

8. Experimenteller Teil

8.1 Meßgeräte und Präparationsmethoden

Präparation von micellaren Lösungen.

In einem typischen Experiment wurden 3 ml einer Lösung von 0,5 mg des Ru²⁺-Amphiphils im Rollrandgläschen bei verringertem Druck (100 mbar) am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Dazu wurde das Rollrandgläschen in einen 50ml Kolben NS 29 gestellt. Anschließend wurde der dünne Film über Nacht im Vakuum (10 mbar) getrocknet und mit 10 ml gereinigtem Wasser (Milli-Q Wasser, Millipore) überschichtet. Bei einer Badtemperatur von 50°C wurde die Suspension des Amphiphil durch Ultraschallbehandlung mit der Titanspitze (Ø: 2 mm, Stufe 4) des Tip-Sonicators (Heat Systems Ultrasonics, Inc. W220F) in eine micellare Lösung überführt.

Probenpräparation von Porphyrinaggregaten in Rutheniumkomplexen.

Nach der obenstehenden Präparation wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein Moläquivalent des Magnesiumporphyrins (**46**) wurde in 0,5 ml Methylenchlorid gelöst. Diese wurden zu der beschallten und abgekühlten micellaren Rutheniumlösung zugegeben.. Die Probe wurde kurz geschüttelt, so dass eine Emulsion entstand und weitere fünf Minuten beschallt.

Für die nachfolgenden UV- und Fluoreszenzmessungen wurde die Lösung auf ca. 1/10 der Konzentration verdünnt.

Probenpräparation von Porphyrinaggregaten in SDS-Micellen.

Eine 10⁻⁴ M Lösung des Magnesiumporphyrins (**46**) in 0,5 ml Methylenchlorid wurde zu 10 ml einer wässrigen 10⁻² M SDS Lösung (Milli-Q-Wasser) zugegeben, kurz geschüttelt und zusammen fünf Minuten lang beschallt. Für die Messung des UV- Spektrums wurde die Lösung soweit verdünnt, dass die Konzentrationen ca 10⁻³ mol/l SDS und 10⁻⁵ molare Lösung des Magnesiumporphyrins entsprachen. Der gleiche Versuch wurde ohne Zugabe von Methylenchlorid wiederholt.

Quenchversuche mit Methylviologen.

Eine beschallte wässrige micellare Lösung aus 10^{-6} mol/l Ru-C18 und 10^{-6} mol/l Magnesiumporphyrin (**46**) wurde jeweils mit drei Äquivalenten / zwanzig Äquivalenten / hundert Äquivalenten und zweihundert Äquivalenten wässriger Methylviologenlösung versetzt, kurz vermischt und sofort vermessen. Eingestrahlt wurde bei der Wellenlänge von 447 nm. Diese entspricht der Wellenlänge der längstwelligsten Bande im UV- Spektrum der beschallten Lösung.

Transmissionselektronenmikroskopische Messungen (TEM).

Ein Tröpfchen (10 μ l) der frisch beschallten wässrigen Lösung wurde auf dem hydrophilisierten Kohlenstofffilm des Kupferdrahtnetzes aufgetragen (60s Plasmabehandlung mit 8W durch ein BALTEC MED 020 Gerät). Überschüssige Flüssigkeit wurde abgesaugt und die Probe an der Luft getrocknet. Die mikroskopische Messung wurde mit einem Philips CM 12 Gerät durchgeführt. Die schichtartige Struktur der mehrschaligen Micellen war bereits bei niedriger Elektronendosis (<100 e/A) gut zu erkennen und wurde bei stärkerer Strahlendosis (>100 e/A) zerstört.

Cryo-Elektronenmikroskopie.

Ein Tröpfchen (10 μ l) der frisch beschallten wässrigen Lösung wurde auf dem hydrophilisierten Kohlenstoffgrid aufgetragen. Durch Absaugen der überschüssigen Flüssigkeit wurde ein dünner Film präpariert. Dieser wurde sofort in flüssigem Ethan eingefroren. Dann wurde die Probe mit einem Gatan Cryo-Halter Modell 626 in das Philips CM 12 Elektronenmikroskop transferiert und bei einer Proben temperatur von -175°C mikroskopiert. Die Defocussierung war in allen Fällen auf $-1,2 \mu$ eingestellt.

Absorptionsspektren.

Gemessen wurde mit einem LAMBDA 16 Spektrometer (Perkin-Elmer) unter Verwendung von Quarz-Küvetten (Hellma) mit einer Schichtdicke von 10 mm.

Fluoreszenzspektren.

Gemessen wurde mit einem MPF-44-B Fluoreszenzspektrometer unter Verwendung von 10 mm Fluoreszenzküvetten (Hellma).

Kernresonanzspektren (NMR).

Die Spektren wurden mit den Spektrometern AMX 500, AC 250 oder AC 270 SY von Bruker gemessen worden. Die Werte der chemischen Verschiebung δ [ppm] beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS).

Massenspektren (MS).

Gemessen wurde mit den Geräten CF 5 DF, MAT 112S oder MAT 711 (Varian-MAT). Verwendete Ionisierungsarten waren Elektronenstoßionisation (EI) oder Atomstoßionisation (FAB) mit Detektion positiver oder negativer Ionen.

Dünnschichtchromatographie (DC).

Es wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien der Firma Merck verwendet. Zur Detektion wurden sie mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm oder 366 nm bestrahlt, oder mit I₂-Dämpfen sichtbar gemacht.

Präparative Säulenchromatographie.

Hierfür wurde Kieselgel 60 (230-400 mesh) verwendet. Die verschiedenen Laufmittelgemische sind bei den Synthesevorschriften aufgeführt.

8.2 Synthesevorschriften

9,10- Dihydroxy-Octadecansäure (1).

Zu einer gerührten Lösung aus 5 ml 4 % wässriger Osmiumtetroxidlösung, 0,7 g (0,79 mmol) Kaliumhexacyanoferrat-III, 32 g (2,3 mmol) Kaliumcarbonat und 30 ml t-Butanol wurden die vorher deprotonierten und in 60 ml Wasser gelösten 0,22 g (0,79 mmol) Elaidinsäure zugegeben und 1 h bei 40°C gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde über DC verfolgt (Fließmittel: PE/EA 3:1).

Nach Ende der Umsetzung wurde 1 h bei 30°C mit 1 g Natriumsulfit erwärmt, das organische Lösungsmittel wurde abrotiert und die wässrige Lösung wurde mit Ether extrahiert. Schließlich wurde über Magnesiumsulfat getrocknet.

Man erhielt 0,12 g (48,6 % der Theorie) der Dihydroxyverbindung als hellgelbes Pulver.



MS (FAB, pos) m/z: 315 (M-H)⁺

¹H-NMR (250 MHz, DMSO):

δ 0,8(t,3H,CH₃), 1,4(m,10H,CH₂), 2,2(t,2H,CH₂COOH)

3- Nonanon-1-ol (2).

