

**„Die dyotrope Umlagerung –
auf dem Weg zu Polyazapolyacenen“**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-
Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemikerin Frances Stöckner
geboren am 16.03.1980 in Saalfeld/Saale

Gutachter:

1.

2.

Tag der öffentlichen Verteidigung:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
2	5,6-Dihydro-pyrazino[2,3-<i>b</i>]pyrazine	5
2.1	Darstellung von 5,6-Dihydro-pyrazino[2,3- <i>b</i>]pyrazinen	5
2.2	Modifizierungen der 5,6-Dihydro-pyrazino[2,3- <i>b</i>]-pyrazine	13
3	Dyotrope Umlagerung	18
3.1	Dyotrope Umlagerung - Einführung	18
3.2	Dyotrope Umlagerung - Ein Überblick	21
3.3	Reaktionsbedingungen der dyotropen Umlagerung von Tetraaza- fulvalenen	27
3.4	Untersuchungen zur dyotropen Umlagerung	32
3.4.1	Experimentelle Durchführungen	32
3.4.2	Quantenchemische Rechnungen	36
3.5	Dyotrope Umlagerung von aryl-alkylsubstituierten Tetraaza- fulvalenen	42
3.6	Dyotrope Umlagerung von unsymmetrisch substituierten Tetrazafulvalenen	53
3.7	Modifizierungen der Pyrazino[2,3- <i>b</i>]pyrazine	55
4	Zusammenfassung und Ausblick	57
4.1	Neue Systeme basierend auf <i>Bis</i> -Imidoylchloriden 5 und Oxalamidinen 6	58
4.2	Die dyotrope Umlagerung – Optimierung und Folgereaktionen der Pyrazinopyrazine des Typs 27	60
4.3	Ausblick	62

5	Experimenteller Teil	63
5.1	Verwendete Geräte und Chemikalien	63
5.2	Beschreibung der durchgeführten Versuche	65
5.2.1	Darstellung Dihydropyrazino[2,3- <i>b</i>]pyrazinderivate	65
5.2.2	Dyotrope Umlagerung	75
5.2.3	Dyotrope Umlagerung unsymmetrischer Tetraazafulvalene	81
5.2.4	Reaktionen am Pyrazino[2,3- <i>b</i>]-pyrazin	88
6	Literaturverzeichnis	90
	Anhang	93
	Danksagung	99
	Lebenslauf	100
	Selbstständigkeitserklärung	102

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aryl
B3LYP	Becke 3 Lee Yang Parr (3-Parameter-Hybridfunktional aus HF- und DFT-Korrelationsfunktionen)
ber.	berechnet
BOC ₂ O	<i>tert</i> -Butyl-dicarbonat
Bu	butyl
d	Dublett
dd	Doppeldublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
diglyme	Diethylenglycol-dimethylether
DMAE	Dimethylaminoethanol
DMF	N, N'-Dimethylformamid
DMPU	N,N'-Dimethylpropylenharnstoff
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI	electron impact
ESI	electrospray ionisation
ESR	Electron Spin Resonance
et al.	et alii
F	Schmelzpunkt
FAB	fast atom bombardement
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
Hal	Halogen
hex	Hextett
HNiBu ₂	Diisobutylamin
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRMS	high resolution mass spectra
J	Kopplungskonstante
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butoxid
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital

Abkürzungsverzeichnis

m	Multipllett/meta
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
Mes	Mesityl
MINDO	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
MO	Molekülorbital
mono-Glyme	Dimethoxyethan (= DME)
MS	Massenspektrum/ Massenspektroskopie
<i>n</i> -BuLi	normal-Lithiumbutyl
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	nuclear magnetic resonance
nor	norbornadien
o	ortho
OLED	organic light-emitting diode
p	para
P ₁ -t-Oct	<i>tert</i> -Octylimino-tris-(dimethylamino)-phosphoran
PM3	Parametrization Method 3
qua	Quartett
qui	Quintett
RKSA	Röntgenkristallstruktur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett
TAF	Tetraazafulvalen
TAN	Tetraazanaphthalen
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TLC	thin layer chromatography
Tol	Tolyl
tri	Triplett
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
δ	chemische Verschiebung
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute
Δ	Differenz

1 Einleitung und Zielstellung

Auf der Suche nach neuen Materialien, mit ungewöhnlichen elektrischen, magnetischen oder optischen Eigenschaften, steigt zunehmend das Interesse an stabilen und leicht zugänglichen chromophoren Systemen mit lumineszierenden Eigenschaften. Organische Luminophore sind Bestandteil einer Vielzahl von modernen Anwendungen in der Elektronik und Optoelektronik z.B. für Organische Leuchtdioden (OLED, Kurzform für engl.: „organic light-emitting diode“), als elektrische Bauelemente in Solarzellen sowie als optische Schalter, Farbstofflaser, Fluoreszenzaufheller oder Fluoreszenzmarker.

Als Bauelemente in der Elektronik werden organische Halbleiter verwendet und können als Elektronen- (n-Typ-Transistoren) bzw. Lochleiter (p-Typ-Transistoren) fungieren. Da sich Elektronen- und Lochtransport als Redoxprozesse zwischen identischen Reaktionspartnern auffassen lassen, transportieren leicht oxidierbare Verbindungen besonders gut Löcher und leicht reduzierbare Verbindungen bevorzugt Elektronen.

Typische Vertreter organischer p-Typ Halbleiter sind Tetrathiafulvalene, Oligothiophene, Bis(dithienothiophene)-Pentacene, Polyacetylene und Phthalocyanine. Als bekannte Vertreter der n-Typ Halbleiter sind sowohl Tetracyanochinodimethan (TCNQ), 1,8:4,5-Naphthalintetracarbondiimide (NTCDI), Perylentetracarbonsäuredianhydride (PTCDA), als auch Metallophthalocyanine und Oligothiophene mit elektronenziehenden Substituenten zu nennen.¹

Neben den elektrischen Eigenschaften, müssen die verwendeten Substanzen weitere Anforderungen erfüllen:

- Hohe Reinheit
- Gute Verarbeitbarkeit durch Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln
- Geringe Neigung zur Kristallisation
- Hohe chemische und photochemische Stabilität
- Hohe Temperaturbeständigkeit
- Hohe Fluoreszenzquantenausbeuten bei Einsätzen in der Optoelektronik (OLEDs und Solarzellen)

Pentacen, z. B. ist ein guter Lochleiter, da es ein planares, starres System mit hoher π -Konjugation besitzt und eine intermolekulare π - π -Überlappung möglich ist. Jedoch sind Acene, welche als Elektronenleiter fungieren rar. Allerdings sind stickstoffhaltige Heterocyclen wie Pyrazine als Elektronenmangelaromaten bekannt und somit ist das Interesse an mehrfach linear kondensierten Pyrazinen hoch.²

Pyrazinsysteme zeichnen sich durch ihre intensive Fluoreszenz aus und sind somit potentielle Kandidaten für Anwendungen in der Biomedizin als Fluoreszenzmarker.³

Die hier gestellten Anforderungen, sind unter anderem:

- Hohe Fluoreszenzquantenausbeuten
- Photochemische Stabilität
- Kontrollierbarer Stokes-Shift
- Umgebungssensitivität des Fluorophors
- Spezifische Reaktivität zu Biomolekülen

Somit sollten die Chromophore mit den in der Bioanalytik üblichen reaktiven Gruppen wie NHS-Estern, Maleimiden und Phosphoramiditen modifizierbar sein.

In der Literatur findet man zur Synthese von Systemen mit mehr als zwei linear kondensierten Pyrazinringen bzw. deren Hydroderivaten nur sehr wenige Beispiele. Das sind Arbeiten zum Fluorubin **1**⁴, zu 2,3,7,8-Tetracyano-5,10-dihydropyrazino[2,3-*b*:2',3'-*e*]pyrazinen **2**⁵, cyanosubstituierten Pyrazinringen (bis Decaazapentacen) **3**⁶ und 1,4,10,11-Tetrabutoxy-5,6,7,8,13,14,15,16-octaazadihydrohexacen **4**⁷.

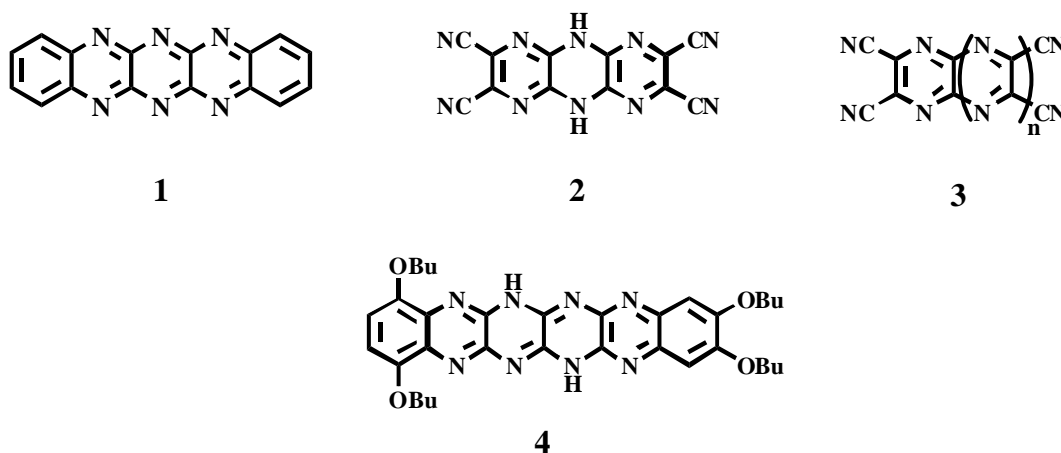


Abbildung 1.1: Aus der Literatur bekannte Polypyrazinsysteme

In Analogie zu den Acenen sinkt mit steigender Kettenlänge ihr aromatischer Charakter und somit die Stabilität. Die Reaktivität nimmt zu, wobei vor allem durch die Erhöhung des konjugierten Systems die Empfindlichkeit gegenüber Redoxreaktionen steigt und somit viele solcher Verbindungen luftempfindlich sind.

Stabilität gegenüber Oxidationsmitteln und eine leichte Zugänglichkeit sind hier Kriterien, die es zu erfüllen gilt.

Fundamentale Bausteine in unserer Arbeitsgruppe zum Aufbau einer Vielzahl von Heterocyclen bilden die *Bis*-Imidoylchloride **5** und *Bis*-Amidine **6** der Oxalsäure. So können durch simple Einstufenreaktionen 4*H*-Imidazole⁸, 1,4,5,8-Tetraazafulvadiene, 1,4,5,8-Tetraazafulvalene⁹, Azaanthrachinone¹⁰, Bisimidazole¹¹ und 1,2-Diazetine¹² dargestellt werden.

