüsts ein ähnlicher dirigierender Effekt erzielt werden, der zur Bromierung in 9-Position des Anthracengerüsts führt.

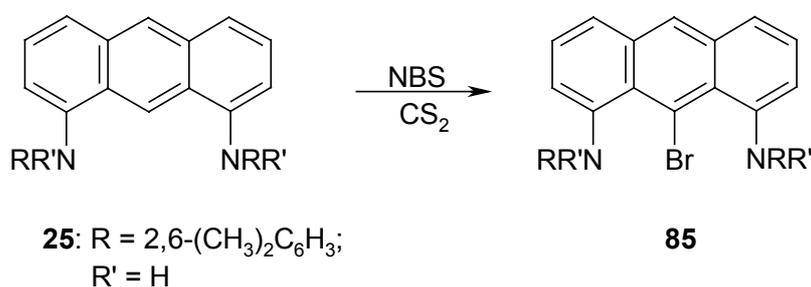


Abb. 66: Versuch zur Einführung von Brom in die 9-Position von 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25**.

Daher wurde mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** versucht, die entsprechende Bromverbindung 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9-bromoanthracen **85** zu erhalten, es fand jedoch unter den gewählten Reaktionsbedingungen (CS₂, 1 h, RT) eine Zersetzung des Liganden unter Abspaltung der Dimethylanilino-Gruppe statt. Auch bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 Stunden konnte das gewünschte Produkt nicht einmal in Spuren massenspektroskopisch detektiert werden.

Eine Möglichkeit, Brom in 9-Stellung in das Anthracengerüst einzuführen, wurde bei der Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-9-bromoanthracen **75** durch eine alternative Strategie gezeigt (Abb. 67).[62]

⁸ NBS: N-Bromsuccinimid

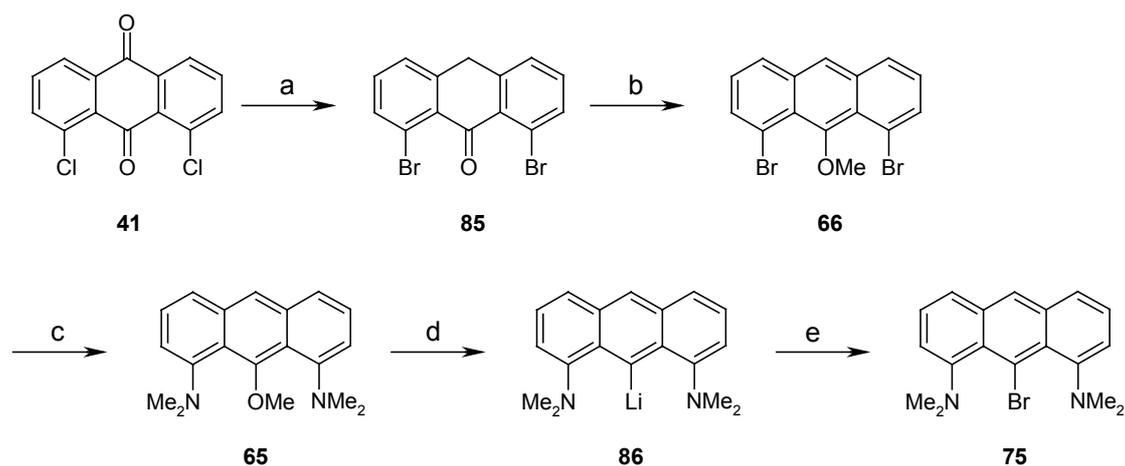


Abb. 67: Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-9-bromoanthracen **75**: a) KBr, CuCl₂, H₃PO₄, PhNO₂ ; Al, H₂SO₄; b) Me₂SO₄, NaH, THF; c) HNMe₂, [Ni(cod)₂], *t*-BuONa, 1,10-Phenanthrolin; d) LDBB⁹; e) BrCF₂CF₂Br.[62]

Die Synthese erfolgte ebenfalls ausgehend von 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **41**. Nach Chlor/Brom-Austausch wurde unter Bildung des 9-Anthrons **85** reduziert, wodurch bereits eine Funktionalisierung in 9-Stellung erreicht wurde. Die Einführung des Amins erfolgte anschließend nickelkatalysiert an **66**. So ist es möglich, über den Methylether **65** und die Lithiumverbindung **86** zum 1,8-Bis(dimethylamino)-9-bromoanthracen **75** zu gelangen. Die Ausbeute für diese Reaktionsfolge ist jedoch mit 16% nur relativ gering, was unter anderem daran liegt, daß die Schritte d) und e) nur mit einer Gesamtausbeute von 51% ablaufen. Eine direkte Lithiierung mit Lithiumbasen oder eine Bromierung durch beispielsweise NBS von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** scheint jedoch unmöglich zu sein.

Dann wurde versucht, Magnesium an die 9-Stellung unter Spaltung der CH-Bindung einzuführen. Obwohl Organomagnesiumverbindungen weniger reaktiv als die entsprechenden Lithiumverbindungen sein sollten, wurde bei der Umsetzung des Kronenethers **87** eine Metallierung beobachtet (Abb. 68). Dabei findet zunächst eine Vorkoordination statt, bevor die Xyloleinheit in 2-Stellung unter Bildung von **88** metalliert wird.[83, 84]

⁹ LDBB: Lithium-di-*tert*-butylbiphenylid

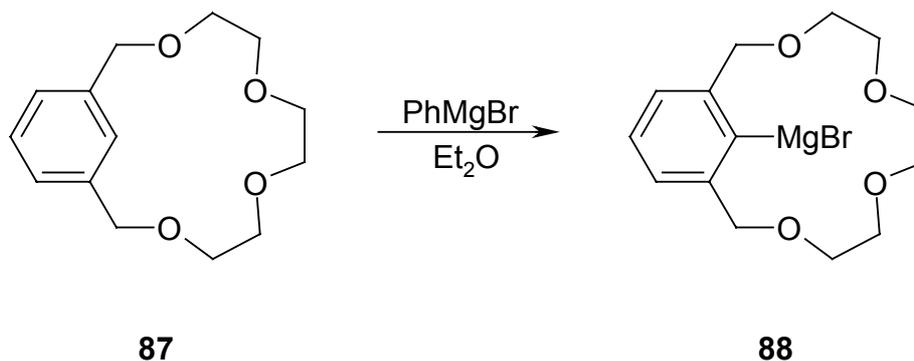


Abb. 68: Metallierung von 1,3-Xylyl-18-krone-5 **87** mit Phenylmagnesiumbromid.^[83, 84]

Neben Phenylmagnesiumbromid kann auch Methylmagnesiumbromid verwendet werden. Das dabei entstehende unreaktive Benzol bzw. Methan verhindert die Rückreaktion und sollte so die Bildung der gewünschten Verbindung 9-Bromomagnesium-1,8-bis(dimethylamino)-anthracen **89** begünstigen.

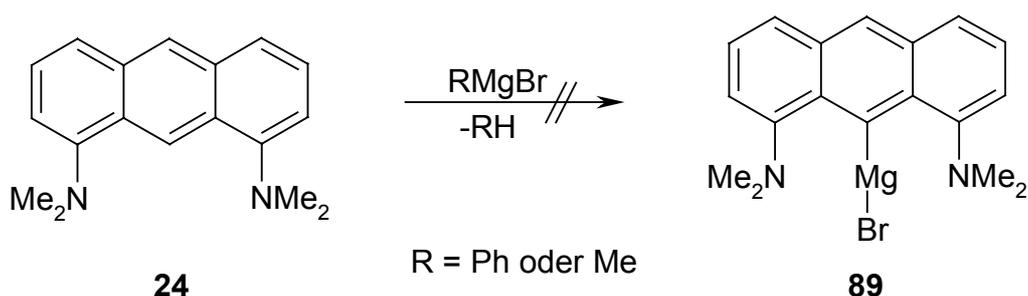


Abb. 69: Versuch zur Einführung von Magnesium in 9-Stellung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24**.

Es wurde also zu einer Lösung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** in Toluol bei 0°C eine äquimolare Menge Phenylmagnesiumbromid in Toluol (bzw. Methylmagnesium in THF) zutropft. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Um eine Metallierung in 9-Position nachweisen zu können, wurde nach der Umsetzung des Liganden mit dem Magnesiumreagenz die Reaktionslösung mit Methanol-d1 versetzt, was zur Bildung von 1,8-Bis(dimethylamino)-9-deuteroanthracen **84** führen sollte. Weder bei der Verwendung von Phenylmagnesiumbromid noch von Methylmagnesiumbromid konnte aber eine Deuterierung NMR- oder massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Als weiterer Versuch, eine zur Metathese geeignete Verbindung herzustellen, wurde 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit Diethylzink zur Bildung des Zinkkomplexes **90** versetzt (Abb. 70).

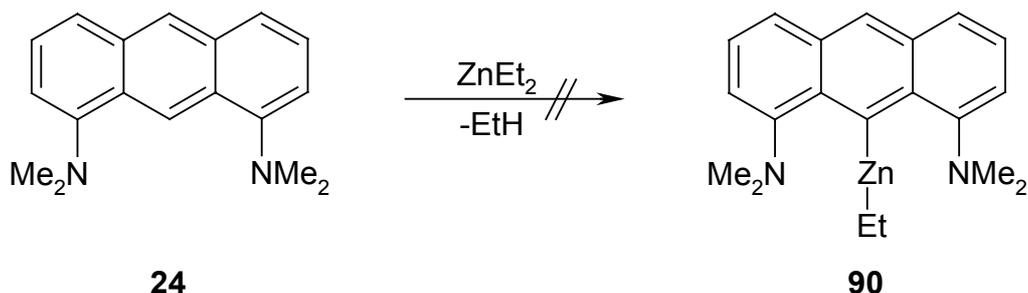


Abb. 70: Versuch zur Darstellung von 1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl-ethylzink **90**.

Das dabei freiwerdende Ethan sollte die Reaktion begünstigen. Dazu wurde ebenfalls 1,8-Bis-(dimethylamino)anthracen **24** in Toluol gelöst. Nach Zugabe eines Äquivalentes Diethylzink in THF bei 0°C wurde die Lösung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Methanol-d1 wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Die massenspektrometrische Analyse ergab jedoch keine Deuterierung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24**, so daß die Bildung von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]ethylzink **90** ausgeschlossen werden kann. Bei Verwendung einer größeren Menge Diethylzink und bei längerer Reaktionszeit wurde ebenfalls keine Deuterierung beobachtet.

Auch Quecksilber(II)-Verbindungen eignen sich zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mittels Metathese.^[80, 79] Für Umsetzung von unsubstituiertem Anthracen mit *in situ* hergestelltem Quecksilber(II)-trichloracetat ist die Bildung von 9-Anthrylmercurio-trichloracetat publiziert (Abb. 71),^[85] dessen Struktur jedoch nicht eindeutig bewiesen wurde. Für die Merkurierung von 1,8-Diaminoanthracenen wie **24** kann daher ebenfalls eine Metallierung in 9-Position erwartet werden. Es ist denkbar, daß die Aminosubstituenten durch Vorkoordination des Quecksilbers zusätzlich eine dirigierende Wirkung haben.

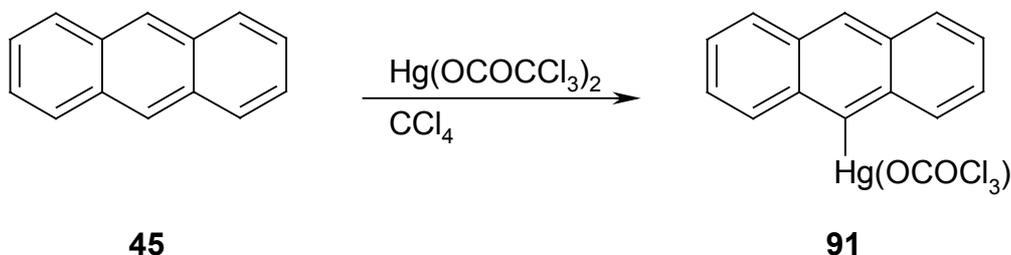


Abb. 71: Umsetzung von Anthracen **45** mit Quecksilber(II)-trichloracetat zu 9-(Trichloracetato)mercurioanthracen **91**.^[85]

Ein derartiger dirigierender Effekt ist nicht nur für die Umsetzung von 2-Phenylpyridin mit Quecksilber(II)-acetat unter Bildung von **92** bekannt,[80, 86] sondern auch für die Umsetzung von 1,5-Bis(dimethylamino)naphthalin mit Quecksilber(II)-acetat unter Bildung der entsprechenden cyclometallierten Verbindung **93**.^[79] Im Fall des 1,8-Bis(dimethylamino)anthracens **24** sollte eine Cyclometallierung noch leichter leichter erfolgen, da für eine Koordination zwei Aminogruppen zur Verfügung stehen.

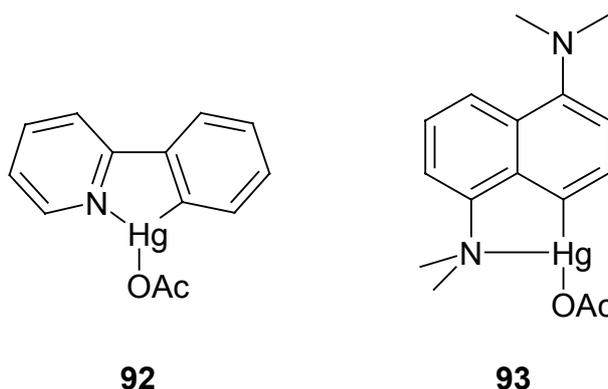


Abb. 72: Cyclometallierte Quecksilber(II)-Verbindungen mit dirigierenden Stickstoffdonoren. [79, 80, 86]

Daher wurde in einem weiteren Versuch 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit Quecksilber(II)-acetat umgesetzt, mit dem Ziel, die in 9-Position merkurierte Verbindung **94** zu erhalten. 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** wurde in Ethanol mit einem Äquivalent Quecksilber(II)-acetat bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Bei der Reaktion entstand jedoch nicht die gewünschte Verbindung 9-Acetatmercurio-1,8-bis(dimethylamino)anthracen **94**, sondern es wurde 4,5-Bis(acetatmercurio)-1,8-bis(dimethylamino)anthracen **95** analysenrein erhalten (Abb. 73). Bei der gezielten Synthese mit zwei Äquivalenten Quecksilber(II)-acetat wurde die Quecksilberverbindung **95** mit einer Ausbeute von 71% erhalten.

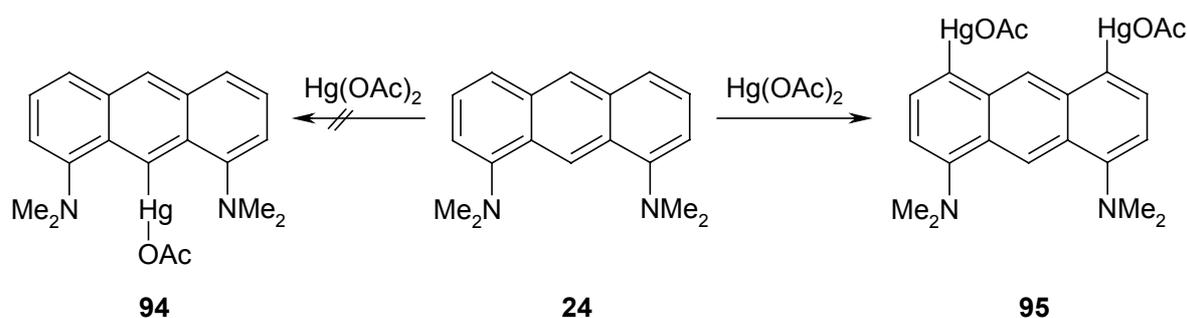


Abb. 73: Umsetzung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit Quecksilber(II)-acetat.

Die Verbindung **95** kann zwar nicht zur Ummetallierung zu den gewünschten Pincer-komplexen benutzt werden, ist jedoch wegen der Möglichkeit so, beispielsweise Phosphan-Substituenten selektiv in 4,5-Stellung einzuführen interessant.

2.3.2. Versuche zur Synthese von Komplexen mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25**

2.3.2.1. Versuche zur Darstellung von Tantalkomplexen mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-anthracen **25**

In den letzten Jahren wächst das Interesse an neuen Polymerisationskatalysatoren, die nicht auf Metallocen-Basis beruhen.[12] Neben Titan- oder Zirkoniumkomplexen mit dianionischen Liganden, wie **96**, [87, 88] **97** [89] und **98** [15] (Abb. 74), die hohe Aktivitäten in der Olefinpolymerisation aufweisen, gibt es zahlreiche weitere Beispiele [16, 90-92] mit derartigen Liganden, die für die Polymerisationskatalyse entwickelt wurden.

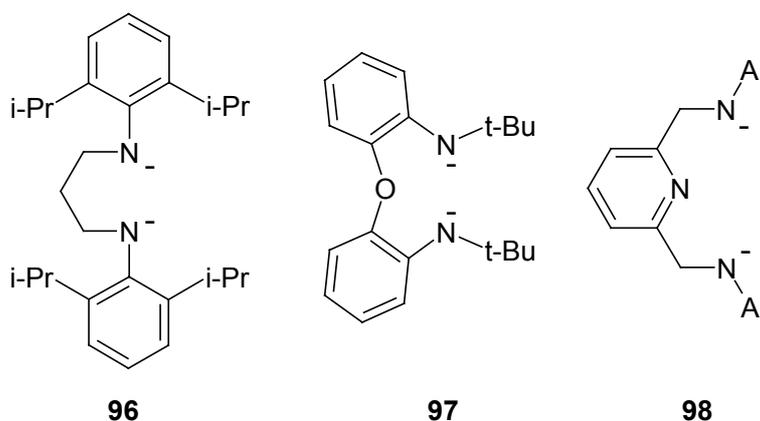


Abb. 74: Dianionische Liganden zur Bildung von Titan- und Zirkoniumkomplexen.

Seit neuestem geht der Trend der Forschung in Richtung von Komplexen mit Gruppe(V)-Übergangsmetallen. In der Hoffnung, einen wirksamen Polymerisationskatalysator zu erhalten, wurde daher versucht, mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** einen Tantalcomplex zu erhalten (Abb. 75). Dieser sollte durch sein starres Anthracengerüst sowie die dazu senkrecht stehenden aromatischen Substituenten am Donoratom eine starre Geometrie aufweisen, die nicht nur zu einer großen Komplexstabilität führt, sondern auch eine lange Lebensdauer des Komplexes im Katalysezyklus gewährleisten sollte. Dies ist beispielweise bei dem, in der Einleitung erwähnten, Vanadiumkomplex **22** mit 2,5-Bisiminopyridinligand, dessen Rückgrat unter Katalysebedingungen (Zugabe von MAO) unter Bildung des ionischen Vanadium-

komplexes mit nicht-aromatischem Liganden (**23**) reagiert, nicht der Fall. Eine Kettenabbruchreaktion bei Polymerisationen durch β -H-Eliminierung sollte durch den sterischen Anspruch des Liganden insbesondere durch die voluminösen aromatischen Substituenten am Donoratom vermieden werden können. Es zeigten sich jedoch Schwierigkeiten in der Synthese des Komplexes.

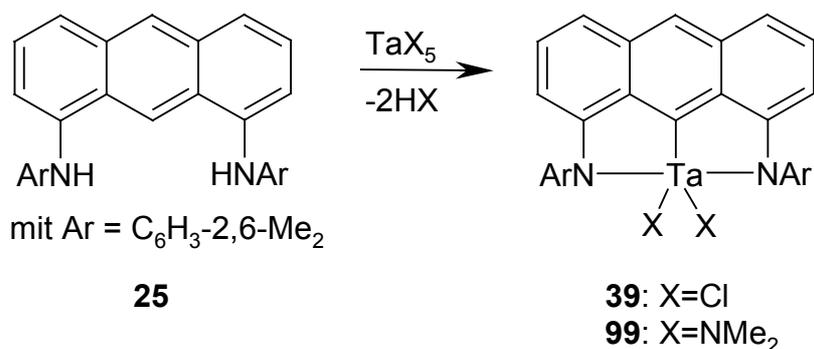


Abb. 75: Geplante Synthese eines Tantal(V)-Komplexes mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25**.

Da anders als bei dem literaturbekannten Tantal-NCN-Pincerkomplex **100**^[93] der Zugang über eine **80** entsprechende Lithiumverbindung (Abb. 76) mit der in dieser Arbeit eingeschlagenen Syntheseroute nicht möglich ist, wurde zunächst versucht, [1,8-Bis(2',6'-dimethylanilido)-9-anthryl]dichlorotantal(V) **39** durch Reaktion des Liganden oder seines Dilithiumsalzes mit Tantalpentachlorid darzustellen.^[38]

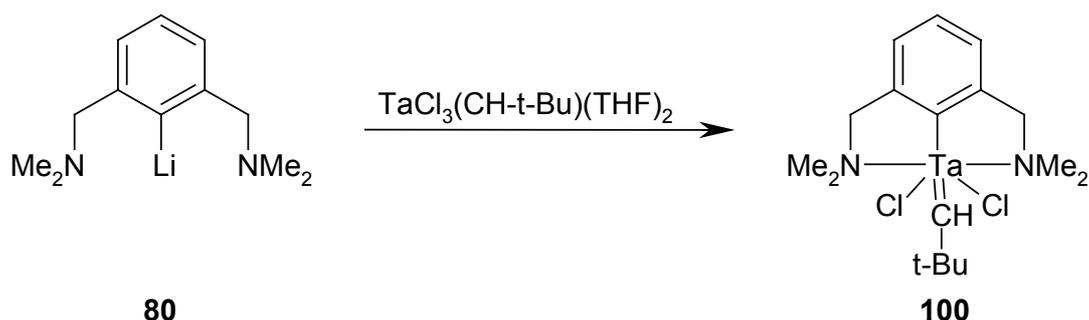


Abb. 76: Synthese des Tantal-NCN-Pincerkomplex **100** durch Metathese.

Nachdem diese Versuche aufgrund einer zwischen Tantalpentachlorid und 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** ablaufenden Redoxreaktion unter Bildung höhermolekularer Verbindungen nicht erfolgreich waren, wurde versucht, über eine Derivatisierung von 1,8-Bis(2',6'-dimethylamino)anthracen **25** die Reaktion mit dem Metallsalz zu erleichtern. Dazu sollten die Protonen am sekundären Amin durch Trimethylsilylgruppen ersetzt werden. Bei

der Reaktion mit Tantalpentachlorid sollten dann aus der Verbindung **103** (Abb. 78) zwei Äquivalente Trimethylsilylchlorid eliminiert werden. Nicht nur für die Synthese von Tantal-cyclopentadienylkomplexen ist dieser Syntheseweg bekannt,^[94] sondern auch für die Umsetzung des Liganden **101** unter Bildung des NNN-Tantal(V)-Komplexes **102** (Abb. 77).^[95]

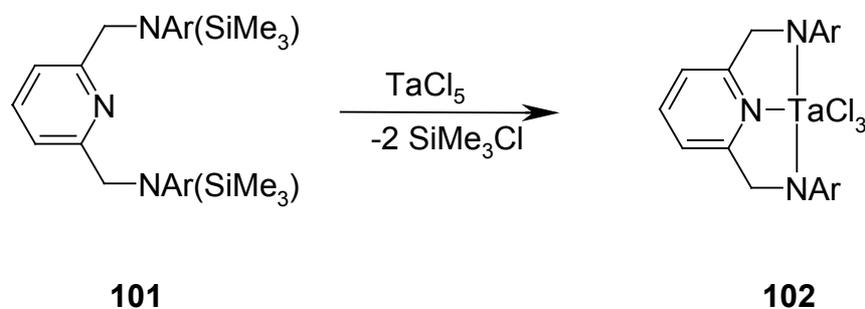


Abb. 77: Synthese des NNN-Tantal(V)-Komplexes **102** durch Umsetzung von 1,3-Bis(2',6'-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)methylpyridin **101** mit Tantalpentachlorid; Ar = 2,6-Dimethylphenyl.^[95]

Im Fall der oben angesprochenen Tantal-cyclopentadienylkomplexe ist die Umsetzung von Tantalpentachlorid mit Cyclopentadienyltrimethylsilan gegenüber der entsprechenden Reaktion mit Cyclopentadienylnatrium insofern von Vorteil, als daß sie schneller und unter Ausbildung weniger Nebenprodukte in besserer Ausbeute abläuft. Bei Einsetzen der Natriumverbindung findet außerdem eine Reduktion der Tantal(V)-Verbindung durch den Liganden statt, die bei Verwendung der Silylverbindung nicht in diesem Ausmaße beobachtet wird.^[94] Diese Synthesestrategie schien daher auch für die hier geplante Darstellung des Tantal-komplexes **39** aussichtsreich zu sein.

Dementsprechend wurde versucht, das erforderliche 1,8-Bis(2',6'-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)anthracen **103** zu synthetisieren. Aus 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** und zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium wurde zunächst bei -78°C eine Lösung der entsprechenden Lithiumverbindung in Diethylether hergestellt. Ein Überschuß an Trimethylsilylchlorid wurde zugegeben und die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abkondensation des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Toluol extrahiert und so ein oranges Produkt erhalten.

Es konnte jedoch nur eine Trimethylsilylgruppe unter Bildung von 1-(2',6'-Dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)anthracen **104** eingeführt werden, während am zweiten Stickstoff keine Substitution stattfand. Aus Toluol konnten für die Röntgenstruktur geeignete Einkristalle von **104** erhalten werden.

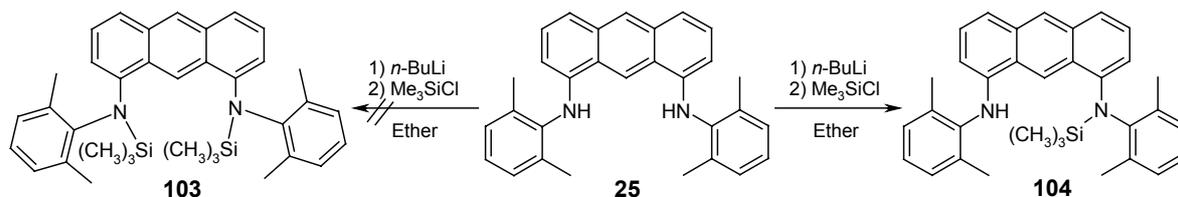


Abb. 78: Silylierung von **25** zu 1-(2',6'-Dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)-anthracen **104**. Die Disilylverbindung **103** konnte nicht erhalten werden.

Bei der Betrachtung der Röntgenstruktur von 1-(2',6'-Dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)anthracen **104** (Abb. 79) kann man eine Erklärung dafür finden, warum bei der Silylierung von **25** trotz eines großen Überschusses an Trimethylchlor-silan und sorgfältigem wasserfreien Arbeitens nicht das gewünschte 1,8-Bis(2',6'-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)anthracen **103** erhalten wurde.

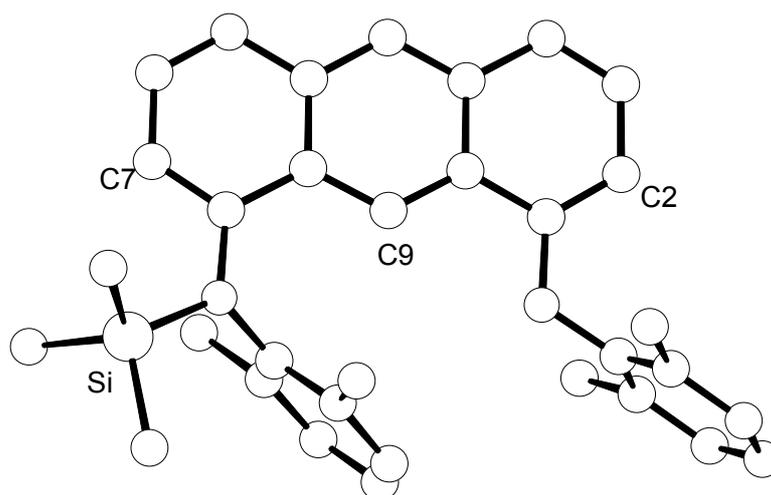


Abb. 79: Kristallstruktur von 1-(2',6'-Dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)-anthracen **104**.

Aufgrund der sperrigen Trimethylsilylgruppe wird der silylierte Anilinosubstituent so gedreht, daß der 2,6-Dimethylphenylring nach innen zum unsilylierten Anilinosubstituenten hin angeordnet wird. Dieser ist so orientiert wie auch in der unsilylierten Verbindung **25** (Abb. 79). Die Einführung einer weiteren Silylgruppe ist daher aus sterischen Gründen offenbar nicht möglich. Daß diese Geometrie der Verbindung **104** nicht nur im Kristall sondern auch in Lösung vorliegt, wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die chemischen Verschiebungen insbesondere der Protonen in 7- und 9-Position nahe gelegt. Dabei gerät das 7-H im Vergleich

zum 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** aus dem Ringstrom des Anilins heraus und zeigt somit ein zu tieferer Feldstärke verschobenes Signal. Beim 9-H ist genau der entgegengesetzte Effekt zu beobachten: das Signal liegt für die silylierte Verbindung **104** bei höherer Feldstärke.

Da eine Synthese der Disilylverbindung **103** nicht möglich war, wurde versucht, den Komplex **39** durch Umsetzung der Monosilylverbindung **104** mit Tantalpentachlorid zu erhalten (Abb. 80). Das dabei entstehende Äquivalent Trimethylchlorsilan sollte sich beim Erhitzen aus dem Reaktionsgemisch verflüchtigen und so die Reaktion irreversibel machen. Allerdings ist zur Erhaltung des gewünschten Produktes **39** noch die Abspaltung von zwei Äquivalenten Chlorwasserstoff nötig.

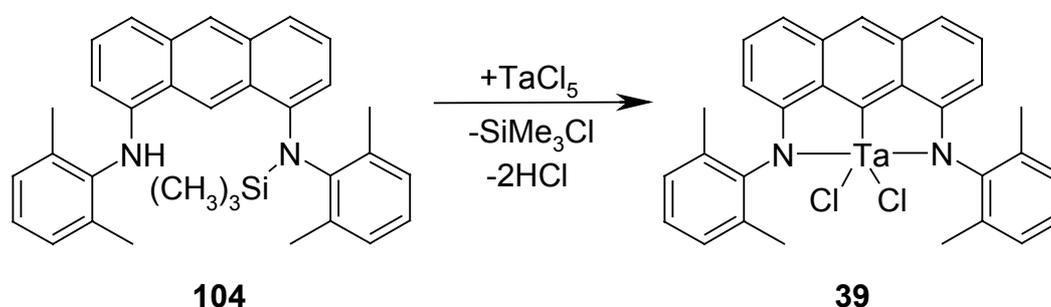


Abb. 80: Umsetzung von 1-(2',6'-Dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)anthracen **104** mit Tantalpentachlorid.

Es wurde eine Lösung der Silylverbindung **104** in Toluol bei 0°C mit festem Tantalpentachlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abdampfung des Lösungsmittels wurde ein brauner Rückstand erhalten, der aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Massenspektrometrisch konnten 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** sowie eine dimere Verbindung von **25** nachgewiesen werden. Allenfalls in Spuren war der gewünschte Komplex **39** in der Mischung enthalten. Auch auf diesem Weg wurde der Tantal(V)-Komplex **104** also nicht erhalten.

Eine andere Möglichkeit zur Synthese eines Tantal(V)-Komplexes schien die Verwendung von kommerziell erhältlichem Pentamethoxotantal(V) anstelle von Tantalpentachlorid zu sein. Es wurde zahlreiche Versuche zur Umsetzung von 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** mit Pentamethoxotantal(V) unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt (vergl. Kap. 4.7.). Auf diesem Weg konnte jedoch ebenfalls nicht das gewünschte Produkt erhalten werden. In Toluol konnte lediglich die Bildung von dimeren oder sogar trimeren Ligandmolekülen

massenspektrometrisch beobachtet werden. In Diethylether und Pentan fand keine Umsetzung statt, da sich Pentamethoxotantal(V) als zu unreaktiv herausstellte.

Bei der Suche nach einer reaktiveren Tantalverbindung erschien Pentakis(dimethylamido)tantal(V)^[96] geeignet, welches einfach aus Lithiumdimethylamid und Tantalpentachlorid herstellbar ist. Bei der Umsetzung von Carbazol **105** mit diesem Reagenz wurde der Tantalamidkomplex **106** erhalten (Abb. 81).^[96]

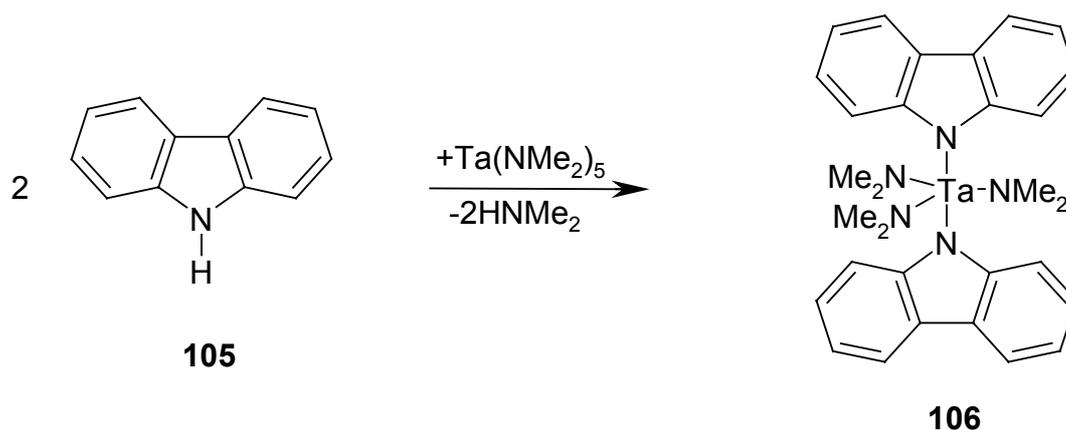


Abb. 81: Synthese des Tantalamidkomplexes **106** durch Umsetzung von Carbazol **105** mit Tetrakis(dimethylamino)tantal(V).^[96]

Es wurde daher versucht, in Anlehnung an die Synthese des Komplexes **106** einen Tantal-komplex mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** zu erhalten (Abb. 82).