0,02 g (0,05 mmol) Tetrachlorogold (III)-säure Trihydrat wurden in Wasser vorgelegt und 0,175 g (1,25 mmol) 3-Nonin-ol zugetropft. Der Ansatz wurde 1 h 20 min bei 70°C unter Rückfluss gekocht.

Der Ansatz wurde mit Wasser verdünnt, mit Ether extrahiert und über Kieselgel gesäult (Laufmittel: Petrolether/ Ethylacetat 2:1,5). Man erhielt 0,1 g (50,63 % der Theorie) 3-Nonanon-1-ol.



MS (FAB, pos.) m/z: 159 (M+H)⁺, 141(M-OH)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) :

δ 0,9(t,3H,CH₃), 1,3(m,4H,(CH₂)₂), 1,6(p,2H,CH₂), 1,8(p,2H,CH₂), 2,4(t,2H,CH₂),
2,6(t,2H,CH₂), 3,6 (t,2H,CH₂OH)

Nonan-3,4-dion-1-ol (3).

0,003 g (0,0138 mmol) RuO₂ wurden auf 0°C gekühlt, vorgelegt und mit 1,373 g (6,42 mmol) Natriumperjodat (in Form von 10 % wässriger Natriumperjodatlösung) versetzt. 0,3 g (2,14 mmol) 3-Nonin-1-ol wurden in 22,6 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, und es wurden weitere 5 ml der 10 % wässrigen Natriumperjodatlösung zugegeben.

Nach 20 min Rühren wurde mit Salzsäure ein pH von 1 eingestellt, und weitere 48 h bei 70°C erwärmt. Nach Extraktion mit Ether und Trocknen über Magnesiumsulfat erhielt man 0,18 g (49 % d.Th.) der Dicarbonylverbindung.

C₉H₁₆O₃ (172 g/mol)

MS (FAB, pos.) m/z: 173 (M+H)⁺

¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ 197 (C=O), keine Alkinkohlenstoffe mehr vorhanden

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) :

δ 0,8(t,3H,CH₃), 1,2(m,4H,CH₂), 1,6(m,2H,CH₂), 2,75(m,4H,CH₂), 3,9(t,2H,CH₂OH)

4-Hydroxydecanol (4).

2,58 g (6,59 mmol) Quecksilberdiacetat wurden vorgelegt und in einer Mischung aus 8 ml Tetrahydrofuran und 5,3 ml Wasser gelöst. 1,03 g (6,59 mmol) Trans-4-decenol wurden unter Wasserbadkühlung zugegeben und 7 min gerührt. Die anfangs gelbliche Lösung wurde im Verlauf der Umsetzung farblos.

Es wurden 6,59 ml 3 M Natriumhydroxid Lösung zugegeben, gefolgt von 6,59 ml 0,5 M Natriumborhydrid Lösung in 5 ml 3 M Natriumhydroxidlösung. Der Ansatz wurde 70 min gerührt.

Es wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen resultierten 0,7 g 4-Hydroxydecanol (61 % der Theorie).



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 0,9(t,3H,CH₃), 1,4(m,12H,CH₂), 2,0(m,2H, CH₂), 3,7(p,1H, CHOH), 3,9(p,2H,CH₂OH)

[N-{2-[2-(3-Carboxypropionylamino)-ethyl]disulfanyl}-ethyl]-bernsteinsäure (6).

16,22 g (71,40 mmol) getrocknetes Cystamindihydrochlorid wurden zusammen mit 14,38 g (0,14 mol) Bernsteinsäureanhydrid in 350 ml absolutem Chloroform gelöst. Unter Rühren wurden 14,6 g (71,40 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 50 ml absolutem Chloroform zugetropft. Es wurde 1 h auf 50°C erhitzt. Der Dicyclohexylurethan Niederschlag wurde abfiltriert und mit 1 N Salzsäure sowie 1 N Kaliumhydrogencarbonatlösung gewaschen.

Die Chloroformphase wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, der erneute Niederschlag von weiterem Dicyclohexylurethan wurde wiederum abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 6,53 g (18,55 mmol) (26 % der Theorie) des hellgelblich öligen Produkts.



MS (FAB,neg.) m/z: 351 (M-H)⁻

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 2,6(m,8H,HOOC(CH₂)₂CO), 2,9(m,4H,CH₂S), 3,8(m,4H,CH₂NH), 8,0(s,2H,NH)

N- (Ethylen-2-Benzhydrylsulfanyl) –bernsteinsäure (7).

Eine Lösung von 1,65 g (6,8 mmol) Aminoethyldiphenylmethylthiol und 0,7 g (5,2 mmol) Bernsteinsäureanhydrid in 27 ml Methylenchlorid und 0,7 ml Triethylamin wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde die Lösung mit verdünnter salzsaurer Lösung versetzt.

Die Methylenchloridphase enthielt nach dem Einrotieren 1,9 g (5,54 mmol = 82 % der Theorie) eines gelben Öls.

$C_{19}H_{21}O_3SN$ (343 g/mol)

MS (FAB,neg.) m/z: 342 (M-H)⁻

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) :

δ 2,4(t,2H,CH₂), 2,6(t,2H,CH₂), 2,7(t,2H,CH₂), 3,4(q,2H,CH₂), 5,1(s,1H,SCH),
7,5(m,10H,Aromat)

Elementaranalyse: ber.: C = 66,5 %, H = 6,1 %, N = 4,1 %, S = 9,3 %

gef.: C = 65,8 %, H = 6,1 %, N = 4,2 %, S = 9,2 %

11-Hydroxyundec-9-insäure (8).

In einem gut ausgeheiztem Dreihalskolben wurden 14,9 g (0,7 mol) Lithiumamid vorgelegt. Der Dreihalskolben war mit einem Quickfitverschluß ausgestattet, durch den Ammoniakgas eingeleitet wird. Mit Hilfe eines Trockeneis/Methanol Kühlbads wurden 500 ml flüssiges Ammoniak in den Kolben einkondensiert. Der Dreihalskolben war über einen Schliffstopfen mit Hahn mit zwei Waschflaschen verbunden, deren zweite mit Paraffin gefüllt war, so dass ein Druckausgleich unter Luftfeuchtigkeitsausschluß ermöglicht wurde.

Im Folgenden wurden über ein Silicoseptum unter starkem Rühren, vorsichtig 18,2 ml (0,32 mol) frisch destilliertes Propin-1-ol zugetropft. Der Ansatz wurde eine Stunde gerührt, wobei die Temperatur des Trockeneisbads sich auf etwas über – 40°C erhöhen sollte, so dass der flüssige Ammoniak leicht siedete.

Daraufhin wurden über das Siliconseptum 7,55 g (0,05 mol) ω -Bromooctansäure in 250 ml absolutem Tetrahydrofuran zugetropft. Man ließ den Ansatz 8 h bei Siedetemperatur rühren, anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, wobei der Ammoniak verdampfte.

Das Gemisch wurde mit 5 N wässriger Salzsäure hydrolysiert. Es wurde mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert.

Man erhielt die Hydroxyundecinsäure als hellgelbes Pulver in einer Ausbeute von 1,43 g (24 % d.Lit.).