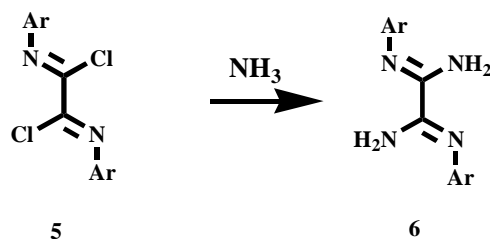


Abbildung 1.2: *Bis*-Imidoylchlorid **5** und *Bis*-Amidin **6** der Oxalsäure – wichtige Bausteine zur Synthese von Stickstoffheterocyclen

So liegt es nahe, die Bausteine **5** und **6** auch für den Aufbau von Sechsringheterocyclen zu verwenden. In bereits vorliegenden Arbeiten von O. HAMPEL wird das *Bis*-Amidin **6** mit 2,3-Dichlor-chinoxalin zu **7**¹³ und in Arbeiten von F. SCHRAMM *Bis*-Imidoylchlorid **5** mit 1,2,4,5-Tetraaminobenzen zu Verbindung **8**¹⁴ umgesetzt und diese als neue Ligandensysteme beschrieben.

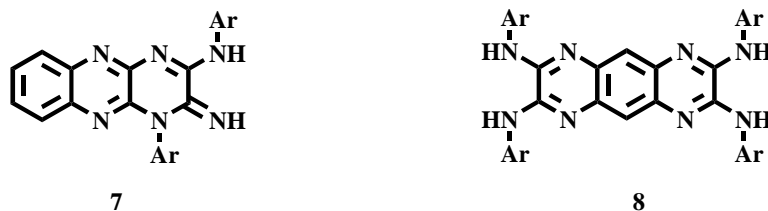


Abbildung 1.3: Pyrazine mit exocyclischer Bisamidin Substruktur

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von neuen linear anellierten Polypyrazinen. Ein geeigneter Baustein hierfür sollte das leicht zugängliche 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin¹⁵ sein.

Darüber hinaus wurde durch dyotrope Umlagerung von Tetraazafulvalenen ein neuer und einfacher Zugang zu Pyrazino[2,3-*b*]pyrazinen gefunden. Diese sollen ebenfalls bedingt durch ihre Tetrafunktionalität geeignete Edukte für Ringfusionsreaktionen darstellen.

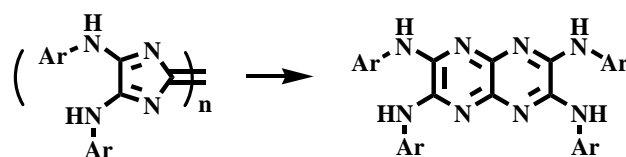


Abbildung 1.4: Dyotrope Umlagerung von Tetraazafulvalenen

Hierfür sollen die Reaktionsbedingungen optimiert und mechanistische Grundlagen der dyotropen Umlagerung gefunden werden.

Weiterhin sollen chemische und physikalische Eigenschaften, insbesondere Absorption, Fluoreszenz und Redoxverhalten sowie mögliche Folgereaktionen, wie der Aufbau höher kondensierter Systeme näher untersucht werden.

2 5,6-Dihydro-pyrazino[2,3-*b*]pyrazine

2.1 Darstellung von 5,6-Dihydro-pyrazino[2,3-*b*]pyrazinen

Der klassische und am häufigsten beschriebene Weg zur Synthese von Pyrazinen ist die Kondensation eines Diamins mit einem Diketon.

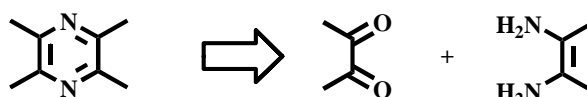


Abbildung 2.5: Klassische Pyrazinsynthese

Für die Darstellung des oft verwendeten Biselectrophils Dichlordicyanopyrazin **9** wird Diaminomaleonitril **12** und Oxalylchlorid **11** unter anschließender Chlorierung des cyclischen Carbonsäureamids **10** mit Thionylchlorid umgesetzt.¹⁵

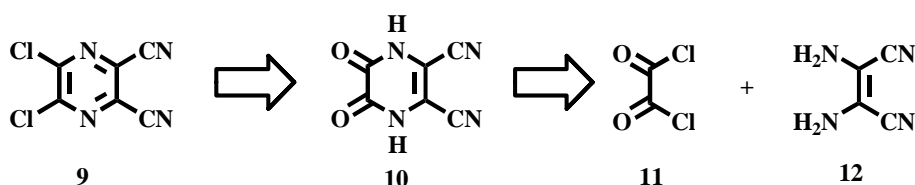


Abbildung 6.2: Darstellung 2,3-Dichlordicyanopyrazin **9**

Stickstoffheterocyclen mit Azastickstoffen besitzen ein relativ hohes Elektronendefizit, wodurch eine elektrophile Substitution erschwert wird und nur durch Einführung entsprechender Donorsubstituenten wie z.B. Aminogruppen erleichtert werden kann. Die nucleophile Substitution wird hingegen stark bevorzugt, wobei diese durch Gruppen mit -I/-M-Effekt weiter erleichtert wird. So gelangt man bei der Umsetzung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9** mit Oxalsäurebisamidin **6** in guten Ausbeuten zu einem 5,6-Dihydro-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **13**. Für eine effektive Umsetzung ist es notwendig, das Amidin vorher mit einer starken Base, hier *n*-BuLi, zu deprotonieren und anschließend **9** zuzugeben.

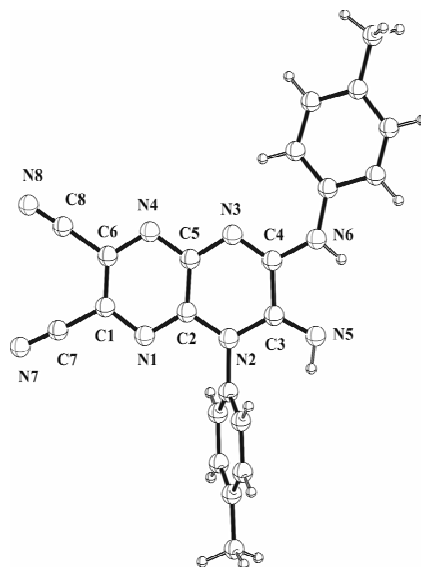


Abbildung 2.8: Kristallstruktur des 5,6-Dihydro-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **13a**; ausgewählte Bindungslängen [Å]: C3-N5 1,278; N3-C4 1,301; N2-C2 1,362; N3-C5 1,344; C2-C5 1,452; C3-C4 1,508; N6-C4 1,354; N6-C4 1,354; N2-C3 1,393; N1-C2 1,324; N1-C1 1,338; N4-C5 1,337; N4-C6 1,340; C1-C6 1,394.

Wie aus Abbildung 2.9 ersichtlich, weist Derivat **13a** im Kristallverband eine geordnete Struktur auf, wobei der internolekulare Abstand zwischen den bicyclischen Heterocyclen 5,7 Å beträgt.

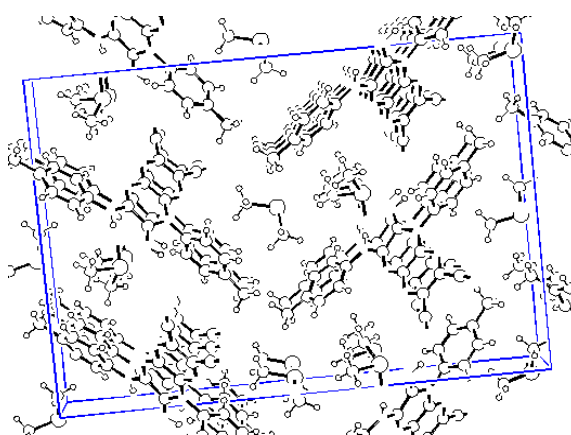


Abbildung 2.9: Anordnung Struktur **13a** im Kristall (kristallisiert aus DMSO)

Metallkatalysierte Kreuz-Kupplungen gehören zum Repertoire der modernen Synthese und bieten vielfältige Möglichkeiten zur Modifizierung des Moleküls (Extension des Chromophors, Funktionalisierung u. a. m.), deshalb wurde versucht ein 5,6-Dihydro-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin durch Kondensation von **6d** und **9** unter Zugabe verschiedener Basen wie Kalium*tert*butanolat, Cäsiumcarbonat und Phosphazenen in THF, DMSO oder DMF darzustellen. Sehr geringe Mengen des gewünschten Produktes **13d**, konnten erst mittels der Schmelzreaktion von **6d** in einem fünffachen Überschuss an **9**, isoliert und massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Auf Grund der geringen Ausbeuten konnte diese Verbindung nicht ausreichend charakterisiert und weiter umgesetzt werden.

Aus der Struktur des Eduktes **6** ist ersichtlich, dass bei Cyclisierungsreaktionen generell drei Regioisomere entstehen können: Cyclisierung über beide Imino- (a) oder Arylaminogruppen (b) bzw. über jeweils eine der beiden Substrukturen **6'** (c). Letzterer Fall wurde bei der vorstehend beschriebenen Reaktion mit dem Biselektrophil **9** realisiert. Aus der Sicht zu erwartender Eigenschaften sollte nun versucht werden, Verbindungen des Typs **14** zugänglich zu machen (Fall a). Derartige Derivate sollten sich als push-pull-Chromophore/ Fluorophore verhalten und darüber hinaus weitere Cyclisierungen erlauben.

Um ein solches σ_v symmetrisches Pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **14** zu erhalten, wurden verschiedene Möglichkeiten getestet.

- Präfixierung des *Bis*-Amidin **6** in Form von Diazadien-Metallkomplexen
- Umpolung der Ausgangsverbindungen unter Verwendung des *Bis*-Imidoylchlorids **5**

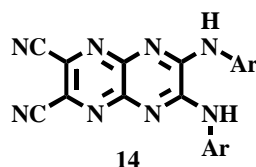


Abbildung 2.10: Zielverbindung, ein σ_v symmetrisches Pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **14**

Das in einer prototropen Form von **6** vorliegende diarylsubstituierte 1,4-Diazadien sollte durch Komplexierung mit geeigneten Metallen das Amidin in eine *cis*-Konformation zwingen, wobei der gebildete Komplex eine ausreichend hohe Stabilität für die folgende Cyclisierung besitzen muss.

Bekannt ist bislang die Koordination von Tetraphenyloxalamidin an einem $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Rumpf. Hier kommt es im Verlauf der Koordination zu einer Drehung der C-C-Bindung und das Oxalamidin geht von der *s-trans*(*Z,Z*)-Form in die *s-cis*(*Z,Z*)-Form über.¹⁷

Daraufhin wurde Bisamidin **6a** mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mehrere Stunden in Toluol erhitzt und das rot-violette Produkt massenspektroskopisch untersucht. Die hierbei erhaltenen Daten signalisieren, dass ein zweifach koordinierter Mo-Komplex **15** isoliert wurde. In einem zweiten Experiment wurde deshalb das schon unter milden Bedingungen zu Komplexierungen neigende $\text{Mo}(\text{CO})_4$ eingesetzt. Nach kurzer Reaktionszeit bei Raumtemperatur konnte dabei das gewünschte Produkt **16** in rot-violetter feinkristalliner Form erhalten werden.