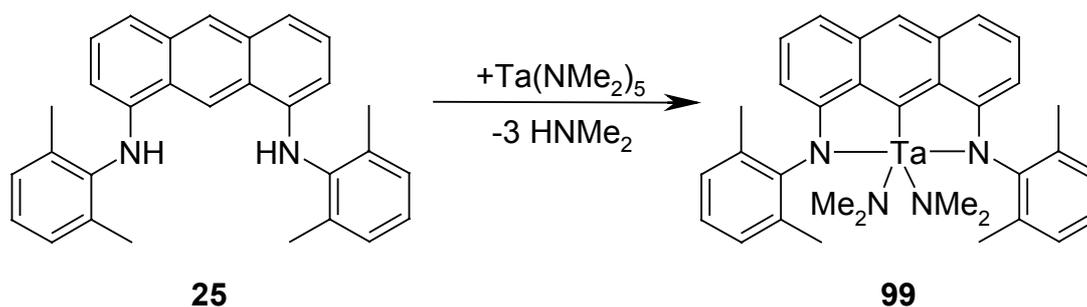


Abb. 82: Versuch zur Synthese des Bis(dimethylamido)tantal(V)-Komplexes **99** mit Pentakis(dimethylamido)tantal(V).

Dabei wurde Pentakis(dimethylamido)tantal(V) bei verschiedenen Temperaturen (100°C/72h, 110°C/29h) in Toluol mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** umgesetzt. Nach Abkondensation des Lösungsmittels wurde massenspektrometrisch eine Dimerenbildung des 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracens **25** beobachtet. Da der, nach Abkondensation des

Lösungsmittels, erhaltene Feststoff nicht in gängigen Lösungsmitteln löslich war, konnte kein aussagekräftiges NMR-Spektrum erhalten werden.

Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, wurde eine Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt. Dabei wurden beide Edukte in einem NMR-Röhrchen in Toluol- d_8 eingeschmolzen. Nach mehreren Tagen bei einer Temperatur von 120°C konnte lediglich eine fortschreitende Zersetzung des Pentakis(dimethylamido)tantal beobachtet werden. Das Signal für die Methylgruppen wurde kleiner, während in gleichen Bereich neue Peaks auftraten. Die Signale im Aromatenbereich sowie das Signal der 2,6-Methylgruppen verschoben sich jedoch nicht. Das Auftreten neuer Signale im Aromatenbereich konnte nicht beobachtet werden, was bei der Bildung eines Komplexes jedoch zu erwarten gewesen wäre.

Bei der anschließenden massenspektrometrischen Untersuchung des Rückstandes, der nach der Abkondensation des Lösungsmittels verblieb, konnten neben dem freien 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** auch Dimethylamin und 2,6-Dimethylanilin nachgewiesen werden. Letzteres kann nur aus einer Zersetzung von **25** bei der massenspektrometrischen Untersuchung (EI) resultieren.

Die Bildung des Tantal(V)-Komplexes **99** konnte nicht beobachtet werden.

Das Scheitern der zahlreichen Synthesversuche zu Tantal(V)-Komplexen mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** hat vermutlich zwei Hauptursachen. Zum einen findet offenbar sehr leicht eine Redoxreaktion zwischen dem elektronenreichen 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** und den eingesetzten Tantal(V)-Verbindungen statt, wodurch **25** zu Radikalkationen oxidiert wird. Zum anderen scheint die Metallierungsreaktion an der 9-Position des Anthracens ein Problem darzustellen. Um eine Metallierung in dieser Position zu erleichtern, bot sich eine Reduktion der Anthraceneinheit in 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** zu 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-dihydroanthracen **107** an.

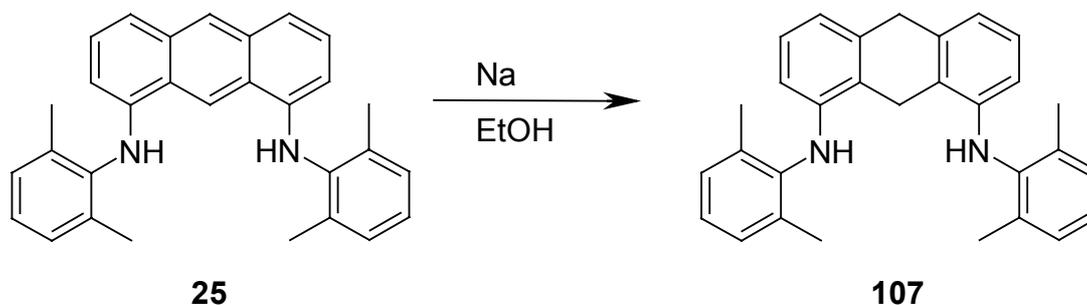


Abb. 83: Birch-Reduktion von 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** zu 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-dihydroanthracen **107**.

Dazu wurde in Analogie zur Literaturvorschrift zur Hydrierung von Anthracen^[97] 1,8-Bis-(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** in Ethanol gelöst und mit Natrium versetzt. Nach zwei-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde hydrolysiert. Das nach wäßriger Aufarbeitung erhaltene Gemisch wurde zwei weitere Male mit Natrium umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Ethanol konnte 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-dihydroanthracen **106** (83% Reinheit laut GC) mit einer Ausbeute von 74% erhalten werden.

Eine Deprotonierung in 9-Position sollte bei dem Dihydroanthracen **107** leichter als bei 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** möglich sein. Aus Zeitgründen konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Untersuchungen von **107** durchgeführt werden.

2.3.2.2. Versuch zur Darstellung eines Rutheniumkomplexes mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25**

Es wurde versucht, einen Rutheniumkomplex **108** von 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** zu erhalten (Abb. 84). Dabei wurde in einem NMR-Versuch die Umsetzung von Bis[dichloro-*p*-cymolruthenium(II)] mit dem Liganden **25** in Methanol-d₄ untersucht. Es wurde ein äquimolares Verhältnis von Ru^{II} und **25** eingesetzt.

Nach 19 Stunden Erhitzen des abgeschmolzenen NMR-Röhrchens auf 50°C war eine deutliche Veränderung des ¹H-NMR-Spektrums erkennbar. Die Intensität des Signals der 2- und 7-Protonen war wesentlich geringer. Nach weiterem 72-stündigem Erhitzen auf 50°C waren sowohl das Signal der 2- und 7- als auch das der 4- und 5-Protonen nahezu vollständig verschwunden. Die übrigen Signale des Ligandenspektrums waren in der Intensität und auch in der Lage unverändert.

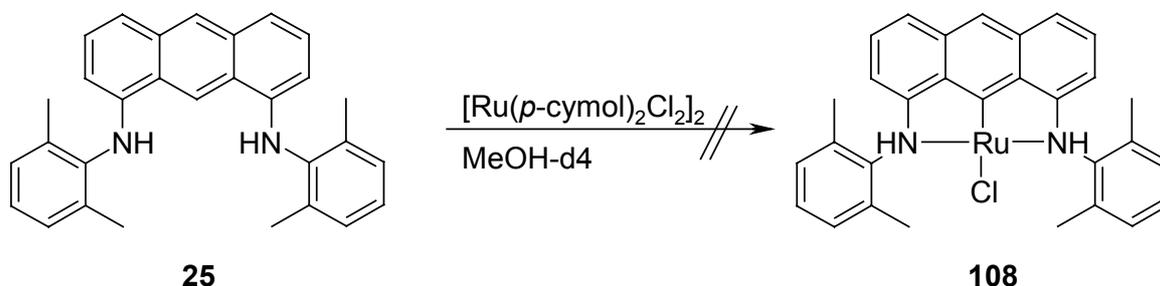


Abb. 84: Versuch zur Darstellung des Rutheniumkomplexes **108**.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels zeigte die massenspektrometrische Untersuchung das Vorliegen von bis zu vierfach deuteriertem Liganden. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen hat also eine selektive Deuterierung am Anthracengerüst stattgefunden.

Mechanistische Erklärungen für diesen Effekt kann man in der Anwendung von Ruthenium(II)-Verbindungen als Reagenz für CH-Aktivierungen in Aromaten finden (Abb. 85).

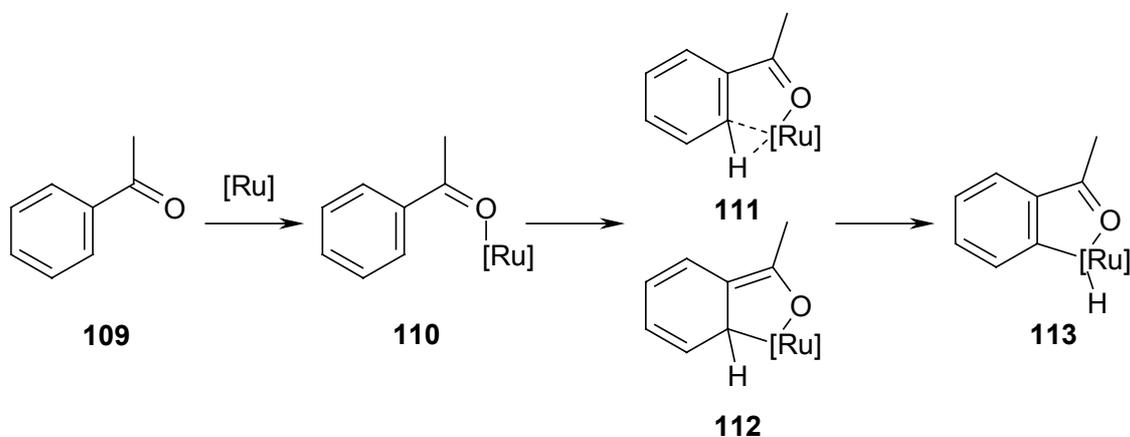


Abb. 85: Erster Teil des Katalysezyklus zur CH-Aktivierung mit $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.^[98]

In der Reaktion von Acetophenon **109** mit $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ koordiniert das Rutheniumatom zunächst an das freie Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffs. Im Anschluß daran wird eine Bindung zum Aromaten ausgebildet. Der nicht-aromatische Übergangszustand **111** oder **112** wird dann durch die Insertion des Rutheniums in die CH-Bindung unter Bildung von **113** rearomatisiert.

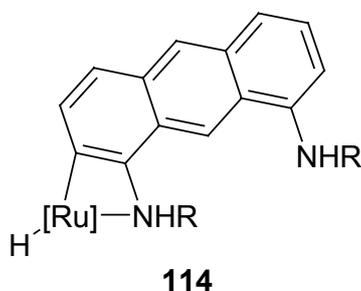


Abb. 86: Möglicher Übergangszustand **114** für den H/D-Austausch bei der Umsetzung von 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** mit Bis[dichloro-*p*-cymolruthenium(II)] in Deuteromethanol.

Bei der Umsetzung von 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** mit Bis[dichloro-*p*-cymolruthenium(II)] in Deuteromethanol wird nicht wie bei C-C-Verknüpfungen ein Olefin angeboten, sondern es kann nun an der Zwischenstufe **114** (Abb. 86) ein H/D-Austausch stattfinden, der dann in der Rückreaktion zur Deuterierung des Aromaten in ortho-Stellung zur funktionellen Gruppe führt. Die Deuterierung in 4- und 5-Position kann durch diesen Mechanismus jedoch nicht erklärt werden.

Die Wirkung von Bis[dichloro-*p*-cymolruthenium(II)] als Lewis-Säure kann ebenfalls eine Erklärung für die Substitution sein. Der ortho- und para-dirigierende Einfluß des Anilino-Substituenten würde so die Deuterierung in 4- und 5-Position hervorrufen.

Bei gleicher Reaktionsführung unter Verwendung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** wurde ausschließlich die Deuterierung in 2- und 7-Position beobachtet. Das spricht dafür, daß obige Reaktionsfolge (Abb. 85) auch unter Verwendung aromatischer Amine abläuft.

Ein Blindversuch, bei dem nur Bis[dichloro-*p*-cymolruthenium(II)] ohne Zusatz von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** oder 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** in Methanol-d₄ in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen und dann auf die gleiche Temperatur erhitzt wurde wie in den oben beschriebenen Versuchen, führte schon nach kurzer Zeit zum Ausfällen von metallischem Ruthenium. In Anwesenheit von **24** oder **25** wurde keinerlei Abscheidung von Metall beobachtet. Das Ruthenium(II) muß also durch die Aminoanthracene stabilisiert werden. Die Cyclometallierung unter Bildung des Ruthenium-NCN-Komplexes **108** findet allerdings nicht statt.

2.3.3. Ligand-Eigenschaften von 1,8-Diaminoanthracenen

In den vorangegangenen Abschnitten wird gezeigt, daß die Bildung von Komplexen mit 1,8-Diaminoanthracen-Liganden deutlich schwieriger ist als die Komplexbildung unter Verwendung der entsprechenden Phosphinliganden. Hierfür können verschiedene Ursachen diskutiert werden.

1. Aufgrund mesomerer Effekte sind Aminoanthracene wesentlich elektronenreicher als Phosphinoanthracene. Dies führt zu einem höheren Reduktionspotential gegenüber Übergangsmetallverbindungen. So kommt es zu Reduktion zum elementaren Metall unter Dimerisierung der Anthracenverbindung.

2. Nach dem HSAB-Prinzip^[63] sind Amine gegenüber Phosphinen deutlich „härtere“ Liganden. So können also „weiche“ Übergangsmetalle (Pd, Pt, Rh, Ir), die sehr leicht mit Phosphinen Komplexe bilden, nicht ohne weiteres mit Aminen komplexiert werden. Für die Umsetzung von 1,8-Diaminoanthracenen bedeutet das, daß die für die Cyclometallierung notwendige Vorkoordination ungünstiger ist, als bei den entsprechenden 1,8-Diphosphinoanthracenen.

3. Frühe Übergangsmetalle (Nb, Ta), deren Komplexe mit 1,8-Diaminoanthracen-Liganden für katalytische Anwendungen besonders interessant wären, haben eine geringe Tendenz zu

intramolekularer Cyclometallierung. In diesen Fällen wäre eine Metathesereaktion, mit in 9-Position lithiierten 1,8-Diaminoanthracenen, sicherlich erfolgversprechender.

4. Als weiterer Grund für die Schwierigkeiten bei der Synthese von cyclometallierten Komplexen mit 1,8-Diaminoanthracenen können grundsätzlich auch elektronische Einflüsse der Aminosubstituenten diskutiert werden, die sich auf die elektrophile Cyclometallierung des Anthracen-9-Kohlenstoffatoms ungünstig auswirken. Daher wurden Berechnungen der Elektronendichte des HOMO von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** und Anthracen durchgeführt (Abb. 87).¹⁰ Die hierzu geometrisch optimierte Konformation von **24** entspricht weitestgehend der durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten.^[33] Nach den Rechnungen ist die Elektronendichte des HOMO am 9- und 10-Kohlenstoffatom von **24** deutlich größer als an den übrigen Kohlenstoffatomen, wie das auch bei Anthracen der Fall ist. Daher können die Schwierigkeiten bei der Cyclometallierungsreaktion mit 1,8-Diaminoanthracenen nicht auf eine ungünstige Elektronendichteverteilung im HOMO zurückgeführt werden.

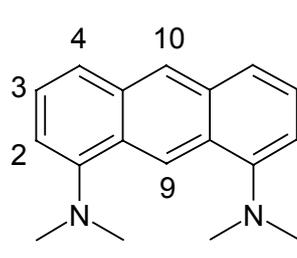
	<p style="text-align: center;">24</p> <p>2: 0.077 3: 0.041 4: 0.095 9: 0.130 10: 0.162</p>	<p style="text-align: center;">Anthracen</p> <p>2,3: 0.054 1,4: 0.089 9,10: 0.185</p>
--	---	---

Abb. 87: Berechnete Elektronendichten des HOMO an den Kohlenstoffatomen von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** und Anthracen.¹⁰

Bei der Umsetzung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit Quecksilber(II)-acetat hätte man daher erwartet, daß eine Substitution in 9- oder 10-Position erfolgt. Die ausschließliche Bildung von 4,5-Bis(acetatomercurio)-1,8-bis(dimethylamino)anthracen **95** muß daher mit sterischen Effekten, wie beispielsweise Wechselwirkungen mit CH-Bindungen in *peri*-Stellung, zu erklären versucht werden.

¹⁰ Die MOPAC(AM1)-Rechnungen für 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** und Anthracen wurden von Herrn Dr. K. Angermund, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung/Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

2.4. Darstellung von Komplexen mit 4,5-Diaminoacridin-Liganden

Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.3. beschriebenen Komplexen mit 1,8-Diaminoanthracenen handelt es sich bei den Komplexen mit 4,5-Diaminoacridinen nicht um metallorganische Verbindungen. Es liegt keine Metall-Kohlenstoff-Bindung vor, sondern das Rückgrat des Liganden bildet nur eine N-Donorbindung zum Metall. Die Stickstoffdonoren in 4- und 5-Position am Acridin können im Falle sekundärer Amine wie 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** sowohl koordinativ über das freie Elektronenpaar als auch kovalent nach Abspaltung der NH-Protonen gebunden sein.

2.4.1. Palladiumkomplexe von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32**

Bei der Umsetzung von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** mit Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) konnte [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)-chlorid **115** erhalten werden (Abb. 88).

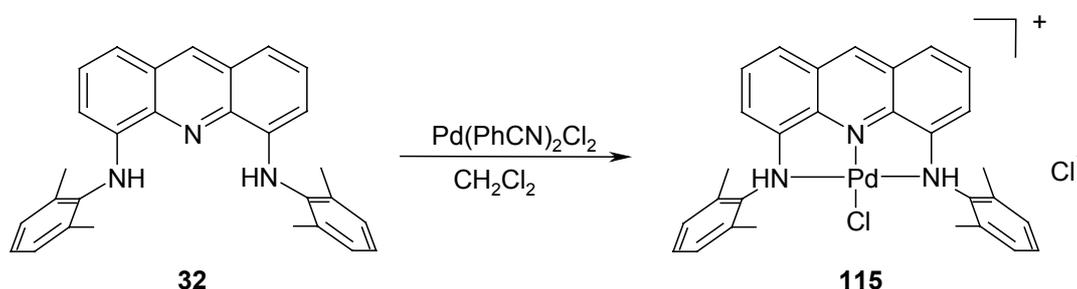


Abb. 88: Synthese von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)-chlorid **115**.

Die Umsetzung erfolgte dabei analog zu der Synthese von [4,5-Bis(diphenylphosphino)acridin]chloropalladium(II)-chlorid **20**^[30, 32] in Methylenchlorid bei Raumtemperatur. Eine Lösung des Liganden **32** und Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) in Methylenchlorid wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fiel als gelber Niederschlag aus und konnte nach Filtration rein mit einer Ausbeute von 45% erhalten werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **115** zeigt deutlich die Aminprotonen mit der Intensität zwei. Zwei Signale für diastereotope Methylgruppen (2.56 und 2.39 ppm) geben den Hinweis darauf, daß die Stickstoffatome als tetraedrische Chiralitätszentren vorliegen. Die schlechte Löslichkeit in Methylenchlorid ist ein weiterer Hinweis für die ionische Form des Komplexes **115**.

Um die Katalysetauglichkeit der Verbindung **115** für Heck-Reaktionen zu prüfen, wurde der Komplex in NMP¹¹ gelöst und mit Kaliumcarbonat versetzt. Die grüne Lösung wurde über Nacht auf 80°C erhitzt, dann wässrig aufgearbeitet. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte eine vollständige Zersetzung des Komplexes zum freien Liganden. Eine plausible Erklärung für die Zersetzungsreaktion ist, daß aus dem Komplex **115** durch Kaliumcarbonat zunächst zwei Moleküle Chlorwasserstoff eliminiert werden. So entsteht ein koordinativ ungesättigter Palladium(II)-Komplex, in dem Palladium kovalent an beide amidischen Stickstoffatome gebunden ist. Aufgrund dieser Interpretation lag es nahe, zusätzlich zur Base dem Metall einen weiteren neutralen Liganden L zur Verfügung zu stellen. So kann nach der Eliminierung von Chlorwasserstoff die vierte Koordinationsstelle am Metall besetzt und dadurch vielleicht der Zerfall des Komplexes verhindert werden. Zunächst wurde versucht, mit Pyridin, das sowohl als Base als auch als Ligand fungieren kann, [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]pyridinpalladium(II) **116** zu erhalten (Abb. 89). Dabei zersetzte sich jedoch das eingesetzte [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)-chlorid **115** unter Bildung des freien Liganden 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32**.

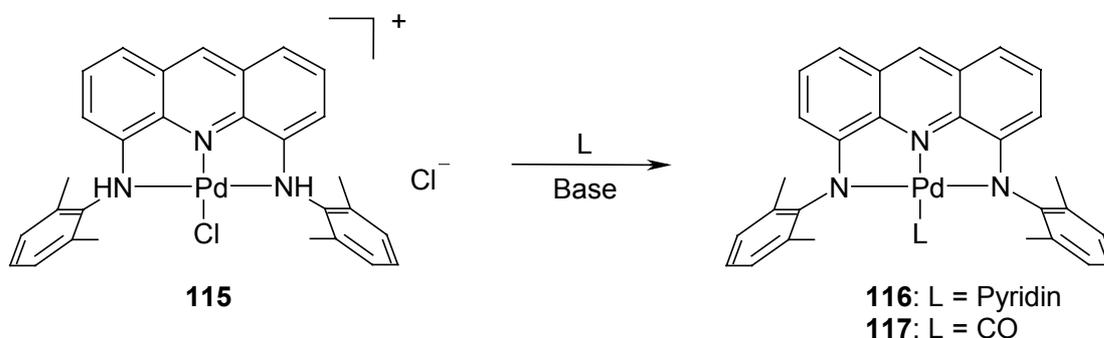


Abb. 89: Eliminierung von HCl aus [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)-chlorid **115** in Gegenwart eines neutralen Liganden.

Als weiterer Ligand bietet sich Kohlenmonoxid an, womit der Carbonylkomplex **117** gebildet werden sollte. Kaliumcarbonat wurde als Base zugesetzt, was den frei werdenden Chlorwasserstoff aus der Reaktionslösung entfernt. Die dabei entstehenden Salze sollten einfach von der Reaktionslösung abgetrennt werden können. Dazu wurde eine Methylenchloridlösung des ionischen Komplexes **115** in einem Young-Hahn-Gefäß auf trockenes Kaliumcarbonat gegeben. Der Gasraum über der Lösung wurde evakuiert, und ein leichter CO-Überdruck wurde

¹¹ N-Methylpyrrolidon

aufgegeben. Nach dreitägigem Rühren konnte aus der entstandenen blauen Lösung [4,5-Bis-(2',6'-dimethylanilido)acridin]carbonylpalladium(II) **117** als blauer Feststoff isoliert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wies das Fehlen des NH-Signals darauf hin, daß die gewünschte Eliminierung stattgefunden hatte. Die in [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)-chlorid **115** diastereotopen Methylgruppen zeigten bei [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]carbonylpalladium(II) **117** wie erwartet nur ein Signal. Das IR-Spektrum zeigte eine sehr starke Bande für die CO-Schwingung bei 2118 cm^{-1} , was an der Obergrenze des typischen Bereiches für an Palladium koordiniertes CO liegt. Massenspektrometrisch konnte die Verbindung **117** nicht nachgewiesen werden. Die Verbindung ließ sich nicht verdampfen und erzeugte keinen Respos im ESI-MS.

Bei den Versuchen, das Experiment zu wiederholen, konnte die quantitative Umsetzung zum gewünschten Carbonylkomplex jedoch nicht reproduziert werden. Es konnte lediglich eine Mischung des Carbonylkomplexes **117** und freiem 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** erhalten werden. Das ebenfalls entstandene Palladium(0) spricht für eine Reduktion des ionischen Komplexes **115** durch CO (Abb. 90).

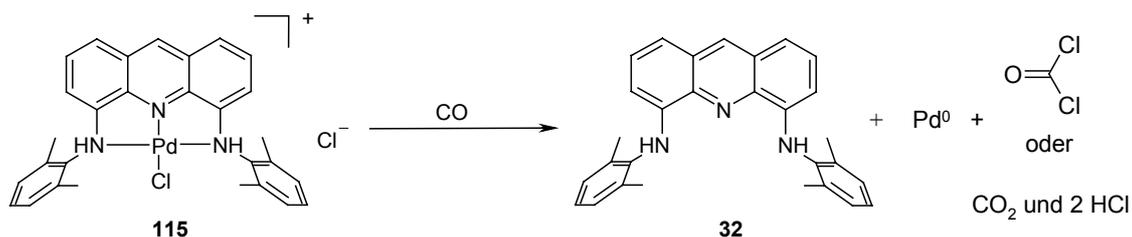


Abb. 90: Reduktion von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)-chlorid **115** durch Kohlenmonoxid unter Bildung von Palladium(0) und freiem Liganden **32**.

Möglicherweise wurde diese Reaktion durch Spuren von Wasser verursacht, die noch im Kaliumcarbonat vorhanden waren.

Es wurde versucht, Kaliumhydrid als Base zu verwenden, damit davon ausgegangen werden kann, daß kein Wasser in der Reaktionslösung vorliegt.

Dabei konnte jedoch schon bei Zugabe des Komplexes **115** zur Suspension des Kaliumhydrids in Methylchlorid lediglich die Zersetzung von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloro]palladium(II)-chlorid **115** beobachtet werden. Komplex **115** zersetzte sich unter Bildung von Palladium(0) und dem extrem hydrolyseempfindlichen Kaliumsalz von 4,5-Bis-(2',6'-dimethylanilino)acridin **32**.

2.4.2. Platinkomplexe von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32**

Die Darstellung von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)-chlorid **115** lässt sich nicht auf die Synthese des analogen Platinkomplexes übertragen. Bei Verwendung von Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) unter analogen Bedingungen war keine Umsetzung zu erkennen. Auch eine längere Reaktionszeit führte nicht zum gewünschten Komplex **188** (Abb. 91).

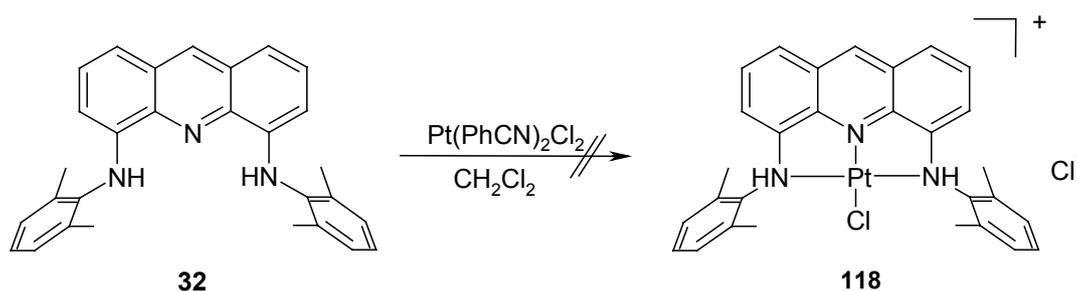


Abb. 91: Versuch zur Darstellung von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloroplatin(II)-chlorid **118**.

Bisher konnte kein Platinkomplex mit dem Ligand 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** isoliert werden.

2.4.3. Zirkoniumkomplex von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32**

Eine Vielzahl von Zirkonium(IV)-Komplexen eignet sich als Polymerisationskatalysator. So findet man alleine in diesem Jahr in Chemical Abstracts schon über 500 Zitate, in denen „Zirkonium“ in Kombination mit „Polymerisation“ vorkommt. Nach den klassischen cp-Komplexen¹² wurden auch Komplexe mit mehrzähligen Liganden wie **119**,^[92] **120**^[15, 99] und **121**^[19] erhalten, bei denen es sich um Amidkomplexe handelt. Bei allen drei Zirkoniumkomplexen **119-121** in Abb. 92 wurde zumindest eine gewisse Polymerisationsaktivität beobachtet.

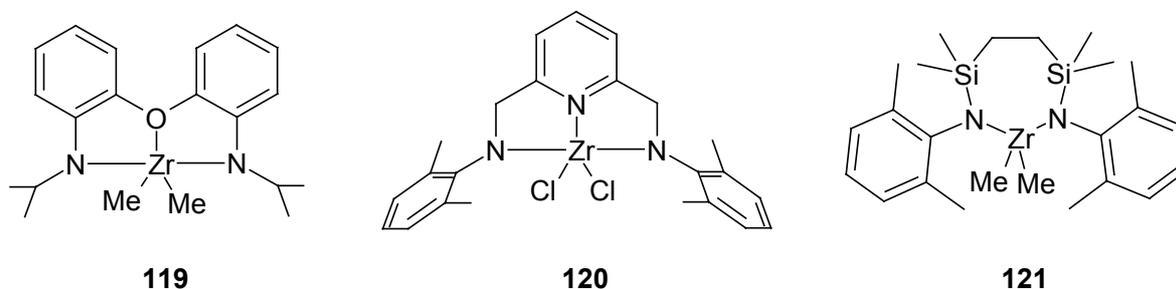
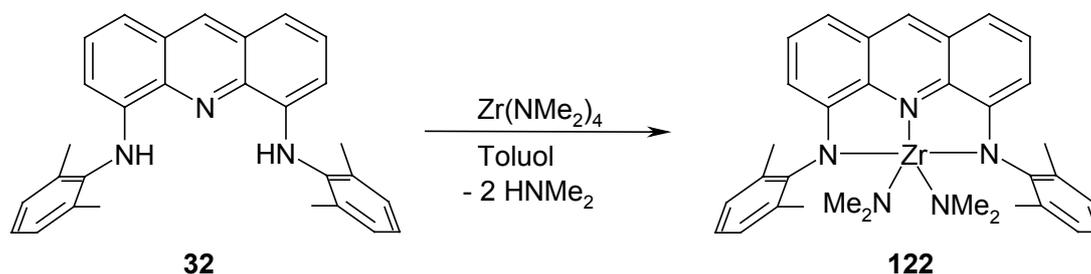


Abb. 92: Zirkoniumamidkomplexe mit Polymerisationsaktivität.

Das ließ die Vermutung zu, daß auch Komplexe wie [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]-bis(dimethylamido)zirkonium(IV) **122** (Abb. 93) und [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]-dimethylzirkonium(IV) **123** (Abb. 94) geeignete Polymerisationskatalysatoren sein könnten.

Abb. 93: Synthese von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]bis(dimethylamido)zirkonium(IV) **122**.

Zunächst wurde durch Umsetzung von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** mit Tetrakis(dimethylamido)zirkonium(IV)^[15] in Toluol Komplex **122** erhalten. Dazu wurden beide

¹² cp: Cyclopentadienyl

Edukte in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur unter Bildung einer tiefblauen Lösung 4 Tage gerührt. Der nach Abdampfung des Lösungsmittels erhaltene blaue Komplex konnte NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, war jedoch sehr instabil und zerfiel unter Bildung des freien Liganden. Für eine Anwendung in der Katalyse bei Einsatz von MAO ist dieser Komplex also nicht geeignet.

Zur Verwendung von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)-9-acridin]dimethylzirkonium(IV) **123** in der Polymerisationskatalyse entfällt der Zusatz von MAO. Möglicherweise weist der Komplex **123** auch eine größere Stabilität als [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]bis(dimethylamido)zirkonium(IV) **122** auf.

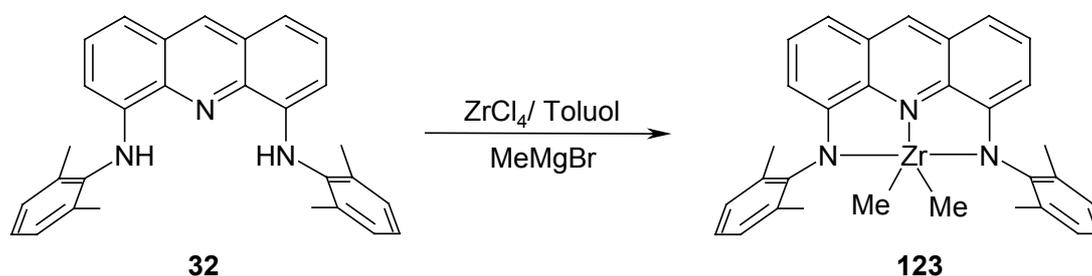


Abb. 94: Synthese von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]dimethylzirkonium(IV) **123**.

Dabei wurde zunächst in Anlehnung an Literaturvorschriften^[100] 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** in Toluol mit Zirkoniumtetrachlorid versetzt und bei 80°C 21 Stunden gerührt. Anschließend wurden durch Zugabe von vier Äquivalenten Methylmagnesiumbromid in Ether die NH-Protonen abgespalten (Eliminierung von Chlorwasserstoff) und das Zirkonium methyliert. Der intensiv blauviolette Komplex ist jedoch, ebenso wie das oben beschriebene [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]bis(dimethylamido)zirkonium(IV) **122**, sehr instabil und zerfällt schon im Schlenk-Gefäß unter Bildung des freien Liganden 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32**. Dies ist auch optisch leicht durch den Farbwechsel über grün zu gelb erkennbar. Daher konnte [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]dimethylzirkonium(IV) **123** nicht in reiner Form erhalten werden. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes geben jedoch Hinweise darauf, daß **123** gebildet wurde.