$C_{11}H_{20}O_3$ (198 g/mol)

MS (FAB, pos.) m/z: 199 (M+H)⁺, 143 (-(CH₂)₇COOH)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) :

δ 1,1(m,6H,CH₂), 1,6(m,2H,CH₂), 1,7(p,2H,CH₂CH₂COOH), 2,3(t,2H,CH₂COOH),
2,4(t,2H,C \equiv CCH₂), 4,1(s,2H,C \equiv CCH₂OH), 11,6(sb,1H,COOH)

Elementaranalyse: ber.: C =66,6%, H =9,1%

gef.: C =65,9%, H =9,1%

11-Hydroxyundec-9-in-säuremethyamid (9).

1,5 g (7,58 mmol) 11-Hydroxyundec-9-in-säure wurden in 114 ml absolutem Chloroform vorgelegt, mit 0,77 g (15,16 mmol) Triethylamin versetzt und gerührt. Die Lösung wurde im Eisbad gekühlt und langsam 0,82 g (7,58 mmol) Chlorameisensäureethylester, gelöst in 38 ml absolutem gekühlten Chloroform zugetropft.

Es bildete sich das gemischte Anhydrid. Der Ansatz wurde 3 h unter Eiskühlung weitergerührt. Danach wurden langsam 0,5 g (7,58 mmol) Methylammoniumchlorid, gelöst in einem eisgekühlten Gemisch von 42 ml Ethanol, 15 ml Triethylamin und 3 ml Wasser, zugetropft. Die klare gelbe Lösung wurde über Nacht gerührt. Nach Abrotieren des Lösungsmittels erhielt man 1,59 g (7,58 mmol, 100 % d. Th.) eines gelblichen Öls, welches nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Chloroform/Acetonitril 8:2), in weißen Kristallen auskristallisierte.

$C_{12}H_{21}O_2N$ (211 g/mol)

MS (FAB, pos.) m/z:

212 (M+H)⁺, 156 (M-CONHCH₃ + 2H)⁺, 125 (M-(CH₂)₂CONHCH₃ + H)⁺

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) :

δ 1,2(m, 10H, CH₂), 1,6(m, 4H, CH₂), 1,95(Restsignal CH₃CN vom Laufmittel),
2,0(t, 2H, CH₂CONH), 2,6(t, 3H, CH₃NH), 3,4(t, 2H, CH₂), 3,9(s, 2H, CH₂OH),
6,8(s, 1H, NH)

14-tert-Butylsilanyl-tetradeca-12,13-dien-10-in-säuremethylester (11).

Zu 0,5 ml (3,26 mmol) 2-Bromvinyltrimethylsilan, gelöst in 6,3 ml entgastem, trockenem Toluol, wurden 0,32 ml n- Propylamin und 0,23 g (0,187 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium gegeben. Dazu wurden unter Argonatmosphäre 1,91 g (9,76 mmol) Undecinsäuremethylester und 0,1 g (0,53 mmol) Kupfer(I)iodid gelöst in 10 ml Toluol langsam zugetropft und 19 h bei 25°C gerührt.

Der Reaktionsansatz wurde mit Ether verdünnt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das ölige Rohprodukt wurde mit Kieselgel gesäut (Fließmittelgemisch Ether/Petrolether 1:1). Es resultierten 0,29 g (1,0 mmol = 30 % d.Th.) des weißpulvrigen Produkts.

$C_{17}H_{30}O_2Si$ (294 g/mol)

MS (FAB, neg.) m/z: 295(M+H)⁺, 279(M-CH₃), 263(M-OCH₃), 73(Si(CH₃)₃)⁺

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) :

δ 0(s, 9H, Si(CH₃)₃), 1,4(m, 12H, CH₂), 1,8(Rest vom C≡CH vom Edukt, Integral 0,3H),
2,1(t, 2H, CH₂), 2,3(t, 2H, CH₂), 3,6(s, 3H, CO₂CH₃), 5,9(d, 1H, CH), 6,2(d, 1H, CH)

[(2-Acetylamino-ethyl-carbamoyl)-methyl]-carbaminsäure-tert-butylester (12).

1,18 g (4,3 mmol) des N-Boc- geschützten Glycinsuccinimidesters wurden zusammen mit 0,4 ml (4,15 mmol) N-Acetylethylendiamin in 18 ml Dimethoxyethan gelöst und 90 min bei 30°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, wobei das abgespaltene N-Hydroxysuccinimid ausfiel und abfiltriert wurde. Nach Einrotieren der Chloroformphase erhielt man 0,76 g (71 % d.Th.) des pulvrigen weißen Produkts.

$C_{11}H_{21}O_4N_3$ (259 g/mol)

MS (FAB, pos.) m/z: 260 (M + H)⁺, 204 (M - C₄H₉ + H)⁺

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) :

δ 1,4(s,9H,tert.Butyl-CH₃),2,0(s,3H,COCH₃),3,3(s,4H,NH(CH₂)₂NH),
3,7(d,2H,NHCH₂CO), 5,5(s,1H,NH), 6,6(s,1H,NH), 7,2(s,1H,NH)

Elementaranalyse: gef.: 51,11% C, 15,7% N, 8,07% H

ber.: 50,96% C, 16,2% N, 8,10% H

Trans-Hex-3-ensäure-2,5-dioxo-pyrrolidin-1-yl-ester (13b).

5 g (43,14 mmol) N-Hydroxysuccinimid wurden zusammen mit 4,2 g (43,14 mmol) trans-3-Hexensäure in 215,7 ml Methylenchlorid und 7 ml Pyridin gelöst und 20 min bei 0°C gerührt. Im Folgenden wurden 9,8 g Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben, und der Ansatz wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das gebildete Dicyclohexyluretan wurde abfiltriert, und der Ansatz in Methylenchlorid wurde mit 4 % Salzsäure, sowie 8 % Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert.

Man erhielt 4,47 g (49,1 % d.Th.) des trans-3-Hexensäure-N-Succinimidesters.

$C_{10}H_{13}O_4N$ (211 g/mol)

MS (FAB pos.) m/z: 212 (M+H)⁺, 97 (M- N-Hydroxysuccinimid-H)⁺

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) :

δ 0,8(t,3H,CH₃),1,9(p,2H,=CHCH₂CH₃),2,6(s,4H,CO(CH₂)₂CO),
5,4(m,1H,COCH₂CH=),5,6(m,1H,COCH₂CH=)

N-(2-Acetylamino-ethyl)-2-amino-acetamid (14).

0,11 g (0,42 mmol) des Boc-geschützten Produkts wurden zusammen mit 0,24 ml einer 3 M Salzsäurelösung in Ethylacetat eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Daraufhin wurde mit Ethylacetat und Wasser verdünnt, die wässrige Phase, welche das Hydrochlorid des entschützten Amins enthält, wurde abgetrennt und über einen Anionenaustauscher (DOWEX 1X2) filtriert. Nach Einrotieren des Lösungsmittels und Trocknen erhielt man 0,04 g (0,25 mmol) (60% d.Th.) des einseitig entschützten freien Amins.