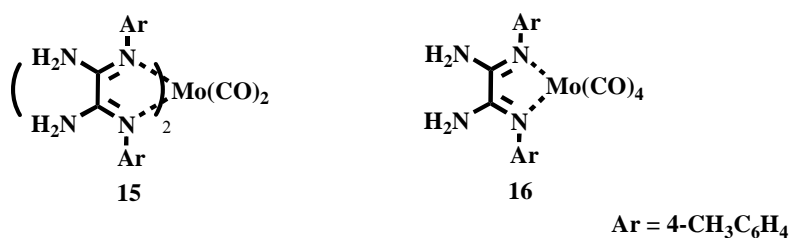


Abbildung 2.11: Mo-komplexe des Diaryloxalsäurebisamidin

Für die Umsetzung wurde **16** mit *n*-BuLi deprotoniert und mit Dichlordicyanopyrazin **9** umgesetzt. Diese Variante und die direkte Umsetzung unter Erhitzen von **16** mit **9** unter Zusatz von Triethylamin führten, aufgrund der Instabilität von **16**, wie massenspektrometrische Ergebnisse beweisen, nicht zum Erfolg.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung des im Vergleich zu Derivat **6** umgepolten C₂-Bausteins, dem *Bis*-Imidoylchlorid **5**. Als nucleophiler Reaktionspartner wurde hierfür, ausgehend vom Dichlordicyanopyrazin **9** das Diaminodicyanopyrazin **17** dargestellt. Dazu wurde im Autoklaven Ammoniak in eine Dichlordicyanopyrazin/THF-Lösung eingeleitet und ein Farbumschlag zum gelben, einfach aminierten Zwischenprodukt 2-Amino-3-chloro-5,6-diaminopyrazin beobachtet. Das

sich anschließend bildende weiße 2,3-Diamin-5,6-dicyanoopyrazin **17** konnte so problemlos isoliert werden.

Die Cyclisierung von **17** mit **5** erwies sich als sehr schwierig. Versuche **17** mit einer starken Base (KO^tBu, Phosphazene) zu deprotonieren scheiterten, vermutlich bedingt durch Konkurrenzreaktionen an den Cyanogruppen oder durch Ausbildung stabilerer Prototrope. Durch Erhitzen am Rückfluss von **17** mit **5a** in Gegenwart von Triethylamin, erhält man in sehr niedrigen Ausbeuten eine gelbe Substanz, deren massenspektrometrisch ermittelte Molmasse der von Verbindung **14** C₂₂H₁₆N₈ entspricht. Im ¹H-NMR zeigen sich allerdings unsymmetrische Signalsätze. Dies weist auf eine unsymmetrische Struktur **18**, die durch Prototropie aus **14** gebildet wird.

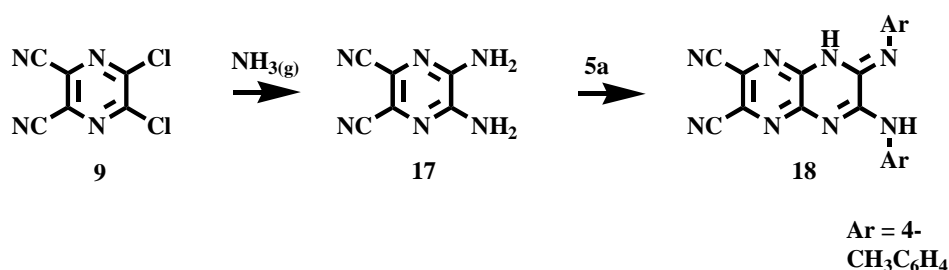


Abbildung 2.12: Synthese des Prototrops **18**

Aufgrund der sehr geringen Ausbeuten, konnte diese Verbindung nicht weiter untersucht und umgesetzt werden.

Des Weiteren folgte der Versuch aus Diaminomaleonitril **12** und Bisimidoylchlorid **5** ein neues Diamino-dicyanopyrazinderivat **19** zu erhalten. Die direkte Umsetzung unter Zugabe von Triethylamin führte zu keinem Resultat. Versuche, Diaminomaleonitril mit *n*-BuLi zu deprotonieren und anschließender Zugabe von **5**, führten in guten Ausbeuten zu einer gelb-orangen, kristallinen Verbindung, welche mittels Röntgenstrukturanalyse als ein Bisaryliminosuccinonitril **20** charakterisiert werden konnte.

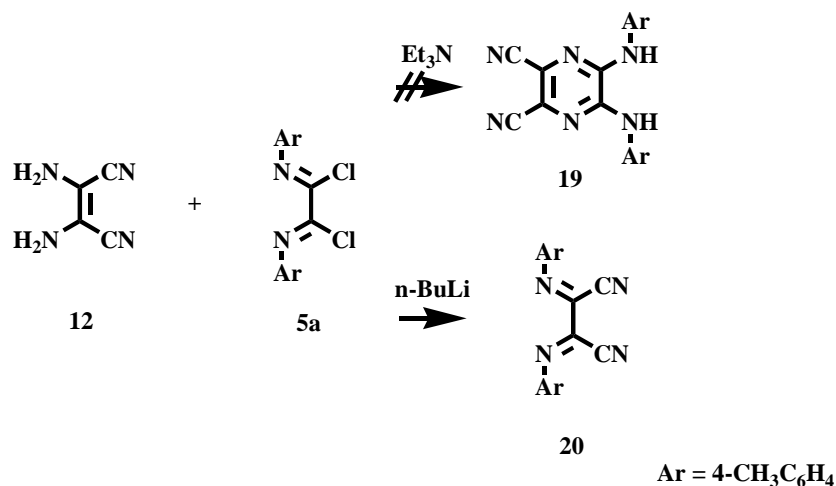


Abbildung 2.13: Syntheseversuch für ein 2,3-Diamino-5,6-dicyanopyrazinderivat **19**.

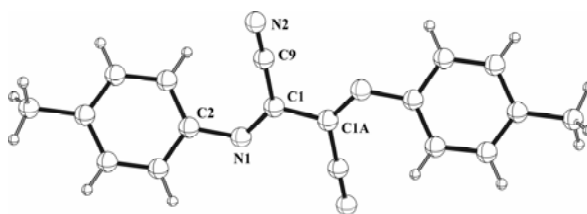


Abbildung 2.14: Kristallstruktur Diiminosuccinonitril **20**; ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-N1 1,278; C1-C9 1,464; C1-C1A 1,474; C2-N1 1,407; C9-N2 1,140.

Für die Bildung dieses unerwartenden Produktes, lässt sich folgender Mechanismus (Abbildung 2.15) postulieren: Nach der gewünschten Cyclisierung des erfolgreich deprotonierten Diamins **12** mit **5a** zu einem 5,6-Bis-arylimino-1,4,5,6-tetrahydropyrazine-2,3-dicarbonitril **21**, kommt es nicht zur erwarteten Wanderung der endocyclischen Wasserstoffe unter Ausbildung des aromatischen Pyrazins **19**. Vielmehr ist eine Dimroth-Umlagerung, d. h. eine Isomerisierung der exocyclischen und endocyclischen Heteroatome des Pyrazins denkbar. Solche Umlagerungen finden katalytisch in Gegenwart einer Säure, Base, Licht oder Temperatur unter Ringöffnung statt, welche insbesondere durch elektronenziehende Gruppen erleichtert wird.¹⁸ Spuren von Wasser und die Bildung von LiOH könnten somit eine doppelte Dimroth-Umlagerung zu Isomer **22** katalysieren. Eine nun folgende $[4n+2]$ -Cycloreversion führt zur Entstehung des Diiminosuccinonitrils **20**. Ein weiteres Edukt, das Intermediat Ethendiimin **23**, würde unter Polymerisation weiterreagieren.

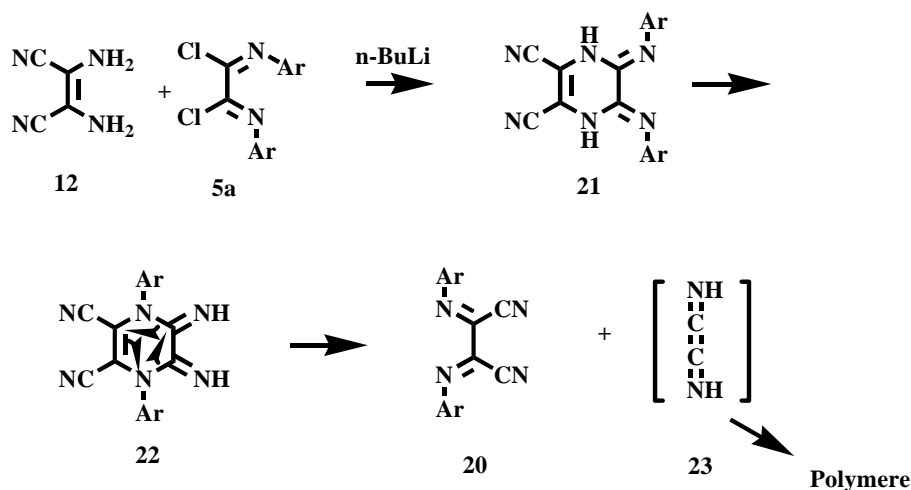


Abbildung 2.15: Postulierter Mechanismus zur Bildung des Diiminosuccinonitrils **20**.

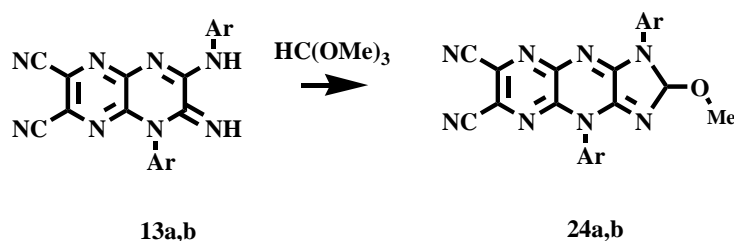
Die Bildung von **20** ist ein bemerkenswertes Ergebnis und aus mechanistischer Sicht nicht trivial. Dieses hochfunktionalisierte und gleichzeitig umgepolte Dinitril wurde auf über einen anderen Syntheseweg bereits von DEYRUB beschrieben. Dabei wurde ein Glyoxyliden-derivat zweimal mit Acetoncyanohydrin zu einem α,β -Diaminoacrylonitril und anschließender Oxidation zu einem Diiminosuccinonitril umgesetzt.¹⁹ Ausgehend von 1,1,2,2-Tetracyanoethylen wurden in Arbeiten von ALY²⁰ mit aromatischen Aminen in moderaten Ausbeuten Diiminosuccinonitrile synthetisiert.