2.5. Katalysen

Die in dieser Arbeit synthetisierten Übergangsmetallkomplexe sind, wie schon in der Einleitung erwähnt, potentielle homogene Katalysatoren. Die unflexibel an das starre aromatische Gerüst gebundenen Substituenten in 1- und 8-Stellung am Anthracen bzw. in 4- und 5-Position am Acridin schirmen das Metall ab. Die Größe der Abschirmung hängt dabei vom sterischen Anspruch der Substituenten ab. So sollte es möglich sein, eine wohldefinierte „Einflugschneise“ für die in der Katalyse verwendeten Substrate zu schaffen, um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu vermeiden.

2.5.1. Heck-Reaktion

Die Heck-Reaktion (Abb. 95) ist eine der wichtigsten C-C-Knüpfungsreaktionen in der organischen Synthese.

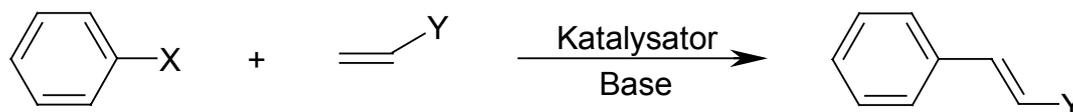


Abb. 95: Heck-Reaktion; X: Halogen, meist Brom oder Iod, Y: elektronenziehender Substituent, z. B. $-\text{COOR}$.

So können beispielsweise die für Feinchemikalien wichtigen Zimtsäureester auf diesem Wege hergestellt werden. Bisher wird die Heck-Reaktion nicht großtechnisch durchgeführt, weil die verwendeten Katalysatoren sich im Reaktionsverlauf durch Reduktion unter Bildung von schwarzem Palladium(0) zersetzen.^[101] Dies führt dazu, daß eine relativ hohe Katalysatorbeladung nötig ist, um die Reaktion durchzuführen, was für eine großtechnische Anwendung aufgrund der dadurch entstehenden Kosten ökonomisch nicht sinnvoll ist. Die Synthese mittels Heck-Reaktion ist somit der Herstellung teurer Spezialchemikalien vorbehalten, bis ein effizienter Katalysator gefunden wird, der über die Stabilität verfügt, die für die industrielle Anwendung nötig ist.

Nicht nur industriell ist die Heck-Reaktion interessant, sie hat sich vielmehr auch in den letzten Jahren zu einer Testreaktion für die Effizienz eines katalytischen Systems entwickelt.^[102] Die zahlreichen Vorschriften und Daten, die in den letzten Jahren veröffentlicht wurden, ermöglichen einen guten Vergleich.^[10, 102, 103] Dabei sollen an

dieser Stelle nur Systeme erwähnt werden, die mit den in dieser Arbeit behandelten Komplexen vergleichbar sind (Abb. 96).

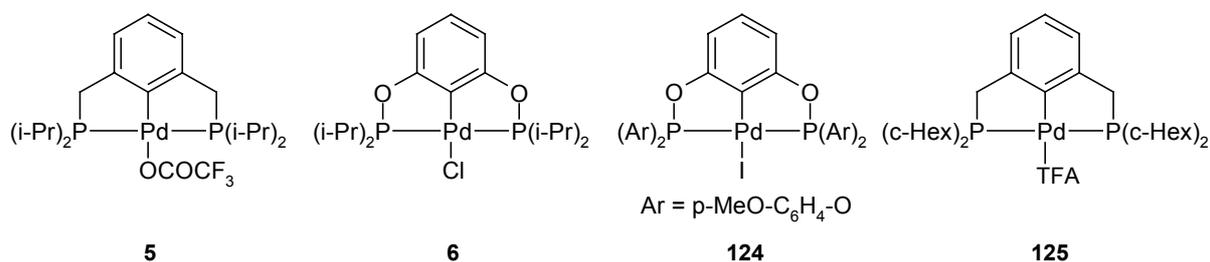


Abb. 96: Pd-PCP-Pincer-Komplexe als Katalysatoren für die Heck-Reaktion.

Die PCP-Pincer-Komplexe des Palladium, wie beispielsweise **5**,^[9] **6**,^[10] **124**^[102] und **125**,^[104] erlangen dabei immer mehr Aufmerksamkeit, weil sie eine durch Cyclo-metallierung entstandene Palladium-Kohlenstoff-Bindung enthalten. So soll eine große Thermostabilität erreicht werden. Dies könnte vor allem bei der Umsetzung von reaktions-trägen Aromaten, wie beispielsweise Chlorbenzol, von entscheidender Bedeutung sein. Die Verbindungen **18**, **126**, **127** und **128**^[31] (Abb. 97), die als Phosphoranaloge des in dieser Arbeit untersuchten [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** betrachtet werden können, sowie die Verbindung **20** zeigen ebenfalls katalytische Aktivität.

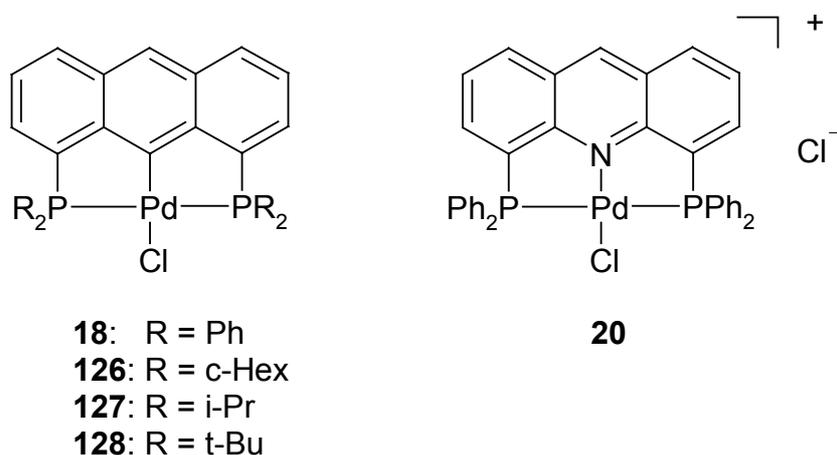


Abb. 97: PCP-, bzw. PNP-Komplex mit Anthracen- bzw. Acridin-Rückgrat.

Die SCS-Pincerkomplexe **129**^[105] und **130**^[103] (Abb. 98) erwiesen sich als sehr aktive Katalysatoren in der Heck-Reaktion.

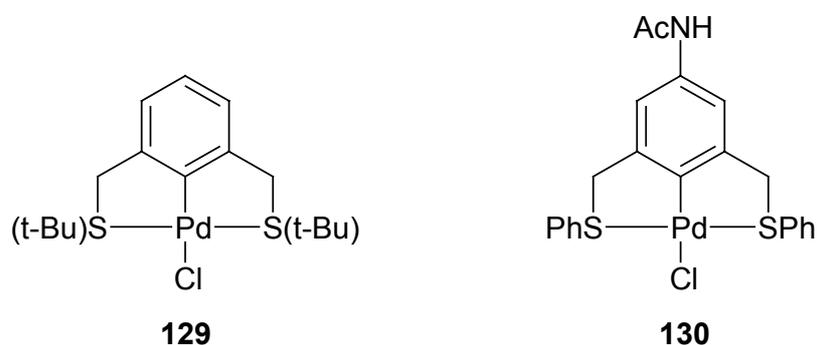


Abb. 98: SCS-Pincerkomplexe für die Heck-Reaktion.

Bislang sind keine für die Heck-Katalyse geeigneten Katalysatoren bekannt, bei denen das Palladiumatom von einem NCN-Liganden chelatisiert wird. Die Katalyseergebnisse der in Abb. 97 gezeigten Verbindungen lassen jedoch auf eine Aktivität des strukturell ähnlichen [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** (Abb. 99) hoffen.

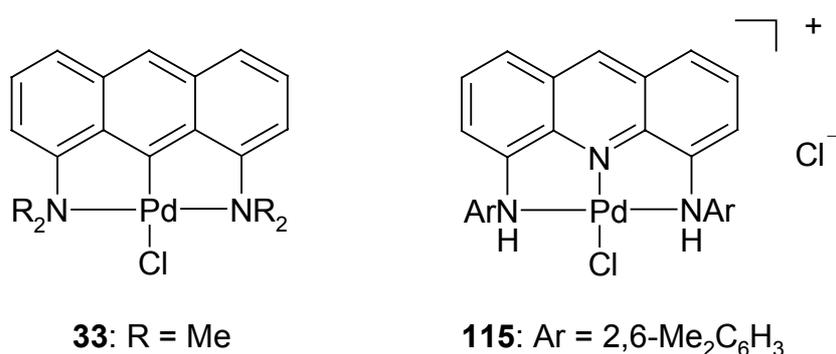


Abb. 99: In dieser Arbeit synthetisierte Pd-Komplexe als potentielle Katalysatoren für die Heck-Reaktion.

[4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)-chlorid **115** weist eine zu geringe Stabilität auf. Unter den Bedingungen bei der Heck-Reaktion (NMP, Kaliumcarbonat, erhöhte Temperatur) zerfällt der Komplex **115** unter Bildung des freien Liganden (vergl. 2.4.1.). Somit ist sein Einsatz in der Katalyse nicht sinnvoll.

Der Mechanismus, der in diesem Zusammenhang diskutiert werden kann, sollte bei den cyclometallierten Verbindungen über Pd(II)- und Pd(IV)-Zwischenstufen ablaufen.^[107] Aufgrund der stabilen Palladium-Kohlenstoff-Bindung ist eine Reduktion des Palladium(II) zu Palladium(0)^[106] unter Bildung eines koordinativ ungesättigten anionischen Komplexes nur schwer vorstellbar. Ein Verlauf über Palladium(IV) wurde schon für andere cyclometallierte

Verbindungen diskutiert und stellt auch im Fall der starren Anthracenliganden eine plausible Erklärung dar.

Ein möglicher Katalysezyklus für die Heck-Reaktion mit dem Palladiumkomplex **33** wird in folgendem Schema (Abb. 100) vorgeschlagen:

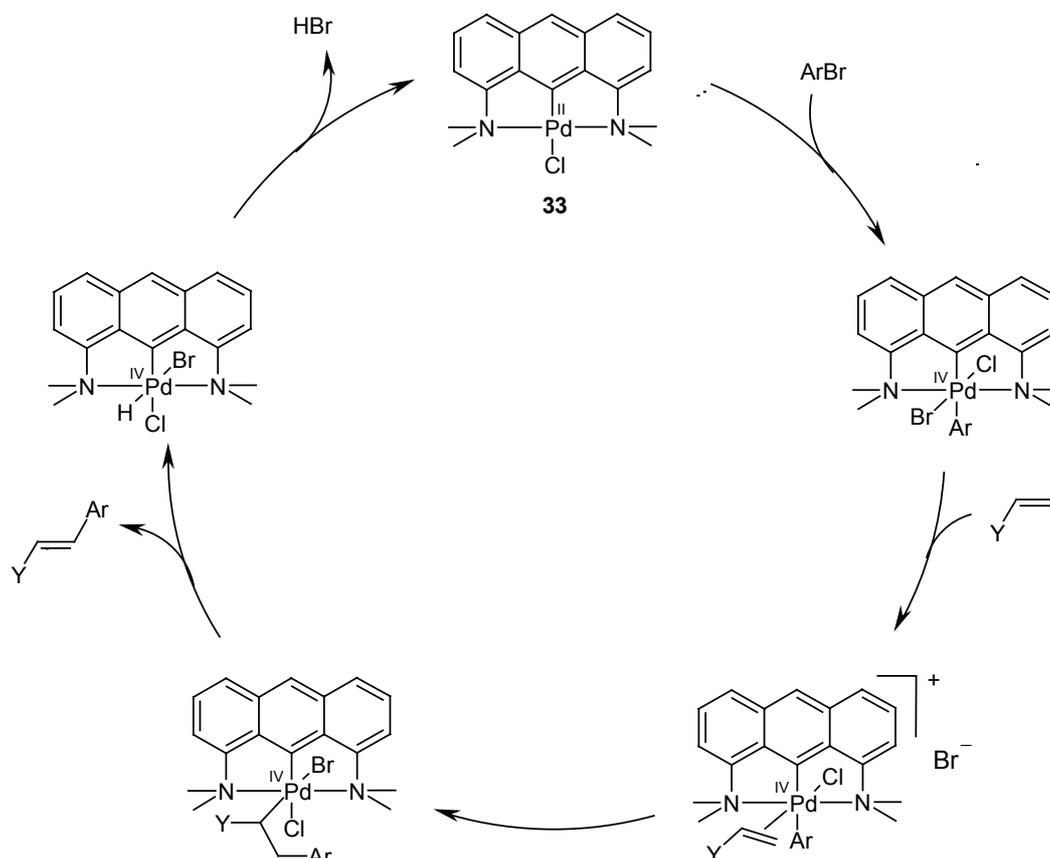


Abb. 100: Möglicher Katalysezyklus für die Heck-Reaktion mit [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** als Katalysator.

In der Tat weist [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** katalytische Aktivität bei der C-C-Kupplung von Brombenzol mit *n*-Butylacrylat (Abb. 101) auf. Dabei wurde als Lösungsmittel NMP¹³ und als Base sowohl Natriumacetat als auch Natriumcarbonat verwendet.

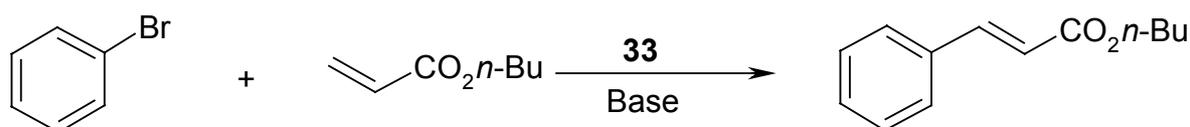


Abb. 101: Heck-Reaktion unter Verwendung von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** als Katalysator.

¹³ NMP: N-Methylpyrrolidon

Dazu wurde eine Lösung von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** in NMP mit Natriumacetat versetzt. Nach Zugabe von *n*-Butylacrylat und Brombenzol wurde die Reaktionsmischung unter Rühren für 66 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurden Standards (*n*-Decan und *n*-Hexadecan) zugesetzt. Nach Zugabe von Dioxan wurde der Feststoff abfiltriert und die homogene Lösung gaschromatographisch untersucht, um den Umsatz zu bestimmen. Es konnte eine TON von 5324 bei nur einem geringen Rest von Brombenzol ermittelt werden.

In gleicher Weise wurde unter Verwendung von Natriumcarbonat eine TON von 4667 ermittelt. In diesem Fall war jedoch gar kein Brombenzol mehr verblieben, so daß eine größere Cyclenzahl nicht erhalten werden konnte.

Die TON von ca. 5000 ist im Vergleich zur Literatur (37500 für **129**^[105]) zwar bescheiden, möglicherweise ist jedoch bei Variation der Reaktionsführung, insbesondere durch die Bereitstellung größerer Eduktmengen, noch eine Verbesserung des Umsatzes erreichbar.

Um einen Palladium(IV)-Komplex, der laut vorgeschlagenem Mechanismus (Abb. 100) beim Katalysezyklus auftreten muß, nachweisen oder sogar isolieren zu können, wurde zunächst [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** mit einem Überschuß Benzylchlorid in Methylenchlorid-d₂ umgesetzt. Im NMR-Spektrum wurde auch bei erhöhter Reaktionstemperatur keine Veränderung beobachtet. Bei der Umsetzung mit einem Überschuß Benzylbromid konnte ebenfalls kein stabiler Palladium(IV)-Komplex (**131**, Abb. 102) NMR-spektroskopisch beobachtet werden.

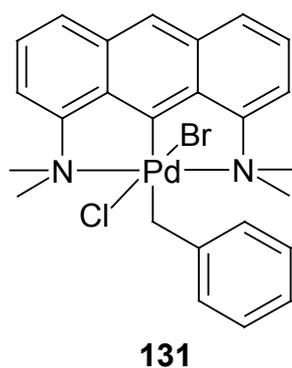


Abb. 102: Möglicher Palladium(IV)-Komplex **131** durch oxidative Addition von Benzylbromid an den Palladium(II)-Komplex **33**.

Es wurde jedoch die Bildung von Benzylchlorid beobachtet, das anhand der ¹H-NMR-Signale der Benzylgruppe indentifiziert wurde. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 80°C konnte die voll-

ständige Umsetzung des Benzylbromids zu Benzylchlorid beobachtet werden (Abb. 103). Das Chlor kann dabei nicht ausschließlich aus dem [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** stammen. Es hatte eine Reaktion des Methylenechlorid-d2 stattgefunden, die wahrscheinlich über eine oxidative Addition an den Komplex **33** abläuft. Dabei wurde Bromchlormethan-d2 gebildet, welches sowohl NMR-spektroskopisch durch das Auftreten eines Multipletts, wenig tieffeld verschoben zu dem Signal des Methylenechlorids, als auch durch GC/MS-Kopplung nachgewiesen wurde.

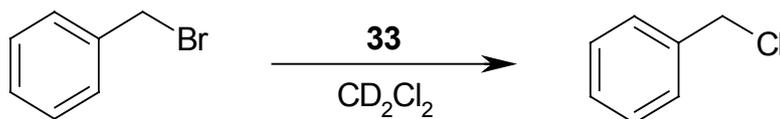


Abb. 103: Katalytische Umsetzung von Benzylbromid zu Benzylchlorid.

Für den Mechanismus dieses Brom/Chlor-Austausches wird, wie auch schon bei der Heck-Reaktion diskutiert, ein Pd(II)/Pd(IV)-Cyclus vorgeschlagen (Abb. 104).

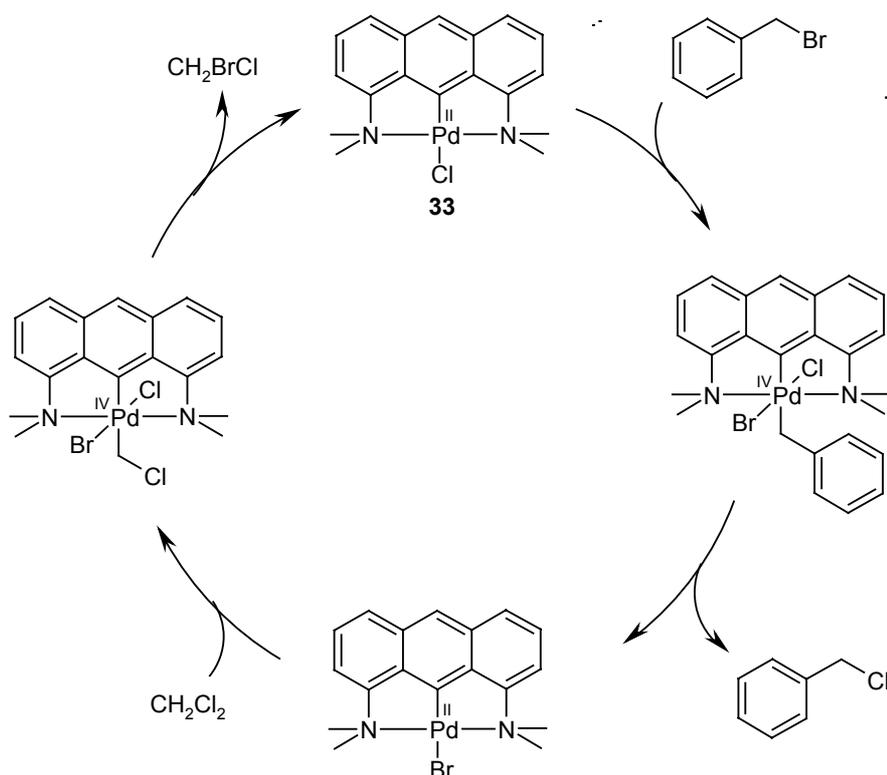


Abb. 104: Möglicher Katalysezyklus für den Brom/Chlor-Austausch.

Durch eine GC/MS-Kopplung mit dem Nachweis von Benzylchlorid und Bromchlormethan-d2 wurde das Ergebnis der NMR-spektroskopischen Untersuchung bestätigt.

2.5.2. Weitere Untersuchung zum Katalyseverhalten von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]-chloropalladium(II) **33**

Aufgrund der Beobachtung, daß Acetato[1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]palladium(II) **72** bei längerem Stehen in aliphatischen Lösungsmitteln breite Signale im Aromaten- und Aliphatenbereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigt, wurde vermutet, daß durch eine CH-Aktivierung Reaktionen mit den CH-Gruppen von Komplex **33** einerseits sowie dem Lösungsmittel andererseits ablaufen. Dies sollte durch das gezielte Anbieten eines für die CH-Aktivierung gut geeigneten Substrates überprüft werden. Es wurde versucht, mit [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** als Katalysator Benzol unter CO-Druck zu carbonylieren.

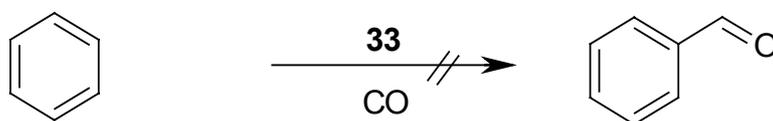


Abb. 105: Versuch zur Carbonylierung von Benzol in Gegenwart von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33**.

Die Carbonylierung von Benzol ist durch die Gattermann-Koch-Reaktion mit Aluminium- und Kupferchlorid in Gegenwart von HCl bekannt. In neueren Untersuchungen werden heterogene Zirkonium/Zeolit-Komplexe als Katalysatoren verwendet.[108, 109] Ferner gibt es auch Beispiele aus der homogenen Katalyse, in denen die Carbonylierung durch Rhodiumkomplexe katalysiert abläuft.[110, 111] Dabei wurde zunächst ein photochemischer Mechanismus diskutiert. Genauere mechanistische Untersuchungen legen jedoch nahe, daß lediglich die aktive Spezies photochemisch gebildet wird.[110]

In Anlehnung an die Literatur[110] wurde auf eine Lösung von Komplex **33** in Benzol im Autoklaven ein CO-Druck von 50 bar gepreßt. Es wurde sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend nach Abtrennung des Katalysators durch Umkondensation die Lösung gaschromatographisch untersucht. Es konnte kein Benzaldehyd nachgewiesen werden.

Auch bei der Verwendung von Trifluoressigsäure als Kosolvenz wie auch bei Zusatz von Kaliumhydrogencarbonat zur Trifluoressigsäure konnte keine Umsetzung des Benzols zu Benzaldehyd beobachtet werden.

Möglicherweise sind noch nicht die geeigneten Bedingungen für eine derartige Katalyse unter Verwendung von **33** gefunden worden.

3. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die 1,8-Diaminoanthracen-Verbindungen **24**, **25** und **27-29** ausgehend von 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **41** synthetisiert und ihre Eigenschaften als neue potentielle NCN-Liganden für Übergangsmetallkomplexe untersucht.

Zunächst konnte die Darstellung des, für einen Teil der Synthesen benötigten 1,8-Difluor-9,10-anthrachinons **42** verbessert werden. Durch die lösungsmittelfreie Umsetzung von 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **41** mit Kaliumfluorid (Abb. 106) konnten gegenüber dem früheren Chlor/Fluor-Autausch mit Cäsiumfluorid in Dimethylsulfoxid die Kosten um 90% gesenkt als auch die Durchführung erheblich vereinfacht werden.

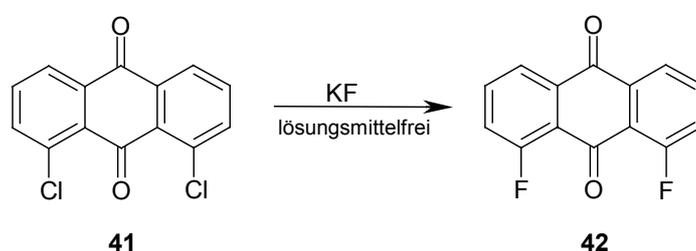


Abb. 106: Lösungsmittelfreie Synthese von 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **42**.

Durch Reduktion der 1,8-Difluor- und 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinone **42** und **41** mit Zinkstaub in wäßriger Ammoniak-Lösung wurden 1,8-Difluoranthracen **43** und 1,8-Dichloranthracen **62** erhalten, die zentrale Zwischenprodukte für die Ligandsynthese darstellen (Abb. 107).

Analog zu den früher beschriebenen Synthesen von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** und 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** wurde aus 1,8-Difluoranthracen **43** durch direkte nucleophile aromatische Substitution mit Lithiumpyrrolidid in Pyrrolidin das 1,8-Bis-(pyrrolidino)anthracen **28** erhalten. Allerdings war es notwendig, das bei der Darstellung von **24** und **25** verwendete Lösungsmittelgemisch Dioxan/THF durch Pyrrolidin zu ersetzen. Eine sonst auftretende Reduktion der Kohlenstoff-Fluor-Bindung durch Hydrid-Übertragung vom Lithiumpyrrolidid konnte so vermieden werden.

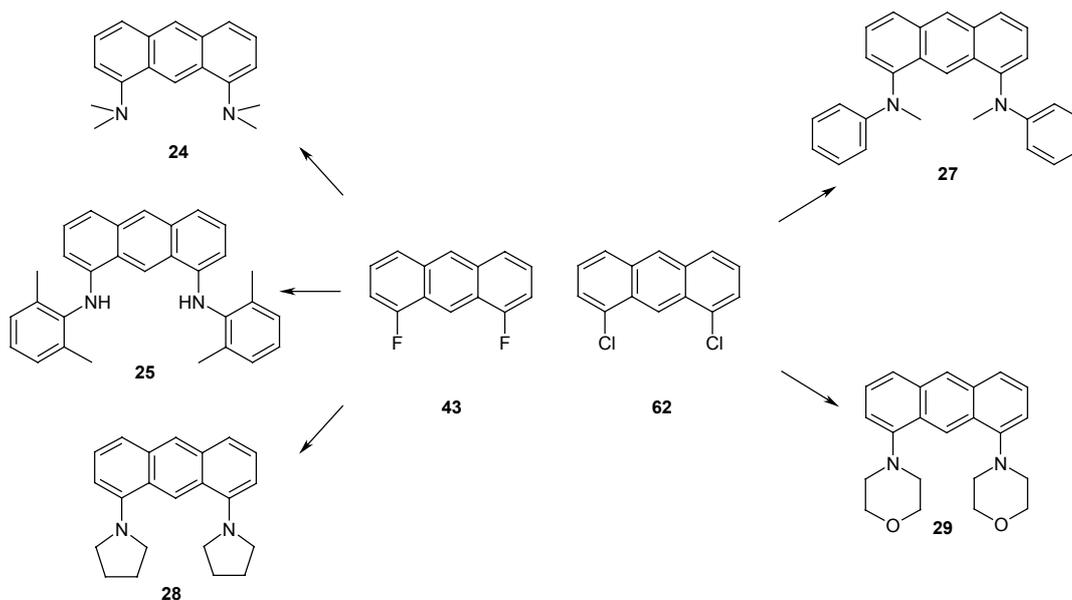


Abb. 107: Darstellung der 1,8-Diaminoanthracene **24**, **25**, **27**, **28** und **29** aus 1,8-Difluoranthracen **43** bzw. 1,8-Dichloranthracen **62**.

Die Methode der direkten nucleophilen Substitution am 1,8-Difluoranthracen **43** stieß allerdings bei dem Syntheseversuch von 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen **26** an ihre Grenzen. Die Reaktion von 1,8-Difluoranthracen **43** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Diisopropylamin führte zur Bildung von nur 3% der gewünschten Verbindung **26** neben seinen Isomeren 1,7-Bis(diisopropylamino)anthracen **48** (13%) und 2,7-Bis(diisopropylamino)anthracen **49** (37%). Weitere Nebenprodukte entstanden durch Reduktion der Kohlenstoff-Fluor-Bindung. Aufgrund der erhöhten Basizität und der sterischen Abschirmung des amidischen Stickstoffatoms in LDA tritt in diesem Fall offensichtlich ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus mit Arinzwischenstufen in Konkurrenz zur direkten nucleophilen Substitution. Die Verbindungen 1,8-Bis(N-methylanilino)anthracen **27** und 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** wurden über eine alternative Synthesemethode erhalten. 1,8-Bis(N-methylanilino)anthracen **27** wurde palladiumkatalysiert durch Umsetzung von 1,8-Dichloranthracen **62** mit N-Methylanilin in Gegenwart von Palladium(0)/1,3-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)dihydroimidazolylden und Natrium-*t*-butanolat mit 42% Ausbeute erhalten. Bei der analogen Umsetzung von 1,8-Dichloranthracen **62** mit Morpholin zur Darstellung von 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** trat in Konkurrenz zur palladiumkatalysierten Aminierung eine Reduktion der Kohlenstoff-Chlor-Bindung auf. Durch Verwendung von Nickel(0) anstelle von Palladium(0) konnte die störende Reduktion weitestgehend unterdrückt werden. Die 1,8-Diaminoanthracen-Verbindungen **27** und **29** konnten mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Durch Umsetzung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** mit Palladium(II)-acetat in Essigsäure und anschließendem Acetat/Chlorid-Austausch konnte [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** erhalten werden (Abb. 108). Dabei scheint eine partielle Protonierung des Liganden im Reaktionsmedium Essigsäure essentiell. In nicht-aciden Lösungsmitteln wie Methoxyethanol kommt es ausschließlich zur Reduktion der verwendeten Palladium(II)-Verbindung zu elementarem Palladium durch das elektronenreiche 1,8-Diaminoanthracen **24**.

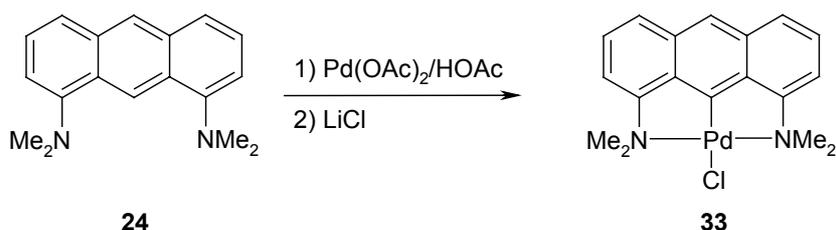


Abb. 108: Synthese von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33**.

Trotz intensiver Untersuchungen konnten bisher für 1,8-Bis(N-methylanilino)anthracen **27**, 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen **28** und 1,8-Bis(morpholino)anthracen **29** keine Reaktionsbedingungen zur erfolgreichen Darstellung von cyclometallierten Palladium(II)-Komplexen gefunden werden.

Bei Untersuchungen zur gezielten Metallierung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** in 9-Position mit Lithium-, Magnesium-, Zink- und Quecksilberverbindungen wurde überraschend gefunden, daß die Umsetzung von **24** mit Quecksilber(II)-acetat nicht zu **94**, sondern ausschließlich zu 4,5-Bis(acetatmercurio)-1,8-bis(dimethylamino)anthracen **95** führt (Abb. 109).

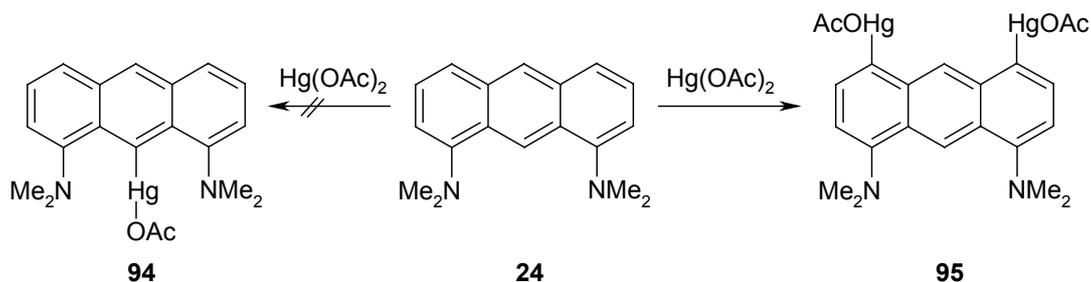


Abb. 109: 4,5-Bis(acetatmercurio)-1,8-bis(dimethylamino)anthracen **95**.

Die Verbindung **95** wurde mit 71% Ausbeute synthetisiert und stellt einen interessanten Zugang zu 4,5-disubstituierten 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen-Verbindungen dar.

Die Silylierung von 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25** durch Butyllithium/Trimethylsilylchlorid, die im Zusammenhang mit der Verwendung von **25** als potentiell trianionischen NCN-Liganden für beispielsweise Tantal(V)-Komplexe untersucht wurde, führte unter Monosilylierung zu 1-(2',6'-Dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)anthracen **104** (Abb. 111). Die Kristallstrukturanalyse von **104** macht deutlich, daß eine Zweifachsilylierung sterisch nicht möglich ist.

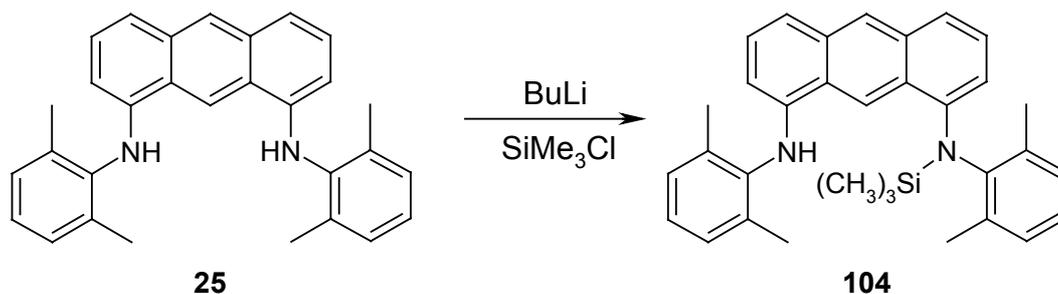


Abb. 110: Synthese von 1-(2',6'-Dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)anthracen **104**.