C₆H₁₃N₃O₂ (159 g/mol)

MS (EI) m/z: 159 (M), 144 (M-CH₃), 87 (NH₂CH₂CO)

¹H-NMR (250 MHz, D₂O) :

δ 1,9(s,3H,COCH₃), 3,3(m,6H,CH₂NH)

Trans-Hex-3-ensäure[(2-acetylamino-ethylcarbamoyl)-methyl]-amid (15).

0,5 g (3,14 mmol) des Glycin-N-Acetyldiamin-Säureamids wurden zusammen mit 0,66 g (3,14 mmol) 3-Hexensäuresuccinimidester in 1,1 ml Dimethoxyethan gelöst.

Die milchige Lösung wurde 10 min im Ultraschallbad beschallt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wurde abrotiert, und der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen.

Das abgespaltene N-Hydroxysuccinimid fiel aus und konnte abfiltriert werden.

Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 0,26 g (32 % d.Th.) des weißen pulvrigen Produkts.

$C_{12}H_{21}N_3O_3$ (255 g/mol)

MS (EI,80eV/3kv,140-160°C) m/z: 255 (M)

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$) :

δ 0,8(t,3H,CH₃),1,8(s,3H,COCH₃),2,0(p,2H,CH=CHCH₂CH₃),
2,8(d,2H,COCH₂CH=CH),3,7(s,2H,COCH₂NH),3,8(s,4H,NH(CH₂)₂NH),
5,5(m,2H,CH₂CH=CHCH₂)

2-(2-Amino-ethyl)-isoindole-1,3-dion (16).

10 g (9,79 mmol) N-Acetylethylendiamin wurden in 14 ml Methylenchlorid gelöst. Es wurden 1,52 g (10,28 mmol) Phtalsäureanhydrid und 1 ml Triethylamin dazugegeben. Der Ansatz wurde 20 min bei 50°C weitergerührt. Der Ansatz wurde mit Methylenchlorid/Wasser extrahiert und die organische Phase wurde einrotiert. Man erhält 0,35 g (15 %d.Th.) des Produkts.

$C_{12}H_{12}O_3N_2$ (232 g/mol)

MS (EI,80eV,80-120°C) m/z: 232 (M)

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$) :

δ 2,3(s,3H,COCH₃), 3(t,2H,NHCH₂), 3,5(t,2H,NHCH₂), 7,7(m,4H,Aromat)

(2-Acetylamino-ethyl)-carbaminsäure-2,2,2-trichlorethylester (17).

0,36 g (3,55 mmol) N-Acetylethylendiamin wurden unter Schutzgasatmosphäre mit 4,2ml 1 N Natronlauge versetzt. Innerhalb von einer Stunde wurden bei 0°C 1,51 g (7,12 mmol) Trichloroethylchloroformiat gelöst in 0,9 ml 1 N Natronlauge zugetropft. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der Reaktionsansatz wurde mit Ethylacetat ausgeschüttelt und einrotiert. Man erhielt 1,8 g (91 % d.Th.) des wachsartigen Produkts.



MS (EI,80eV/3kv,110°C) m/z: 276 (M)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 2,0(s,3H,COCH₃),3,4(s,4H,NH(CH₂)₂NH),4,7(s,2H,OCH₂),6,0(sb,1H,NH),
6,5(sb,1H,NH)

(2-tert-Butoxycarbonylaminoethyl)-carbaminsäure-2,2,2-trichloroethylester (18).

Zu 1 g (6,24 mmol) N-Boc-ethylendiamin in 7,3 ml 1 N Natronlauge wurden bei 0°C und unter Argonatmosphäre 1,72 ml (12,48 mmol) Trichlorethylchloroformat in 1,58 ml 1 N Natronlauge zugetropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Ethylacetat erhielt man 1,26 g (60,55 % d.Th.) des Produkts.



MS (EI,80eV,80°C) m/z: 334 (M), 131(CH₂CCl₃)⁺,262(M-Boc-NH)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 1,4(s,9H,Boc),3,4(m,4H,NH(CH₂)₂NH),4,7(s,2H,CH₂),4,9(sb,1H,NH), 5,6(sb,1H,NH)

(2-Ammoniumhydrochlorid-ethyl)-carbaminsäure-2,2,2-trichloroethylester (19).

0,39 g (1,17 mmol) N-Boc- N'-Trichlorethylformat- ethylendiamin wurden 3 h mit 55,6 ml Trifluoressigsäure gerührt.

Die Trifluoressigsäure wurde abgezogen und der Rückstand wird in Ether aufgenommen.

Das Produkt fiel als Salz aus. Man erhielt 0,18 g (58 % d.Th.) des Produkts.

$C_5H_{10}O_2N_2Cl_4$ (270 g/mol)

MS (FAB, pos.) m/z: 235(M-Cl)⁺

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, CD₃OD) :

δ 2,7(t, 2H, NH₂CH₂), 3,2(t, 2H, NH₂CH₂), 4,2(s, 2H, OCH₂CCl₃)

{[2-(2,2,2-Trichloro-ethoxycarbonylamino)-ethyl-carbamoyl]-methyl}-carbaminsäure-tert-butylester (20).

2,70 g (10 mmol) N'-Trichlorethylformat- Ethylendiaminhydrochlorid wurden mit 2,75 g (10 mmol) Boc-Glycinsuccinimidester in 8 ml absolutem Chloroform und 6 ml absolutem Dimethoxyethan gelöst und zusammen mit 0,6 ml Triethylamin kurz im Ultraschallbad beschallt. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Ansatz wurde in Chloroform aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Einrotieren des Lösungsmittels erhielt man 3,89 g (99 % d.Th.) des Produkts.

$C_{12}H_{20}N_3O_5Cl_3$ (391 g/mol)

MS (EI, 80eV, 160°C) m/z: 391(M), 335(M-C₄H₉+H⁺)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) :

δ 1,4(s, 9H, Boc), 3,4(m, 4H, NH(CH₂)₂NH), 3,7(d, 2H, NHCH₂CO), 4,7(s, 2H, CH₂CCl₃), 5,4(sb, 1H, NH), 6,0(sb, 1H, NH), 7,0(sb, 1H, NH)

Carbonsäuretert-butylester 4-nitro-phenylester (21).

10,61 g (0,076 mmol) 4-Nitrophenol wurden mit 24,24 g Natriumcarbonat in 100 ml Dioxan gelöst. Es wurden 16,64 g (73,3 mmol) Di-tert.-butyldicarbonat (hygroskopisch), ebenfalls in

100 ml Dioxan gelöst, zugegeben. Die Suspension wurde 1 h am Rückfluss gekocht, dann auf 0°C gekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde auf ein Drittel des Volumens eingeeengt, mit 300 ml Wasser verdünnt und 30 min bei 0°C gerührt. Das Produkt wurde durch Filtration abgetrennt und getrocknet. Die Ausbeute betrug 14,12 g (79 % d.Th.).

$C_{11}H_{13}O_5N$ (239 g/mol)

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$) :

δ 1,6(2,9H,Boc), 7,4(d,2H,1-H'/5-H'), 8,3(d,2H,2-H'/4-H')

2-(2,2'-Dipyridylmethylene)diethylmalonat (22).