In zukünftigen Arbeiten soll die Folgechemie dieses auf einfachen Weg und in guten Ausbeuten zugänglichen C₄-Bausteins ausgelotet werden.

2.2 Modifizierungen der 5,6-Dihydro-pyrazino[2,3-*b*]-pyrazine

Verbindung **13**, welche in guten Ausbeuten erhältlich ist, sollte sich über seine zwei Aminosubstrukturen weiter cyclisieren lassen, wobei eine weitere Planarisierung des Systems im Vordergrund stand.

Durch Erhitzen in Trimethylorthoformiat gelangt man zu einem 2,4-Dihydro-1*H*-1,3,4,5,8,9-hexaaza-cyclopenta[*b*]naphthalen **24**. Die erfolgreiche Fixierung der exocyclischen Amino-/Iminoreste führt dabei zu einem gelb-grün fluoreszierenden unsymmetrischen Heterocyclus.



13, 24 a: Ar = 4-CH₃C₆H₄

b: Ar = 4-C(CH₃)₃C₆H₄

Abbildung 2.16: Cyclisierung von 5,6-Dihydro-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **13** mit Orthoformiat

Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **24** weisen jeweils eine unstrukturierte breite Bande auf. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute (in Acetonitril) ergab einen relativ kleinen Wert von 18 %, allerdings einen großen Stokes-Shift von 101 nm. Diese Eigenschaften können auf Wechselwirkungen der Alkoxysubstituenten mit dem Lösungsmittel und daraus resultierender Zunahme von Bewegungsfreiheitsgraden interpretiert werden.

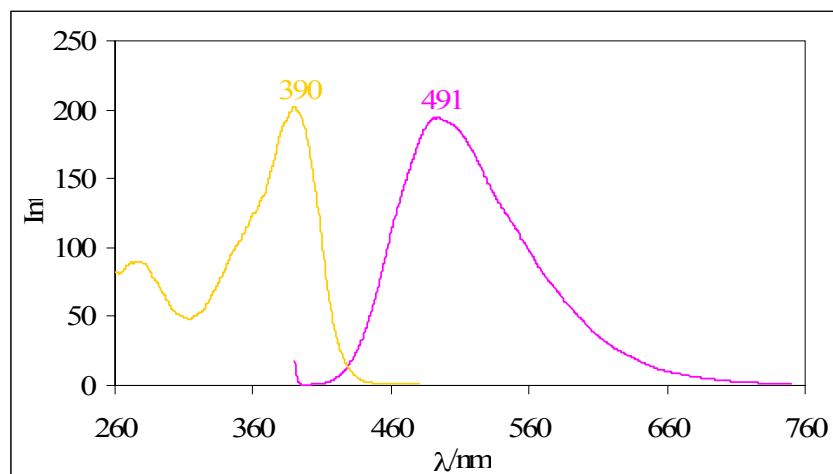


Abbildung 2.17: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Verbindung **24b**, λ_{\max} in Acetonitril

Zu einem c2-symmetrischen Octaazanaphthacen **25** gelangt man bei der Schmelzreaktion von **13** in **9**.

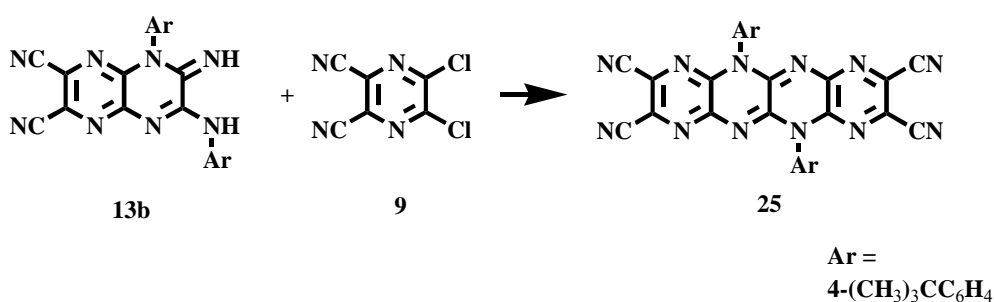


Abbildung 2.18: Synthese des Octaazatetracens **25**

Das hier erhaltene tetracyclische System fluoresziert bei einer Anregung im Absorptionsmaximum $\lambda_{\max} = 482$ nm bei 487 nm und besitzt eine Quantenausbeute von 55 %, mit einem kleinen Stokes-Shift von 5 nm. Lösungsmittelleffekte spielen hier im Vergleich zu **13** kaum eine Rolle, so sind die Banden im Absorptions- und Emissionsspektrum durch die drei typischen aromatischen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge strukturiert.

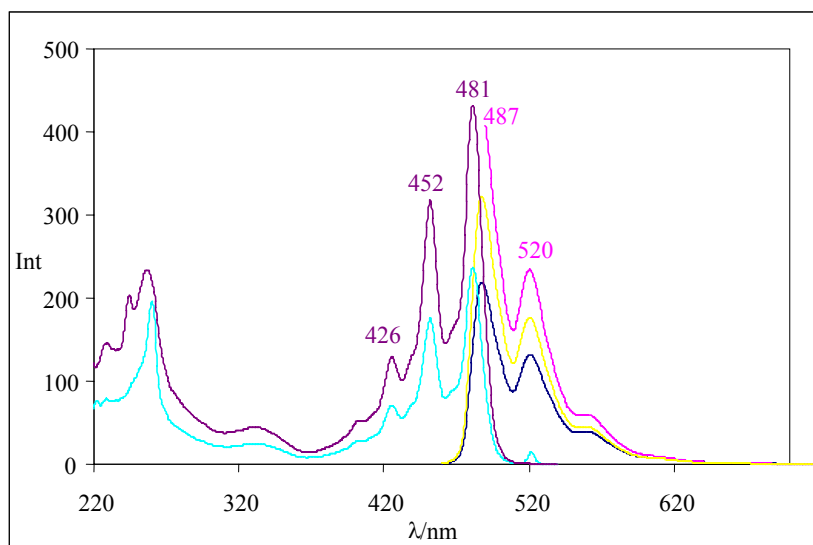


Abbildung 2.19: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Verbindung **25**, λ_{max} in Acetonitril

Der Einsatz anderer Elektrophile, wie 2,3-Dichlorchinoxalin und 3,4-Dichlor-1,2,5-thiadiazol für eine Cyclisierungsreaktion an **13** führte zu keinem positiven Ergebnis.

Die Möglichkeiten der Deprotonierung sind auch hier durch die Anwesenheit der Cyanogruppen limitiert, die in Gegenwart spezieller Basen zu einer Vielzahl von Nebenreaktionen tendieren. Weiterhin ist auch die Bildung stabilerer prototroper Verbindungen ein Hindernis für weitere Cyclisierungsreaktionen.

Eine interessante Stoffklasse bilden die Porphyrazine, welche als Lichtsammelsysteme, funktionelle Farbstoffe und molekulare Maschinen eine Rolle spielen und Anwendung u. a. in der medizinischen Diagnostik finden. Über eine template-gesteuerte Einstufenreaktion lassen sich vicinale Dicyanoderivate zu Porphyrzinen umsetzen.²¹

Analog der Literaturvorschrift,¹⁸ wurden unter inerten Bedingungen NiCl_2 und ein Überschuss an Harnstoff in Chinoxalin mit **13a** erhitzt. Hierbei bildete sich sofort eine tiefrote Lösung. Ein grünes Produkt, wie es für ein Porphyrzin **26** erwartet wurde, ließ sich dünnschichtchromatographisch nicht nachweisen. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte der roten Verbindung die Struktur eines quadratisch planaren Nickelkomplexes **27** zugewiesen werden.

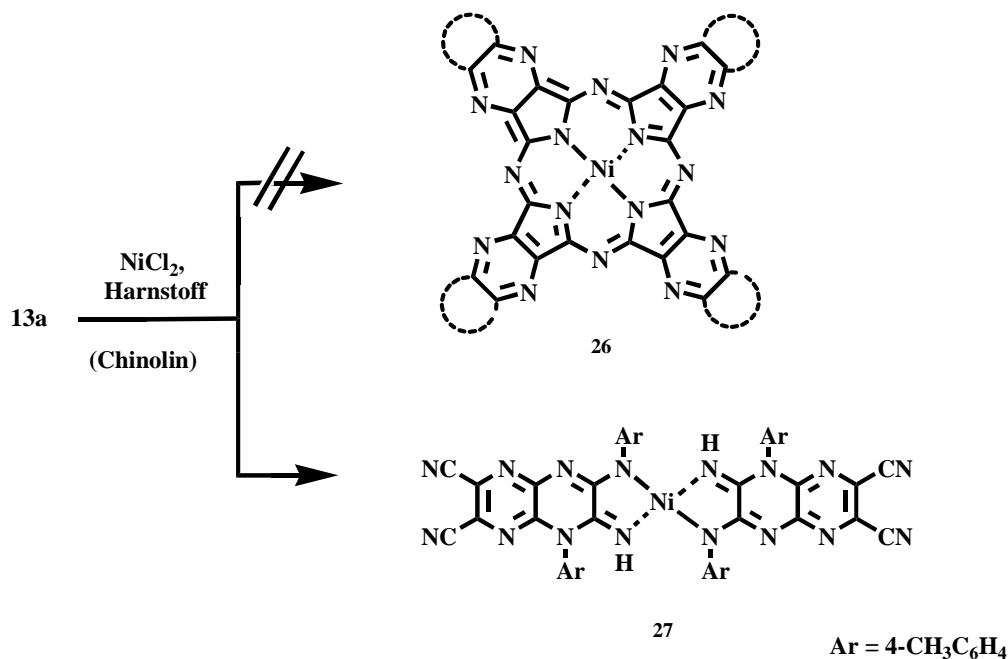


Abbildung 2.20: Umsetzung von **13a** mit Harnstoff/NiCl₂

Das im Kristall befindliche Lösungsmittel DMSO befindet sich über dem Sauerstoff senkrecht zur Komplexebene zum Nickelatom. Die exocyclischen aromatischen Reste sind 90° aus der Molekülebene herausgedreht. Dadurch sind die einzelnen Molekülkomplexe versetzt zueinander im Kristallgitter angeordnet und π -stacking Wechselwirkungen sind somit nicht mehr möglich.