Die Reduktion der Verbindung **25** mit Natrium/Ethanol führte zu 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-dihydroanthracen **107** (Abb. 111), welches sich möglicherweise aufgrund seiner benzyliischen Wasserstoffatome in der 9-Position für die Herstellung cyclometallierter Metallkomplexe besser eignen sollte als **25**. Auch für die 1,8-Diaminoanthracene **24**, **27**, **28** und **29** bietet diese Reduktion zu den entsprechenden Dihydroverbindungen neue Möglichkeiten für die Darstellung von Metallkomplexen.

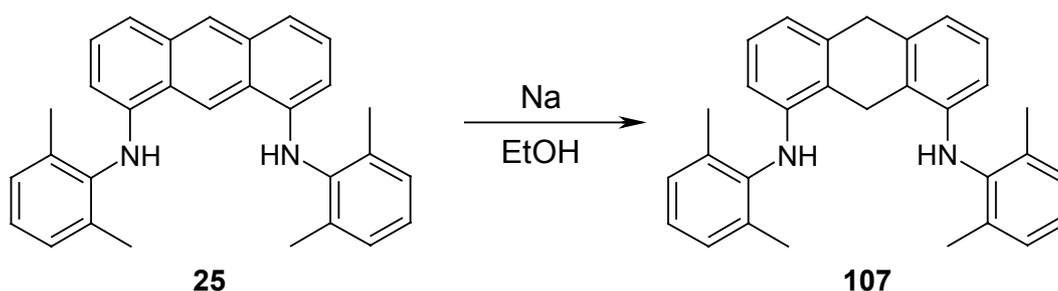


Abb. 111: Synthese von 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-dihydroanthracen **107**.

Ein weiterer Komplex mit NCN-Liganden (**24**, **25**, **27**, **28** oder **29**) konnte nicht isoliert werden. Die Komplexierung anderer Metalle mit 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** erfordert weitere intensive Forschung, weil eine Übertragung der für Palladium gefundenen Reaktionsbedingungen selbst im Falle von Platin nicht möglich war.

[1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** erwies sich als stabiler Katalysator für die Heck-Reaktion unter Bildung von Zimtsäure-*n*-butylester aus Brombenzol und Acrylsäure-*n*-butylester (NaOAc, N-Methylpyrrolinon, 140°C, 66 h, TON: 5324). Wie bei dem ähnlich aktiven [1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **18** wurde während der Reaktion keine Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet. Die Umsetzung von Benzylbromid zu Benzylchlorid in Gegenwart von **33**, wobei als wahrscheinliche Zwischenstufe **131** durchlaufen wird (Abb. 102), gibt einen Hinweis darauf, daß möglicherweise auch Heck-Reaktionen mit **33** über einen Pd(II)/Pd(IV)-Katalysecyclus ablaufen.

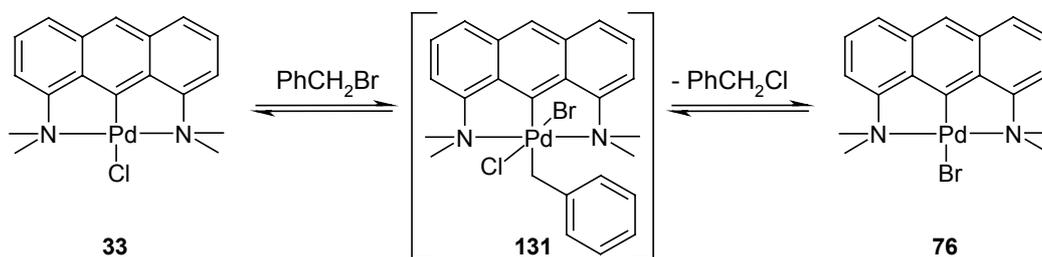


Abb. 112: Hinweis auf oxidative Addition von Benzylbromid an [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33**.

In Versuchen zur CH-Aktivierung von Benzol mit anschließender Carbonylierung zeigte der Komplex **33** keinerlei Aktivität (Abb. 113).

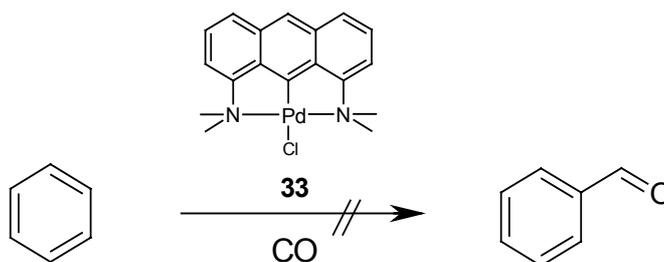


Abb. 113: Versuch zur Carbonylierung von Benzol unter Verwendung von **33** als Katalysator.

Als erstes Beispiel für einen dianionischen NNN-Liganden mit Acridingerüst wurde 4,5-Bis-(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** durch nucleophile Substitution mit Kalium-2,6-dimethylanilid an 4,5-Difluoracridin synthetisiert (Abb. 114).

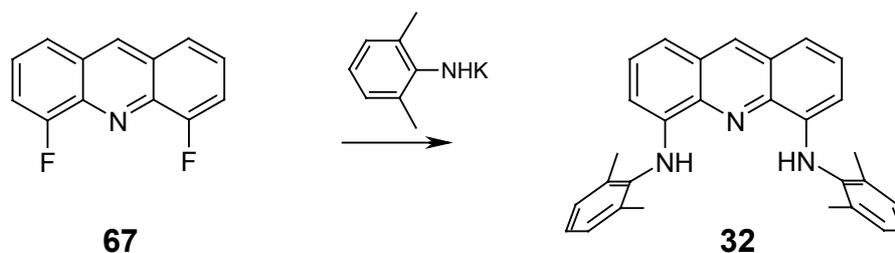


Abb. 114: Synthese von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32**.

Durch Umsetzung von **32** mit Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) konnte das luftstabile [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)chlorid **115** erhalten werden. Chlorwasserstoff-Eliminierung mit Kaliumcarbonat in Gegenwart von Kohlenmonoxid überführte den ionischen Komplex **115** in das instabile blaue [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]carbonylpalladium(II) **117** (Abb. 115).

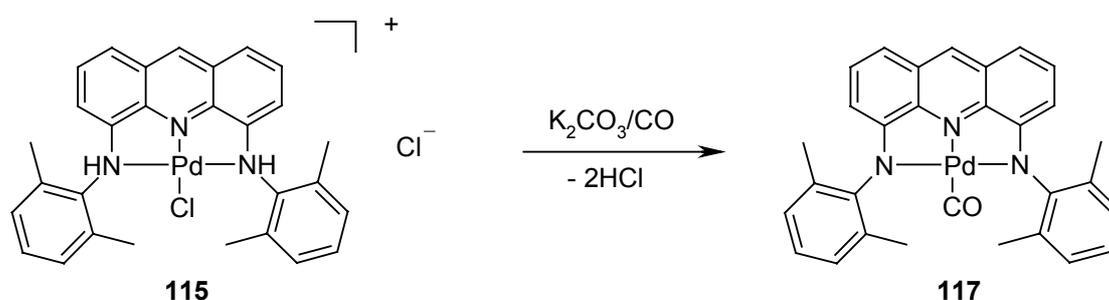


Abb. 115: Palladium-NNN-Komplexe; Reaktion von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)chlorid **115** zu [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]carbonylpalladium(II) **117**.

Im Hinblick auf die Synthese potentieller Polymerisationskatalysatoren wurden Versuche zur Synthese der Zirkoniumkomplexe **122** und **123** unternommen. Die Umsetzung von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** mit Tetrakis(dimethylamido)zirkonium(IV) führte zu [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]bis(dimethylamido)zirkonium(IV) **122**. [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]dimethylzirkonium(IV) **123** konnte nach Umsetzung von **32** mit Zirkoniumtetrachlorid und anschließender Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid nachgewiesen werden (Abb. 116).

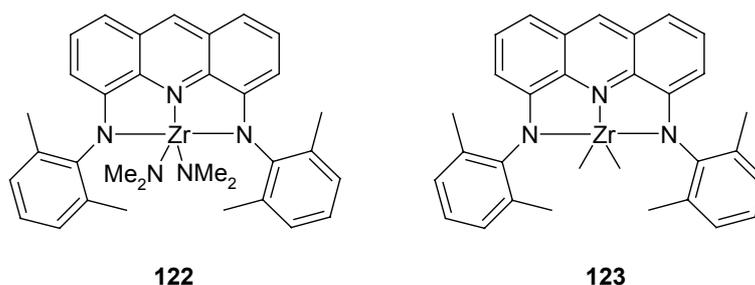


Abb. 116: Zirkonium-NNN-Komplexe: [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]bis(dimethylamido)-zirkonium(IV) **122** und [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]dimethylzirkonium(IV) **123**.

Diese Zirkoniumamidkomplexe sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Zur Zeit ist daher **122** nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. Für **123** liegt eine erste NMR-spektroskopische Analyse vor. Eine Isolierung in Reinsubstanz sowie die vollständige Charakterisierung stehen noch aus. Die Anwendung in der Polymerisationskatalyse erscheint daher nicht vielversprechend.

Die Umsetzung von 4,5-Difluoracridin **67** mit Lithiumpyrrolidid führte unter Monosubstitution ausschließlich zu 4-Fluor-5-pyrrolidinoacridin **68**. In einer ersten Testreaktion wurde durch Umsetzung von Verbindung **68** mit Kaliumdiphenylphosphid die Bildung von 4-Diphenylphosphino-5-pyrrolidinoacridin **69** beobachtet. Diese Verbindung ist exemplarisch für neuartige NNP-Liganden für Übergangsmetalle (Abb. 117).

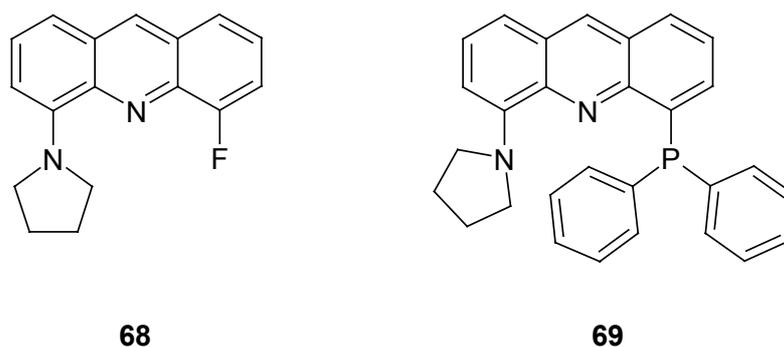


Abb. 117: 4-Fluor-5-pyrrolidinoacridin **68** und 4-Diphenylphosphino-5-pyrrolidinoacridin **69**.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die Arbeiten mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden mit Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Geräte wurden vorher mehrfach evakuiert und ausgeheizt. Die Einwaagen, insbesondere geringer Mengen, erfolgten meist in der Glovebox. Die eingesetzten Edukte und Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften getrocknet,^[112] ggf. destilliert und unter Argon aufbewahrt.

4.2 Analytische Methoden

Schmelzpunktbestimmung

Das Schmelzverhalten wurde mit dem Differential Scanning Calorimeter DSC 820 (Mettler Toledo) untersucht.

In einigen Fällen wurde auch ein Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat B-510 (Büchi) verwendet.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Kolbe, Mülheim an der Ruhr, durchgeführt.

Massenspektrometrie

Zur Aufnahme der Massenspektren wurden die doppelfokussierenden Massenspektrometer Finnigan MAT 8200 oder Finnigan MAT 8400 (Finnigan GmbH) mit Direkteinlaß, fraktionierender Verdampfung und Elektronenstoßionisation (EI) verwendet. Elektronensprayionisationsmessungen wurden auf dem Gerät HP 5989 B MS-Engine (Hewlett-Packard GmbH) durchgeführt, GC/MS-Kopplungen auf dem Gerät HP5890 (Hewlett-Packard GmbH) mit dem Massenspektrometer Finnigan MAT SSQ 7000 (Finnigan GmbH) gemessen.

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden in einer KBr-Matrix auf einem FT-IR-Gerät (Nicolet 750) gemessen.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf Mehrfachprobenkopf-Geräten der Firma Bruker (DPX-300, AMX-300, AV-400, DMX-600) gemessen, die nach der Puls-FT-Aufnahmetechnik arbeiten. Die Angabe der Frequenz erfolgt bei den jeweiligen Auswertungen.

Die Kalibrierung erfolgte mittels chemischer Verschiebung auf die ^1H - bzw. ^{13}C -Resonanz des jeweiligen Lösungsmittels.

Die verwendeten 5-mm-NMR-Röhrchen wurden bei der Messung von luft- oder wasserempfindlichen Substanzen im Vakuum abgeschmolzen.

Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristall-Strukturuntersuchungen wurden auf einem Smart/CCD (Siemens) sowie einem KappaCCD (Nonius) durchgeführt. Die Auflösung der Strukturen erfolgte mit dem Programm SHELXS-97. Die Kristalldaten, Bindungsabstände und β -winkel sind im Anhang aufgeführt.

Gaschromatographie

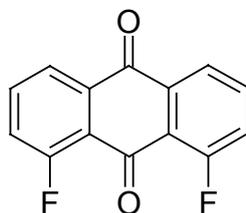
Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden auf einem HP 5890 (Hewlett-Packard) unter Anwendung eines Temperaturprogrammes durchgeführt. Die stationäre Phase der verwendeten Säulen ist 95% Dimethylpolysiloxan mit 5% Diphenylsiloxan. Im Falle der untersuchten Anthracenamine wurde eine 15m RTX-5 (Fa. Restek) für Amine mit Wasserstoff als Trägergas (0,8 bar) verwendet. Die Produkte der Heck-Reaktion wurden auf einer 30 m RTX-5 (Fa. Restek) mit 0,6 bar Wasserstoff gemessen, wobei als Standard *n*-Decan und *n*-Hexadecan zugesetzt wurden.

Synthese der Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: Benzylpentacarbonylmangan(I),^[73] 1,3-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)dihydroimidazoliumchlorid **63**,^[60] 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24**,^[33, 37] Chloromethylbis(dimethylsulfoxid)platin(II),^[68] 1,8-Dichloranthracen **62**,^[29, 59] Dichlorobis(dimethylsulfoxid)platin(II),^[113] 1,8-Difluoranthracen **43**,^[33, 37], Pentakis(dimethylamido)tantal(V).^[96] Brompentacarbonylmangan(I) und 4,5-Difluoracridin **67**^[30] waren in der Abteilung vorhanden.

4.3. Synthese der Verbindungen

Verbesserte Synthese von 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **42**

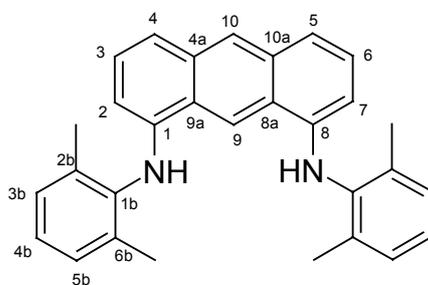


42

Unter Argon wurden in einem Druckrohr aus Glas 9,95 g (35,906 mmol) trockenes 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon und 9,18 g (228,928 mmol) trockenes Kaliumfluorid eingewogen. Das Gefäß wurde unter Vakuum zugeschmolzen und für 23 Stunden im Sandbad auf 250°C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Gefäß geöffnet und der dunkelbraune Feststoff bei 170°C und 10⁻⁶ mbar sublimiert, wodurch ein gelber Feststoff vom grau-schwarzen Rückstand abgetrennt wurde. Das gelbe Sublimat wurde erneut mit 9 g (224,439 mmol) Kaliumfluorid unter Argon versetzt und ein zweites Mal im Druckrohr eingeschmolzen. Nach Erhitzen auf 250°C für 24 Stunden wurde durch Sublimation die Verbindung **42** mit einer Reinheit von 92% (GC) und einer Ausbeute von 3,88 g (44,3% d. Th.) erhalten.

Schmp.(DSC): ab 226°C [228°C][37, 39]

1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25**[38]



25

Zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension von 1,4 g (34,91 mmol) Kaliumhydrid in 20 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren 3,94 g (32,4 mmol) 2,6-Dimethylanilin in ebenfalls

20 ml gekühltem Tetrahydrofuran gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 Stunden lag eine klare gelbe Lösung vor. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 0,8 g (3,73 mmol) 1,8-Difluoranthracen **43** in 100 ml Dioxan getropft. Anschließend wurde fünf Stunden unter Rückfluß gerührt. Die erhaltene blau-violette Lösung wurde mit gesättigter argonierter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel vollständig abkondensiert. Es erfolgte eine Umkristallisation aus Diethylether, wobei gelb-orangefarbene Kristalle mit einer Ausbeute von 1,14 g (73% d. Th.) ausfielen.

Schmp. (DSC): 253°C (Zersetzung ab 112°C)

Summenformel: C₃₀H₂₈N₂ (416.57 g mol⁻¹)

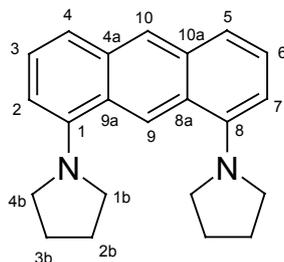
Elementaranalyse: ber.: C, 86.50; H, 6.77; N, 6.73; gef.: C, 86.92; H, 6.58; N, 6.67

MS (GC/MS-Koppl.) m/z: 416 ([M⁺], 100 %)

¹H-NMR (300 MHz/CDCl₃): δ/ppm: 8.85 (s, 1H; 10-H), 8.35 (s, 1H; 9-H), 7.44 (dd, ³J(H,H)=8.3 Hz; 4-H, 5-H), 7.23 (dd, ³J(H,H)=8.3 Hz, ³J(H,H)=7.5 Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.15 (d, ³J(H,H)=n.b., 4H; 3b-H, 5b-H), 7.10 (t, ³J(H,H)=n.b., 2H; 4b-H), 6.16 (d, ³J(H,H)=7.5 Hz, 2H; 2-H, 7-H), 6.0 (s, 2H; N-H), 2.19 (s, 12H; CH₃)

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm: 141.1 (s; C-1b), 138.9 (s; C-1, C-8), 134.8 (s; C-4a, C-10a), 132.8 (s; C-8a, C-9a), 128.8 (d; C-3b), 127.5 (d; C-9), 126.2 (d; C-3, C-6), 125.5 (d; C-4b), 123.7 (d; C-2b, C-6b), 119.3 (d; C-4, C-5), 111.9 (d; C-10), 106.3 (d; C-2, C-7), 18.2 (q; -CH₃)

Die Zuordnung wurde durch Messung einer DEPT-Aufnahme sowie durch Vergleich erhalten.

1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen 28**28**

Unter Argon wurden in einem Schlenkgefäß zu 35 ml auf -30°C gekühltem Pyrrolidin unter Rühren 29 ml einer 1,6 molaren *n*-Buthyllithium-Lösung in Hexan (46,4 mmol) langsam zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen lassen, anschließend noch weitere 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene hellgelbe Lösung wurde unter Argon zu 1,20 g (5,6 mmol) festem 1,8-Difluoranthracen gegeben, wobei sich die Reaktionslösung rot färbte. Es wurde vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die dunkelrote Lösung mit 50 ml dest. Wasser hydrolysiert, mit 2 ml 0,5 molarer Natronlauge versetzt und mehrfach mit Diethylether ausgeschüttelt, bis die Etherphase farblos blieb. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurden die organischen Phasen bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt konnte nach Umkristallisation in Heptan als oranger Feststoff mit 98%-iger Reinheit (GC) und einer Ausbeute von 1,17 g (66% d.Th.) erhalten werden.

Schmp. (DSC):	200°C
Summenformel:	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (316.45 g mol^{-1})
Elementaranalyse:	ber.: C, 83.50; H, 7.64; N, 8.85; gef.: C, 83.31; H, 7.60; N, 8.68
HRMS:	ber.: 316.193948; gef.: 316.193857
MS (GC/MS-Koppl.)	m/z: 316 ($[\text{M}^+]$, 100 %)
IR(KBr):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3044 w, 2962 s, 2868 m, 2842 m, 1611 m, 1564 s, 1453 s, 1387 m, 1341 m, 1261 w, 1175 w, 1125 m, 1030 w, 961 w, 911 w, 887 w, 864 w, 787 w, 737 s, 631 w
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2):	δ/ppm : 9.18 (s, 1H; 9-H), 8.28 (s, 1H; 10-H), 7.52 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.4$ Hz, $^4\text{J}(\text{H,H})=0.7$ Hz, 2H; 4-H, 5-H), 7.32 (t, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.3$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 6.86 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.3$ Hz, 2H; 2-H, 7-H), 3.46 (m, 8H; 1b- CH_2 , 4b- CH_2), 2.07 (m, 8H; 2b- CH_2 , 3b- CH_2)

^{13}C -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 148.5 (s; C-1, C-8), 133.4 (s; C-4a, C-10a), 126.6 (s; C-8a, C-9a), 126.3 (d; C-10), 126.1 (d; C-3, C-6), 121.2 (d; C-9), 120.9 (d; C-4, C-5), 109.6 (d; C-2, C-7), 53.3 (t; C-1b, C-4b), 25.2 (t; C-2b, C-3b)

Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H-Korrelationspektren und DEPT-Aufnahme erhalten.

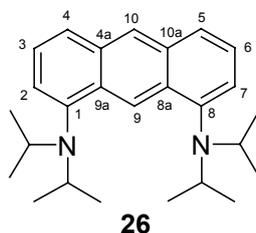
Versuch zur Synthese von 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen 26

Unter Argon wurden 0,7 ml (4,99 mmol) Diisopropylamin in 3 ml THF vorgelegt. Bei -78°C wurden 2,8 ml einer 1,6 molaren *n*-Buthyllithium-Lösung in Hexan (4,48 mmol) unter Rühren langsam zugetropft. Die milchige Reaktionsmischung wurde 5 Stunden unter Erwärmung auf 14°C gerührt. Anschließend wurde die Lösung zu einer Lösung von 95 mg (0,44 mmol) 1,8-Difluoranthracen in 15 ml Dioxan getropft. Die Lösung wurde 17 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse der blauen Lösung wurde die wäßrige Phase mit Pentan extrahiert, die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und einkondensiert. Die dann erfolgte Untersuchung durch GC/MS-Kopplung zeigte als Hauptmenge Anthracen (26%). Des weiteren konnten die monosubstituierten Anthracene 1-Diisopropylaminoanthracen (23%) und 2-Diisopropylaminoanthracen (10%) nachgewiesen werden, wobei die Zuordnung erst nach späteren Untersuchungen (s.u.) erfolgte. Das gewünschte 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen **26** konnte nicht beobachtet werden.

Synthese von 1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen 26

Es wurden 4 ml Diisopropylamin unter Argon vorgelegt. Bei -60°C wurden 1,7 ml einer 1,6 molaren *n*-Buthyllithium-Lösung in Hexan (2,72 mmol) unter Rühren langsam zugetropft. Nach 15 min Rühren wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. 100 mg (0,467 mmol) 1,8-Difluoranthracen wurden als Feststoff zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Hydrolyse mit einer Ammoniumchlorid-Lösung wurde die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Auftrennung des, laut GC aus fünf Verbindungen bestehenden Gemisches, über Kieselgel mit Cyclohexan/Toluol konnten die folgenden Verbindungen durch ^1H -NMR und GC/MS-Kopplung zugeordnet werden:

Charakterisierung der einzelnen Komponenten

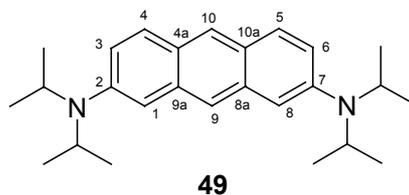
1,8-Bis(diisopropylamino)anthracen 26

Ausbeute: 3% laut GC im Rohprodukt

Summenformel: $C_{26}H_{36}N_2$

MS (GC/MS-Koppl.) m/z: 376 ($[M^+]$, 46 %), 361 (100 %)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm: 9.83 (s, 1H; 9-H), 8.30 (s, 1H; 10-H), 7.79 (d, $^3J(H,H)=8.3$ Hz, 2H; 4-H, 5-H), 7.36 (dd, $^3J(H,H)=8.3$ Hz, $^3J(H,H)=7.0$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.28 (dd, $^3J(H,H)=7.0$ Hz, $^4J(H,H)=1.0$ Hz, 2H; 2-H, 7-H), 3.72 (m, $^3J(H,H)=6.4$ Hz, 4H; CH), 1.06 (d, $^3J(H,H)=6.4$ Hz, 24H; CH_3)

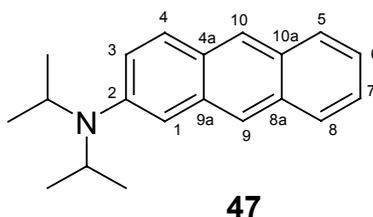
2,7-Bis(diisopropylamino)anthracen 49

Ausbeute: 37% laut GC im Rohprodukt

Summenformel: $C_{26}H_{36}N_2$

MS (GC/MS-Koppl.) m/z: 376 ($[M^+]$, 97 %), 361 (100%)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm: 8.07 (s, 1H; 9(10)-H), 7.89 (s, 1H; 10(9)-H), 7.71 (d, $^3J(H,H)=9.2$ Hz, 2H; 4-H, 5-H), 7.17 (dd, $^3J(H,H)=9.2$ Hz, $^4J(H,H)=2.2$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.11 (s, 2H; 1-H, 8-H), 3.89 (m, $^3J(H,H)=6.7$ Hz, 4H; -CH), 1.29 (m, $^3J(H,H)=6.7$ Hz, 24H; $-CH_3$)

2-Diisopropylaminoanthracen 47

Ausbeute: 28% laut GC im Rohprodukt

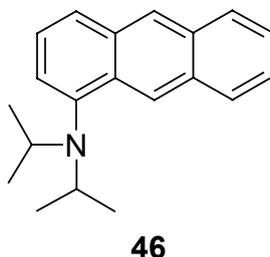
Summenformel: C₂₀H₂₃N

MS (GC/MS-Koppl.) m/z: 277 ([M⁺], 61%), 262 (100%)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ/ppm: 8.23 (s, 1H; 10-H), 8.12 (s, 1H; 9-H), 7.88 (d, ³J(H,H)=8.4 Hz, 1H; 5-H), 7.86 (t, ³J(H,H)=8.6 Hz, 1H; 8-H), 7.79 (d, ³J(H,H)=9 Hz, 1H; 4-H), 7.35 (s, 1H; 7-H), 7.31 (d, ³J(H,H)=9 Hz, ⁴J(H,H)=2.2 Hz, 1H; 3-H), 7.29 (t, 1H; 6-H), 7.16 (d, ⁴J(H,H)=2.2 Hz, 1H; 1-H), 3.93 (m, ³J(H,H)=6.8 Hz, 2H, CH), 3.93 (d, ³J(H,H)=6.8 Hz, 12H, CH₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm: 145.78 (s; C-2, C-8), 133.44 (s; C-9a), 132.25 (s; C-8a), 129.77 (s; C-10a), 128.19 (d; C-5), 127.76 (d; C-4), 127.50 (d; C-8), 127.50 (s; C-4a), 125.66 (d; C-10), 125.03 (d; C-7), 123.55 (d; C-6), 123.02 (d; C-3), 122.98 (d; C-9), 109.89 (d; C-1), 47.88 (d; CH), 21.72 (q; CH₃)

Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H-Korrelation, Fernkopplungen und H,H-COSY erhalten.

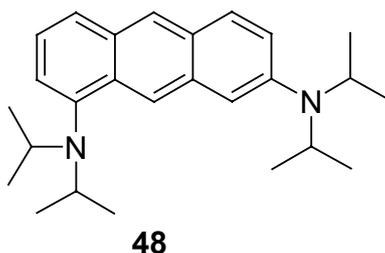
1-Diisopropylaminoanthracen 46

1-Diisopropylaminoanthracen konnte nach säulenchromatischer Aufarbeitung nicht isoliert werden.

Ausbeute: 6% laut GC im Rohprodukt

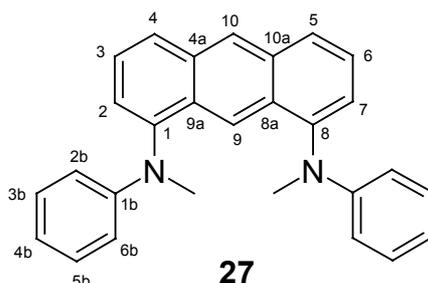
Summenformel: C₂₀H₂₃N

MS (GC/MS-Koppl.) m/z: 277 ([M⁺], 73%), 262 (100%)

1,7-Bis(diisopropylamino)anthracen 48

1,7-Bis(diisopropylamino)anthracen konnte nicht rein erhalten werden.

Ausbeute:	13% laut GC im Rohprodukt
Summenformel:	C ₂₆ H ₃₆ N ₂
MS (GC/MS-Koppl.)	m/z: 376 ([M ⁺], 58%), 361 (61%), 333 (100%)

1,8-Bis(N-methylanilino)anthracen 27

Unter Argon wurden 2,00 g (8,09 mmol) 1,8-Dichloranthracen, 320 mg (0,32 mmol) Tris-(dibenzylidenacetone)dipalladium(0), 272 mg (0,57 mmol) 1,3-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)-dihydroimidazoliumchlorid sowie 2,30 g (24 mmol) Natrium-*t*-butanolat eingewogen. Nach der Zugabe von 2,12 ml (19,44 mmol) N-Methylanilin und 20 ml DME wurde die Reaktionsmischung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die rotbraune Suspension wurde mit Diethylether versetzt und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde die Lösung bis zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Fließmittelgemisch Cyclohexan/Toluol getrennt. Das Produkt kristallisierte in Form gelber Nadeln aus den vereinten reinen Fraktionen mit einer Ausbeute von 1,33 g (42% d. Th.) aus.

Schmp.:	159°C
Summenformel:	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ (388.51 g mol ⁻¹)
MS (GC/MS-Koppl.)	m/z: 388 ([M ⁺], 100 %)

IR(KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3045 w, 2925 w, 2870 w, 2807 w, 1599 s, 1576 m, 1556 m, 1500 vs, 1448 m, 1374 w, 1349 m, 1298 m, 1255 m, 1187 w, 1156 m, 1113 m, 1031 m, 1012 w, 991 w, 917 w, 883 m, 864 m, 800 w, 783 w, 742 vs, 688 s, 658 w, 588 w, 547 w,

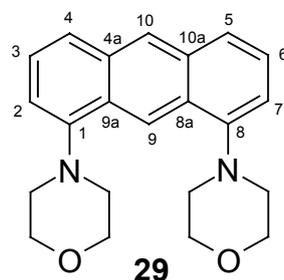
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 8.50 (s, 1H; 10-H), 8.27 (s, 1H; 9-H), 7.88 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.5$ Hz, 2H; 4-H, 5-H), 7.43 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.5$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})=7$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.30 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=7$ Hz, 2H; 2-H, 7-H), 7.09 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.3$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.8$ Hz, 4H; 3b, 5b-H), 6.68 (t, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.3$ Hz, 2H; 4b-H), 6.57 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.8$ Hz, 4H; 2b-H, 6b-H), 3.07 (s, 6H; CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 150.2 (s; C-1b), 146.0 (s; C-1, C-8), 133.4 (s; C-4a, C-10a), 128.8 (d; C-3b, C-5b), 128.7 (s; C-8a, C-9a), 127.6 (d; C-10), 126.3 (d; C-4, C-5), 126.0 (d; C-3, C-6), 124.1 (d; C-2, C-7), 120.2 (d; C-9), 117.5 (d; C-4b), 114.4 (d; C-2b, C-6b), 40.1 (q; CH_3)

Die Zuordnung erfolgte nach Messung von C,H -Korrelatiospektren und einer DEPT-Aufnahme.

Röntgenstrukturanalyse: Aus einer Lösung in einem Cyclohexan/Pentan-Gemisch konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in Form gelber Nadeln erhalten werden (Daten im Anhang).

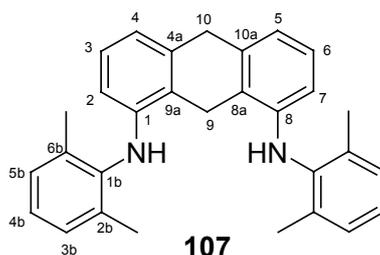
1,8-Bis(morpholino)anthracen **29**



Unter Argon wurden 1,98 g (8,01 mmol) 1,8-Dichloranthracen, 176 mg (0,64 mmol) Bis(cyclooctadien)nickel(0), 272 mg (0,57 mmol) 1,3-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)-imidazoliumchlorid sowie 2,30 g (24 mmol) Natrium-*t*-butanolat eingewogen. Bei der Zugabe von 25 ml THF entstand eine zunächst grüne, dann schwarze Lösung. Nach Rühren

über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung für 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde die Lösung mit Ether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne einkondensiert. Nach Umkristallisation in Isopropanol wurde die reine Substanz in Form gelber Nadeln mit einer Ausbeute von 57% erhalten.