11 ml (0.1 mol) frisch destilliertes Titan-tetrachlorid wurden zu 25 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Die Lösung wurde, unter Stickstoffatmosphäre bei 0°C, langsam zu 200 ml absolutem Tetrahydrofuran zugetropft, was zu einer heftigen Wärmeentwicklung führte. Der Ansatz nahm eine zitronengelbe Färbung an. 9.2 g (0.05 mmol) getrocknetes 2,2'-Dipyridylketon und 10.15 ml (0.05 mol) frisch destillierter Malonsäurediethylester wurden, gefolgt von 16 ml Pyridin in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran, innerhalb von 45 min zugegeben. Die rötliche, zunehmend zähflüssig und dunkler werdende Reaktionslösung, wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 50 ml Wasser zugegeben und die Phasen separiert. Die organische Phase wurde einrotiert und in Ethylacetat aufgenommen. Die wässrigen Phasen wurden drei mal mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand zwei mal mit viel Ether und Zusatz von minimalen Mengen Ethylacetat umkristallisiert. Das Produkt fiel in Form schwach rötlicher Kristalle aus.

Ausbeute: 4,04g (12,5 %)

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ (326 g/mol)

MS (EI) m/z: 326 (M), 298 (M-C₂H₄)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 1,1(t,6H, CH_3),4,2(q,4H, CH_2),7,1(d,2H,1-H'),7,3(m,2H,3-H'),
7,6(m,2H,2-H'),8,6(d,2H,4H')

2-(Dipyridin-2-ylmethyl)malonsäure (23).

Zu 9.8 g (30 mmol) des Dimalonats wurden 5,6 g (0.1 mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser und 200 ml Ethanol zugegeben, und 4 h unter Rückfluss gekocht.

Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in 90 ml Wasser gelöst. Durch langsames Zutropfen von 52 ml 12 % Perchlorsäure (100 mmol) bei 5°C, wurde das Kaliumsalz in die freie Säure überführt.

Kaliumperchlorat kristallisierte aus, wurde abfiltriert und mit 30 ml Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde bei niedrigen Temperaturen einrotiert. Als Produkt fielen weiße Kristalle in einer Ausbeute von 8 g (99 %) an. Der Restgehalt an Kaliumperchlorat konnte über Säulenchromatographie auf Silicagel (Aceton / Methanol /Wasser 6:2:1) entfernt werden. Dies war für den darauffolgenden Schritt aber nicht notwendig.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (270 g/mol)

MS (EI) m/z: 272 ($\text{M}^+ + 2$), 225 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{H}$)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, D_2O) :

δ 7,7(m,4H,1-h',3-H'), 8,4(t,2h,2-H'), 8,7(d, 2H,4-H')

2-(Dipyridin-2-ylmethyl)tetrabutylammoniummalonat (24).

8 g (33 mmol) der freien Säure wurden durch Neutralisation mit 83,7 ml 20 % Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (2 Äquivalente) in das Ditetrabutylammoniumsalz überführt. Dieses ist in organischen Lösungsmitteln wesentlich besser löslich als die freie Säure. Das entstandene Wasser wurde im Vakuum ohne Erwärmen abgezogen. Es resultierten 22,66 g (31,3 mmol), 95 % Ausbeute des erwarteten Produkts.

$\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{N}_2$ (724 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 0,8(t,24H,CH₃),1,3(m,16H,CH₂CH₃),1,6(m,16H,CH₂CH₂), 3,1(t,16H,NCH₂),
6,9(d,2H,1-H'), 7,4(m,2H,3-H'),7,7(m,2H,2-H'),8,3(d,2H,4-H')

Diocadec-9-cis-enyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen]malonat (25).

1,43 g (1,90 mmol) (24) und 3,16 g (9,49 mmol) Oleylbromid wurden in 44,3 ml Dimethylformamid gelöst und unter Stickstoffatmosphäre bei 60°C über Nacht gerührt.

Der Ansatz wurde auf die Hälfte seines Volumens eingeengt und mit 200 ml Aceton verdünnt. Im Kühlschrank kristallisierte das Produkt über Nacht aus.

Es wurde mit Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet. Es wurde aus Aceton/Chloroform umkristallisiert.

Nach dem Umkristallisieren resultierten 0,13 g des Produkts (11 % d.Th.).

$\text{C}_{50}\text{H}_{78}\text{O}_4\text{N}_2$ (770 g/mol)

MS (FAB,pos.) m/z: 771 (M+H)⁺, 503 (M-C₁₈H₃₇O+2H⁺)⁺

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 1,1(t,6H,CH₃),1,3(s,52H,CH₂),1,9(m,4H,CH₂),2,0(m,4H,CH₂),
4,1(t,4H,CO₂CH₂),7,0(d,2H,1-H'),7,5(m,2H,3-H'),8,1(m,2H,2-H'),
8,6(m,2H,4-H')

Bis(bipyridin)dichlororuthenium(II) (26).

7,80 g (30 mmol) Rutheniumtrichlorid-trihydrat und 1,80 g (43 mmol) Lithiumchlorid wurden in 60 ml Dimethylformamid Rückfluss gekocht. Dabei wurde ständig ein konstanter Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet. 9,40 g (58 mmol) 2,2'-Bipyridin wurden innerhalb von 30 min portionsweise zugegeben. Daraufhin wurde unter stetigem Stickstoffdurchleiten 5 h am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz auf

200ml Aceton gegossen und 16 h im Kühlschrank aufbewahrt. Das dunkelviolette Produkt wurde filtriert, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 8,90 g (17,1 mmol) 59 %.

$C_{20}H_{16}N_4RuCl_2$ (484 g/mol)

MS (FAB, pos.) m/z: 484 (M)⁺, 449 (M-Cl)⁺

¹H-NMR (250 MHz, DMSO, d⁶) :

δ 7,0(d,2H,1-H'), 7,5(m,2H,3-H'), 8,1(m,2H,2-H'), 8,6(m,2H,4-H')

Elementaranalyse : ber.: 49,50 % C, 3,30 % H, 11,51 % N

gef.: 48,92 % C, 3,51 % H, 11,23 % N

Di(2,2'-bipyridin){dioctadec-9-cis-enyl(dipyridylmethylen)malonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat (27).

2,60 g (5 mmol) (26) und 3,69 g (4,8 mmol) Dioctadec-9-cis-enyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen]malonat (25) wurden 4 h in 400 ml Ethanol unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss gekocht. Das Ethanol wurde auf 100 ml eingengt. 200 ml einer 10 mmol Ammoniumhexafluorophosphat enthaltenden wässrigen Lösung wurden zugefügt. Im Kühlschrank fiel über Nacht ein roter Niederschlag aus. Es wurde über Celite abfiltriert mit Wasser und Diethylether gewaschen, aus Diethylether umkristallisiert und an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Die Ausbeute betrug 800 mg (11,25% d.Th.).