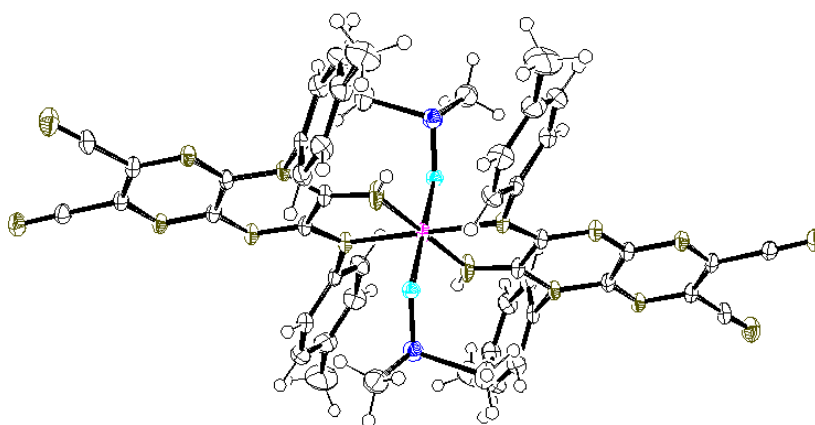


Abbildung 2.21: Kristallstruktur des Nickelkomplexes **27**; ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ni-N2 2,091; Ni-N1 2,021; N2-C2 1,312; N1-C1 1,276; C1-N3 1,387; C2-N4 1,352; C1-C2 1,492; N4-C4 1,332; N3-C3 1,386; ausgewählte

Bindungswinkel [°]: N1-Ni-N1A 180,00; N1-Ni-N2 79,12; N1-Ni-N2A 100,88; N1A-Ni-N2 100,88; N1A-Ni-N2A 79,12; N2-Ni-N2A 180,00; N1-C1-C2 118,52; N1-C1-N3 124,12; N2-C2-N4 125,02; N2-C2-C1 112,79; N4-C2-C1 122,19

Um die Nebenreaktion einer Komplexierung am Stickstoff zu verhindern, wurde versucht die Amino-/Iminofunktionen in Verbindung **13** durch Acylierung mit Boc₂O zu blockieren. Allerdings erwies sich die Einführung dieser Schutzgruppe als nicht möglich.

Keine positiven Ergebnisse ergaben Versuche, weitere Ringschlussreaktionen (mit Chloracetaldehyd, Diphosgen und Carbonyldiimidazol) zu erschließen und somit ebenfalls die Amino-/Iminofunktionen zu blockieren. Ein Grund hierfür könnte wiederum eine Prototropie der Wasserstoffe sein, wobei diese in das Ringsystem des Pyrazino[2,3-*b*]pyrazins wandern würden.

So wurde versucht, Derivate des Typs **24** zu einem Porphyrizin umzusetzen. Trotz umfangreicher Reaktionsvarianten konnten hierbei massenspektroskopisch nur Zersetzungsprodukte der Ausgangsverbindung **24** detektiert werden.

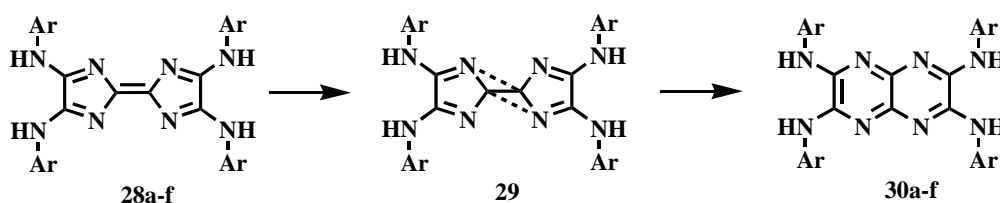
Die effiziente Komplexierung von Metallen an die stickstoffhaltigen Substrukturen in Derivat **13** bieten gute Voraussetzungen für diese Verbindungen, als Ligandensysteme etabliert zu werden. Eine Nutzung dieser Komplexe in Katalysen sowie als funktionelle Materialien und die Synthese analoger Pd-komplexe wird Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

3 Dyotrope Umlagerung

3.1 Dyotrope Umlagerung - Einführung

Bei Versuchen, 2,3,6,7-Tetrakis(arylamino)-1,4,5,8-tetraazafulvalene (TAF) **28** zu derivatisieren, wurde in allen untersuchten Fällen die Bildung eines intensiv gelb-grün fluoreszierenden Nebenproduktes beobachtet. Deren Isolierung ergab einen gelben Feststoff, Massenspektren sowie ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren weisen keine signifikanten Änderungen zu den Daten der Ausgangsverbindungen **28** auf. Einen deutlichen Unterschied zeigt das UV/Vis-Spektrum: So absorbiert das neu entstandene Produkt **30f**, bei einer wesentlich kleineren Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 467 \text{ nm}$ als **28f** mit $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$. Erst mittels Röntgenstrukturanalyse konnte dieser Verbindung die Struktur eines 2,3,6,7-Tetrakis(arylamino)-1,4,5,8-tetraazanaphthalens (TAN) bzw. N^2, N^3, N^6, N^7 -Tetra-aryl-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin-2,3,6,7-tetraamins **30** zugeordnet werden.

Bei der Bildung von **30** handelt es sich um eine dyotrope Umlagerung: eine nicht katalysierte, konzertierte Reaktion, bei der gleichzeitig zwei σ -Bindungen intramolekular wandern, wobei ein Übergangszustand **29** durchlaufen wird.



- a: Ar = 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
- b: Ar = 4- $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4$
- c: Ar = 4- IC_6H_4
- d: Ar = 4- BrC_6H_4
- e: Ar = 4- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}_6\text{H}_4$
- f: Ar = 3- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$

Abbildung 3.22: Dyotrope Umlagerung von Tetraazafulvalenen **28**

Daraus erschließt sich ein einfacher Zugang zu Pyrazino[2,3-*b*]pyrazinen, welche sich durch interessante Eigenschaften, wie Fluoreszenz, Tetrafunktionalität und guter Löslichkeit auf Grund ihrer exocyclischen Aminofragmente auszeichnen. Es sollte möglich sein, diese auf Grund der hohen Variabilität der

exocyclischen Reste vielfältig zu modifizieren, wie z. B. über Ringerweiterungen oder weitere Reaktionen/Funktionalisierungen an den Arylresten.

Absorptions- und Fluoreszenzverhalten unterschiedlich substituierter Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine **30** sind in Abbildung 3.2 und Tabelle 3.1 festgehalten.

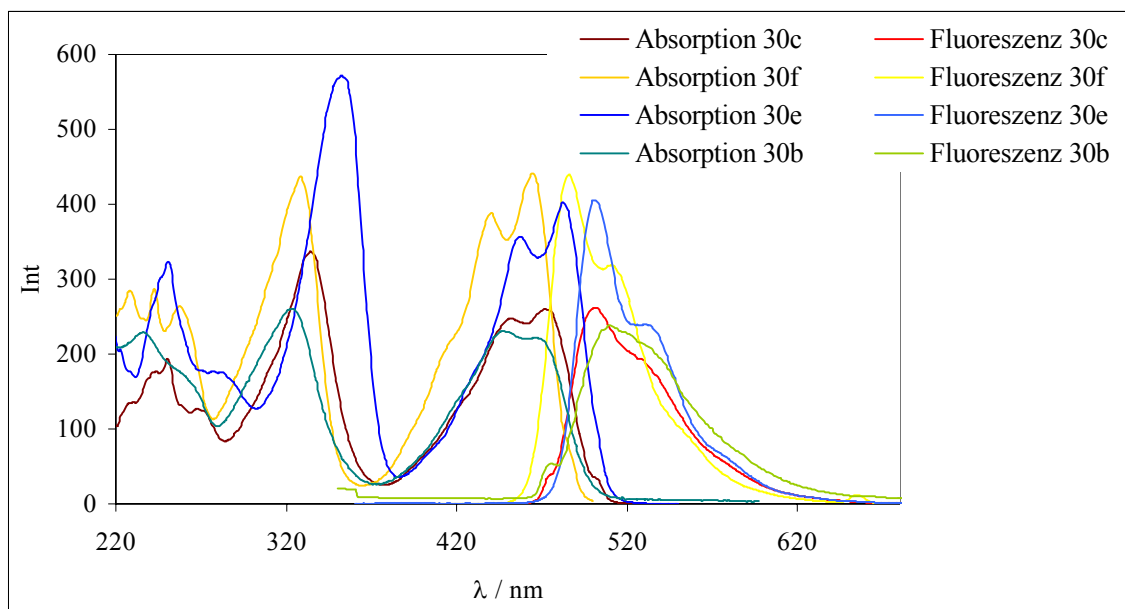


Abbildung 3.23: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine **30b,c,f,e** gemessen in Acetonitril

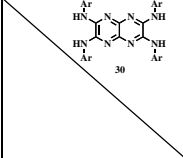
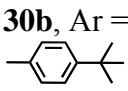
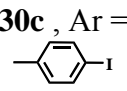
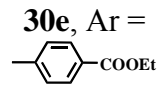
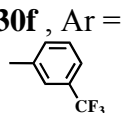
	30b , Ar = 	30c , Ar = 	30e , Ar = 	30f , Ar = 
Absorption [nm]	467	471	483	464
Fluoreszenz [nm]	511	501	504	485
Stokes-Shift	44	30	21	21
Φ	-	0,5	0,8	0,8

Tabelle 3.1: Spektroskopische Daten der arylsubstituierten Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine **30b,c,e,f** im Vergleich (gemessen in Acetonitril)

Hohe Fluoreszenzquantenausbeuten können durch starre Systeme und geringe Wechselwirkungen, z.B. mit dem Lösungsmittel, erzielt werden. Es ist bekannt, dass frei bewegliche Aminosubstituenten die Fluoreszenz quenchen, umso bemerkenswerter ist, dass hier Quantenausbeuten von 80 % erreicht werden können. Der kleine Stokes-Shift der Verbindungen **30** weist auf eine geringe Änderung der Geometrie der Moleküle im angeregten Zustand hin, was bedeutet, dass die Aminoarylsubstituenten einen geringen Einfluss auf die Struktur des Moleküls haben und das Absorptions- und Emissionsverhalten im wesentlichen durch das Pyrazino[2,3-*b*]pyrazinsystem bestimmt wird. Die niedrigere Quantenausbeute von **30c** ist mit dem Schweratomeffekt des Iods zu begründen. Auf Grund geringer Stabilität der Verbindung **30b** in Lösung, konnten hier bisher keine Quantenausbeuten bestimmt werden.

3.2 Dyotrope Umlagerung – Ein Überblick

Erste Arbeiten und einen ausführlichen Überblick zur dyotropen Umlagerung liefert M. T. REETZ.²² Seine Untersuchungen beziehen sich auf Umlagerungen von Silyletherderivaten, deren Stereochemie und Mechanismus gut beschrieben sind.

So werden nach REETZ zwei Typen beschrieben, wobei bei Typ I beide Substituenten ihre Position tauschen und bei Typ II beide Substituenten wandern, ohne die Position des anderen einzunehmen.

Da die Umlagerung der TAF nach dem ersten Typ erfolgt, soll im Überblick nur auf Typ I eingegangen werden.