- Summenformel: $C_{22}H_{24}N_2O_2$ (348.44 $g\ mol^{-1}$)
- Elementaranalyse: ber.: C, 75.83; H, 6.94; N, 8.04; gef.: C, 75.70; H, 7.10; N, 7.96
- MS (EI, 70 eV): m/z: 348 ($[M^+]$, 100 %)
- IR(KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3054 w, 3007 w, 2968 s, 2913 m, 2882 m, 2864 m, 2830 s, 2751 m, 2729 m, 2682 m, 1911 w, 1617 m, 1561 s, 1540 w, 1448 vs, 1396 m, 1370 m, 1331 s, 1299 m, 1264 s, 1240 vs, 1215 m, 1201 m, 1183 w, 1163 m, 113 vs, 1067 s, 1030 m, 1019 s, 998 m, 961 w, 921 m, 903 vs, 863 m, 792 m, 742 s, 731 m, 717 m, 637 m, 551 w, 526 m, 503 w, 483 w, 446 m,
- 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm : 9.20 (s, 1H; 9-H), 8.38 (s, 1H; 10-H), 7.70 (d, $^3J(H,H)=8.5$, 2H; 4-H, 5-H), 7.38 (dd, $^3J(H,H)=8.5$ Hz, $^3J(H,H)=7.1$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.03 (d, $^3J(H,H)=7.1$, 2H; 2-H, 7-H), 4.07 (t, $^3J(H,H)=4.5$, 8H; O- CH_2), 3.20 (t (breit), $^3J(H,H)=4.2$, 8H; N- CH_2)
- ^{13}C -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm : 149.7 (s; C-1,C-8), 133.0 (s; C-4a; C-10a), 127.2 (d; C-10), 127.0 (s; C-8a, C-9a), 125.5 (s; C-3, C-6), 123.8 (d; C-4, C-5), 118.2 (d; C-9), 113.4 (d; C-2, C-7), 67.7 (t; O- CH_3), 53.7 (t; N- CH_2)
- Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H-Korrelationspektren, einer DEPT-Aufnahme und dem Vergleich mit 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen **28** erhalten.
- Röntgenstrukturanalyse: Aus einer Lösung in Isopropanol konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in Form gelber Nadeln erhalten werden (Daten im Anhang).

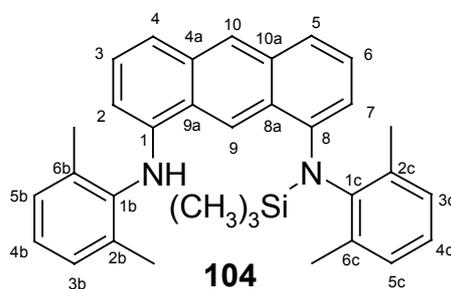
1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-9,10-dihydroanthracen 107

Unter Argon wurden 103 mg (0,25 mmol) 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen in 2,5 ml trockenem Ethanol vorgelegt. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur insgesamt 500 mg (21,75 mmol) Natrium langsam in kleinen Stückchen zugegeben. Es wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 5 ml dest. Wasser hydrolysiert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Laut GC/MS-Kopplung war das Edukt nur zu 50% umgesetzt, so daß das Gemisch ein weiteres Mal mit 500 mg (21,75 mmol) Natrium auf die gleiche Weise umgesetzt wurde. Nach Ausfällen mit dest. Wasser lag ein zu 75% umgesetztes Gemisch vor. Dieses wurde nach Trocknen in 10 ml Ethanol gelöst, in kleinen Portionen mit 200 mg (8,70 mmol) Natrium versetzt, 4 h unter Rückfluß erhitzt sowie 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit 10 ml dest. Wasser hydrolysiert und der ausgefallene gelb-braune Feststoff abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Ethanol lag das Produkt in 83% Reinheit (laut GC) mit einer Ausbeute von 77 mg (74% d. Th.) vor.

Summenformel:	$C_{30}H_{30}N_2$ (418.58 $g\ mol^{-1}$)
HRMS:	ber.: 418.240899; gef.: 418.240772
MS (GC/MS-Koppl.)	m/z: 418 ($[M^+]$, 100 %), 298 ($[M^+-NHC_6H_3Me_2]$, 61%), 297 ($[M^+-NH_2C_6H_3Me_2]$, 55%)
IR(KBr):	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3406 w (N-H), 3021 w, 2916 w, 2852 w, 2730 w, 1607 m, 1465 s, 1283 w, 765 m, 731 w, 695 w
1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2):	δ/ppm : 7.14 (A-Teil von A_2B -System, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, 4H; 3b-H, 5b-H), 7.07 (B-Teil von A_2B -System, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, 2H; 4b-H), 6.98 (dd, $^3J(H,H)=7.9$ Hz, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 6.77 (dd, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, $^4J(H,H)=1$ Hz, 2H; 4-H, 5-H), 6.10 (dd, $^3J(H,H)=7.9$ Hz, $^4J(H,H)=1$ Hz, 2H; 2-H, 7-H), 5.21 (s, 2H; N-H), 4.12 (t, $^5J(H,H)=2.8$, 2H; 10-H), 3.91 (t, $^5J(H,H)=2.8$, 2H; 9-H), 2.20 (s, 12H; CH_3)

^{13}C -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 143.8 (s; C-1, C-8), 139.4 (s; C-1b), 136.3 (s; C-4a, C-10a), 135.5 (s; C-2b), 128.9 (d; C-3b), 127.1 (d; C-3, C-6), 125.7 (d; C-4b), 120.4 (s; C-8a, C-9a), 118.8 (d; C-4, C-5), 110.8 (d; C-2, C-7), 35.5 (t; C-10), 25.1 (t; C-9), 18.4 (q; CH_3)
Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H-Korrelationspektren und einer DEPT-Aufnahme erhalten.

1-(2',6'-Dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)anthracen 104



Unter Argon wurden 100 mg (0,24 mmol) 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen in 5 ml Diethylether gelöst. Nach Abkühlen auf -78°C wurden unter Rühren 0,3 ml (0,48 mmol) einer 1,6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Die rötliche Lösung wurde unter Erwärmung auf -50°C für 1,5 h gerührt. Danach wurden 4,0 ml (31,5 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Der Ether wurde abkondensiert, der Rückstand mit Toluol extrahiert und über Cellite (ausgeheizt) filtriert. Das extrem feuchtigkeitsempfindliche Produkt wurde nach Abkondensieren des Lösungsmittels in 75% Reinheit (GC) mit einer Ausbeute von 85 mg (72% d. Th.) erhalten.

Schmp. (DSC): ab 173.7°C unter Zersetzung
Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}$ ($488.75 \text{ g mol}^{-1}$)
HRMS: ber.: 488.264777; gef.: 488.263912
MS (EI, 70 eV): m/z: 488 ($[\text{M}^+]$, 100 %), 416 ($[\text{M}^+-\text{TMS}+\text{H}]$, 14 %), 73 ($[\text{TMS}^+]$, 39 %)
IR(KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3384 m (N-H), 3053 m, 2947 m, 2921 m, 2854 w, 1611 m, 1561 s, 1461s, 1263 s (SiCH_3), 1253 s, 928 s, 837 s (SiCH_3), 767s, 728 m, 625 m

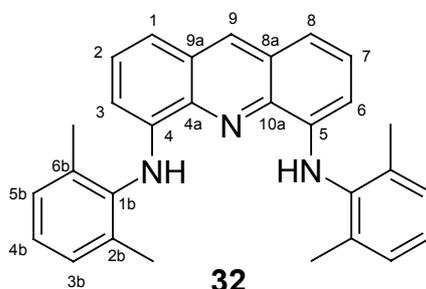
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 8.36 (s, 1H; 9-H), 8.25 (s, 1H; 10-H), 7.57 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.2$ Hz, $^4\text{J}(\text{H,H})=0.7$ Hz, 1H; 5-H), 7.40 (t, $^3\text{J}(\text{H,H})=^3\text{J}(\text{H,H})=8.2$ Hz, 1H; 6-H), 7.35 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.5$ Hz, $^4\text{J}(\text{H,H})=0.9$ Hz, 1H; 7-H), 7.28 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.2$ Hz, 1H; 4-H), 7.17 (A-Teil von A_2B -System, 2H; 3b-H), 7.13 (B-Teil von A_2B -System, 1H; 4b-H), 7.07 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=\text{n.b.}$, 2H; 3c-H), 7.06 (dd, 1H; 3-H), 6.99 (t, $^3\text{J}(\text{H,H})=\text{n.b.}$, 1H; 4c-H), 5.84 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.3$ Hz, 1H, 2-H), 4.94 (s, 1H, NH), 2.32 (s, 6H, 2c- CH_3 , 6c- CH_3), 2.09 (s, 6H, 2c- CH_3 , 6c- CH_3), 0.38 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 146.6 (s; C-1c), 145.1 (s; C-8), 142.3 (s; C-1), 139.1 (s; C-2c, C-6c), 138.8 (s; C-1b), 136.0 (s; C-2b, C-6b), 134.6 (s; C-10a), 132.1 (s; C-4a), 129.2 (d; C-3c, C-5c), 128.9 (d; C-3b, C-5b), 126.8 (d; C-10), 126.7 (d; C-3), 126.7 (s; C-8a), 126.3 (d; C-4c), 126.0 (d; C-4b), 125.8 (d; C-6), 122.9 (s; C-9a), 120.9 (d; C-5), 117.8 (d; C-4), 117.2 (d; C-9), 114.6 (d; C-7), 104.3 (d; C-2), 20.3 (q; 2c- CH_3 , 6c- CH_3), 18.0 (q; 2b- CH_3 , 6b- CH_3), 2.0 (q; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H -Korrelationspektren und einer DEPT-Aufnahme erhalten.

Röntgenstrukturanalyse: Aus Toluol konnte ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall erhalten werden (Daten im Anhang).

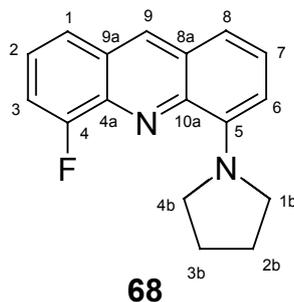
4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32**



In einem 100 ml Kolben wurden 808 mg (20,15 mmol) Kaliumhydrid bei -78°C in 50 ml frisch dest. THF unter Argon vorgelegt. Es wurden 2,6 ml (21,11 mmol) 2,6-Dimethylanilin unter Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Erwärmung auf 20°C ge-

rührt. Die gelbliche Lösung wurde zu einer Lösung von 600 mg (2,79 mmol) 4,5-Difluoracridin in 65 ml frisch dest. Dioxan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung intensiv blau färbte. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 600 ml sauerstofffreiem dest. Wasser hydrolysiert. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Der verbliebene orange Feststoff wurde in Toluol umkristallisiert und das Produkt mit einer Ausbeute von 309 mg (27% d. Th.) erhalten.

Schmp. (DSC):	256.6°C
Summenformel:	C ₂₉ H ₂₇ N ₃ (417.55 g mol ⁻¹)
Elementaranalyse:	ber.: C, 83.42; H, 6.52; N, 10.06; gef.: C, 83.26; H, 6.54; N, 10.06
HRMS:	ber.: 417.220497; gef.: 417.220475
MS (EI, 70 eV):	m/z: 417 ([M ⁺], 100%), 310 (32%), 297 (24%)
IR(KBr):	/cm ⁻¹ : 3364 m (N-H), 3026 w, 2942 w, 2917 w, 2851 w, 1621 m, 1568 s, 1492 vs, 1472 vs, 1381 s, 919 w, 859 w, 773 s, 747 s, 729 s, 661 m
¹ H-NMR (600 MHz, CD ₂ Cl ₂):	δ/ppm: 8.71 (s, 1H; 9-H), 7.77 (s, 2H; N-H), 7.35 (dd, ³ J(H,H)=8.3 Hz, ⁴ J(H,H)=1.3 Hz, 2H; 1-H, 8-H), 7.30 (dd, ³ J(H,H)=8.3 Hz, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2H; 2-H, 7-H), 7.21 (A-Teil von A ₂ B-System, ³ J(H,H)=7.5 Hz, 4H; 3b-H, 5b-H), 7.16 (B-Teil von A ₂ B-System, ³ J(H,H)=7.5 Hz, 2H; 4b-H), 6.26 (dd, ³ J(H,H)=7.2 Hz, ⁴ J(H,H)=1.3 Hz, 2H; 3-H, 6-H), 2.32 (s, 12H; CH ₃)
¹³ C-NMR (600 MHz, CD ₂ Cl ₂):	δ/ppm: 142.5 (s; C-4, C-5), 138.7 (s; C-1b), 138.2 (s; C-4a, C-10a), 136.9 (s; C-2b, C-6b), 136.0 (s; C-9), 128.9 (d; C-3b, C-5b), 128.0 (s; C-8a, C-9a), 127.4 (d; C-2, C-7), 126.7 (d; C-4b), 115.6 (d; C-1, C-8), 104.9 (d; C-3, C-6), 18.4 (q; CH ₃)
	Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H-Korrelationspektren und einer DEPT-Aufnahme erhalten.
Röntgenstrukturanalyse:	Durch Umkristallisation in Toluol konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Daten im Anhang).

4-Fluor-5-pyrrolidinoacridin **68**

In einem Schlenk-Ggefäß wurden bei -30°C 2,5 ml (29,95 mmol) Pyrrolidin vorgelegt und unter Rühren mit 0,15 ml einer 1,6 molaren *n*-Buthyllithium-Lösung in Hexan (0,24 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe zu 52 mg (0,240 mmol) festem 4,5-Difluoracridin wurde die orange Lösung für 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 10 ml Wasser wurde mit Diethylether unter Argon extrahiert. Nach Einkondensieren der Etherlösung lag die Substanz als oranger Feststoff vor.

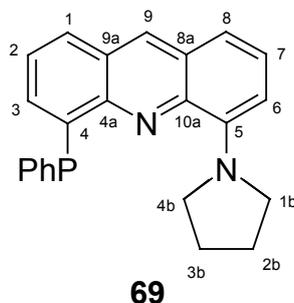
Unter Verwendung von 2,5 ml (29,95 mmol) Pyrrolidin, 0,3 ml der 1,6 molaren *n*-Buthyllithium-Lösung in Hexan (0,48 mmol) und 52,5 mg (0,244 mmol) 4,5-Difluoracridin bei gleichen Bedingungen wurde ebenfalls als Hauptprodukt 4-Fluor-5-pyrrolidinoacridin **68** mit einem Gehalt (GC) von 77% im Rohprodukt erhalten (5% 4,5-Bis(pyrrolidino)acridin **31**).

Schmp. (DSC):	91°C
Summenformel:	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FN}_2$ (266.32 g mol^{-1})
HRMS:	ber.: 266.121926; gef.: 266.121868
MS (EI)	m/z : 266 ($[\text{M}^+]$, 86.43 %), 197 (100 %)
IR(KBr):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3050 w, 2959 m, 2867 w, 2831 w, 1692 w, 1631 w, 1558 s, 1521 m, 1458 s, 1411 m, 1367 s, 1358 s, 1330 m, 1302 w, 1281 w, 1236 w, 1141 w, 1126 m, 1112 m, 1071 w, 1036 w, 955 w, 910 m, 881 m, 833 w, 740 s, 713 m, 655 w
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2):	δ/ppm : 8.66 (d, $^5\text{J}(\text{H},\text{F})=1.5$ Hz, 1H; 9-H), 7.74 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=8.4$ Hz, 1H; 1-H), 7.42 (m, 1H; 7-H), 7.42 (m, 1H; 2-H), 7.35 (m, 1H; 3-H), 7.31 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=8.3$ Hz, 1H; 8-H), 6.75 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=7.5$ Hz, 1H; 6-H), 3.93 (m, 4H; N- CH_2), 2.07 (m, 4H; - CH_2)

^{13}C -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 158.77 (s, $J(\text{C},\text{F})=258$ Hz; C-4), 147.36 (s; C-5), 143.48 (s; C-10a), 136.98 (s, $J(\text{C},\text{F})=12.9$ Hz; C-4a), 134.68 (d, $J(\text{C},\text{F})=3.5$ Hz; C-9), 129.25 (s; C-8a), 128.04 (d; C-7), 128.01 (s, $J(\text{C},\text{F})=2.3$ Hz; C-9a), 125.20 (d, $J(\text{C},\text{F})=7.7$ Hz; C-2), 123.72 (d, $J(\text{C},\text{F})=5.0$ Hz; C-1), 115.47 (d; C-8), 111.67 (d, $J(\text{C},\text{F})=18.6$ Hz; C-3), 108.97 (d; C-6), 52.30 (t; C-1b, C-4b), 26.08 (t; C-2b, C-3b)

Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H -Korrelationspektren und einer DEPT-Aufnahme erhalten.

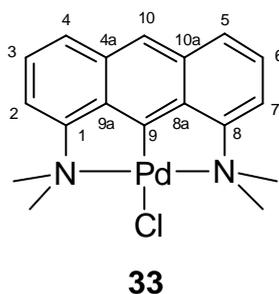
4-Diphenylphosphino-5-pyrrolidinoacridin **69**



In einem Schlenk-Gefäß wurden 18 mg (0,068 mmol) 4-Fluor-5-pyrrolidinoacridin **68** in 2 ml Dioxan vorgelegt. 0,14 ml einer 0,5 molaren Lösung von Kaliumdiphenylphosphid in THF wurden zugegeben. Die Lösung wurde für 4,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 5 ml Wasser wurde mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfung des Lösungsmittels wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

GC/MS-Kopplung: Neben freiem Phosphin konnte das gewünschte 4-Diphenylphosphino-5-pyrrolidinoacridin (ca. 5%) nachgewiesen werden.

MS (GC/MS) m/z : 434 ($[\text{M}^+]$, 100 %)

[1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) 33

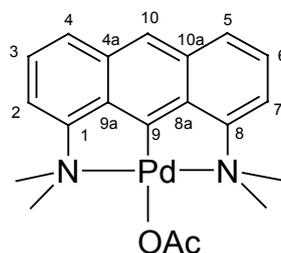
Es wurden 200 mg (0,757 mmol) 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** und 180 mg (0,802 mmol) Palladium(II)-acetat unter Argon eingewogen. Die beiden Edukte wurden jeweils mit 2 ml Essigsäure versetzt. Unter Kühlung auf 13°C wurde die Lösung des Palladium(II)-acetats langsam zur Lösung des Liganden gegeben. Die dunkelrote Lösung wurde zunächst 22 Stunden bei 13°C gerührt, dann langsam innerhalb von 4,5 Stunden auf 65°C erhitzt und bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt. Es wurden 250 mg (5,898 mmol) Lithiumchlorid zugesetzt und die Reaktionsmischung unter Abkühlung auf Raumtemperatur 17 Stunden lang gerührt. Die dunkle Lösung wurde mit 15 ml Diethylether und vorsichtig mit 15 ml gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Die abgetrennte organische Phase wurde dreimal mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einkondensiert. Das Produkt konnte als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 79 mg (26% d. Th.) erhalten werden.

Schmp.:	158°C unter Zersetzung
Summenformel:	C ₁₈ H ₁₉ N ₂ PdCl (405.24 g mol ⁻¹)
Elementaranalyse:	ber.: C, 53.24; H, 6.61; N, 7.06; gef.: C, 53.35; H, 4.73; N, 6.91
MS (ESI):	m/z: 369 ([M ⁺ -Cl])
MS (EI):	m/z: 369 ([M ⁺ -Cl]) vorhanden, Zersetzung
IR(KBr):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3048 vw, 2928 w, 2854 w, 2830 w, 2784 w, 1662 w, 1619 w, 1555 w, 1453 w, 1374 w, 1327 w, 1191 w, 938 w, 918 w, 755 w
¹ H-NMR (600 MHz, CD ₂ Cl ₂):	δ/ppm : 8.00 (s, 1H; 10-H), 7.78 (d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2H; 4-H, 5-H), 7.46 (dd, ³ J(H,H)=8.4 Hz, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.28 (d, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2H; 2-H, 7-H), 3.48 (s, 12H; CH ₃)

^{13}C -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 159.8 (s; C-1, C-8), 157.9 (s; C-9), 135.2 (s; C-8a, C-9a), 133.2 (s; C-4a, C-10a), 127.4 (d; C-3, C-6), 127.0 (d; C-4, C-5), 116.2 (d; C-10), 115.0 (d; C-2, C-7), 54.1 (q; CH_3)

Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H-Korrelationspektren und einer DEPT-Aufnahme erhalten.

Acetato[1,8-bis(dimethylamino)-9-anthryl]palladium(II) **72**



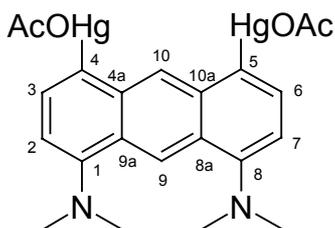
72

Es wurden 42 mg (0,159 mmol) 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** und 38 mg (0,169 mmol) Palladium(II)-acetat unter Argon eingewogen. Die beiden Edukte wurden jeweils mit 1 ml Essigsäure versetzt. Unter Kühlung auf 13°C wurde die Lösung des Liganden langsam zur Suspension des Palladium(II)-acetats gegeben. Die dunkelrote Lösung wurde zunächst 22 Stunden bei 13°C gerührt, dann langsam innerhalb von 7 Stunden auf Raumtemperatur erhitzt. In weiteren 45 min wurde auf 65°C erhitzt und für 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PdO}_2$ (428.83 g mol^{-1})

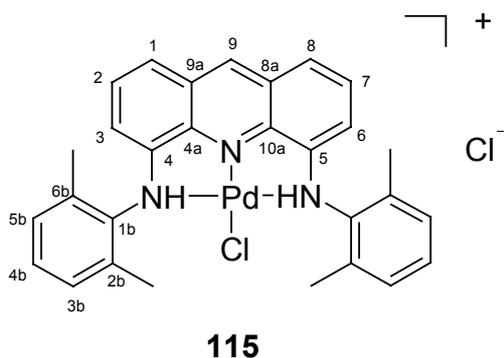
MS (ESI und EI): m/z: 369 ($[\text{M}^+ - \text{OAc}]$) vorhanden

^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 7.98 (s, 1H; 10-H), 7.70 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.5$ Hz, 2H; 4-H, 5-H), 7.36 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.5$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.2$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.18 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.2$ Hz, 2H; 2-H, 7-H), 3.33 (s, 12H; CH_3), 1.91 (s, 3H; CH_3)

4,5-Bis(acetatmercurio)-1,8-bis(dimethylamino)anthracen **95****95**

Unter Argon wurden 400 mg (1,51 mmol) 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** und 964 mg (3,02 mmol) Quecksilber(II)-acetat mit 20 ml trockenem Ethanol und 1 ml konz. Essigsäure versetzt. Die orange Suspension wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und zweimal mit je 5 ml abs. Ethanol gewaschen. Das so erhaltene Produkt lag analysenrein mit einer Ausbeute von 843 mg (71% d. Th.) vor.

- Schmp. (DSC): exotherme Reaktion bei 214.5°C
- Summenformel: $C_{22}H_{24}N_2O_4Hg_2$ (718.62 $g\ mol^{-1}$)
- Elementaranalyse: ber.: C, 33.81; H, 3.09; N, 3.58; Hg, 51.33; gef.: C, 33.62; H, 3.06; N, 3.52; Hg, 51.11
- MS (EI, 70 eV): m/z: 781 ($[M^+]$) vorhanden, jedoch kann aufgrund der Zersetzung der Probe keine Aussage über das Fragmentierungsmuster gemacht werden. Das Isotopenmuster des Molekülpeaks stimmt mit dem berechneten überein.
- IR(KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 2985 vw, 2933 w, 2857 w, 2823 w, 2777 w, 1624 m, 1692 s (OAc), 1365 m (OAc), 1311 s, 1047 m, 826 w, 691 m
- 1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 9.09 (s, 1H; 9-H), 8.81 (s, 1H; 10-H), 7.36 (d, $^3J(H,H)=7.1$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 6.94 (d, $^3J(H,H)=7.1$ Hz, 2H; 2-H, 7-H), 2.98 (s, 12H; NCH_3), 2.09 (s, 6H; $COCH_3$)
- ^{13}C -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 177.6 (s; C=O), 152.7 (s; C-1, C-8), 139.6 (s; C-4, C-5), 137.5 (s; C-4a, C-10a), 137.5 (d; C-3, C-6), 131.8 (d; C-10), 128.1 (s; C-8a, C-9a), 121.8 (d; C-9), 112.8 (d; C-2, C-7), 45.3 (q; NCH_3), 23.4 (q; $COCH_3$)
- Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H -Korrelationspektren und einer DEPT-Aufnahme erhalten.

[4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)chlorid **115**

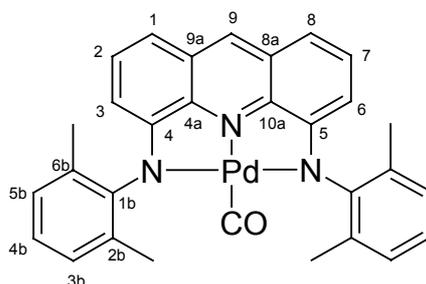
Unter Argon wurden 130 mg (0,31 mmol) 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** und 118 mg (0,31 mmol) Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) jeweils in 2,5 ml Methylenchlorid gelöst. Unter Rühren wurde die Lösung von Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) langsam zur Lösung des Liganden gegeben, wobei sie sich zunächst fast schwarz färbte, jedoch war nach etwa fünf Minuten unter deutlicher Aufhellung die Bildung eines gelben Niederschlags erkennbar. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur konnte von einer hellbraunen Lösung das gewünschte Produkt als gelber Niederschlag abfiltriert werden. Nach zweimaligem Waschen mit Pentan lag das Produkt rein mit einer Ausbeute von 77 mg (45% d. Th.) vor.

Schmp. (DSC):	297.7°C
Summenformel:	C ₂₉ H ₂₇ N ₃ PdCl ₂ (594.88 g mol ⁻¹)
Elementaranalyse:	ber.: C, 58.55; H, 4.57; N, 7.06; gef.: C, 58.46; H, 4.68; N, 7.15
MS (ESI):	m/z: 522 ([M ⁺ -HCl]) überlagert mit 521 ([M ⁺ -H-HCl])
IR(KBr):	$\tilde{\nu}$ /cm ⁻¹ : 3215 w (N-H), 3099 w, 3041 w, 2971 w, 2921 w, 2854 w, 1616 w, 1537 w, 1484 m, 1469 m, 1361 m, 1282 vw, 1262 vw, 1174 vw, 1164 vw, 1097 w, 1067 vw, 980 vw, 760 s, 728 w
¹ H-NMR (600 MHz, CD ₂ Cl ₂):	δ /ppm: 9.93 (s, 1H; 10-H), 8.76 (s, 2H; N-H), 8.39 (d, ³ J(H,H)=8.3 Hz, 2H; 1-H, 8-H), 7.66 (t, ³ J(H,H)=8.3 Hz, ³ J(H,H)=7.3 Hz, 2H; 2-H, 7-H), 7.44 (d, ³ J(H,H)=7.3 Hz, 2H; 3-H, 6-H), 7.18 (t, ³ J(H,H)=7.5 Hz, 2H; 4b-H), 7.15 (d, ³ J(H,H)=7.3 Hz, 2H; 3b-H), 7.07 (d, ³ J(H,H)=7.3 Hz, 2H; 5b-H), 2.56 (s, 6H; 2b-CH ₃), 2.39 (s, 6H; 6b-CH ₃)
¹³ C-NMR (600 MHz, CD ₂ Cl ₂):	δ /ppm: 146.4 (s; C-4, C-5), 145.5 (s; C-4a, C-10a), 141.8 (s; C-1b), 131.9 (s; C-2b), 131.2 (s; C-6b), 131.1 (d; C-5b), 130.3

(d; C-3, C-6), 130.2 (d; C-1, C-8), 129.2 (d; C-3b), 129.1 (d; C-2, C-7), 127.9 (d; C-4b), 20.1 (q; CH₃-6b), 20.0 (q; CH₃-2b)

Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H-Korrelation und DEPT erhalten. Signale für die Kohlenstoffatome C-8a bzw. C-9a, sowie C-9 wurden nicht erhalten.

[4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]carbonylpalladium(II) 117



117

In einem Young-Hahn-Gefäß wurden unter Argon 7,7 mg (0,0557 mmol) Kaliumcarbonat eingewogen und mit einer Lösung von 5 mg (0,0084 mmol) [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)chlorid **115** in 2 ml Methylenchlorid-d₂ versetzt. Die Reaktionslösung wurde im geschlossenen Gefäß eingefroren und der Gasraum evakuiert. Anschließend wurde ein leichter CO-Überdruck aufgegeben und für 61 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbte sich die zunächst gelbe Lösung blau, wobei eine geringe Menge eines dunklen Niederschlags vorlag. Nach Filtration wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Nach Abkondensation des Lösungsmittels wurde ein blauer Feststoff erhalten

Summenformel: C₃₀H₂₅N₃PdO (549.97 g mol⁻¹)

MS(ESI): Es wurde kein Signal erhalten.

IR(KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3052 vw, 2962 w, 2914 vw, 2852 vw, 2118 s (CO), 1568 m, 1524 w, 1474 s, 1432 w, 1408 vw, 1387 m, 1334 w, 1305 w, 1223 vw, 1172 vw, 911 vw, 865 vw, 768 vw, 729 w, 680 vw

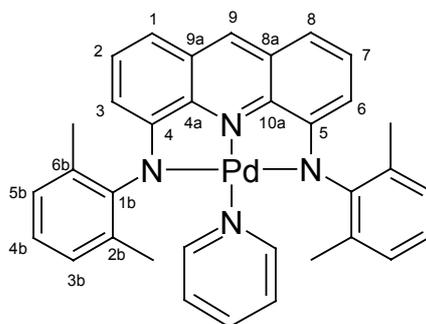
¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm : 8.75 (s, 1H; 9-H), 7.25 (dd, ³J(H,H)=8.1 Hz, ³J(H,H)=7.7 Hz, 2H; 2-H, 7-H), 7.11 (d, ³J(H,H)=7.5 Hz, 4H; 3b-H, 5b-H), 7.02 (t, ³J(H,H)=7.5 Hz, 2H; 4b-H), 7.01 (d,

$^3J(\text{H,H})=8.1$ Hz, 2H; 1-H, 8-H), 5.90 (d, $^3J(\text{H,H})=7.7$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 2.41 (s, 12H; CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm : 158.7 (s; C-4, C-5), 151.0 (s; C-1b), 140.5 (s; C-4a, C-10a), 136.7 (d; C-9), 135.1 (s; C-2b, C-6b), 130.6 (d; C-2, C-7), 129.3 (s; C-8a, C-9a), 128.7 (d; C-3b, C-5b), 125.3 (d; C-4b), 110.2 (d; C-1, C-8), 106.7 (d; C-3, C-6), 18.5 (q; CH₃)

Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H-Korrelationsspektren und einer DEPT-Aufnahme erhalten. Das Carbonyl-C konnte nicht bestimmt werden.

Versuch zur Synthese von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]pyridinopalladium(II) 116

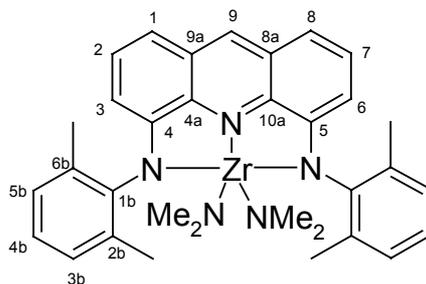


116

In einem Young-Hahn-Gefäß wurden unter Argon 5 mg (0,0084 mmol) [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)chlorid **115** vorgelegt. Bei Versetzen mit 1 ml Pyridin färbte sich die Lösung zunächst tiefblau. Es wurde 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkondensation des Lösungsmittels wurde der grüne Rückstand analysiert.

MS (ESI): Gemisch von 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin und Pyridin

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD₂Cl₂): freier Ligand und Pyridin

[4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)acridin]bis(dimethylamido)zirkonium(IV) 122**122**

In einem Schlenk-Gefäß wurden unter Argon wurden 64 mg (0,15 mmol) 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** und 80 mg (0,30 mmol) Tetrakis(dimethylamido)zirkonium(IV) eingewogen und bei Raumtemperatur unter Rühren mit Toluol versetzt. Nach 95 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde von der tiefblauen Lösung das Lösungsmittel abkondensiert und die Substanz als dunkelblauer Feststoff erhalten.

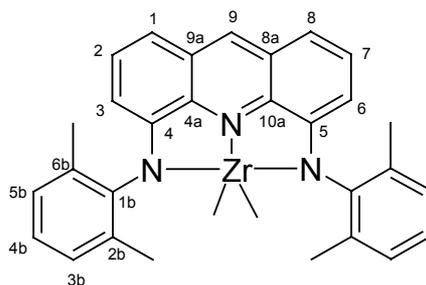
Summenformel: $C_{33}H_{37}N_5Zr$ (594.91 $g\ mol^{-1}$)

MS(ESI): Es wurde kein Signal erhalten.

1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 8.89 (s, 1H; 9-H), 7.27 (dd, $^3J(H,H)=8.3$ Hz, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, 2H; 2-H, 7-H), 7.15 (d, $^3J(H,H)=8.3$ Hz, 2H; 1-H, 8-H), 7.14 (d, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, 4H; 3b-H, 5b-H), 7.00 (t, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, 2H; 4b-H), 5.88 (dd, $^3J(H,H)=7.5$ Hz, $^4J(H,H)=0.9$ Hz, 2H; 3-H, 6-H), 2.54 (s, 12H; N- CH_3), 2.13 (s, 12H; - CH_3)

^{13}C -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm : 154.13 (s; C-4, C-5), 146.64 (s; C-1b), 141.96 (s; C-4a, C-10a), 139.99 (d; C-9), 135.79 (s; C-2b, C-6b), 129.80 (d; C-2, C-7), 128.62 (d; C-3b, C-5b), 128.40 (s; C-8a, C-9a), 124.42 (d; C-4b), 111.31 (d; C-1, C-8), 106.80 (d; C-3, C-6), 40.22 (q; N- CH_3), 17.91 (q; CH_3 -)

Die Zuordnung wurde durch Messung von C,H-Korrelationspektren und einer DEPT-Aufnahme erhalten.