$C_{70}H_{94}N_6O_4RuP_2F_{12}$ (1474 g/mol)

MS (FAB, pos.) m/z: 1329 (M-PF₆)⁺, 1184 (M-2PF₆)⁺

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) :

δ 1,1(t,6H,CH₃), 1,3(m,56H,CH₂), 1,9(m,4H,CH₂), 2,0(m,4H,CH₂), 3,5(m,2H,CH₂), 4,2(m,2H,CO₂CH₂), 5,4(m,CH=CH), 7,2(d,2H,1-H'), 7,3-8,8(m,22H,Bipyridin)

Acrylsäure- 12-Bromo-dodecylester (28).

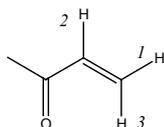
1,15 ml (14,138 mmol) Acrylsäurechlorid (1,5 Äquiv.) wurden unter Eiskühlung zu 2,5 g (9,43 mmol) (1Äquiv.) 1-Brom-dodecanol und einem Tropfen Pyridin in 10 ml absolutem Chloroform zugegeben. Man ließ den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen und 5 h am Rückfluss kochen. Anschließend wurde er zwei Tage im Kühlschrank gelagert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen. Es resultierten 2,65 g (8,33 mmol) 88,3 % d.Th. des hellgelblich-öligen Acrylsäureesters.

$C_{15}H_{27}O_2Br$ (319 g/mol)

MS (EI,80eV) m/z: 319 (M), 239 (M-Br), 55 (M-COCH=CH₂)

¹H-NMR (250 MHz,CDCl₃) :

δ 1,2-1,4(m,16H,CH₂), 1,6(m,2H,CH₂CH₂O), 1,8(p,2H,CH₂CH₂Br), 3,3(t,2H,CH₂Br), 4,1(t,2H,CH₂O), 5,7(dd,1H,C=C-H1), 6,0(dd,1H,C=C-H2), 6,4(dd,1H,C=C-H3)



Elementaranalyse: ber.: C = 56 %, H = 8,5 %

gef.: C = 55,8 %, H = 8,6 %

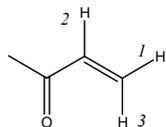
Bis(2,2'-bipyridin)(di(acryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat (29).

1 g (3,13 mmol) (28) wurden mit 0,79 g (1,04 mmol) des Tetrabutylammonium-Dipyridylmalonats (24) in 60 ml Dimethylformamid umgesetzt. Die Reaktion erfolgte bei 60°C unter Stickstoffatmosphäre und unter Lichtausschluss. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei 40°C einrotiert. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus Diethylether und wenig Ethylacetat gereinigt und getrocknet. Man erhielt 0,5 g (0,67 mmol) hellgelblicher Kristalle (65 % d.Th.).

$C_{44}H_{62}O_8N_2$ (746 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 0,8 –1,5(m,16H, CH_2), 1,6(m,8H, CH_2), 4,1(t,4H, $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$), 4,2(t,4H, $\text{Py}_2\text{C=C-CO}_2\text{CH}_2$), 5,8(d,2H, C=C-H1), 6,1(m,2H, C=C-H2), 6,4(d,2H, C=C-H3), 7,1(d,2H,1-H'), 7,2(m,2H,3-H'), 7,7(m,2H,2-H'), 8,6(d,2H,4-H')



Bis(2,2'-bipyridin)(di(acryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat (30).

Die Darstellung erfolgte vollständig analog zur Synthese von (27). Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Chloroform/Methanol 10:0,5). Die Ausbeute betrug 34 % d.Th. des hellrötlichen Komplexes.

$\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_8\text{RuP}_2\text{F}_6$ (1450 g/mol)

MS (FAB, pos.) m/z: 1305 (M-PF_6)⁺, 1160 (M-2PF_6)⁺, 748 (Ligand + 2H^+)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 0,8–1,5(m,16H, CH_2), 1,6(m,8H, CH_2), 4,1(t,4H, $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$), 4,2(t,4H, $\text{Py}_2\text{C=C-CO}_2\text{CH}_2$), 5,8(d,2H, C=C-H1), 6,1(m,2H, C=C-H2), 6,4(d,2H, C=C-H3), 6,9–8,7(verschiedene m,24H,Aromatensignale)

Propionsäure-12-Bromo-dodecylester (31).

14,14 mmol Propionsäurechlorid (1,23ml) wurden (im Stinkraum) unter Schutzgas und Eiskühlung zusammen mit 2,5 g (9,43 mmol) Bromdodecylalkohol in 10 ml absolutem Chloroform gelöst und mit einem Tropfen absolutem Pyridin versetzt. Der Ansatz wurde gerührt, bis er sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte, und dann 5 h am Rückfluss gekocht. Der Ansatz wurde zwei Tage im Kühlschrank gekühlt. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und über Kieselgel gesäult. (Laufmittel: Ethylacetat/Hexan 1:5., das Produkt ist in der ersten Fraktion enthalten). Ausbeute : 85 % d.Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Br}$ (321 g/mol)

MS (EI,80eV) m/z: 321 (M), 241 (M-Br)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 1,1(t,3H,CH₃), 1,2-1,4(m,16H,CH₂), 1,6(m,2H,CH₂CH₂O), 1,8(p,2H,CH₂CH₂Br),
2,3(q,2H,OCO-CH₂), 3,4(t,2H,CH₂Br), 4,0(t,2H, CH₂OC=O)

Bis(2,2'-bipyridin)(di(propyloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat (32).

1,99 g (6 mmol=3 Äquiv.) Brompropionsäuredodecylester wurden unter Schutzgas in 120 ml Dimethylformamid gelöst. Unter Rühren wurden 1,51 g (2 mmol)Tetrabutylammonium 2-(2,2'Dipyridylmethylen)malonat zugegeben und bei 60°C über Nacht gekocht. Der Ansatz wurde bei 40°C im Vakuum einrotiert und säulenchromatographisch (Laufmittel: Chloroform/Methanol 10:0.5) gereinigt.

$\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{O}_8\text{N}_2$ (750 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 1,1(t,6H,CH₃), 1,2-1,5(m,40H,CH₂), 1,6(m,4H,CH₂CH₂O), 2,3(q,4H,OCO-CH₂),
4,0(t,4H, CH₂OC=O), 7,1(d,2H,1-H'), 7,3(m,2H,3-H'), 7,6(m,2H,2-H'), 8,6(d,2H,4-H')

Bis(2,2'-bipyridyl)((2,2'-dipyridylmethylen)dipropionsäuredodecylestermalonat)-rutheniumIIdihexafluorophosphat (33).

Die Darstellung erfolgt vollständig analog zur Synthese von (27). Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Chloroform/Methanol 10:0,5).

Man erhielt 30 % des rötlichen Komplexes.

$\text{C}_{64}\text{H}_{82}\text{O}_8\text{N}_6\text{RuP}_2\text{F}_{12}$ (1454 g/mol)

MS (FAB,pos.) m/z: 1309 (M-PF₆)⁺, 1164 (M-2PF₆+ H⁺)⁺

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) :

δ 1,1(t,6H, CH_3), 1,2-1,5(m,40H, CH_2), 1,6(m,4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2,3(q,4H, OCO-CH_2), 4,0(t,4H, $\text{CH}_2\text{OC=O}$), 7,1(d,2H,1- H'), 7,3(m,2H,3- H'), 7,4-7,5(m,4H,Bipy), 7,6(m,2H,2- H'), 7,7-8,3(m,12H,Bipy), 8,6(d,2H,4- H')

Diammonium-Diaqua-disulfato-Eisen-Dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylenmalonat] (34).