Entsprechend der Ordnungsbezeichnung von sigmatropen Reaktionen wird der dyotropen Reaktion eines konjugierten Polyens mit $m-2$ ($m = 2, 3, 4$) Doppelbindungen ($\text{RCH}_2\text{-(CH=CH)}_{m-2}\text{-CH}_2\text{R}$) eine Ordnung von $[m,m]$ zugeordnet. Die dyotrope Umlagerung kann von zwei Konformationen ausgehen: *anti* **31** und *syn* **32**, wobei nach der Wanderung beide Substituenten auf der Ausgangsseite des π -Systems (*supra, supra*) bleiben. Somit führt die *anti*-Umlagerung zur Inversion der Konfiguration beider stationärer Endatome, während für die *syn*-Umlagerung zweimal eine Retention resultiert. Weitere hier nicht aufgeführte Übergangszustände sind denkbar: *anti* (*supra, antara*), *anti* (*antara, antara*), *syn* (*supra, antara*), *syn* (*antara, antara*).

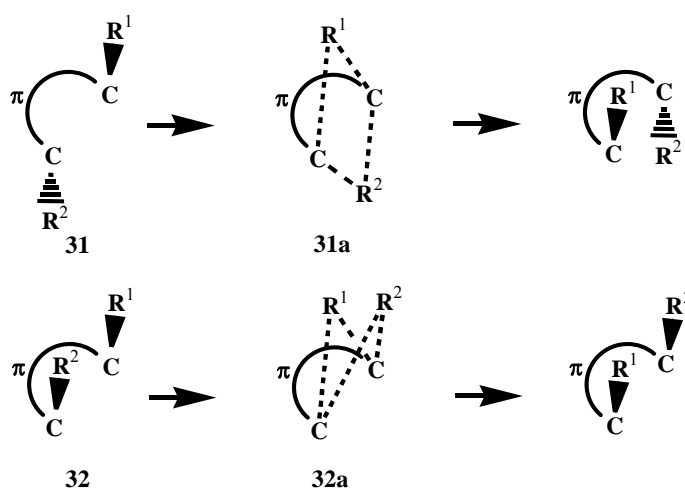


Abbildung 3.24: Dyotrope Umlagerung ausgehend von *anti*-Konformation **31** und *syn*-Konformation **32**

Nach den Orbitalsymmetrie-Regeln handelt es sich bei der *anti*- **30** und *syn*- **30a** Wanderung um einen thermisch verbotenen $[\sigma_s2+\sigma_s2]$ -Vorgang. Durch Veränderungen an den wandernden Resten (primäre Orbitaleffekte), z.B. durch ein weiteres zugängliches p-Orbital könnte eine Gruppe antarafacial unter Inversion der Konfiguration wandern (**30b**) und die Reaktion wäre somit als $[\sigma_s2+\sigma_a2]$ -Prozess thermisch erlaubt. Bisherige Beispiele liefern allerdings keinen eindeutigen mechanistischen Nachweis.²³ Eine weitere Möglichkeit den $[\sigma_s2+\sigma_s2]$ -Prozess zu verändern, besteht darin ein passendes π -System als wandernde Gruppe einzubringen, wofür aber noch keine experimentellen Beweise geliefert werden konnten.

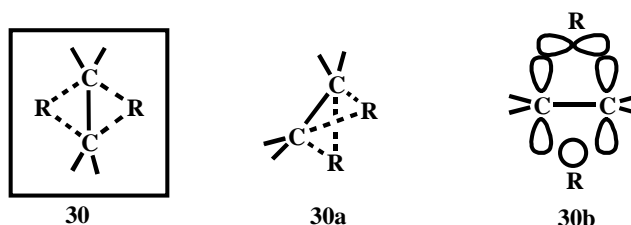


Abbildung 3.25: Mögliche Übergangszustände einer $[2_s+2_s]$ Umlagerung

Erste hierzu durchgeführte Rechnungen wurden am vereinfachten System Ethylen durchgeführt. Im Übergangszustand werden die Wechselwirkungen von Ethylen mit zwei Wasserstoffatomen über und unter der π -Ebene betrachtet. Hierbei ergeben vier Wasserstoff- und zwei Kohlenstoffatome sieben doppelt besetzte und sieben unbesetzte Molekülorbitale. Das HOMO besitzt eine Knotenebene, die das Ethylensegment teilt und durch die zwei gebundenen Wasserstoffatome führt.

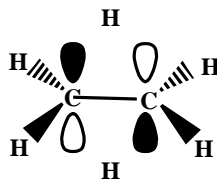


Abbildung 3.26: HOMO von Ethylen

Auf Grund dieses π^* -Orbitals tritt ein antiaromatischer, thermisch verbotener Übergangszustand auf. Um den Übergang zu ermöglichen muss dieser stabilisiert werden (sekundäre Orbitaleffekte). Dafür können vier Möglichkeiten aufgeführt werden:

1) π -Systeme mit niedriger liegenden anti-symmetrischen LUMOs zu den stationären Endatomen können das HOMO stabilisieren, wie es bei Polyenen mit $(4n+2)$ Elektronen oder einzelnen Atomen mit leeren d -Orbitalen der Fall ist.

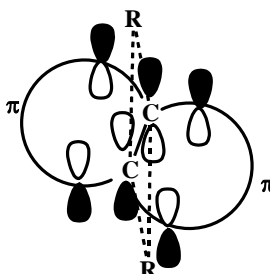


Abbildung 3.27: Stabilisierung des HOMO's durch das tief liegende LUMO eines π -Systems

2) Die Stabilisierung erfolgt durch π -Systeme, die sich an den Enden der stationären Endatome befinden, wobei im Gegensatz zu 1) bevorzugt Systeme mit $4n$ Elektronen wechselwirken.

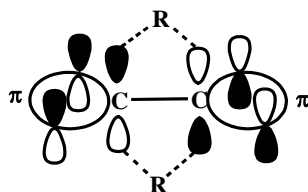


Abbildung 3.28: Stabilisierung des HOMO's durch π -Systeme an den stationären Endatomen

3) Orbitalwechselwirkungen werden dadurch stabilisiert, dass die wandernde Gruppe MOs niedriger liegende leere Orbitale passender Symmetrie besitzt. Dies trifft z.B. für Elemente der III, IV Hauptgruppe oder mit leeren d -Orbitalen zu.

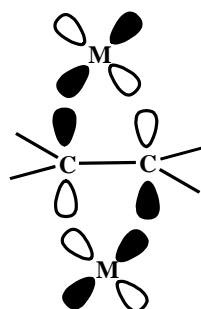


Abbildung 3.29: „innere“ Stabilisierung des antiaromatischen Übergangszustandes durch Gruppen mit leeren d-Orbitalen

4) Eine weitere Veränderung kann an den stationären Endatomen auftreten. Anstelle der Kohlenstoffatome treten z. B. auch Bor, Stickstoff, Silizium oder Schwefel auf, welche durch ihre freien Elektronenpaare, leeren p-Orbitale oder d-Orbitale einen energetischen Einfluss auf den Übergangszustand haben.

Dyotrope Umlagerungen höherer Ordnung, z. B. [4,4]-Umlagerungen, sollten sich unabhängig von der Anzahl der π -Bindungen ebenso über einen viergliedrigen Übergangszustand (**31a**, **32a**, **34**) umlagern. π -Systeme können, abhängig von der Orbitalsymmetrie, die viergliedrige Anordnung der Orbitale weiter stabilisieren. Bei typischen sigmatropen Umlagerungen hingegen hängt die Stereochemie der wandernden Gruppen von der Anzahl der π -Elektronen ab.

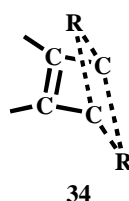


Abbildung 3.30: Übergangszustand einer [4,4]-Umlagerung

Da zwei σ -Bindungen gleichzeitig gelöst werden müssen, sind die Aktivierungsenergien von dyotropen Umlagerungen sehr hoch.

Bei der Umlagerung von TAF handelt es sich um eine Ordnung [2,2], welche von einer *anti*-Konformation ausgeht und somit unter Retention der Konfiguration erfolgt. Der ungünstige $[\sigma_s2+\sigma_s2]$ -Übergangszustand wird offensichtlich durch das an beiden

stationären C-Atomen befindliche konjugierte $4n-\pi$ -System energetisch begünstigt. Weitere experimentelle und quantenchemische Untersuchungen werden in späteren Ausführungen dargestellt.

Die Zahl der in der Literatur beschriebenen dyotropen Umlagerungen hat in den letzten sieben Jahren zugenommen. Viele Beispiele aus der älteren Literatur lassen eine dyotrope Umlagerung vermuten, wurden damals aber nicht als solche erkannt.

Folgend sollen nun ein paar wichtige und interessante Beispiele aufgeführt werden.

Das elektronisch inverse System zu TAF ist das Tetrathiafulvalen. Die zweifach oxidierte Form des Tetrathianaphthalens lagert sich in das Dikation des Tetrathiafulvalens um. Dabei wird die Triebkraft der Umlagerung mit einer Verringerung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Kationen begründet. Der Mechanismus wird hier nur postuliert und der dyotropen Umlagerung zugeschrieben.²⁴

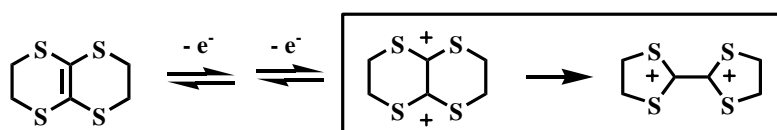


Abbildung 3.31: Vermutliche dyotrope Umlagerung des Tetrahydro-tetrathianaphthalen-dikations

Ein ähnliches π -System besitzt Indigo. Beim Erhitzen unter Vakuum in der Dampfphase auf ca. 450 °C wurde die Isomerisierung zum Dibenzonaphthyridindion beobachtet. Berechnungen nach dem MINDO-PM3-Verfahren ergaben bei 460 °C eine freie Reaktionsenthalpie von $-62,8 \text{ kJmol}^{-1}$. Weiterhin zeigen Sattelpunktsberechnungen einen Übergangszustand, der auf eine dyotrope Umlagerung schließen lässt.²⁵

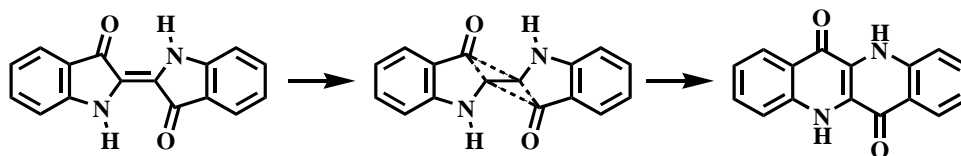


Abbildung 3.32: Dyotrope Umlagerung von Indigo

Bereits 1882 wurde bei dem von Pechmann synthetisierten roten Farbstoff (*E*)-5,5'-Diphenylbifuranylidendion ein gelbes Produkt (3,7-Diphenylpyrano[4,3-*c*]pyran-1,5-dion) detektiert. Erst durch spätere Arbeiten zu Isoindigofarbstoffen und deren Derivaten konnte dessen Struktur aufgeklärt und eine thermische Isomerisierung von Isoindigoderivaten zu Pyrano[4,3-*c*]pyranen bewiesen werden.²⁶