[4,5-Bis(2',6'-dimethylanilido)-9-acridin]dimethylzirkonium(IV) 123**123**

In einem Schlenk-Gefäß 37 mg (0,159 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 7 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren mit einer Lösung von 60 mg (0,144 mmol) 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)-acridin **32** in 5 ml Toluol versetzt. Die Suspension wurde für 21 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden 0,2 ml (0,60 mmol) einer 3 molaren Lösung Methylmagnesiumbromid in Ether zugesetzt, woraufhin sich die Reaktionslösung tiefblau färbte und eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde ein tiefblauer Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{31}H_{32}N_3Zr$ ($537.84 \text{ g mol}^{-1}$)

MS(ESI): Es wurde kein Signal erhalten.

MS(EI): Es konnten keine Zr-haltigen Ionen nachgewiesen werden.

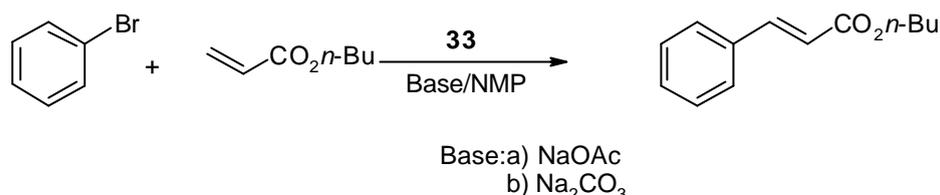
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm : 8.45 (s), 8.45 (s), 8.19 (s), 7.47-7.02 (m), 6.35 (breit), 6.13 (d, $J = \text{Hz}$), 3.4-2.9 (sehr breit), 2.40 (s), 2.33 (breit, s), 2.22 (s), 0.98 (breit), 0.78 (s), 0.40 (s), 0.26 (s)

Die Intensitäten wurden aufgrund der Überlagerungen nicht bestimmt. Die Signale konnten daher auch nicht zugeordnet werden. Die Veränderungen der Signale im Aromatenbereich gegenüber den Signalen des freien Liganden **32** sowie das Singulett bei 0.26 ppm (möglicherweise Zr-Me) deuten jedoch auf das Vorliegen der gesuchten Verbindung hin.

4.4 Versuche zur katalytischen Aktivität

Heck-Reaktion

Das katalytische Verhalten von [1,8-Bis(dimethylamino)anthryl]chloropalladium(II) **33** wurde in der Heck-Reaktion getestet. Dazu wurde folgende Reaktion untersucht:



Unter Argon wurden [1,8-Bis(dimethylamino)anthryl]chloropalladium(II) **33** und die Base (Natriumacetat bzw. -carbonat) eingewogen. 1 ml einer 0,77 molaren Lösung von *n*-Butylacrylat in NMP (0,77 mmol), 1 ml einer 0,78 molaren Lösung Brombenzol in NMP (0,78 mmol) sowie 2,4 ml NMP wurden zugesetzt. Im geschlossenen Young-Hahn-Gefäß wurde unter Rühren für 66 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurden Standards (0,1 ml *n*-Decan für Brombenzol und 0,27 ml *n*-Hexadecan für Zimtsäure-*n*-butylester) zugesetzt. Nach Zugabe von Dioxan wurde der Feststoff abfiltriert und die homogene Lösung gaschromatographisch untersucht.

Die TON wurde berechnet:
$$\text{TON} = \frac{n(\text{Produkt})}{n(\text{Katalysator})}$$

Die Einwaagen des Katalysators und der Base sowie die nach der Reaktion vorliegenden Mengen des Produktes Zimtsäure-*n*-butylester und des Eduktes Brombenzol (beide über die GC-Standards bestimmt) können folgender Tabelle entnommen werden:

Katalysator:	0,3 mg (0,74 x 10 ⁻³ mmol)	0,4 mg (0,99 x 10 ⁻³ mmol)
Base:	0,48 g (5,85 mmol) NaOAc	0,64 g (6,04 mmol) Na ₂ CO ₃
Zimtsäure- <i>n</i> -butylester:	804,4 mg (3,94 mmol)	944,1 mg (4,62 mmol)
Brombenzol:	6,77 mg (0,04 mmol)	0 mg
TON:	5324	4667

Bei der Umsetzung unter Verwendung von Natriumcarbonat findet eine vollständige Umsetzung des eingesetzten Brombenzols statt.

Umsetzung von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) 33 mit Benzylbromid in Methylenchlorid

7 mg (0,017 mmol) [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]chloropalladium(II) **33** wurden in 0,7 ml Methylenchlorid-d₂ gelöst. Nach Zugabe von 3 µl (0,0252 mmol) Benzylbromid wurde das NMR-Röhrchen abgeschmolzen und auf 80°C erhitzt. Durch regelmäßige Aufnahme von NMR-Spektren konnte der Reaktionsverlauf verfolgt werden.

Nach ca 2 Wochen hatte sich das Benzylbromid vollständig zu Benzylchlorid umgesetzt. Die dazu nötige Menge an Chlor resultierte aus einem Chlor/Brom-Austausch mit dem als Lösungsmittel verwendeten Methylenchlorid.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm:

4.55 (s; CH₂-Brombenzol), nach der Reaktion nicht mehr vorhanden.

4.61 (s; CH₂-Chlorbenzol)

5.32 (m; Restsignal CHDCl₂)

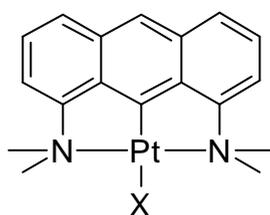
5.34 (m; Restsignal CHDBrCl)

GC/MS-Kopplung: Bromchlormethan-d₂ nachgewiesen.

4.5. Versuche zur Darstellung weiterer Komplexe

Übersicht über die Versuche zur Synthese eines Platinkomplexes mit 1,8-Bis-(dimethylamino)anthracen 24

Versuche zur Umsetzung von 24 mit K₂PtCl₄



132 a: X=Cl

b: X=acac

c: X=Me

In der Regel wurden beide Edukte zusammen eingewogen und mit Essigsäure (bei (3) Ethanol, bei (4) in einem NMR-Versuch Methanol-d₄ mit Essigsäure) unter Argon versetzt.

Die Temperatur wurde schrittweise erhöht. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde der resultierende Feststoff analysiert.

Einwaagen, Bedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>24</u>	<u>K₂PtCl₄</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	26 mg	37 mg	refl./ 3d	MS: keine Hinw. auf Pt NMR: 24
(2)	19 mg	30 mg	RT/ 15h 75°C/ 30h	MS: 24 ·HCl, Pt-Verb. mögl. NMR: zahlreiche Überlagerungen
(3)	28 mg	41 mg	RT/ 15h 75°C/ 30h	schwarzer Feststoff, MS: 24 NMR: dünn, 24
(4)	5 mg 0,01ml HOAc	7 mg	65°C	NMR: deutl. Veränd.,, Protonierung d. HOAc keine Cyclomet; MS: deuteriertes 24

Versuche zur Umsetzung von **24** mit PtCl₂

In der Regel wurden beide Edukte zusammen eingewogen und mit Essigsäure (bei (6) und (7) zusätzlich Zugabe von NaOAc, bei (8) von NEt(iPr)₂, bei (9) Ethanol mit HCl_{konz.}, bei (10) Ethanol mit Essigsäure, bei (11) Methoxyethanol mit Essigsäure) unter Argon versetzt. Die Temperatur wurde schrittweise erhöht. Der anfallende Niederschlag (Nd) sowie die einkondensierte Lösung (L) wurden analysiert

Einwaagen, Bedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>24</u>	<u>PtCl₂</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	29 mg	26 mg	RT/ 21h	Nd, L: MS: 24 , HCl-Freisetzung NMR: 24 , wenig lösl.
(2)	29 mg	25 mg	10°C/ 2h RT/ 66h 65°C/ 23h	Nd: MS: 24 , HCl-Freisetzung L: MS: 24 , 132a möglich. NMR: 24 , einige neue Signale (geringe Int.)
(3)	40 mg	40 mg	10°C/ 3h RT/ 19h 70°C/ 71h	Nd: MS: vermutlich 24 ·HCl L: MS: 24 , M=491 mit PtCl zahlreiche Überlagerungen
(4)	52 mg	32 mg	RT/ 3h 40°C/ 20h 100°C/ 24h	MS: 24 , 132a möglich, NMR: schwache Int.neue Signale; Aufarbeitung nicht mögl.

(5)	28 mg	27 mg	RT/ 47h 70°C/ 65h	MS: 24 , Hinw. auf Pt-Verb., nicht 132a NMR: starke Überlagerungen
(6)	41 mg 19 mg NaOAc	41 mg	RT/ 19h 65°C/ 24h	MS(ESI): 456 (Pt), möglich zahlreiche Überlagerungen
(7)	26 mg 38 mg NaOAc	25 mg	in 7d auf 70°C 70°C/ 48h	MS(EI): nicht verd., (ESI): Pt mögl. NMR: schw. Int. zahlr. Überlagerungen Aufarbeitung nicht mögl.
(8)	28 mg 0,1 ml NEt(iPr) ₂	28 mg	RT/ 64h	Nd: MS: HNEt(iPr) ₂ Cl L: NMR: keine Hinw. auf Komplex
(9)	27 mg 0,1 ml HCl _{konz.}	25 mg	RT/ 64h 70°C/ 24h	Nd: MS: 24 ·HCl; unlösl. L: NMR: keine Cyclometallierung
(10)	27 mg 0,5 ml HOAc	24 mg	RT/ 22h 70°C/ 96h	Nd: MS: 24 ·HCl; unlösl. L: MS: 132a erkennbar, NMR: ausschl. 24
(11)	26 mg 0,5 ml HOAc	26 mg	RT/ 20h 70°C/ 7h refl./ 16h	Nd: wahrsch. Pt ⁰ L: MS: 24 , 132a mögl.; NMR: schlecht lösl., 132a mögl.

Versuche zur Umsetzung von **24** mit Pt(DMSO)₂MeCl

Beide Edukte wurden zusammen eingewogen und bei 0°C (bei (2) RT) unter Rühren mit Toluol versetzt. es wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann für 18 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der resultierende Feststoff analysiert.

Einwaagen, Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>24</u>	<u>Pt(DMSO)₂MeCl</u>	<u>Analyse</u>
(1)	5 mg	7,5 mg	MS(EI): keine Hinw. auf Pt; ESI: 132 -Cl NMR, IR: 24
(2)	6 mg	7,5 mg	schwarzer Nd, nicht löslich, nicht verdampfbar wahrscheinlich Pt ⁰

Versuche zur Umsetzung von **24** mit Pt(acac)₂

Beide Edukte wurden zusammen eingewogen und mit Essigsäure (bei (3) Toluol) versetzt. Die Lösung wurde unter Temperaturerhöhung gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der resultierende Feststoff analysiert.

Einwaagen, Bedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>24</u>	<u>Pt(acac)₃</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	26 mg	39 mg	RT/ 24h 65°C/ 3h	NMR: Edukte
(2)	26 mg	39 mg	refl./ 3h	NMR: Edukte
(3)	26 mg	39 mg	RT/ 7h refl./ 19h	NMR: Edukte

Versuche zur Umsetzung von 24 mit Pt(COD)Me₂

Beide Edukte wurden zusammen eingewogen und in THF (bzw. bei (2) in Dioxan) gelöst. Die Lösung wurde zunächst bei Raumtemperatur, dann unter Rückfluß gerührt. Nach Abdampfung des Lösungsmittels wurde der resultierende Feststoff analysiert.

Einwaagen, Bedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>24</u>	<u>Pt(COD)Me₂</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	37 mg	35 mg	RT/ 19h refl./ 24h	NMR: Edukte keine Zers.
(2)	26 mg	33 mg	RT/ 23h refl./ 4h	NMR: Edukte keine Zers.

Übersicht über die Versuche zur Synthese eines Nickelkomplexes mit 1,8-Bis-(dimethyl-amino)anthracen 24

Versuche zur Umsetzung von 24 mit Ni(OAc)₂

In der Regel wurden beide Edukte zusammen eingewogen und mit Essigsäure (bei (4) Ethanol, mit 0,1 ml Essigsäure) unter Argon versetzt. Die Temperatur wurde schrittweise erhöht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der resultierende Feststoff analysiert.

Einwaagen, Bedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>24</u>	<u>Ni(OAc)₂</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	40 mg	26 mg	RT/ 110h 65°C/ 16h	MS: 24 NMR: 24 (breit)
(2)	26 mg	17 mg	RT/ 24h	MS: 24 , Ni(OAc) ₂
(3)	26 mg	17 mg	RT/ 16h 65°C/ 8h	MS: 24 NMR: 24 (breit)
(4)	30 mg	20 mg	RT/ 17h refl./ 24h	MS: 24 , Ni(OAc) ₂ NMR: 24

Versuch zur Umsetzung von **24** mit NiCl₂

In der Regel wurden beide Edukte zusammen eingewogen und mit Ethanol (bei (3) mit Ethoxyethanol, bei (4) mit Essigsäure) unter Argon versetzt. Anschließend wurde unter Rühren bei (1)-(3) die Base (Triethylamin bzw. Hünig-Base) zugesetzt. Die Temperatur wurde schrittweise erhöht. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand analysiert.

Einwaagen, Bedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>24</u>	<u>NiCl₂</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	59 mg 0,02 ml NEt ₃	26 mg	RT/ 19h	gelber Nd: MS: HNEt ₃ Cl NMR: wenig lösl., 24 (breit)
(2)	26 mg 0,02 ml NEt(iPr) ₂	23 mg	RT/ 22h refl./ 71h	MS: 24 , HNEt(iPr) ₂ Cl NMR: wenig lösl., 24 (breit)
(3)	26 mg 0,02 ml NEt(iPr) ₂	23 mg	RT/ 22h 155°C/ 71h	MS: 24 , HNEt(iPr) ₂ Cl NMR: wenig lösl., 24 (breit)
(4)	30 mg	14 mg	RT/ 66h 65°C/ 23h	MS: 24 · HCl NMR: wenig lösl., 24 (breit)

Übersicht über die Versuche zur Synthese des Mangankomplexes **81** mit 1,8-Bis(dimethyl-amino)anthracen **24**

Versuche zur Umsetzung von **24** mit MnCH₂C₆H₅(CO)₅

In der Regel wurden beide Edukte zusammen eingewogen und gelöst. Es wurde gerührt und nach Abkondensation des Lösungsmittels der Rückstand mittels NMR IR, und

Massenspektrometrie untersucht. Bei (10) und (11) handelt es sich um NMR-Versuche, in denen der Reaktionsverlauf verfolgt wurde. Einwaagen, Bedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>MnBz(CO)₅</u>	<u>24</u>	<u>LöMi</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	28 mg	27 mg	Hexan	refl./ 16h	MS: Zers., Edukte NMR: n. lösl. IR: CO-B.
(2)	28 mg	27 mg	THF/Tol.	refl./ 18h	MS, IR: 24 , Mn ₂ (CO) ₁₀ NMR: n. vollst. lösl.
(3)	28 mg	27 mg	THF	refl./ 18h	MS: 24 , Mn ₂ (CO) ₁₀ NMR: n. lösl., IR: 24
(4)	28 mg	27 mg	Oktan	refl./ 19h	MS: n. vollst. verd., 24 IR: ? Edukt
(5)	28 mg	26 mg	Oktan	140°C/ 3t	MS: 24 ; NMR: n. lösl. IR: schwache CO-B.
(6)	107 mg	16 mg	kein	50°C/ 3h	MS: 24 , MnBz(CO) ₅ IR: CO-Bande
(7)	28 mg	28 mg	diglyme	100°C/ 18h	MS: benzylierter Ligand NMR, IR: 24
(8)	29 mg	27 mg	Heptan/HOAc	50°C/ 71h 85°C/ 7h	MS: 24 , NMR: n. lösl. IR: ? Edukt; CO-Bande
(9)	28 mg	27 mg	Heptan/HOAc	50°C/ 71h 85°C/ 7h	MS: 24 , NMR: n. lösl. IR: ? Edukt; CO-Bande
(10)	10 mg	7 mg	THF-d8	50-80°C dann hv	NMR: Zersetzung von MnBz(CO) ₅ ; unscharf
(11)	5 mg	5 mg	THF-d8	hv	MS: 25 , Dimeres NMR: nicht löslich

*Versuch zur Umsetzung von **24** mit MnBr(CO)₅*

Der Ligand wurde zusammen mit dem Manganpentacarbonylbromid eingewogen und gelöst. Die Base wurde bei -80°C zugegeben. Es wurde gerührt und nach Abkondensation des Lösungsmittels der Rückstand mittels NMR IR, und Massenspektrometrie untersucht. Einwaagen, Bedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>MnBr(CO)₅</u>	<u>24</u>	<u>LöMi</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	36 mg	35 mg	THF	in 17h von -78°C auf RT	MS: n. verdampfb. NMR: breit, nicht meßb.
(2)	220 mg	53 mg	THF	-80°C/22h	MS: bromiertes 24 NMR: nicht lösl.

Versuch zur Umsetzung von **24** mit $Mn(OAc)_2$

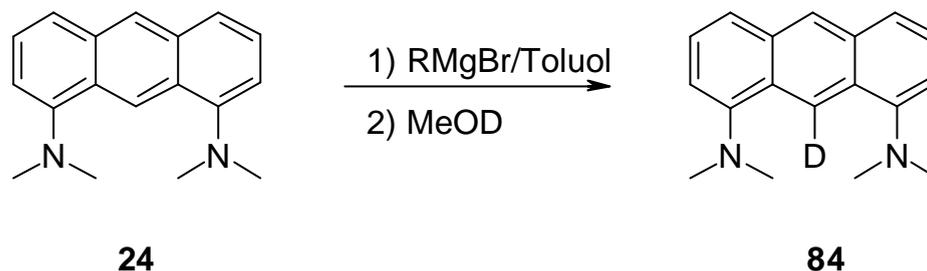
Beide Edukte wurden zusammen eingewogen und bei 10°C mit 2 ml Essigsäure versetzt. Es wurde 7 Stunden bei 10°C gerührt, anschließend langsam auf 65°C erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Sowohl Niederschlag als auch Filtrat wurden untersucht. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigte in beiden Fällen den freien Liganden. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung war aufgrund des Paramagnetismus von Mangan(II)-Verbindungen nicht möglich.

Übersicht über die Versuche zur Darstellung von [1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthryl]-metallverbindungen (Li, Mg, Zn)

Versuche zur Umsetzung von **24** mit LTMP

Unter Argon wurde eine Lösung von 0,03 ml (0,18 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 1 ml THF (bzw. anderes Lösungsmittel) vorgelegt und bei -78°C unter Rühren mit 0,12 ml (0,19 mmol) einer 1,6 n *n*-BuLi-Lösung versetzt. Die Lösung wurde vier Stunden bei -78°C gerührt. Dann wurde eine Lösung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **24** zugetropft. Nach der Reaktionszeit bei -78°C wurde die Lösung mit Methanol-d1 versetzt, das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der Rückstand analysiert.

	<u>24</u>	<u>LöMi</u>	<u>t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	18 mg	THF	1,5h	MS: 3% deuteriert NMR: keine Hinw. auf D
(2)	16 mg	Ether	15h	MS: 3% deuteriert NMR: keine Hinw. auf D
(3)	17 mg	Pentan	15h	MS: 3% deuteriert NMR: keine Hinw. auf D

Versuch zur Umsetzung von **24** mit einem Grignard-Reagenz

26 mg (0,1 mmol) 1,8-Bis-(dimethylamino)anthracen wurde in 2 ml Toluol gelöst. Bei 0°C wurde eine toluolische Lösung der Magnesiumverbindung zugetropft. Es wurde 16 Stunden unter Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt, anschließend vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 0,5 ml Methanol-d1 wurde die Lösung einkondensiert und der Rückstand analysiert.

<u>[Mg]</u>	<u>Analyse</u>
(1) 0,1 mmol MeMgBr (0,07 ml 1,4 n Lsg in THF)	MS: keine Deuterierung
(2) 0,12 mmol PhMgBr (22 mg)	MS: keine Deuterierung

Versuche zur Umsetzung von **24** mit Diethylzink

1,8-Bis-(dimethylamino)anthracen wurde in Toluol gelöst. Bei 0°C wurde eine 1,5 n Lösung von Diethylzink in THF unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde zunächst nach Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt, anschließend erhitzt. Nach Zugabe von 0,5 ml Methanol-d1 wurde die Lösung einkondensiert und der Rückstand analysiert.

<u>24</u>	<u>ZnEt₂</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1) 26 mg	0,06 ml (1eq)	RT/ 16h refl./ 4h	MS: keine Deuterierung
(2) 31 mg	0,58 ml (5eq)	RT/ 17h refl./ 19h	MS: keine Deuterierung, ethyliertes 24
(3) 19 mg	1 ml (20eq)	RT/ 73h 70°C/ 21h	MS: keine Deuterierung, ethyliertes 24

Übersicht über die Versuche zur Synthese eines Tantalcomplexes **39** oder **99** mit 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)anthracen **25**

Versuche zur Umsetzung von mit **104** TaCl₅

4,4 mg (0,01 mmol) 1-(2',6'-Dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilylanilino)-anthracen, wurden bei 0°C in 2 ml Toluol vorgelegt. 24,4 mg (0,07 mmol) Tantalpentachlorid wurden als Feststoff zugegeben. Es wurde 2 Stunden bei 0°C gerührt. Nach Abkondensation des Lösungsmittels wurde der Rückstand analysiert:

MS: **25** sowie dimerer Ligand, gewünschte Verbindung höchstens in Spuren vorhanden

NMR: aufgrund der Unlöslichkeit in Benzol, Toluol, Methylenchlorid und THF keine Analyse möglich

Versuche zur Umsetzung von **25** mit Ta(OMe)₅

In der Regel wurden beide Edukte zusammen eingewogen und in Toluol (bei (2) Diethylether, bei (6) Pentan) gelöst. Es wurde gerührt und nach Abkondensation des Lösungsmittels der Rückstand mittels NMR und Massenspektrometrie untersucht. Bei (4)-(6) wurde zuvor der Ligand mit 1,6 molarer *n*-Butyllithiumlösung in Hexan umgesetzt.

Einwaagen, Bedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>Ta(OMe)₅</u>	<u>25</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	34 mg	42 mg	90°C/ 16h	MS: 25 , Dimere NMR: nicht löslich
(2)	27 mg	30 mg	RT/ 16h	MS: höhermolekulare Verb.
(3)	34 mg	42 mg	RT/ 5h	MS: 25 , Dimere, Ta(OMe) ₅
(4)	34 mg	42 mg	RT/ 2h	MS: 25 , Dimere, Trimere, Butyl-Produkte
		2,5 eq BuLi	RT/ 16h	
(5)	34 mg	42 mg	RT/ 2h	MS: 25 , Butyl- Produkte
		5 eq BuLi	RT/ 16h	
(6)	34 mg	42 mg	0°C/ 3h	MS: 25 , Dimere NMR(Toluol-d8): Edukte
		1 eq BuLi	0°C/ 3h	

Versuche Zur Umsetzung von **25** mit $Ta(NMe_2)_4$

In der Regel wurden beide Edukte zusammen eingewogen und in Toluol (bei (4) in Hexan) gelöst. Es wurde bei erhöhter Temperatur gerührt und nach Abkondensation des Lösungsmittels der Rückstand mittels NMR und Massenspektrometrie untersucht. Einwaagen, Bedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen:

	<u>Ta(NMe₂)₅</u>	<u>25</u>	<u>T/t</u>	<u>Analyse</u>
(1)	10 mg	11 mg	110°C/ 29h	MS: dimerer Ligand NMR(C ₆ D ₆): nicht vollst. lösl.; 25
(2)	40 mg	42 mg	100°C/ 72h	MS: 25 , Dimere NMR: nicht löslich
(3)	4 mg	4 mg	120°C/ kont.	Reaktionskontr.: NMR (Toluol-d ₈) Zersetzung des Ta(NMe ₂) ₅ ; MS: 25
(4)	40 mg	45 mg	RT/ 21h	MS, NMR(CDCl ₃): freier Ligand

Versuche zur Darstellung von Rutheniumkomplexen

In einem NMR-Röhrchen wurden 8 mg (0,019 mmol) 1,8-Bis(2',6'-dimethylanilino)-anthracen **25** mit 6 mg (0,010 mmol) Bis[(*p*-cymol)dichlororuthenium(II)] eingewogen und in Methanol-d₄ gelöst. Die Lösung wurde über mehrere Tage erhitzt. Mittels NMR-Spektroskopie wurde der Reaktionsverlauf kontrolliert.

Die massenspektrometrische Untersuchung zeigte das Vorliegen von mehrfach deuteriertem Liganden, NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, daß in 2,7- sowie in 4,5-Position Deuterierungen stattgefunden hat.

Ebenso wurde in einem NMR-Röhrchen 5 mg (0,019 mmol) 1,8-Bis-(dimethylamino)-anthracen **24** mit 5 mg (0,008 mmol Ru) Bis[(*p*-cymol)dichlororuthenium(II)] eingewogen und in Methanol-d₄ gelöst. Die Lösung wurde zeitgleich mit oben beschriebenen Versuch über mehrere Tage erhitzt. Mittels NMR-Spektroskopie wurde der Reaktionsverlauf kontrolliert. Nahezu ausschließlich in 2,7-Position hatte eine Deuterierung stattgefunden.

Ein Blindversuch, bei dem Bis[(*p*-cymol)dichlororuthenium(II)] ohne Zugabe von **24** oder **25** in Methanol-d₄ in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen wurde, und dann auf die gleiche Temperatur erhitzt wurde führte schon nach kurzer Zeit zum Ausfällen von metallischem Ruthenium.

*Versuch zur Synthese des Platinkomplexes **118** mit 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32***

Unter Argon wurden 10 mg (0,024 mmol) 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin **32** und 12 mg (0,025 mmol) Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) in 1 ml Methylenchlorid gelöst. Die orange Lösung wurde 65 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkondensation des Lösungsmittels wurde der Rückstand analysiert. Sowohl NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch konnten nur die Edukte nachgewiesen werden.

*Stabilitätstest von [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)chlorid **115***

Unter Argon wurden 5 mg (0,008 mmol) [4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin]chloropalladium(II)chlorid **115** und 10 mg Kaliumcarbonat mit 1 ml NMP versetzt. Die Lösung färbte sich sofort grün. Es wurde 17 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach Abkondensation des Lösungsmittels wurde ein grüner Rückstand erhalten, bei dem es sich laut NMR um 4,5-Bis(2',6'-dimethylanilino)acridin handelt.

5. Literatur

- [1] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH, Weinheim **1996**.
- [2] M. H. P. Rietveld, D. M. Grove, G. v. Koten, *New J. Chem.* **21** **1997** 751-771.
- [3] B. Rybchinski, D. Milstein, *Angew. Chemie* **111** **1999** 918-932.
- [4] M. Albrecht, G. v. Koten, *Angew. Chem.* **113** **2001** 3867-3898.
- [5] P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali, G. v. Koten, *Angew. Chem* **112** **2000** 759-761.
- [6] J. G. Donkervoort, J. L. Vicario, J. T. B. H. Jastrebski, G. Cahiez, G. v. Koten, *J. Organomet. Chem.* **558** **1998** 61-69.
- [7] R. A. Gossage, L. A. v. d. Kuil, G. v. Koten, *Acc. Chem. Res* **31** **1998** 423-431.
- [8] C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1999** 2443-2449.
- [9] M. Ohff, A. Ohff, M. E. v. d. Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **119** **1997** 11687-11688.
- [10] D. Morales-Morales, C. Grause, R. Redón, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **300-302** **2000** 958-963.
- [11] W. V. Dahlhoff, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. (A)* **1971** 2184-2190.
- [12] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **111** **1999** 448-468.
- [13] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **120** **1998** 7143-7144.
- [14] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Benett, *J. Am. Chem. Soc.* **120** **1998** 4049-4050.
- [15] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **15** **1996** 5586-5590.
- [16] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, G. A. P. Yap, *Organometallics* **17** **1998** 5172-5177.
- [17] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **14** **1995** 3154-3156.
- [18] F. Guérin, D. H. McConville, N. C. Payne, *Organometallics* **15** **1996** 5085-5089.
- [19] V. C. Gibson, B. S. Kimberley, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Howard, *Chem. Commun.* **1998** 313-314.
- [20] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **121** **1999** 8728-8740.
- [21] G. J. P. Britovsek, S. Mastroianni, G. A. Solan, S. P. D. Baugh, C. Redshaw, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, *Chem. Eur. J.* **6** **2000** 2221-2231.
- [22] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. Mastroianni, D. C. H. Oakes, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001** 431-437.

- [23] V. C. Gibson, M. J. Humphries, K. P. Tellmann, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Comm.* **2001** 2252-2253.
- [24] V. C. Gibson, D. Wass, *Chemistry in Britain* **1999** 20-23.
- [25] T. M. Kooistra, Q. Knijnenburg, J. M. M. Smits, A. D. Horton, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **113** **2001** 4855-4858.
- [26] D. Jaganyi, A. Hofmann, R. v. Eldik, *Angew. Chem.* **113** **2001** 1730-1733.
- [27] S. E. Hobert, J. T. Carney, S. D. Cummings, *Inorg. Chim. Acta* **318** **2001** 89-96.
- [28] S.-W. Lai, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Inorg. Chem* **38** **1999** 4262-4267.
- [29] D. Jakubik, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **1990**.
- [30] S. Hillebrand, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **1996**.
- [31] S. Oevers, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2000**.
- [32] S. Hillebrand, B. Bartkowska, J. Bruckmann, C. Krüger, M. W. Haenel, *Tetrahedron Letters* **39** **1998** 813-816.
- [33] M. W. Haenel, S. Oevers, J. Bruckmann, J. Kuhnigk, C. Krüger, *Synlett* **1998** 301-303.
- [34] M. W. Haenel, D. Jakubik, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **124** **1991** 333-336.
- [35] M. W. Haenel, S. Oevers, S. Hillebrand, W. C. Kaska, *DGMK-Conference "The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry"*, Erlangen, 185-192 (1999).
- [36] D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **121** **1999** 9318-9325.
- [37] S. Oevers, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **1997**.
- [38] E. Roßkamp, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **1999**.
- [39] L. Echegoyen, Y. Hafez, R. C. Lawson, J. Mendoza, T. Torres, *J. Org. Chem.* **58** **1993** 2009-2012.
- [40] A. P. Krapcho, Z. Getahun, *Synth. Commun.* **15** **1985** 907-910.
- [41] R. A. Benkeser, C. E. DeBoer, *J. Org. Chem.* **21** **1956** 281-284.
- [42] O. Provot, J.-F. Berrien, H. Moskowitz, J. Mayrargue, *J. Fluorine Chem.* **86** **1997** 185-187.
- [43] B.-A. Feit, S. Shapira, A. Herbst, *Tetrahedron* **51** **1995** 317-328.
- [44] E. C. Ashby, A. B. Goel, R. N. DePriest, *J. Org. Chem.* **46** **1981** 2429-2431.
- [45] H. A. Staab, P. Kirsch, M. F. Zipplies, A. Weinges, C. Krieger, *Chem. Ber.* **127** **1994** 1653-1665.

- [46] J. L. Sessler, T. D. Mody, D. A. Ford, V. Lynch, *Angew. Chem.* **104** **1992** 461-464.
- [47] S. Nakazawa, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **20** **1962** 584-590.
- [48] S. Coffey, V. Boyd, *J. Chem. Soc.* **1954** 2468-2470.
- [49] J. C. Hinshaw, *Org. Prep. Proc. Int.* **4** **1972** 211-213.
- [50] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **114** **2002** 4350-4386.
- [51] A. Klapars, J. C. Antilla, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **123** **2001** 7727-7729.
- [52] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **31** **1998** 805-818.
- [53] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **31** **1998** 852-860.
- [54] C. Desmarests, R. Schneider, Y. Fort, *J. Org. Chem.* **67** **2002** 3029-3036.
- [55] B. Gradel, E. Brenner, R. Schneider, Y. Fort, *Tetrahedron Letters* **42** **2001** 5689-5692.
- [56] S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Organic Letters* **2** **2000** 1423-1426.
- [57] I. P. Beletskaya, A. D. Averin, A. G. Bessmertnykh, R. Guilard, *Tetrahedron Letters* **42** **2001** 4987-4989.
- [58] I. P. Beletskaya, A. G. Bessmertnykh, R. Guilard, *Tetrahedron Letters* **40** **1999** 6393-6397.
- [59] H. O. House, N. I. Ghali, J. L. Haack, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* **45** **1980** 1807-1817.
- [60] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **55** **1999** 14523-14534.
- [61] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **114** **2002** 1342-1363.
- [62] M. Yamashita, K. Kamura, Y. Yamamoto, K.-y. Akiba, *Chem. Eur. J.* **8** **2002** 2976-2979.
- [63] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart **1986**.
- [64] D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, M. C. R. d. Arellano, *Organometallics* **18** **1999** 3337-3341.
- [65] J. Canty, N. J. Nigel, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1987** 1477-1483.
- [66] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** **1977** 4899-4907.
- [67] SYBYL 6.7, Tripos Assoc., St. Louis, USA, **2001**
- [68] C. Eaborn, K. Kundu, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981** 933-938.