0,08 g (0,10 mmol) des Dioctadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylen]malonats wurden in 8,5 ml trockenem Ethanol gelöst und zusammen mit 0,03 g Mohr'schem Salz $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ unter Stickstoffatmosphäre vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Gleich nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fielen weiße in Chloroform lösliche Kristalle aus.

Ausbeute: 0,11g (100 %)

$\text{C}_{50}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{FeS}_2$ (1022 g/mol) , $\text{C}_{50}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{FeS}_2 \cdot 2\text{NH}_4^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1102 g/mol)

(FAB,pos) m/z: 1027 $[\text{FeLigand}(\text{H}_2\text{SO}_4)_2+\text{H}]^+$, 775 Ligand $+\text{H}^+$

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{DMSO-d}_6, \text{CDCl}_3$)

Im Vergleich zum Referenzspektrum des freien Liganden [7,2(d,2H,H-3/3'), 7,3(t,2H,H-5/5'), 7,7(t,2H,H-4/4'), 8,7(d,2H,H-6/6')] sind alle Signale extrem verbreitert und machen im Aromatenbereich eine Zuordnung zur Aufspaltungsart unmöglich.

Diammonium-Diaqua-disulfato-Eisen-2,2'-Dipyridinyl-3,3'-dicarboxydioctadecylester (35).

0,2 g (0,27 mmol) 2,2'-Dipyridinyl-3,3'-dicarboxydioctadecylester wurden zusammen mit 0,08 g (0,27 mmol) Mohrschem Salz in 25ml trockenem Ethanol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre vier Stunden unter Rückfluß gekocht.

Ausbeute: 0,28 g (100 %)

$\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{FeS}_2$ (997 g/mol) , $\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{FeS}_2 \cdot 2\text{NH}_4^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1069 g/mol)

(FAB,pos) m/z: 1002 [FeLigand(H₂SO₄)₂+H]⁺

¹H-NMR (500 MHz,DMSO-d₆), temperiert auf 100°C (bei Raumtemperatur nicht löslich)

δ 0,9(s,6H,CH₃),1,2(m,64H,CH₂),4,0(t,4H,CO₂CH₂),7,5(t,6H,H-5,H-5'),7,8,3(d,6H, H-4', H-4),8,8(d,6H,H-6,H-6')

Die Signale unterscheiden sich kaum vom NMR-Spektrum des freien Liganden.

Es konnte keine Verschiebung der Aromatenprotonen direkt neben dem Stickstoff festgestellt werden, die beiden anderen Protonen weisen eine leichte Verschiebung von 0,05 ppm auf.

Elementaranalyse:

ber.: N = 5,0 %, C = 56 %, H = 8,6 %, S = 6,2 %, O = 18,7 %, Fe = 5,4 %,

gef.: N = 3,6-3,8 %, C = 48-50 %, H = 8,6-9,2 %, S = 10,0-11,5 %

Tris(2,2'-bipyridin-5-carbonsäure)- eisen(II)- dihexafluorophosphat (36).

1,5 g (7,5 mmol) [2,2']Bipyridinyl-5-carbonsäure wurden zusammen mit 0,98 g (2,5 mmol)

Mohrschem Salz [Fe(SO₄)₂(NH₄)₂·6H₂O] in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und gerührt.

Der entstandene violette Komplex wurde nach 20 min Rühren mit einer Lösung von 7,69 g Ammoniumhexafluorophosphat in 10 ml Wasser versetzt. Nach kurzem Rühren wurde der Ansatz über Nacht im Kühlschrank gekühlt. Die als Niederschlag entstandenen violetten Kristalle wurden filtriert mit verdünnter wässriger HPF₆-Lösung gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Umkristallisation erfolgte aus einem Methanol/ Chloroform/Hexan - Gemisch.

Ausbeute: 1,98 g (2,38 mmol) = 95 %

FeC₃₃H₂₄O₆N₆·2PF₆ (832 g/mol)

MS (FAB,pos.)

m/z: 800 (M-PF₆)⁺, 655 (M- H⁺-2PF₆)⁺, 455 (M-bpyCO₂H-H⁺-2PF₆)⁺

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, D_2O , CD_3OD) :

7,6(s,6H,H-6',H-5'), 7,8(s,3H,H-6), 8,2(s,3H,H-7'),8,6(s,3H,H-4), 8,7(s,6H,H-7,H-4')

Bis(2,2'-bipyridin-5-carbonsäure)-N(-N,N-dihexadecyl-2-aminoethyl)-(2,2'-bipyridin-5-carboxamid)-eisen(II)- dihexafluorophosphat (37).

0,6 g (0,72 mmol) $\text{Fe}(\text{bpyCO}_2\text{H})_3 \cdot 2 \text{PF}_6$ wurden in einem Gemisch von 150 ml der trockenen Lösungsmittel Dimethylformamid/Dichloromethan im Verhältnis 1:1 gelöst und eine der drei vorhandenen Säurefunktionen wurde durch Zugabe von 0,09 g (0,70 mmol) o-Benzotriazol-1-yltetramethyluronium-hexafluorophosphat(HBTU), 0,1 g (0,70 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT), 0,075 g (0,70 mmol) N-Methylmorpholin (NMM) und 0,09 g (0,70 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin aktiviert. Nach kurzem Rühren fügte man 0,125g (0,24 mmol) $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$ hinzu und rührte den Ansatz 2 Stunden bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum einrotiert. Der dunkelviolette Komplex wurde mit Diethylether, Toluol und Wasser gewaschen, um Reste von nicht umgesetzten Amin, und die zugegebenen Reagenzien abzutrennen. Es resultierten 0,65 g (0,57 mmol), 79,2 % d. Th. des dunkelvioletten Komplexes.

$\text{FeC}_{67}\text{H}_{94}\text{O}_5\text{N}_8$ (1146 g/mol), $\text{FeC}_{67}\text{H}_{94}\text{O}_5\text{N}_8 \cdot 2\text{PF}_6$ (1436 g/mol)

MS (FAB,pos.)

m/z: 1147 $[\text{M} - 2\text{PF}_6 + \text{H}]^+$, 947 $[\text{M} - 2\text{PF}_6 - \text{bpyCO}_2\text{H} + \text{H}]^+$, 693 $[\text{Fe}(\text{bpyCO}_2)_2\text{bpyCONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD , DMSO) :

δ 0,9(t,6H,CH₃),1,4(m,52H,CH₂),1,7(m,4H,NCH₂CH₂),
2,4(s,2H,NHCH₂CH₂NR₂),2,9(s,4H,NCH₂CH₂),3,0(s,2H,
NHCH₂CH₂NR₂),7,5(m,6H,bpy),7,9(m,4H,bpy),
8,2(m,2H,bpy),8,4(m,1H,bpy),8,6(t,3H,bpy),8,75(t,4H,bpy),9,2(d,1H,bpy)

Bei den Dubletts bei 7,0 ppm, 7,75 ppm, 8,1 ppm handelt es sich um aromatische Verunreinigungen durch nichtabgetrenntes Hydroxybenzotriazol.