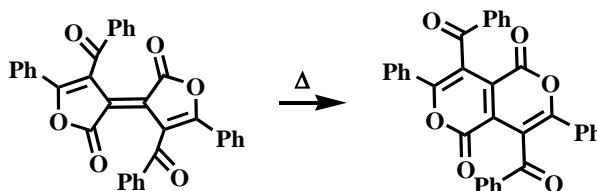


Abbildung 3.33: Beispiel einer thermischen Isomerisierung eines Isoindigoderivates zu einem Pyrano[4,3-*c*]pyran

Auch Synthesen von 2,2'-Bibenzimidazol und 5,12-Dihydrochinoxalino[2,3-*b*]-chinoxalin führen häufig zu Gemischen beider Isomere.²⁷

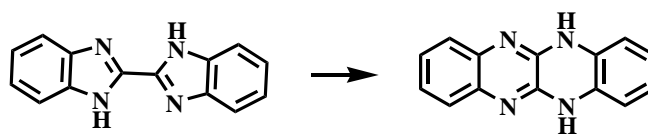


Abbildung 3.34: Isomere 2,2'-Bibenzimidazol und Dihydrochinoxalino[2,3-*b*]-chinoxalin

3.3 Reaktionsbedingungen der dyotropen Umlagerung von Tetraazafulvalenen

Erstmalig wurde das TAN **30f** ausgehend von TAF **28f** in siedendem DMF in Gegenwart von Montmorillonit K10 in sehr geringen Ausbeuten als Nebenprodukt erhalten.

Montmorillonit ist eine Lewis-saure Tonerde mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, deren Name auf seine Lagerstätte Mont Morillon (Frankreich) zurückzuführen ist. In die Zwischenräume des Schichtgitters des Montmorillonits können erhebliche Mengen (2 - 7-fache) an Wasser, Alkoholen, Glykolen, Ammonium-Verbindungen etc. eingelagert werden. So gibt es verschiedene Derivate/Formen, welche durch Kationen- und Protonenaustauschprozesse erhalten werden können und somit unterschiedliche Oberflächenaktivitäten und pH-Werte besitzen.

Erste Versuche, die Reaktionsbedingungen zu optimieren, gingen über Variationen beim Zusatz des Montmorillonits. Durch Veränderungen der Tonerde sollten verschiedene pH-Werte und Oberflächenaktivitäten getestet werden. Dabei wurden kommerziell erhältliche Montmorillonitderivate (K10, KP10, KSF/0) und Zusätze von anderen Metallsalzen sowie kationenausgetauschtes K10 verwendet. Weiterhin wurden andere oberflächenaktive Materialien eingesetzt, wie Kieselgel und Aluminiumoxid oder auch Bismutoxid. Ebenfalls wurde untersucht, ob reine Metallsalze eine Rolle spielen.

Diese Variationen basieren auf der Vermutung, dass die Reaktion durch Wechselwirkungen des Kations bzw. der Metalle mit dem Stickstoff energetisch begünstigt wird. Eine andere Möglichkeit wäre eine Protonierung des TAF, wobei eine retardierte Freisetzung von Protonen aus der Oberfläche der Materialien denkbar wäre.

Bei allen Durchführungen wurde die Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie (stationäre Phase Al_2O_3 , Eluent Toluol/ Aceton/ Methanol 95:5:1) kontrolliert, wobei die Reaktionszeit zwischen einer und 24 Stunden variierte.

Zusatz	Bemerkungen/ Eigenschaften	(^a)
K 10	Oberfläche 200m ² /g, pH 2,5-3,5	+
KP 10	Oberfläche 150 m ² /g, pH 1,5-2,5	+
KSF/0	Oberfläche 130 m ² /g, pH 1-2	+
K10+Fe ₂ (SO ₄) ₃	im Massenverhältnis 1:1 zugesetzt	+
K10+Al ₂ O ₃	im Massenverhältnis 1:1 zugesetzt	+
K10 / HCl	hierfür wurden 1g K10 und 25ml konz. HCl 3 Tage gerührt, der NS abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet ²⁸	-
K10 / AlCl ₃	hierfür wurden 1g K10 und 25ml konz. HCl 3 Tage gerührt, der NS abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet	+
Al ₂ O ₃	neutral, + H ₂ O → Al(OH) ₃	+
Bi ₂ O ₃	Baseanhydrid, + H ₂ O → Bi(OH) ₃	+
SiO ₂	neutral	-
MgCl ₂	neutral	-
Mg/Ultraschall (in THF)	Elektronenübertragung	-
CrO ₃	Komplexbildung mit TAF	-
CuCl	Komplexbildung mit TAF	-
NiCl*H ₂ O		+
SeO ₂	Komplexbildung mit TAF	-
SnCl ₂		+

Tabelle 3.2: Verschiedene Zusätze zur Umlagerung in DMF bei 120 - 130 °C

^a detektiertes TAN mittels TLC

Weiterhin wurde der Einfluss der verwendeten Lösungsmittel überprüft. Neben der allgemeinen Bandbreite verschiedener Lösungsmittel (polare, unpolare, protische, aprotische) wurden insbesondere stabile, stickstoffhaltige Lösungsmittel getestet, da sich DMF thermisch und photochemisch zersetzt und somit Nebenreaktionen bei der Umlagerung begünstigt werden.

Lösungsmittel (Sdp/°C)	(^a)	Lösungsmittel (Sdp/°C)	(^a)
Xylol (140)	-	Toluol (110)	-
Dioxan (105)	-	Triethylamin (89)	-
‚Diglyme‘ (162)	-	‚mono-Glyme‘ (85)	-
Sulfolan (285)	-	o-Dichlorbenzol (180)	+
Propylencarbonat (240)	+	Benzonitril (191)	-
Dimethylacetamid (165)	-	DMPU (44mmHg 146)	-
NMP (202)	-	Chinolin (237)	+
ionische Flüssigkeiten ^b	-	Isobutanol (108)	-

Tabelle 3.3: Verschiedene Lösungsmittel zur Umlagerung mit Bi₂O₃ und Al₂O₃

^a detektiertes TAN mittels TLC

^b 1-Octyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat (AK A. STARK, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, FSU-Jena)

Die Reaktionen fanden bei 120 - 130 °C bzw. bei niedriger siedenden Lösungsmitteln, am Siedepunkt, unter Zusatz von Al₂O₃ oder Bi₂O₃ statt.

Ein großer Teil der Versuche wurde nochmals unter Mikrowelleneinstrahlung (Typ CEM, Discover) durchgeführt, was aber zu keiner Verbesserung der Umsätze führte. Variationen der hierbei eingestellten Versuchsparameter lagen bei der Leistung zwischen 100 und 300 Watt und bei Temperaturen zwischen 80 und 120 °C, wobei Druckanstiege zwischen 0,2 bis 10 bar zu verzeichnen waren.

Zu Unterschieden bei der Umlagerung, in Abhängigkeit von den Arylsubstituenten, kommt es beim Versuch, die alkyl-arylsubstituierten Derivate **28a,b** in Gegenwart von Luftsauerstoff umzusetzen. Diese lassen sich im Gegensatz zu **28f**, **28e**, **28c**, **28d** nicht zum gewünschten TAN umlagern. Auf Grund der besseren Löslichkeit von **28e** und **28f**, gehen alle Testreaktionen von diesen beiden Substanzen aus, wobei keine Reaktionsunterschiede zwischen beiden festgestellt werden konnten.

Für die in DMF durchgeführten Reaktionen, wurde bei ersten Versuchen im Labor getrocknetes DMF (über CaH₂ getrocknet und gekocht und anschließend im Vakuum destilliert) verwendet. Durchgeführte Umlagerungsversuche unter Ausschluss von Luftsauerstoff fielen dabei positiv aus. Bei späteren Testreaktionen wurde kommerziell erworbenes DMF (Wasser ≤ 0,01%) verwendet. Für weitere Umlagerungen wurde

beobachtet, dass Luftsauerstoff einen großen Einfluss auf die Reaktion ausübt. Nur durch längeres Erhitzen im geöffneten Schlenkgefäß lagert sich **28** zu **30** um.

Diese Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass die bekannte Zersetzung von DMF zu Ammoniak, Dimethylamin und Formaldehyd, durch Zusätze wie K10, Al₂O₃ oder Bi₂O₃ beschleunigt wird. Die Trocknung und Reinigung des DMF im Labor war demzufolge nicht ausreichend.

Somit ist davon auszugehen, dass das freigesetzte Dimethylamin einen entscheidenden Einfluss auf die Umlagerung hat.

Um diesen Sachverhalt zu beweisen, wurden zwei Proben mittels Gaschromatographie untersucht. Für die erste Probe wurde DMF fünf Stunden bei 130 °C erhitzt und bei gleichen Bedingungen eine zweite Probe unter Zusatz von Al₂O₃ behandelt. Das Gaschromatogramm zeigt für die zweite Probe zwei weitere Peaks.

Durch einfaches Messen des pH-Wertes mit Unitestpapier ist bei einer DMF/Al₂O₃ - bzw. DMF/Bi₂O₃ - Reaktionsmischung bereits nach fünf Minuten ein Anstieg des pH-Wertes auf 10 - 11 festzustellen. In reinem DMF im offenen Reaktionsgefäß wird ein erhöhter pH-Wert erst nach 3 - 4 Stunden gemessen.

Basierend auf diesen Befunden wurde die Umlagerung in verschiedenen Aminen durchgeführt. Zum Einsatz gelangten sekundäre, primäre und tertiäre Amine in Lösung bzw. als Schmelze.

<u>Amin (Sdp/°C)</u>	(^a)	<u>Amin (Sdp/°C)</u>	(^a)
Diphenylamin(F 54)	+	Diisobutylamin (140)	+
Pyridin (115)	-	<i>tert</i> -Butylanilin (92 3mmHg)	+
Diisopropylamin (84)	+	DMAE (135)	+
DMF (153)	+(siehe ↑)	N-Methylformanilid (243)	+

Tabelle 3.4: Verschiedene Umlagerungsversuche in primären, sekundären und tertiären Aminen

^a detektiertes TAN mittels TLC

Auf Grund der immer noch sehr hohen Anzahl an Nebenprodukten wurde die Reaktion anschließend in einem unpolaren Lösungsmittel unter Zugabe geringer Mengen desamins durchgeführt. Um hohe Reaktionstemperaturen zu ermöglichen, wurde als Lösungsmittel Xylol (Sdp. 140 °C) und als Amin Diisobutylamin (Sdp. 140 °C) gewählt. Durch die hier beschriebene Optimierung, wurden Ausbeuten von bis zu 30 % erreicht. Reaktionen in Toluol und Benzol (unter Zusatz von Diisobutylamin) bei niedrigeren Temperaturen, fielen ebenfalls positiv aus, benötigen aber eine deutlich längere Reaktionszeit.