- [69] M. Albrecht, B. M. Kocks, A. L. Spek, G. v. Koten, *J. Organomet. Chem.* **624** **2001** 271-286.
- [70] J. G. Donkervoort, J. L. Vicario, J. T. B. H. Jastrzebski, G. Cahiez, G. v. Koten, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **115** **1996** 547-548.
- [71] M. Pfeffer, E. P. Urriolabeitia, J. Fischer, *Inorg. Chem.* **34** **1995** 643-650.
- [72] A. Suárez, J. M. Vila, M. T. Pereira, E. Gayoso, M. Gayoso, *J. Organomet. Chem.* **335** **1987** 359-363.
- [73] M. I. Bruce, M. J. Liddell, G. N. Pain, *Inorg. Synth. H. D. Kaesz (Ed.):* , Vol. **26** **1989**, 172-173.
- [74] L. Main, B. K. Nicholson, *Advances in Metal-Organic Chemistry*, L. S. Liebeskind (Ed.): Vol. **3** **1994**.
- [75] F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **89** **1977** 305-317.
- [76] K. Noack, U. Schaerer, F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.* **8** **1967** 517-526.
- [77] G. v. Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, A. L. Spek, J. C. Schoone, *J. Organomet. Chem.* **148** **1978** 233-245.
- [78] M. A. Dam, T. Nijbacker, F. J. J. d. Kanter, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, A. L. Spek, *Organometallics* **18** **1999** 1706-1709.
- [79] I. G. Phillips, P. J. Steel, *J. Organomet. Chem.* **140** **1991** 247-255.
- [80] E. C. Constable, T. A. Leese, *J. Organomet. Chem.* **335** **1987** 293-299.
- [81] H. Schumann, W. Wassermann, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **365** **1989** 11-18.
- [82] M. C. Carreño, J. G. Ruano, G. Sanz, M. A. Toledo, A. Urbano, *Synlett* **1997** 1241-1242.
- [83] P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **100** **1988** 1143-1144.
- [84] P. R. Markies, T. Nomoto, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **10** **1991** 3826-3837.
- [85] K. Rasheed, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* **10** **1967** 102-107.
- [86] D. S. C. Black, G. B. Deacon, G. L. Edwards, B. M. Gatehouse, *Aust. J. Chem.* **46** **1993** 1323-1336.
- [87] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **16** **1997** 1810-1812.
- [88] J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **16** **1997** 4415-4420.
- [89] R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **119** **1997** 3830 - 3831.
- [90] K. Nomura, N. Naga, K. Takaoki, A. Imai, *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **130** **1998** L209-L213.

- [91] L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2000** 173-181.
- [92] R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, L.-C. Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **121** **1999** 7822-7836.
- [93] M. H. P. Rietveld, E. G. Klumpers, J. T. B. H. Jastrzebski, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, G. v. Koten, *Organometallics* **16** **1997** 4260-4267.
- [94] A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980** 1156-1160.
- [95] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, G. A. P. Yap, *Organometallics* **17** **1998** 1290-1296.
- [96] P. N. Riley, J. R. Parker, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **18** **1999** 3579-3583.
- [97] K. C. Bass, *Org. Synth., Vol. Coll. Vol. V*, John Wiley & Sons **1973**.
- [98] F. Kakiushi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, S. Murai, *Bull. Chem Soc. Jpn.* **68** **1995** 62-83.
- [99] C. H. Lee, Y.-H. La, J. W. Park, *Organometallics* **19** **2000** 344-351.
- [100] R. R. Schrock, A. L. Casado, J. T. Goodman, L.-C. Liang, P. J. Bonitatebus, W. M. Davis, *Organometallics* **19** **2000** 5325-5341
- [101] M. Nowotny, U. Hanefeld, H. v. Koningsveld, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* **2000** 1877-1878.
- [102] I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, N. B. Karlstedt, A. V. Mitin, A. V. Cheprakov, G. M. Kazankov, *J. Organomet. Chem.* **622** **2001** 89-96.
- [103] D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, Y.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **121** **1999** 9531-9538.
- [104] K. Kiewel, Y. Liu, D. E. Bergbreiter, G. A. Sulikowski, *Tetrahedron Letters* **40** **1999** 8945-8948.
- [105] A. S. Gruber, D. Zim, G. Ebeling, A. L. Monteiro, J. Dupont, *Org. Lett.* **2** **2000** 1287-1290.
- [106] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **14** **1995** 5605-5614.
- [107] B. L. Shaw, S. D. Perera, E. A. Staley, *Chem. Commun.* **1998** 1361-1362.
- [108] T. H. Clingenpeel, A. I. Biaglow, *J. Am. Chem. Soc.* **119** **1997** 5077-5078.
- [109] T. H. Clingenpeel, A. I. Biaglow, *J. Am. Chem. Soc.* **119** **1997** 5469-5470.
- [110] G. P. Rosini, W. T. Boese, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **116** **1994** 9498-9505.
- [111] T. Sakakura, T. Sodeyama, K. Sasaki, K. Wada, M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **112** **1990** 7221-7229.

-
- [112] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford **1988**.
- [113] J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **11** **1972** 1280-1284.

6. Anhang

Röntgenstrukturdaten von 1,8-Bis(N-methylanilino)anthracen 27

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	4231	
Empirical formula	$C_{28}H_{24}N_2$	
Color	yellow	
Formula weight	388.49 gmol^{-1}	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1, (no. 2)	
Unit cell dimensions	$a = 11.77800(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 94.2990(10)^\circ$
	$b = 13.30140(10) \text{ \AA}$	$\beta = 90.3000(10)^\circ$
	$c = 14.7122(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 114.7080(10)^\circ$
Volume	$2086.27(4) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.237 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	0.072 mm^{-1}	
F(000)	824 e	
Crystal size	$0.24 \times 0.18 \times 0.14 \text{ mm}^3$	
θ range for data collection	3.03 to 33.10°	
Index ranges	$-18 \leq h \leq 18$, $-20 \leq k \leq 20$, $-22 \leq l \leq 22$	
Reflections collected	66462	
Independent reflections	15811 [$R_{\text{int}} = 0.0822$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	10703	
Completeness to $\theta = 33.10^\circ$	99.6 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.99 and 0.98	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	15811 / 0 / 541	
Goodness-of-fit on F^2	1.100	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0727$	$wR^2 = 0.1883$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1263$	$wR^2 = 0.2356$
Largest diff. peak and hole	0.974 and $-1.291 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

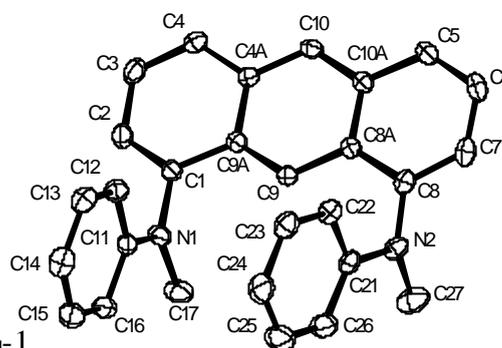


Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2).

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	0.5648(1)	0.8230(1)	-0.4109(1)	0.022(1)
N(2)	0.2588(1)	0.8054(1)	-0.1711(1)	0.021(1)
N(3)	-0.1725(1)	0.8168(1)	0.3787(1)	0.019(1)
N(4)	0.0318(1)	0.8014(1)	0.0818(1)	0.021(1)
C(1)	0.4737(1)	0.7249(1)	-0.4585(1)	0.018(1)
C(2)	0.4999(2)	0.6815(1)	-0.5384(1)	0.024(1)
C(3)	0.4084(2)	0.5840(2)	-0.5859(1)	0.026(1)
C(4)	0.2924(2)	0.5315(1)	-0.5528(1)	0.022(1)
C(4A)	0.2610(1)	0.5739(1)	-0.4694(1)	0.016(1)
C(5)	-0.0069(1)	0.5099(1)	-0.3137(1)	0.021(1)
C(6)	-0.0345(2)	0.5520(2)	-0.2340(1)	0.026(1)
C(7)	0.0558(2)	0.6497(2)	-0.1860(1)	0.024(1)
C(8)	0.1724(1)	0.7036(1)	-0.2185(1)	0.019(1)
C(8A)	0.2059(1)	0.6612(1)	-0.3021(1)	0.016(1)
C(9)	0.3239(1)	0.7133(1)	-0.3382(1)	0.015(1)
C(9A)	0.3528(1)	0.6717(1)	-0.4205(1)	0.015(1)
C(10)	0.1432(1)	0.5220(1)	-0.4329(1)	0.018(1)
C(10A)	0.1139(1)	0.5630(1)	-0.3503(1)	0.017(1)
C(11)	0.6587(1)	0.8183(1)	-0.3563(1)	0.018(1)
C(12)	0.6527(2)	0.7154(1)	-0.3334(1)	0.022(1)
C(13)	0.7464(2)	0.7107(2)	-0.2792(1)	0.025(1)
C(14)	0.8474(2)	0.8071(2)	-0.2457(1)	0.028(1)
C(15)	0.8540(2)	0.9084(2)	-0.2685(1)	0.027(1)
C(16)	0.7608(2)	0.9150(1)	-0.3226(1)	0.023(1)
C(17)	0.5611(2)	0.9278(1)	-0.4253(2)	0.030(1)
C(21)	0.3725(2)	0.8126(1)	-0.1348(1)	0.019(1)
C(22)	0.3838(2)	0.7158(1)	-0.1148(1)	0.022(1)
C(23)	0.4935(2)	0.7217(2)	-0.0753(1)	0.026(1)
C(24)	0.5939(2)	0.8227(2)	-0.0545(1)	0.034(1)
C(25)	0.5835(2)	0.9181(2)	-0.0748(2)	0.038(1)
C(26)	0.4741(2)	0.9142(2)	-0.1146(1)	0.030(1)
C(27)	0.2508(2)	0.9060(2)	-0.1967(2)	0.034(1)
C(31)	-0.0763(1)	0.7961(1)	0.4217(1)	0.017(1)
C(32)	-0.0763(2)	0.7888(1)	0.5138(1)	0.021(1)
C(33)	0.0232(2)	0.7778(1)	0.5606(1)	0.022(1)
C(34)	0.1220(1)	0.7760(1)	0.5143(1)	0.019(1)
C(34A)	0.1259(1)	0.7814(1)	0.4180(1)	0.016(1)
C(35)	0.3327(1)	0.7784(1)	0.2249(1)	0.022(1)
C(36)	0.3332(2)	0.7822(2)	0.1325(1)	0.025(1)
C(37)	0.2319(2)	0.7893(2)	0.0847(1)	0.024(1)
C(38)	0.1330(1)	0.7933(1)	0.1295(1)	0.018(1)
C(38A)	0.1290(1)	0.7902(1)	0.2268(1)	0.016(1)
C(39)	0.0286(1)	0.7943(1)	0.2748(1)	0.016(1)
C(39A)	0.0245(1)	0.7904(1)	0.3697(1)	0.015(1)
C(40)	0.2266(1)	0.7781(1)	0.3698(1)	0.018(1)

C(40A)	0.2309(1)	0.7822(1)	0.2751(1)	0.017(1)
C(51)	-0.2500(1)	0.7437(1)	0.3085(1)	0.017(1)
C(52)	-0.3089(2)	0.7789(2)	0.2430(1)	0.024(1)
C(53)	-0.3883(2)	0.7031(2)	0.1754(1)	0.034(1)
C(54)	-0.4110(2)	0.5921(2)	0.1711(1)	0.034(1)
C(55)	-0.3530(2)	0.5568(2)	0.2361(1)	0.030(1)
C(56)	-0.2738(2)	0.6309(1)	0.3039(1)	0.023(1)
C(57)	-0.1651(2)	0.9286(1)	0.3937(1)	0.028(1)
C(61)	-0.0635(1)	0.7059(1)	0.0403(1)	0.019(1)
C(62)	-0.1547(2)	0.7125(2)	-0.0175(1)	0.023(1)
C(63)	-0.2489(2)	0.6169(2)	-0.0595(1)	0.028(1)
C(64)	-0.2544(2)	0.5127(2)	-0.0465(1)	0.029(1)
C(65)	-0.1634(2)	0.5059(2)	0.0106(1)	0.028(1)
C(66)	-0.0706(2)	0.6002(1)	0.0541(1)	0.024(1)
C(67)	0.0502(2)	0.9089(2)	0.0551(1)	0.034(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(11)	1.388(2)	N(1)-C(1)	1.425(2)
N(1)-C(17)	1.444(2)	N(2)-C(21)	1.4023(19)
N(2)-C(8)	1.433(2)	N(2)-C(27)	1.456(2)
N(3)-C(51)	1.394(2)	N(3)-C(31)	1.4290(18)
N(3)-C(57)	1.452(2)	N(4)-C(61)	1.389(2)
N(4)-C(38)	1.4258(19)	N(4)-C(67)	1.439(2)
C(1)-C(2)	1.364(2)	C(1)-C(9A)	1.437(2)
C(2)-C(3)	1.421(3)	C(3)-C(4)	1.360(2)
C(4)-C(4A)	1.427(2)	C(4A)-C(10)	1.398(2)
C(4A)-C(9A)	1.433(2)	C(5)-C(6)	1.360(2)
C(5)-C(10A)	1.428(2)	C(6)-C(7)	1.421(3)
C(7)-C(8)	1.366(2)	C(8)-C(8A)	1.439(2)
C(8A)-C(9)	1.397(2)	C(8A)-C(10A)	1.434(2)
C(9)-C(9A)	1.396(2)	C(10)-C(10A)	1.398(2)
C(11)-C(16)	1.398(2)	C(11)-C(12)	1.407(2)
C(12)-C(13)	1.383(2)	C(13)-C(14)	1.388(3)
C(14)-C(15)	1.383(3)	C(15)-C(16)	1.388(2)
C(21)-C(26)	1.390(2)	C(21)-C(22)	1.400(2)
C(22)-C(23)	1.384(2)	C(23)-C(24)	1.380(3)
C(24)-C(25)	1.379(3)	C(25)-C(26)	1.391(3)
C(31)-C(32)	1.366(2)	C(31)-C(39A)	1.441(2)
C(32)-C(33)	1.420(2)	C(33)-C(34)	1.360(2)
C(34)-C(34A)	1.424(2)	C(34A)-C(40)	1.400(2)
C(34A)-C(39A)	1.4383(19)	C(35)-C(36)	1.364(2)
C(35)-C(40A)	1.427(2)	C(36)-C(37)	1.422(2)
C(37)-C(38)	1.360(2)	C(38)-C(38A)	1.436(2)
C(38A)-C(39)	1.3983(19)	C(38A)-C(40A)	1.438(2)
C(39)-C(39A)	1.401(2)	C(40)-C(40A)	1.398(2)
C(51)-C(52)	1.400(2)	C(51)-C(56)	1.403(2)
C(52)-C(53)	1.390(3)	C(53)-C(54)	1.382(3)

C(54)-C(55)	1.390(3)	C(55)-C(56)	1.382(2)
C(61)-C(62)	1.402(2)	C(61)-C(66)	1.404(2)
C(62)-C(63)	1.388(3)	C(63)-C(64)	1.388(3)
C(64)-C(65)	1.395(2)	C(65)-C(66)	1.380(2)
C(11)-N(1)-C(1)	120.66(12)	C(11)-N(1)-C(17)	121.09(14)
C(1)-N(1)-C(17)	118.15(13)	C(21)-N(2)-C(8)	119.74(12)
C(21)-N(2)-C(27)	119.10(14)	C(8)-N(2)-C(27)	115.84(13)
C(51)-N(3)-C(31)	121.20(12)	C(51)-N(3)-C(57)	120.22(13)
C(31)-N(3)-C(57)	116.65(13)	C(61)-N(4)-C(38)	119.62(13)
C(61)-N(4)-C(67)	120.23(13)	C(38)-N(4)-C(67)	117.57(14)
C(2)-C(1)-N(1)	121.13(14)	C(2)-C(1)-C(9A)	120.26(15)
N(1)-C(1)-C(9A)	118.61(13)	C(1)-C(2)-C(3)	120.90(15)
C(4)-C(3)-C(2)	120.82(15)	C(3)-C(4)-C(4A)	120.17(15)
C(10)-C(4A)-C(4)	121.91(14)	C(10)-C(4A)-C(9A)	118.57(13)
C(4)-C(4A)-C(9A)	119.52(13)	C(6)-C(5)-C(10A)	120.48(15)
C(5)-C(6)-C(7)	120.76(14)	C(8)-C(7)-C(6)	120.90(15)
C(7)-C(8)-N(2)	119.41(14)	C(7)-C(8)-C(8A)	120.11(15)
N(2)-C(8)-C(8A)	120.40(13)	C(9)-C(8A)-C(10A)	119.08(13)
C(9)-C(8A)-C(8)	122.35(14)	C(10A)-C(8A)-C(8)	118.57(13)
C(9A)-C(9)-C(8A)	121.09(13)	C(9)-C(9A)-C(4A)	120.14(13)
C(9)-C(9A)-C(1)	121.54(13)	C(4A)-C(9A)-C(1)	118.32(13)
C(4A)-C(10)-C(10A)	121.55(14)	C(10)-C(10A)-C(5)	121.25(14)
C(10)-C(10A)-C(8A)	119.57(13)	C(5)-C(10A)-C(8A)	119.18(14)
N(1)-C(11)-C(16)	121.09(14)	N(1)-C(11)-C(12)	120.49(14)
C(16)-C(11)-C(12)	118.42(14)	C(13)-C(12)-C(11)	120.45(16)
C(12)-C(13)-C(14)	120.82(16)	C(15)-C(14)-C(13)	118.89(16)
C(14)-C(15)-C(16)	121.26(17)	C(15)-C(16)-C(11)	120.15(15)
C(26)-C(21)-C(22)	118.45(15)	C(26)-C(21)-N(2)	121.71(15)
C(22)-C(21)-N(2)	119.80(15)	C(23)-C(22)-C(21)	120.59(16)
C(24)-C(23)-C(22)	120.86(16)	C(25)-C(24)-C(23)	118.72(17)
C(24)-C(25)-C(26)	121.39(18)	C(21)-C(26)-C(25)	119.99(17)
C(32)-C(31)-N(3)	119.33(13)	C(32)-C(31)-C(39A)	120.13(13)
N(3)-C(31)-C(39A)	120.42(13)	C(31)-C(32)-C(33)	121.27(14)
C(34)-C(33)-C(32)	120.29(14)	C(33)-C(34)-C(34A)	120.80(13)
C(40)-C(34A)-C(34)	121.06(13)	C(40)-C(34A)-C(39A)	119.61(13)
C(34)-C(34A)-C(39A)	119.33(13)	C(36)-C(35)-C(40A)	120.58(14)
C(35)-C(36)-C(37)	120.39(14)	C(38)-C(37)-C(36)	121.21(15)
C(37)-C(38)-N(4)	121.24(14)	C(37)-C(38)-C(38A)	120.20(14)
N(4)-C(38)-C(38A)	118.56(13)	C(39)-C(38A)-C(38)	121.50(13)
C(39)-C(38A)-C(40A)	119.87(13)	C(38)-C(38A)-C(40A)	118.63(13)
C(38A)-C(39)-C(39A)	121.42(13)	C(39)-C(39A)-C(34A)	118.77(13)
C(39)-C(39A)-C(31)	123.11(13)	C(34A)-C(39A)-C(31)	118.12(13)
C(40A)-C(40)-C(34A)	121.66(13)	C(40)-C(40A)-C(35)	122.35(13)
C(40)-C(40A)-C(38A)	118.66(13)	C(35)-C(40A)-C(38A)	118.99(13)
N(3)-C(51)-C(52)	121.76(14)	N(3)-C(51)-C(56)	119.93(13)
C(52)-C(51)-C(56)	118.28(15)	C(53)-C(52)-C(51)	120.18(16)
C(54)-C(53)-C(52)	121.24(16)	C(53)-C(54)-C(55)	118.75(17)
C(56)-C(55)-C(54)	120.87(18)	C(55)-C(56)-C(51)	120.67(15)
N(4)-C(61)-C(62)	120.87(14)	N(4)-C(61)-C(66)	121.08(14)
C(62)-C(61)-C(66)	118.04(15)	C(63)-C(62)-C(61)	120.62(15)

C(62)-C(63)-C(64)	121.02(16)	C(63)-C(64)-C(65)	118.49(17)
C(66)-C(65)-C(64)	121.05(17)	C(65)-C(66)-C(61)	120.76(15)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (\AA^2).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}].$$

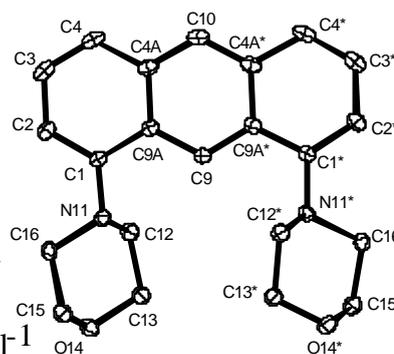
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N(1)	0.016(1)	0.014(1)	0.034(1)	0.004(1)	-0.002(1)	0.005(1)
N(2)	0.026(1)	0.021(1)	0.019(1)	-0.001(1)	-0.004(1)	0.014(1)
N(3)	0.019(1)	0.020(1)	0.021(1)	-0.001(1)	-0.003(1)	0.012(1)
N(4)	0.025(1)	0.022(1)	0.018(1)	0.005(1)	-0.002(1)	0.012(1)
C(1)	0.016(1)	0.016(1)	0.023(1)	0.004(1)	0.001(1)	0.007(1)
C(2)	0.022(1)	0.025(1)	0.027(1)	0.005(1)	0.010(1)	0.011(1)
C(3)	0.031(1)	0.027(1)	0.022(1)	0.000(1)	0.007(1)	0.015(1)
C(4)	0.025(1)	0.020(1)	0.020(1)	-0.003(1)	-0.001(1)	0.010(1)
C(4A)	0.017(1)	0.016(1)	0.016(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.007(1)
C(5)	0.016(1)	0.020(1)	0.026(1)	0.006(1)	0.001(1)	0.005(1)
C(6)	0.019(1)	0.032(1)	0.028(1)	0.010(1)	0.007(1)	0.010(1)
C(7)	0.024(1)	0.034(1)	0.019(1)	0.006(1)	0.005(1)	0.017(1)
C(8)	0.021(1)	0.023(1)	0.017(1)	0.002(1)	0.000(1)	0.013(1)
C(8A)	0.016(1)	0.017(1)	0.016(1)	0.004(1)	0.000(1)	0.008(1)
C(9)	0.015(1)	0.015(1)	0.016(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.006(1)
C(9A)	0.015(1)	0.016(1)	0.016(1)	0.002(1)	-0.001(1)	0.007(1)
C(10)	0.016(1)	0.014(1)	0.022(1)	0.001(1)	-0.004(1)	0.005(1)
C(10A)	0.015(1)	0.017(1)	0.019(1)	0.004(1)	-0.001(1)	0.007(1)
C(11)	0.017(1)	0.018(1)	0.021(1)	0.003(1)	0.003(1)	0.008(1)
C(12)	0.023(1)	0.019(1)	0.024(1)	0.005(1)	0.002(1)	0.010(1)
C(13)	0.032(1)	0.027(1)	0.022(1)	0.004(1)	0.002(1)	0.017(1)
C(14)	0.030(1)	0.038(1)	0.019(1)	0.002(1)	-0.002(1)	0.019(1)
C(15)	0.024(1)	0.028(1)	0.027(1)	-0.002(1)	-0.004(1)	0.009(1)
C(16)	0.021(1)	0.018(1)	0.027(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.007(1)
C(17)	0.025(1)	0.017(1)	0.049(1)	0.005(1)	-0.005(1)	0.010(1)
C(21)	0.022(1)	0.025(1)	0.014(1)	-0.002(1)	0.001(1)	0.013(1)
C(22)	0.025(1)	0.024(1)	0.019(1)	0.001(1)	-0.001(1)	0.013(1)
C(23)	0.027(1)	0.031(1)	0.025(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.017(1)
C(24)	0.024(1)	0.039(1)	0.042(1)	-0.003(1)	-0.004(1)	0.018(1)
C(25)	0.025(1)	0.029(1)	0.057(1)	-0.005(1)	-0.008(1)	0.009(1)
C(26)	0.029(1)	0.022(1)	0.039(1)	-0.002(1)	-0.003(1)	0.012(1)
C(27)	0.041(1)	0.027(1)	0.042(1)	-0.002(1)	-0.010(1)	0.022(1)
C(31)	0.016(1)	0.017(1)	0.019(1)	0.001(1)	-0.001(1)	0.009(1)
C(32)	0.021(1)	0.025(1)	0.018(1)	0.001(1)	0.002(1)	0.012(1)
C(33)	0.026(1)	0.026(1)	0.015(1)	0.002(1)	-0.002(1)	0.013(1)
C(34)	0.021(1)	0.021(1)	0.017(1)	0.002(1)	-0.004(1)	0.010(1)

C(34A)0.017(1)	0.014(1)	0.017(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.006(1)
C(35) 0.015(1)	0.022(1)	0.027(1)	0.001(1)	0.002(1)	0.008(1)
C(36) 0.021(1)	0.030(1)	0.026(1)	0.002(1)	0.006(1)	0.013(1)
C(37) 0.025(1)	0.028(1)	0.019(1)	0.005(1)	0.006(1)	0.013(1)
C(38) 0.020(1)	0.019(1)	0.017(1)	0.004(1)	0.001(1)	0.009(1)
C(38A)0.015(1)	0.016(1)	0.017(1)	0.003(1)	0.001(1)	0.007(1)
C(39) 0.015(1)	0.016(1)	0.017(1)	0.003(1)	-0.001(1)	0.007(1)
C(39A)0.015(1)	0.015(1)	0.017(1)	0.002(1)	-0.001(1)	0.007(1)
C(40) 0.014(1)	0.018(1)	0.021(1)	0.002(1)	-0.003(1)	0.006(1)
C(40A)0.016(1)	0.015(1)	0.019(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.006(1)
C(51) 0.014(1)	0.022(1)	0.017(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.010(1)
C(52) 0.026(1)	0.031(1)	0.022(1)	0.005(1)	-0.001(1)	0.018(1)
C(53) 0.033(1)	0.050(1)	0.026(1)	-0.001(1)	-0.010(1)	0.026(1)
C(54) 0.027(1)	0.047(1)	0.029(1)	-0.012(1)	-0.011(1)	0.018(1)
C(55) 0.025(1)	0.030(1)	0.034(1)	-0.007(1)	-0.004(1)	0.014(1)
C(56) 0.022(1)	0.024(1)	0.024(1)	0.001(1)	-0.003(1)	0.013(1)
C(57) 0.027(1)	0.021(1)	0.039(1)	0.000(1)	-0.004(1)	0.014(1)
C(61) 0.021(1)	0.025(1)	0.015(1)	0.005(1)	0.002(1)	0.012(1)
C(62) 0.024(1)	0.031(1)	0.019(1)	0.007(1)	0.003(1)	0.017(1)
C(63) 0.022(1)	0.042(1)	0.023(1)	0.004(1)	0.000(1)	0.017(1)
C(64) 0.021(1)	0.034(1)	0.031(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.010(1)
C(65) 0.023(1)	0.026(1)	0.036(1)	0.007(1)	0.002(1)	0.009(1)
C(66) 0.022(1)	0.026(1)	0.027(1)	0.010(1)	0.001(1)	0.011(1)
C(67) 0.042(1)	0.024(1)	0.041(1)	0.002(1)	-0.009(1)	0.019(1)

Röntgenstrukturdaten von 1,8-Bis(morpholino)anthracen 29

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	4281	
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂	
Color	yellow	
Formula weight	348.43 g · mol ⁻¹	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c, (no. 15)	
Unit cell dimensions	a = 14.1285(2) Å	α = 90°.
	b = 10.0501(2) Å	β = 98.3350(10)°.
	c = 12.3981(2) Å	γ = 90°.
Volume	1741.85(5) Å ³	
Z	4	



Density (calculated)	1.329 Mg · m ⁻³	
Absorption coefficient	0.085 mm ⁻¹	
F(000)	744 e	
Crystal size	0.04 x 0.06 x 0.22 mm ³	
θ range for data collection	3.11 to 33.17°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	20556	
Independent reflections	3330 [R _{int} = 0.0970]	
Reflections with I > 2σ(I)	2199	
Completeness to θ = 27.50°	99.9 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	1.00 and 0.98	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3330 / 0 / 119	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0579	wR ² = 0.1356
R indices (all data)	R ₁ = 0.0991	wR ² = 0.1586
Largest diff. peak and hole	0.469 and -0.286 e · Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²).
U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U _{eq}
C(1)	0.1027(1)	1.1401(1)	0.1025(1)	0.014(1)
C(2)	0.1354(1)	1.2107(1)	0.0207(1)	0.018(1)
C(3)	0.1266(1)	1.3514(2)	0.0148(1)	0.021(1)
C(4)	0.0872(1)	1.4211(1)	0.0907(1)	0.020(1)
C(4A)	0.0466(1)	1.3520(1)	0.1741(1)	0.017(1)
C(9)	0.0000	1.1415(2)	0.2500	0.014(1)
C(9A)	0.0506(1)	1.2092(1)	0.1779(1)	0.014(1)
C(10)	0.0000	1.4196(2)	0.2500	0.020(1)
N(11)	0.1139(1)	1.0001(1)	0.1147(1)	0.014(1)
C(12)	0.1828(1)	0.9609(1)	0.2108(1)	0.017(1)
C(13)	0.1785(1)	0.8115(1)	0.2266(1)	0.018(1)
O(14)	0.1983(1)	0.7412(1)	0.1325(1)	0.019(1)
C(15)	0.1321(1)	0.7800(1)	0.0391(1)	0.018(1)
C(16)	0.1367(1)	0.9281(1)	0.0189(1)	0.016(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(2)	1.3719(18)	C(1)-N(11)	1.4209(17)
C(1)-C(9A)	1.4486(18)	C(2)-C(3)	1.420(2)
C(3)-C(4)	1.355(2)	C(4)-C(4A)	1.4330(19)
C(4A)-C(10)	1.3996(17)	C(4A)-C(9A)	1.4369(18)
C(9)-C(9A)	1.3995(16)	C(9)-C(9A)*	1.3996(15)
C(10)-C(4A)*	1.3996(17)	N(11)-C(16)	1.4658(16)
N(11)-C(12)	1.4782(16)	C(12)-C(13)	1.5166(19)
C(13)-O(14)	1.4264(16)	O(14)-C(15)	1.4332(17)
C(15)-C(16)	1.5125(19)		
C(2)-C(1)-N(11)	123.18(12)	C(2)-C(1)-C(9A)	119.05(12)
N(11)-C(1)-C(9A)	117.72(11)	C(1)-C(2)-C(3)	121.14(13)
C(4)-C(3)-C(2)	121.36(13)	C(3)-C(4)-C(4A)	119.89(13)
C(10)-C(4A)-C(4)	121.78(13)	C(10)-C(4A)-C(9A)	118.88(13)
C(4)-C(4A)-C(9A)	119.31(13)	C(9A)-C(9)-C(9A)*	121.82(17)
C(9)-C(9A)-C(4A)	119.01(13)	C(9)-C(9A)-C(1)	122.24(12)
C(4A)-C(9A)-C(1)	118.66(11)	C(4A)*-C(10)-C(4A)	121.96(18)
C(1)-N(11)-C(16)	115.87(10)	C(1)-N(11)-C(12)	113.57(10)
C(16)-N(11)-C(12)	108.97(10)	N(11)-C(12)-C(13)	109.50(11)
O(14)-C(13)-C(12)	111.60(11)	C(13)-O(14)-C(15)	110.10(10)
O(14)-C(15)-C(16)	111.26(11)	N(11)-C(16)-C(15)	109.42(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: * -x,y,-z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å²).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}].$$

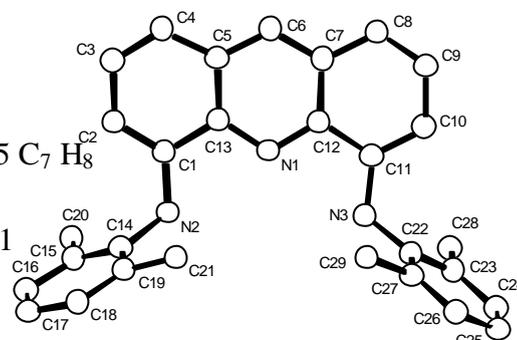
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0.012(1)	0.013(1)	0.015(1)	0.002(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
C(2)	0.015(1)	0.019(1)	0.018(1)	0.004(1)	0.002(1)	-0.002(1)
C(3)	0.017(1)	0.022(1)	0.023(1)	0.009(1)	0.000(1)	-0.004(1)
C(4)	0.019(1)	0.015(1)	0.026(1)	0.007(1)	-0.002(1)	-0.004(1)
C(4A)	0.015(1)	0.014(1)	0.021(1)	0.002(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
C(9)	0.014(1)	0.012(1)	0.014(1)	0.000	-0.001(1)	0.000
C(9A)	0.014(1)	0.014(1)	0.014(1)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
C(10)	0.020(1)	0.012(1)	0.025(1)	0.000	-0.002(1)	0.000
N(11)	0.015(1)	0.014(1)	0.012(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)
C(12)	0.018(1)	0.017(1)	0.013(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.002(1)
C(13)	0.022(1)	0.017(1)	0.015(1)	0.001(1)	0.002(1)	0.004(1)
O(14)	0.021(1)	0.018(1)	0.019(1)	-0.002(1)	0.001(1)	0.005(1)
C(15)	0.018(1)	0.019(1)	0.016(1)	-0.002(1)	0.001(1)	0.000(1)
C(16)	0.016(1)	0.019(1)	0.012(1)	-0.001(1)	0.002(1)	-0.002(1)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2).