3-Brommethylbenzaldehyd (38).

6 g (30,6 mmol) 3-Brommethylbenzonnitril werden bei 0°C in 60 ml Chlorbenzol gelöst. Unter Schutzgasatmosphäre werden innerhalb von 20 min 36,8 ml DIBAL (1M Lösung in Toluol) zugetropft. Der Ansatz wird 1 h bei 0°C gerührt und mit 100 ml Chloroform verdünnt. Die Imin- Zwischenstufe wird durch Hydrolyse mit 10 % Salzsäure (unter Eiskühlung) und 1 h Rühren in den Aldehyd überführt und mit Chloroform extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels resultieren 5 g eines gelblichen Öls, welches aus 5 ml Ether und 30 ml Hexan umkristallisiert wird. Man erhielt 3,25 g (80 % d.Lit.) weiße Kristalle von 3-Brom-methyl-benzaldehyd.

C_8H_7OBr (199 g/mol)

MS (EI, 80eV) m/z: 198 $[M]^+$

1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$)

δ 4,4 (s,2H,CH₂), 7,4 (t,1H,H-4'), 7,6 (d,1H,H-3'), 7,7 (d,1H,H-5'), 7,8 (s,1H H-5'), 9,9 (s,1H,CHO)

Elementaranalyse : ber.: 48,24 % C, 3,52 % H

gef.: 48,41 % C, 3,56 % H

2-Methylthioacetat-benzaldehyd (39).

Zu 4,44 g (22,5 mmol) 3-Bromomethylbenzaldehyd gelöst in 74 ml Aceton, wurden 3,06 g (26,86mmol) Kaliumthioacetat zugegeben . Der Ansatz wurde 4 h unter Rückfluss gekocht (Farbänderung von milchig weiß nach gelbbraun) und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.(Weiß-gelblicher KBr Niederschlag). Der Ansatz wurde mit Wasser hydrolysiert, das Aceton wurde abrotiert und es wurde mit Ether extrahiert. Es resultierten 4,13 g (21,29 mmol) eines dunkelbraunen Öls (95 % d.Th.), welches ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe umgesetzt wurde.

$C_{10}H_{10}O_2S$ (194 g/mol)

MS (EI,80 eV) m/z: 194 [M]⁺

¹H-NMR (270 MHz):

δ 2,3(s,3H,CH₃), 4,1(s,2H,CH₂), 7,4(m,4H,Aromat), 9,9(s,1H,CHO)

Elementaranalyse: ber.: C = 62,00 %, H = 5,20 %

gef.: C = 61,84 %, H = 5,30 %

2-Diethylphosphonat-methyl-benzonitril (40).

6,85 g (34,9 mmol) 2-Brommethylbenzonitril wurden in 20 ml (90 mmol) Triethylphosphit gelöst und unter Rühren auf 140°C erhitzt. Das bei der Reaktion frei werdende Ethylbromid (Sdp. 37-40°C) wurde abdestilliert, und der Ansatz wurde über Nacht bei 140°C gerührt. Der Überschuss an Triethylphosphit wird unter Vakuum abdestilliert. Es resultieren 8,47 g (96 % der Theorie) des hellgelblichen klaren Öls.

C₁₂H₁₆O₃PN (253 g/mol)

MS(EI) m/z: 253 [M]⁺

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃):

δ 1,2(t,6H,CH₃), 3,1(s,1H,PCH₂), 3,2(s,1H,PCH₂), 3,9(p,4H,CH₂), 7,2(m,1H,H-1'),
7,4(m,3H,H-3',H-4',H-5')

2-Diethylphosphonat-methyl-benzaldehyd (41).

6,25 g (24,7 mmol) II.2a) wurden in 50 ml Chlorbenzol gelöst und auf 0°C gekühlt.

Unter Argon Atmosphäre werden innerhalb von 20 min, 100 ml (98,8 mmol) 1M Diisobutylaluminiumhydridlösung zugetropft. Die klare leicht gelbliche Lösung nahm dadurch eine tiefe Gelbfärbung an. Man ließ den Reaktionsansatz bei Raumtemperatur 48 h rühren. Es wurde mit 30 ml CHCl₃ verdünnt und mit 30 ml 10 % Salzsäure hydrolysiert, danach wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Aluminiumsalz Niederschläge wurden

abfiltriert und die organische Phase wurde einrotiert. Es resultierte ein klares Öl. Ausbeute: 0,6 g , 10 % d.Theorie

$C_{12}H_{17}O_4P$ (256 g/mol)

MS (EI) m/z: 256 $[M]^+$

1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1,3(s,6H, CH_3), 3,2(s,1H, CH_2),3,3(s,1H, CH_2),4,0(m,4H, CH_2O), 7,1(m,1H,Aromat),
7,4(m,1H,Aromat),7,5(m,1H,Aromat), 7,8(m,1H,Aromat), 10,0(s,1H,CHO)

3-Methylthioacetatdipyrromethan (42).

4,13 g (21,29 mmol) 2- Methylthioacetat-benzaldehyd wurden in 36,8 ml (0,53 mol = 25 Äquiv.) frisch destilliertem Pyrrol gelöst und in einem gut ausgeheizten Kolben 5 min im Argonstrom entgast. Es wurden 0,16 ml (2,13 mmol) Trifluoressigsäure zugegeben und die Lösung wurde im Argonstrom 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion mit 0.1 M Natronlauge gequencht Man verdünnte den Ansatz mit Ethylacetat, wusch die organische Phase mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Das daraufhin erhaltene braunrote Öl enthielt noch Nebenprodukte, wie Tripyrran oder unerwünschte Dipyrromethane, welche durch Kugelrohrdestillation abgetrennt werden konnten. Rohprodukt waren 8,91 g braunes Öl. Es wurde versucht das Öl aus Ethanol/Wasser auszukristallisieren, aber die sich im Tiefkühlschrank bildenden Kristalle schmolzen bei Raumtemperatur sofort. Daher wurde das Öl für die weitere Umsetzung verwendet. Es resultieren 1,72 g (26 %) eines orangen Öls, welches unter Luft- und Lichtausschluss gelagert werden sollte.

$C_{18}H_{18}N_2OS$ 310 g/mol

MS (FAB,pos.) m/z: 311 $[M+H]^+$, 244 $[M-C_4H_4N]^+$

1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 2,4(s,3H, $SCOCH_3$), 4,1(s,2H, SCH_2Ar), 5,3(s,1H, HCR_3), 5,9(s,2H,Pyrrrol H-3'),
6,2(s,2H,Pyrrrol H-4'), 6,6(s,2H,Pyrrrol H-5'), 7,2(m,4H,Aromat),8,0(s,2H,NH)