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	0.1643	1.1648	-0.0330	0.021
H(3)	0.1487	1.3976	-0.0435	0.025
H(4)	0.0865	1.5156	0.0886	0.025
H(9)	0.0000	1.0470	0.2500	0.017
H(10)	0.0000	1.5141	0.2500	0.023
H(12A)	0.1671	1.0070	0.2765	0.020
H(12B)	0.2483	0.9872	0.1999	0.020
H(13A)	0.2255	0.7854	0.2901	0.022
H(13B)	0.1140	0.7867	0.2422	0.022
H(15A)	0.0664	0.7555	0.0505	0.022
H(15B)	0.1471	0.7314	-0.0259	0.022
H(16A)	0.2015	0.9528	0.0047	0.019
H(16B)	0.0904	0.9525	-0.0459	0.019

Röntgenstrukturdaten von 4,5-Bis-(2',6'-dimethylanilino)acridin 32**Table 1. Crystal data and structure refinement.**

Identification code	3446	
Empirical formula	$\text{C}_{29} \text{H}_{27} \text{N}_3 \cdot 0.5 \text{C}_7 \text{H}_8$	
Color	yellow	
Formula weight	$463.60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$, (no. 14)	
Unit cell dimensions	$a = 15.5258(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 7.7460(3) \text{ \AA}$	$\beta = 126.373(2)^\circ$.
	$c = 26.0860(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2525.97(16) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.219 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	0.072 mm^{-1}	
F(000)	988 e	
Crystal size	$0.36 \times 0.13 \times 0.06 \text{ mm}^3$	



θ range for data collection	2.62 to 28.00°.	
Index ranges	-20 \leq h \leq 20, -10 \leq k \leq 10, -34 \leq l \leq 34	
Reflections collected	42723	
Independent reflections	6102 [$R_{\text{int}} = 0.1023$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	3087	
Completeness to $\theta = 28.00^\circ$	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6102 / 0 / 329	
Goodness-of-fit on F^2	0.948	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0573$	$wR^2 = 0.1392$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1308$	$wR^2 = 0.1617$
Largest diff. peak and hole	0.318 and -0.297 e \cdot \AA^{-3}	

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2).
 U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-0.1148(2)	0.3653(2)	0.0532(1)	0.031(1)
C(2)	-0.2214(2)	0.4029(3)	0.0124(1)	0.050(1)
C(3)	-0.2714(2)	0.5106(4)	0.0310(1)	0.071(1)
C(4)	-0.2170(2)	0.5811(3)	0.0897(1)	0.054(1)
C(5)	-0.1071(2)	0.5419(3)	0.1352(1)	0.032(1)
C(6)	-0.0465(2)	0.6002(2)	0.1977(1)	0.030(1)
C(7)	0.0588(2)	0.5492(2)	0.2418(1)	0.026(1)
C(8)	0.1223(2)	0.5971(2)	0.3070(1)	0.031(1)
C(9)	0.2245(2)	0.5378(2)	0.3471(1)	0.031(1)
C(10)	0.2703(2)	0.4290(2)	0.3254(1)	0.029(1)
C(11)	0.2125(2)	0.3790(2)	0.2628(1)	0.026(1)
C(12)	0.1036(2)	0.4383(2)	0.2191(1)	0.024(1)
C(13)	-0.0548(2)	0.4320(2)	0.1174(1)	0.026(1)
C(14)	-0.1168(2)	0.1394(2)	-0.0132(1)	0.026(1)
C(15)	-0.1670(2)	0.1899(3)	-0.0761(1)	0.037(1)
C(16)	-0.2279(2)	0.0671(3)	-0.1240(1)	0.041(1)
C(17)	-0.2343(2)	-0.1009(3)	-0.1093(1)	0.041(1)
C(18)	-0.1798(2)	-0.1489(3)	-0.0465(1)	0.043(1)
C(19)	-0.1211(2)	-0.0303(3)	0.0027(1)	0.033(1)
C(20)	-0.1560(2)	0.3720(3)	-0.0926(1)	0.065(1)
C(21)	-0.0656(2)	-0.0820(3)	0.0707(1)	0.061(1)
C(22)	0.3456(2)	0.1716(3)	0.2775(1)	0.028(1)
C(23)	0.4447(2)	0.2446(3)	0.3000(1)	0.029(1)
C(24)	0.5352(2)	0.1432(3)	0.3377(1)	0.038(1)
C(25)	0.5284(2)	-0.0254(3)	0.3527(1)	0.041(1)

C(26)	0.4304(2)	-0.0950(3)	0.3299(1)	0.038(1)
C(27)	0.3374(2)	0.0004(3)	0.2920(1)	0.032(1)
C(28)	0.4519(2)	0.4266(3)	0.2835(1)	0.042(1)
C(29)	0.2301(2)	-0.0788(3)	0.2668(1)	0.049(1)
C(30)	0.4743(3)	0.4744(6)	0.5130(2)	0.040(1)
C(31)	0.4845(4)	0.3718(7)	0.4979(2)	0.036(1)
C(32)	0.5481(4)	0.2946(6)	0.4717(2)	0.046(1)
C(33)	0.5892(4)	0.4344(7)	0.4612(2)	0.039(1)
C(34)	0.5744(4)	0.5994(7)	0.4762(2)	0.051(1)
C(35)	0.5880(4)	0.5089(9)	0.4597(3)	0.050(2)
C(36)	0.4944(5)	0.3048(8)	0.4980(3)	0.052(2)
N(1)	0.0476(1)	0.3824(2)	0.1582(1)	0.025(1)
N(2)	-0.0599(1)	0.2645(2)	0.0369(1)	0.030(1)
N(3)	0.2507(1)	0.2733(2)	0.2376(1)	0.031(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(2)	1.366(3)	C(1)-N(2)	1.395(2)
C(1)-C(13)	1.445(3)	C(2)-C(3)	1.408(3)
C(3)-C(4)	1.351(3)	C(4)-C(5)	1.417(3)
C(5)-C(6)	1.388(3)	C(5)-C(13)	1.431(3)
C(6)-C(7)	1.386(3)	C(7)-C(8)	1.420(3)
C(7)-C(12)	1.436(3)	C(8)-C(9)	1.362(3)
C(9)-C(10)	1.418(3)	C(10)-C(11)	1.372(3)
C(11)-N(3)	1.386(2)	C(11)-C(12)	1.443(3)
C(12)-N(1)	1.352(2)	C(13)-N(1)	1.342(2)
C(14)-C(15)	1.391(3)	C(14)-C(19)	1.392(3)
C(14)-N(2)	1.435(2)	C(15)-C(16)	1.400(3)
C(15)-C(20)	1.513(3)	C(16)-C(17)	1.377(3)
C(17)-C(18)	1.376(3)	C(18)-C(19)	1.390(3)
C(19)-C(21)	1.496(3)	C(22)-C(23)	1.399(3)
C(22)-C(27)	1.405(3)	C(22)-N(3)	1.434(2)
C(23)-C(24)	1.386(3)	C(23)-C(28)	1.498(3)
C(24)-C(25)	1.385(3)	C(25)-C(26)	1.374(3)
C(26)-C(27)	1.383(3)	C(27)-C(29)	1.512(3)
C(30)-C(31)	0.941(6)	C(30)-C(34)*	1.109(6)
C(30)-C(30)*	1.375(9)	C(30)-C(36)	1.455(8)
C(30)-C(31)*	1.458(7)	C(30)-C(35)*	1.511(7)
C(30)-C(33)*	1.648(7)	C(30)-C(36)*	1.847(8)
C(30)-C(32)*	1.911(7)	C(31)-C(36)	0.540(7)
C(31)-C(34)*	1.440(8)	C(31)-C(30)*	1.458(6)
C(31)-C(32)	1.613(7)	C(31)-C(31)	2.032(11)
C(32)-C(36)	1.361(7)	C(32)-C(33)	1.365(7)
C(32)-C(35)	1.863(8)	C(32)-C(30)*	1.911(7)
C(33)-C(35)	0.578(7)	C(33)-C(34)	1.395(7)
C(33)-C(30)*	1.648(7)	C(34)-C(35)	0.911(7)
C(34)-C(30)*	1.109(6)	C(34)-C(31)*	1.440(8)
C(34)-C(36)*	1.730(8)	C(35)-C(30)*	1.511(7)

C(36)-C(34)*	1.730(8)	C(36)-C(30)*	1.847(8)
C(2)-C(1)-N(2)	123.86(19)	C(2)-C(1)-C(13)	118.54(19)
N(2)-C(1)-C(13)	117.60(17)	C(1)-C(2)-C(3)	121.2(2)
C(4)-C(3)-C(2)	121.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.7(2)
C(6)-C(5)-C(4)	123.73(19)	C(6)-C(5)-C(13)	117.02(18)
C(4)-C(5)-C(13)	119.22(18)	C(7)-C(6)-C(5)	121.76(19)
C(6)-C(7)-C(8)	123.95(18)	C(6)-C(7)-C(12)	116.78(17)
C(8)-C(7)-C(12)	119.26(18)	C(9)-C(8)-C(7)	119.75(18)
C(8)-C(9)-C(10)	121.79(18)	C(11)-C(10)-C(9)	120.80(18)
C(10)-C(11)-N(3)	124.75(18)	C(10)-C(11)-C(12)	118.99(18)
N(3)-C(11)-C(12)	116.26(17)	N(1)-C(12)-C(7)	122.96(17)
N(1)-C(12)-C(11)	117.61(17)	C(7)-C(12)-C(11)	119.41(17)
N(1)-C(13)-C(5)	123.11(17)	N(1)-C(13)-C(1)	117.56(17)
C(5)-C(13)-C(1)	119.30(17)	C(15)-C(14)-C(19)	121.64(18)
C(15)-C(14)-N(2)	119.81(17)	C(19)-C(14)-N(2)	118.54(17)
C(14)-C(15)-C(16)	118.1(2)	C(14)-C(15)-C(20)	121.16(19)
C(16)-C(15)-C(20)	120.7(2)	C(17)-C(16)-C(15)	121.0(2)
C(18)-C(17)-C(16)	119.6(2)	C(17)-C(18)-C(19)	121.6(2)
C(18)-C(19)-C(14)	118.0(2)	C(18)-C(19)-C(21)	121.3(2)
C(14)-C(19)-C(21)	120.70(19)	C(23)-C(22)-C(27)	121.36(18)
C(23)-C(22)-N(3)	118.95(18)	C(27)-C(22)-N(3)	119.68(18)
C(24)-C(23)-C(22)	117.97(19)	C(24)-C(23)-C(28)	121.3(2)
C(22)-C(23)-C(28)	120.70(18)	C(25)-C(24)-C(23)	121.3(2)
C(26)-C(25)-C(24)	119.9(2)	C(25)-C(26)-C(27)	121.1(2)
C(26)-C(27)-C(22)	118.33(19)	C(26)-C(27)-C(29)	120.45(19)
C(22)-C(27)-C(29)	121.22(18)	C(31)-C(30)-C(34)*	88.9(6)
C(31)-C(30)-C(30)*	75.4(6)	C(34)*-C(30)-C(30)*	162.8(7)
C(31)-C(30)-C(36)	8.1(5)	C(34)*-C(30)-C(36)	83.7(5)
C(30)*-C(30)-C(36)	81.4(5)	C(31)-C(30)-C(31)*	114.1(6)
C(34)*-C(30)-C(31)*	156.1(7)	C(30)*-C(30)-C(31)*	38.6(3)
C(36)-C(30)-C(31)*	119.8(5)	C(31)-C(30)-C(35)*	125.7(6)
C(34)*-C(30)-C(35)*	36.8(4)	C(30)*-C(30)-C(35)*	158.2(7)
C(36)-C(30)-C(35)*	120.2(5)	C(31)*-C(30)-C(35)*	120.0(5)
C(31)-C(30)-C(33)*	145.4(6)	C(34)*-C(30)-C(33)*	56.8(4)
C(30)*-C(30)-C(33)*	137.7(6)	C(36)-C(30)-C(33)*	140.5(4)
C(31)*-C(30)-C(33)*	99.6(5)	C(35)*-C(30)-C(33)*	20.5(3)
C(31)-C(30)-C(36)*	126.4(6)	C(34)*-C(30)-C(36)*	143.0(5)
C(30)*-C(30)-C(36)*	51.2(4)	C(36)-C(30)-C(36)*	132.6(4)
C(31)*-C(30)-C(36)*	13.1(3)	C(35)*-C(30)-C(36)*	107.2(4)
C(33)*-C(30)-C(36)*	86.7(4)	C(31)-C(30)-C(32)*	167.3(6)
C(34)*-C(30)-C(32)*	101.1(5)	C(30)*-C(30)-C(32)*	93.6(5)
C(36)-C(30)-C(32)*	174.9(4)	C(31)*-C(30)-C(32)*	55.3(4)
C(35)*-C(30)-C(32)*	64.7(3)	C(33)*-C(30)-C(32)*	44.4(3)
C(36)*-C(30)-C(32)*	42.4(2)	C(36)-C(31)-C(30)	157.8(13)
C(36)-C(31)-C(34)*	113.8(12)	C(30)-C(31)-C(34)*	50.4(4)
C(36)-C(31)-C(30)*	129.1(12)	C(30)-C(31)-C(30)*	65.9(6)
C(34)*-C(31)-C(30)*	116.0(6)	C(36)-C(31)-C(32)	53.4(10)
C(30)-C(31)-C(32)	141.9(6)	C(34)*-C(31)-C(32)	167.1(5)
C(30)*-C(31)-C(32)	76.8(4)	C(36)-C(31)-C(31)*	151.7(13)
C(30)-C(31)-C(31)*	40.9(4)	C(34)*-C(31)-C(31)*	91.1(5)

C(30)*-C(31)-C(31)*	25.0(2)	C(32)-C(31)-C(31)*	101.6(4)
C(36)-C(32)-C(33)	123.7(5)	C(36)-C(32)-C(31)	18.6(3)
C(33)-C(32)-C(31)	105.5(4)	C(36)-C(32)-C(35)	113.4(4)
C(33)-C(32)-C(35)	10.6(3)	C(31)-C(32)-C(35)	95.1(3)
C(36)-C(32)-C(30)*	66.3(3)	C(33)-C(32)-C(30)*	57.6(3)
C(31)-C(32)-C(30)*	48.0(2)	C(35)-C(32)-C(30)*	47.2(3)
C(35)-C(33)-C(32)	143.7(11)	C(35)-C(33)-C(34)	26.0(8)
C(32)-C(33)-C(34)	119.7(5)	C(35)-C(33)-C(30)*	66.2(9)
C(32)-C(33)-C(30)*	78.1(4)	C(34)-C(33)-C(30)*	41.7(3)
C(35)-C(34)-C(30)*	96.3(7)	C(35)-C(34)-C(33)	16.1(5)
C(30)*-C(34)-C(33)	81.5(5)	C(35)-C(34)-C(31)*	137.1(7)
C(30)*-C(34)-C(31)*	40.8(3)	C(33)-C(34)-C(31)*	122.1(5)
C(35)-C(34)-C(36)*	152.2(7)	C(30)*-C(34)-C(36)*	56.7(4)
C(33)-C(34)-C(36)*	138.2(5)	C(31)*-C(34)-C(36)*	16.6(3)
C(33)-C(35)-C(34)	137.9(13)	C(33)-C(35)-C(30)*	93.3(10)
C(34)-C(35)-C(30)*	46.8(5)	C(33)-C(35)-C(32)	25.7(8)
C(34)-C(35)-C(32)	114.3(6)	C(30)*-C(35)-C(32)	68.1(3)
C(31)-C(36)-C(32)	108.0(12)	C(31)-C(36)-C(30)	14.2(9)
C(32)-C(36)-C(30)	118.7(5)	C(31)-C(36)-C(34)*	49.6(10)
C(32)-C(36)-C(34)*	157.6(5)	C(30)-C(36)-C(34)*	39.6(3)
C(31)-C(36)-C(30)*	37.8(9)	C(32)-C(36)-C(30)*	71.3(4)
C(30)-C(36)-C(30)*	47.4(4)	C(34)*-C(36)-C(30)*	86.7(4)
C(13)-N(1)-C(12)	118.32(16)	C(1)-N(2)-C(14)	119.97(16)
C(11)-N(3)-C(22)	121.69(16)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: * -x+1,-y+1,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters (\AA^2).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

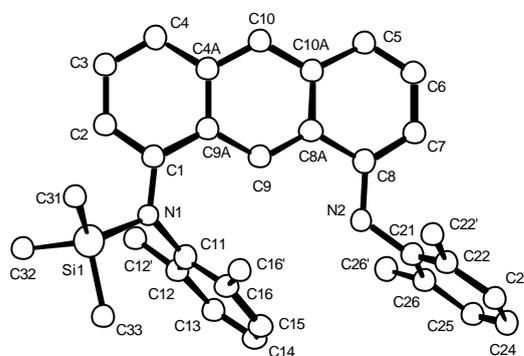
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0.037(1)	0.022(1)	0.030(1)	0.001(1)	0.019(1)	0.005(1)
C(2)	0.048(2)	0.049(2)	0.029(1)	-0.010(1)	0.009(1)	0.018(1)
C(3)	0.050(2)	0.082(2)	0.040(2)	-0.017(1)	0.005(1)	0.038(2)
C(4)	0.048(2)	0.056(2)	0.040(2)	-0.009(1)	0.016(1)	0.027(1)
C(5)	0.039(1)	0.025(1)	0.031(1)	-0.001(1)	0.020(1)	0.007(1)
C(6)	0.039(1)	0.023(1)	0.033(1)	-0.002(1)	0.024(1)	0.002(1)
C(7)	0.032(1)	0.021(1)	0.028(1)	-0.001(1)	0.020(1)	-0.003(1)
C(8)	0.040(1)	0.027(1)	0.032(1)	-0.003(1)	0.024(1)	0.000(1)
C(9)	0.039(1)	0.029(1)	0.026(1)	-0.003(1)	0.020(1)	-0.003(1)
C(10)	0.032(1)	0.030(1)	0.026(1)	0.001(1)	0.017(1)	0.000(1)
C(11)	0.034(1)	0.022(1)	0.030(1)	0.001(1)	0.023(1)	-0.001(1)
C(12)	0.033(1)	0.019(1)	0.026(1)	-0.001(1)	0.020(1)	-0.005(1)
C(13)	0.031(1)	0.022(1)	0.025(1)	0.002(1)	0.017(1)	0.002(1)
C(14)	0.026(1)	0.027(1)	0.030(1)	-0.006(1)	0.018(1)	-0.002(1)

C(15)	0.045(1)	0.039(1)	0.032(1)	-0.006(1)	0.026(1)	-0.014(1)
C(16)	0.047(1)	0.052(2)	0.031(1)	-0.011(1)	0.026(1)	-0.015(1)
C(17)	0.042(1)	0.040(1)	0.049(2)	-0.022(1)	0.031(1)	-0.012(1)
C(18)	0.047(1)	0.025(1)	0.056(2)	-0.008(1)	0.029(1)	-0.004(1)
C(19)	0.034(1)	0.028(1)	0.038(1)	0.002(1)	0.022(1)	0.003(1)
C(20)	0.095(2)	0.055(2)	0.035(1)	-0.002(1)	0.032(2)	-0.032(2)
C(21)	0.075(2)	0.033(1)	0.049(2)	0.008(1)	0.022(2)	-0.006(1)
C(22)	0.035(1)	0.030(1)	0.021(1)	0.001(1)	0.017(1)	0.006(1)
C(23)	0.034(1)	0.031(1)	0.020(1)	-0.002(1)	0.014(1)	0.001(1)
C(24)	0.032(1)	0.044(1)	0.027(1)	-0.005(1)	0.012(1)	0.002(1)
C(25)	0.038(1)	0.039(1)	0.031(1)	0.004(1)	0.013(1)	0.013(1)
C(26)	0.049(2)	0.029(1)	0.034(1)	0.004(1)	0.024(1)	0.007(1)
C(27)	0.040(1)	0.030(1)	0.032(1)	0.000(1)	0.024(1)	0.002(1)
C(28)	0.049(1)	0.038(1)	0.036(1)	0.001(1)	0.023(1)	-0.005(1)
C(29)	0.054(2)	0.043(1)	0.064(2)	0.009(1)	0.043(1)	0.002(1)
N(1)	0.032(1)	0.020(1)	0.025(1)	0.001(1)	0.018(1)	-0.002(1)
N(2)	0.031(1)	0.028(1)	0.028(1)	-0.005(1)	0.017(1)	-0.001(1)
N(3)	0.031(1)	0.034(1)	0.023(1)	0.001(1)	0.014(1)	0.008(1)

Röntgenstrukturdaten von 1-(2',6'-dimethylanilino)-8-(2'',6''-dimethyl-N-trimethylsilyl-anilino)anthracen 104

Table 1. Crystal data and structure refinement

Identification code	3277
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₆ N ₂ Si
Color	yellow orange
Formula weight	488.73 g · mol ⁻¹
Temperature	293 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2₁/c (no.14)
Unit cell dimensions	a = 15.1066(3) Å α = 90 ° b = 7.29280(10) Å β = 99.8510(10) ° c = 25.3849(5) Å γ = 90 °
Volume	2755.41(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.178 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	0.109 mm ⁻¹
F(000)	1048 e
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.15 mm



θ range for data collection	1.94 to 27.31 °	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -9 ≤ k ≤ 9, -28 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected / unique	48261 / 6175 [$R_{\text{int}} = 0.1238$]	
Completeness to $\theta = 27.31$	99.3%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.99 and 0.97	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6175 / 0 / 333	
Goodness-of-fit on F^2	1.093	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0824$	$wR^2 = 0.2483$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1345$	$wR^2 = 0.2663$
Extinction coefficient	0.014(2)	
Largest diff. peak and hole	0.654 and -0.708 e · Å ⁻³	

**Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters (Å²)
with Standard Deviations in Parentheses. a)**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si(1)	0.2348(1)	0.8615(2)	0.4685(1)	0.023(1)
N(1)	0.2772(2)	0.8760(5)	0.4079(1)	0.021(2)
N(2)	0.2243(2)	0.8959(5)	0.2051(1)	0.019(2)
C(1)	0.3617(3)	0.7949(6)	0.4024(2)	0.020(2)
C(2)	0.4233(3)	0.7559(6)	0.4477(2)	0.023(2)
C(3)	0.5051(3)	0.6635(6)	0.4457(2)	0.025(2)
C(4)	0.5280(3)	0.6121(6)	0.3989(2)	0.022(2)
C(4a)	0.4687(3)	0.6526(6)	0.3499(2)	0.020(2)
C(5)	0.4616(3)	0.5909(6)	0.2018(2)	0.023(2)
C(6)	0.4073(3)	0.6381(6)	0.1557(2)	0.024(2)
C(7)	0.3272(3)	0.7413(6)	0.1556(2)	0.021(2)
C(8)	0.3015(3)	0.7929(6)	0.2025(2)	0.019(2)
C(8a)	0.3557(3)	0.7400(5)	0.2529(2)	0.017(2)
C(9)	0.3311(3)	0.7829(6)	0.3015(2)	0.020(2)
C(9a)	0.3859(3)	0.7466(5)	0.3511(2)	0.019(2)
C(10)	0.4911(3)	0.5990(6)	0.3010(2)	0.021(2)
C(10a)	0.4375(3)	0.6413(6)	0.2521(2)	0.019(2)
C(11)	0.2365(3)	1.0125(6)	0.3699(2)	0.018(2)
C(12)	0.2778(3)	1.1839(6)	0.3675(2)	0.024(2)
C(12')	0.3662(3)	1.2294(7)	0.4023(2)	0.031(3)
C(13)	0.2374(4)	1.3125(7)	0.3301(2)	0.034(3)
C(14)	0.1576(4)	1.2749(7)	0.2966(2)	0.037(3)

C(15)	0.1172(3)	1.1059(7)	0.2994(2)	0.030(3)
C(16)	0.1553(3)	0.9716(6)	0.3353(2)	0.024(2)
C(16')	0.1117(3)	0.7847(7)	0.3331(2)	0.029(3)
C(21)	0.1686(3)	0.9601(6)	0.1570(2)	0.021(2)
C(22)	0.1008(3)	0.8453(6)	0.1316(2)	0.025(2)
C(22')	0.0892(3)	0.6559(7)	0.1531(2)	0.033(3)
C(23)	0.0451(3)	0.9096(7)	0.0859(2)	0.029(3)
C(24)	0.0562(3)	1.0833(7)	0.0666(2)	0.029(3)
C(25)	0.1242(3)	1.1961(7)	0.0921(2)	0.028(3)
C(26)	0.1817(3)	1.1369(6)	0.1377(2)	0.023(2)
C(26')	0.2567(3)	1.2567(7)	0.1653(2)	0.029(3)
C(31)	0.2369(4)	0.6181(7)	0.4906(2)	0.038(3)
C(32)	0.2943(3)	1.0160(8)	0.5223(2)	0.036(3)
C(33)	0.1177(3)	0.9509(7)	0.4575(2)	0.030(3)

$$a) U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j \text{ or } U_{\text{iso}}$$

Thermal Parameters (Å) with Standard Deviations in Parentheses

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Si(1)	0.024(1)	0.027(1)	0.020(1)	0.005(1)	0.006(1)	0.002(1)
N(1)	0.024(2)	0.019(2)	0.019(2)	0.001(1)	0.003(1)	0.001(2)
N(2)	0.020(2)	0.022(2)	0.014(2)	0.001(1)	0.001(1)	0.004(1)
C(1)	0.019(2)	0.018(2)	0.023(2)	0.002(2)	0.005(2)	-0.001(2)
C(2)	0.023(2)	0.030(2)	0.017(2)	0.001(2)	0.003(2)	0.001(2)
C(3)	0.023(2)	0.028(2)	0.021(2)	0.005(2)	-0.004(2)	-0.001(2)
C(4)	0.017(2)	0.021(2)	0.026(2)	0.001(2)	0.001(2)	0.002(2)
C(4a)	0.020(2)	0.016(2)	0.022(2)	0.001(2)	0.003(2)	-0.001(2)
C(5)	0.022(2)	0.020(2)	0.028(2)	-0.003(2)	0.006(2)	0.002(2)
C(6)	0.026(2)	0.027(2)	0.018(2)	-0.005(2)	0.006(2)	0.001(2)
C(7)	0.020(2)	0.023(2)	0.020(2)	0.001(2)	0.002(2)	-0.003(2)
C(8)	0.019(2)	0.018(2)	0.021(2)	0.001(2)	0.002(2)	-0.005(2)
C(8a)	0.019(2)	0.015(2)	0.017(2)	-0.003(2)	0.002(2)	-0.004(2)
C(9)	0.020(2)	0.019(2)	0.022(2)	0.002(2)	0.004(2)	-0.001(2)
C(9a)	0.021(2)	0.014(2)	0.020(2)	0.003(2)	0.001(2)	-0.004(2)
C(10)	0.018(2)	0.018(2)	0.027(2)	0.001(2)	0.004(2)	0.002(2)
C(10a)	0.019(2)	0.019(2)	0.019(2)	-0.002(2)	0.004(2)	0.001(2)
C(11)	0.021(2)	0.021(2)	0.014(2)	0.002(2)	0.003(2)	0.003(2)
C(12)	0.029(2)	0.022(2)	0.023(2)	0.001(2)	0.008(2)	-0.002(2)
C(12')	0.034(3)	0.025(2)	0.033(3)	0.001(2)	0.007(2)	-0.010(2)
C(13)	0.041(3)	0.024(2)	0.040(3)	0.007(2)	0.014(2)	0.002(2)
C(14)	0.044(3)	0.036(3)	0.031(3)	0.013(2)	0.010(2)	0.019(2)
C(15)	0.028(2)	0.039(3)	0.025(2)	0.002(2)	0.004(2)	0.012(2)
C(16)	0.023(2)	0.028(2)	0.021(2)	-0.003(2)	0.005(2)	0.005(2)

C(16')0.025(2)	0.033(3)	0.028(3)	-0.006(2)	0.001(2)	0.001(2)
C(21) 0.017(2)	0.025(2)	0.021(2)	-0.002(2)	0.002(2)	0.003(2)
C(22) 0.023(2)	0.029(2)	0.024(2)	-0.003(2)	0.003(2)	-0.001(2)
C(22')0.028(2)	0.033(3)	0.036(3)	-0.003(2)	0.002(2)	-0.007(2)
C(23) 0.023(2)	0.034(3)	0.026(2)	-0.008(2)	-0.001(2)	0.001(2)
C(24) 0.027(2)	0.037(3)	0.021(2)	-0.002(2)	-0.002(2)	0.009(2)
C(25) 0.034(3)	0.030(2)	0.022(2)	0.005(2)	0.004(2)	0.004(2)
C(26) 0.024(2)	0.029(2)	0.018(2)	0.001(2)	0.005(2)	0.003(2)
C(26')0.027(2)	0.029(3)	0.031(3)	0.002(2)	0.003(2)	-0.004(2)
C(31) 0.043(3)	0.032(3)	0.043(3)	0.013(2)	0.015(2)	0.001(2)
C(32) 0.036(3)	0.047(3)	0.024(3)	-0.003(2)	0.006(2)	0.004(2)
C(33) 0.029(2)	0.038(3)	0.025(2)	-0.001(2)	0.010(2)	0.004(2)

Bond Distances in (Å)

Si(1) - N(1)	1.770(4)	Si(1) - C(31)	1.861(5)
Si(1) - C(32)	1.877(5)	Si(1) - C(33)	1.861(5)
N(1) - C(1)	1.436(5)	N(1) - C(11)	1.448(5)
N(2) - C(8)	1.399(5)	N(2) - C(21)	1.439(5)
C(1) - C(2)	1.382(6)	C(1) - C(9a)	1.455(6)
C(2) - C(3)	1.417(6)	C(3) - C(4)	1.346(6)
C(4) - C(4a)	1.434(6)	C(4a) - C(9a)	1.432(6)
C(4a) - C(10)	1.398(6)	C(5) - C(6)	1.354(6)
C(5) - C(10a)	1.434(6)	C(6) - C(7)	1.425(6)
C(7) - C(8)	1.366(6)	C(8) - C(8a)	1.449(6)
C(8a) - C(9)	1.383(6)	C(8a) - C(10a)	1.434(6)
C(9) - C(9a)	1.409(6)	C(10) - C(10a)	1.397(6)
C(11) - C(12)	1.404(6)	C(11) - C(16)	1.413(6)
C(12) - C(12')	1.508(7)	C(12) - C(13)	1.399(7)
C(13) - C(14)	1.378(7)	C(14) - C(15)	1.383(7)
C(15) - C(16)	1.394(7)	C(16) - C(16')	1.510(7)
C(21) - C(22)	1.393(6)	C(21) - C(26)	1.406(6)
C(22) - C(22')	1.506(7)	C(22) - C(23)	1.395(6)
C(23) - C(24)	1.379(7)	C(24) - C(25)	1.388(7)
C(25) - C(26)	1.391(6)	C(26) - C(26')	1.507(6)

Bond Angles in (°)

C(33) - Si(1) - C(32)	103.0(2)	C(33) - Si(1) - C(31)	110.3(2)
C(33) - Si(1) - N(1)	108.9(2)	C(32) - Si(1) - C(31)	111.9(2)
C(32) - Si(1) - N(1)	113.4(2)	C(31) - Si(1) - N(1)	109.2(2)
C(11) - N(1) - C(1)	120.1(3)	C(11) - N(1) - Si(1)	116.5(3)
C(1) - N(1) - Si(1)	121.3(3)	C(21) - N(2) - C(8)	120.3(3)
C(9a) - C(1) - C(2)	117.4(4)	C(9a) - C(1) - N(1)	123.4(4)
C(2) - C(1) - N(1)	119.2(4)	C(3) - C(2) - C(1)	122.4(4)
C(4) - C(3) - C(2)	121.5(4)	C(4a) - C(4) - C(3)	119.4(4)
C(10) - C(4a) - C(9a)	119.9(4)	C(10) - C(4a) - C(4)	120.2(4)
C(9a) - C(4a) - C(4)	120.0(4)	C(10a) - C(5) - C(6)	119.7(4)
C(7) - C(6) - C(5)	121.6(4)	C(8) - C(7) - C(6)	120.8(4)

C(8a) - C(8) - C(7)	119.6(4)	C(8a) - C(8) - N(2)	116.7(4)
C(7) - C(8) - N(2)	123.6(4)	C(10a) - C(8a) - C(9)	119.4(4)
C(10a) - C(8a) - C(8)	118.6(4)	C(9) - C(8a) - C(8)	122.0(4)
C(9a) - C(9) - C(8a)	123.3(4)	C(9) - C(9a) - C(4a)	116.9(4)
C(9) - C(9a) - C(1)	123.8(4)	C(4a) - C(9a) - C(1)	119.3(4)
C(10a) - C(10) - C(4a)	122.5(4)	C(10) - C(10a) - C(8a)	117.9(4)
C(10) - C(10a) - C(5)	122.6(4)	C(8a) - C(10a) - C(5)	119.5(4)
C(16) - C(11) - C(12)	120.5(4)	C(16) - C(11) - N(1)	119.5(4)
C(12) - C(11) - N(1)	120.0(4)	C(13) - C(12) - C(12')	119.4(4)
C(13) - C(12) - C(11)	118.7(4)	C(12') - C(12) - C(11)	121.8(4)
C(14) - C(13) - C(12)	121.3(5)	C(15) - C(14) - C(13)	119.5(5)
C(16) - C(15) - C(14)	121.6(4)	C(16') - C(16) - C(15)	118.8(4)
C(16') - C(16) - C(11)	122.7(4)	C(15) - C(16) - C(11)	118.4(4)
C(26) - C(21) - C(22)	121.8(4)	C(26) - C(21) - N(2)	119.9(4)
C(22) - C(21) - N(2)	118.3(4)	C(23) - C(22) - C(22')	121.2(4)
C(23) - C(22) - C(21)	118.3(4)	C(22') - C(22) - C(21)	120.5(4)
C(24) - C(23) - C(22)	120.8(4)	C(25) - C(24) - C(23)	120.3(4)
C(26) - C(25) - C(24)	120.8(4)	C(26') - C(26) - C(25)	121.3(4)
C(26') - C(26) - C(21)	120.6(4)	C(25) - C(26) - C(21)	118.0(4)