Um eine bessere Löslichkeit zu gewährleisten, wurde das polarere Lösungsmittel Dioxan unter Zusatz kleiner Mengen Diisobutylamin getestet. Hier konnten aber nur sehr geringe Mengen an Umlagerungsprodukt detektiert werden.

Hohe Ausbeuten sind allerdings nur bei guter Löslichkeit der Edukte realisierbar. So fällt die Umsetzung von den halogensubstituierten TAF **28c,d** mit Ausbeuten für die entsprechenden TAN **30c,d** zwischen 10 - 15 % geringer aus.

Ein allgemeines aber wesentliches Problem besteht in der Instabilität der TAF gegenüber den angewandten Reaktionsbedingungen. So spaltet das TAF in das gelbe cyclische Parabansäurederivat **35**, welches zu dem cyclischen Harnstoffderivat **36** hydrolysiert oder man gelangt durch Umaminierung zum dreifach arylsubstituierten Derivat **37**.²⁹

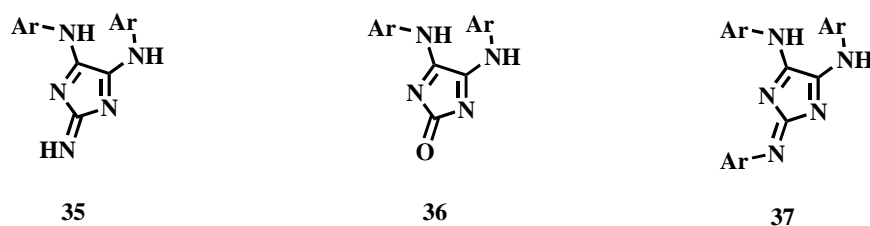


Abbildung 3.35: Nebenprodukte cyclischer Harnstoff- und Parabansäurederivate bei der Darstellung und Reaktionen von TAF

Alle weiteren Versuche wurden, soweit nicht anders angegeben, mit dem mCF₃-substituierten TAF **28f** durchgeführt.

Die Möglichkeit einer Deprotonierung des TAF durch das zugegebene Amin wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Es ist bekannt, dass TAF mit Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert werden können, wobei in trockenem THF nach der Zugabe von KO^tBu eine sofortige Verfärbung nach grün sichtbar wird. Bei Zugabe der getesteten Amine konnte dieser Vorgang visuell nicht beobachtet werden. Daher wurden UV/Vis-Spektren nach der Zugabe von KO^tBu und HNⁱBu₂ zum Vergleich aufgenommen. Eine Änderung der Absorptionsspektren konnte nur bei Zugabe von KO^tBu beobachtet werden, beim Zusatz des Amins bleiben die Absorptionsbanden des TAF unverändert.

Die Frage nach der Umlagerung über ein deprotoniertes TAF als Schlüsselintermediat, wurde durch die Zugabe einer ausreichend starken Base geprüft. Als eine in Xylol lösliche, starke Base wurde hier die Phosphazenenbase P₁-*t*-Oct verwendet. Nach Zugabe der Base, einmal im Unterschuss und einmal im Überschuss, ist eine deutliche Verfärbung der Lösung zu beobachten. Die Mischung wurde mehrere Stunden langsam von 50 auf 130 °C unter inerten Bedingungen erhitzt und die Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Es konnte nur die Zersetzung des TAF, aber kein Umlagerungsprodukt detektiert werden.

Das die dyotrope Umlagerung nach einer Deprotonierung des TAF stattfindet, ist somit unwahrscheinlich. Dagegen sprechen auch die Reaktionsbedingungen, da ein unpolares Lösungsmittel wie Xylol auftretende Ladungen nicht ausreichend stabilisieren würde.

In weiteren Experimenten sollte die Umlagerung mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Als geeignetes Lösungsmittel für ein auswertbares Protonenspektrum im Aromatenbereich wurde Benzol verwendet. Da der Siedepunkt von Benzol bei 80 °C liegt, wurde die Messung bei 70 °C durchgeführt. Bei diesen Temperaturen erfolgt nach dünnschichtchromatographischen Untersuchungen bereits eine Umlagerung, wenn auch wesentlich langsamer als bei höheren Temperaturen, so dass diese Bedingungen für die Messungen ausreichen sollten.

Das Protonenspektrum des TAF in Benzen gibt ohne Zugabe des Amins zwei breite Signale bei 8,07 und 7,69 ppm (343 K, 400 MHz). Solche Phänomene werden generell bei Messungen von TAF in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet, wobei durch,

π -stacking' und Wasserstoffbrückenbindungen Assoziante resultieren, die keine scharfen Signale mehr ergeben.

Nach der Zugabe von Diisobutylamin zur Benzollösung wurde diese über mehrere Stunden bei 70 °C gemessen. Eine beobachtete Veränderung - nach etwa zwei Stunden - ist die Zunahme mehrerer scharfer Signale, welche höchstwahrscheinlich den Zersetzungsprodukten des TAF zuzuordnen sind. Eine genaue Aussage zu Deprotonierung oder Tautomerisierung ist auf Grund der breiten Signale nicht möglich.

Ein zweites Experiment wurde in DMSO durchgeführt. Für das reine TAF beobachtet man die vier scharfen Signale des meta-substituierten Arylrestes, ¹H-NMR (300 K, 400 MHz): Singulett 8,73 ppm, Dublett 8,36 ppm, Triplett 7,63 ppm, Dublett 7,45 ppm sowie des Aminprotons bei 10,82 ppm. Nach Zugabe des Amins kommt es zu einer unwesentlichen Hochfeldverschiebung für alle Signale um ca. 0,4 ppm, wobei das Aminproton des TAF nicht mehr detektierbar ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Wasserstoffbrückenbindung des Amins zu den Aminoprotonen. Solche Wechselwirkungen sind auch mit dem im DMSO befindlichen Wasser zu beobachten, dessen Signal sich nach der Zugabe von Diisobutylamin deutlich verbreitert. Da der Signalsatz der Arylsubstituenten nach Zugabe des Amins unverändert bleibt, würde man mit diesen Ergebnissen eine Stabilisierung eines Tautomers ausschließen. Da bei der Umlagerung und deren Reaktionsbedingungen polare Wechselwirkungen scheinbar eine sehr große Rolle spielen, ist zu beachten, dass diese Ergebnisse, entgegen den tatsächlichen Reaktionsbedingungen, auf Befunden basieren, die in einem sehr polaren Lösungsmittel gemessen wurden und in Zweifel gezogen werden können.

Um die Möglichkeit auszuschließen, dass der Mechanismus über freie Elektronen/Radikale verläuft, wurde der Reaktionsverlauf zusätzlich mittels ESR-Spektroskopie verfolgt. Gemessen wurde in Toluol bei 80 °C über einen Zeitraum von fünf Stunden, wobei alle 30 Minuten ein Spektrum aufgenommen wurde. Da hier keine deutlichen Signale detektiert wurden, ist ein Mechanismus über Radikale wenig wahrscheinlich.

Carbenoide Zwischenstufen, die auch bei der Entstehung von TAF auftreten, konnten durch Kreuzungsversuche ausgeschlossen werden. Hierfür wurden unter den typischen Bedingungen (Xylol, 130 °C, HN^tBu_2) zwei verschiedene TAF zusammengegeben und umgelagert. Bei den Mischungen aus **28c** und **28f** sowie **28e** und **28f** ist kein cross-over-Produkt zu detektieren und man erhält TAN **30c, e** bzw. **f**.

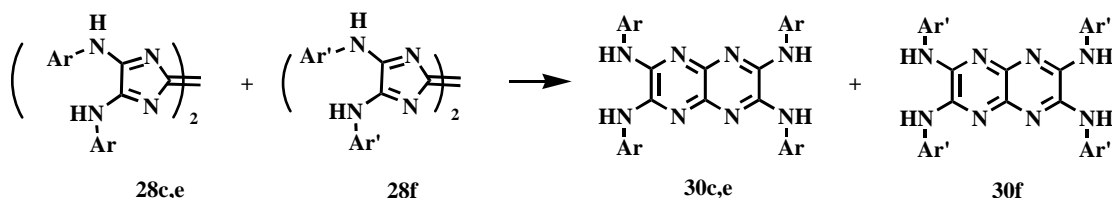


Abbildung 3.37: Kreuzungsversuch 1) **28c** + **28f** und 2) **28e** + **28f**

Betrachtet man alle durchgeführten Versuche, können radikalische oder carbenoide Intermediate ebenso wie aus Deprotonierung resultierende Anionen der TAF als Zwischenstufen der Umlagerung ausgeschlossen werden.

Wechselwirkungen des TAF mit dem Amin über Wasserstoffbrückenbindungen sind jedoch denkbar. Insbesondere ergibt sich die Möglichkeit, dass durch Aminkoordination ein Tautomer des TAF stabilisiert und somit die Umlagerung energetisch begünstigt wird.

3.4.2 Quantenchemische Rechnungen

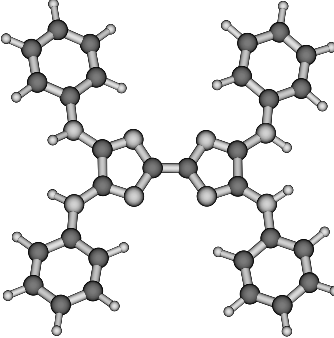
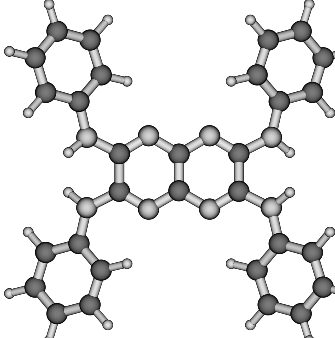
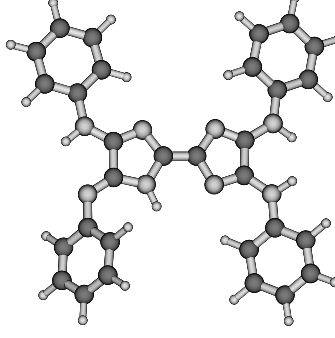
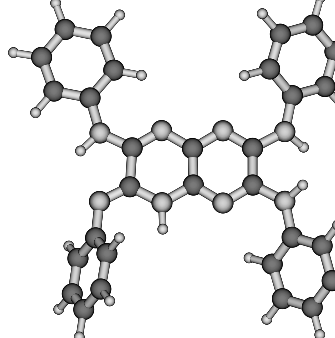
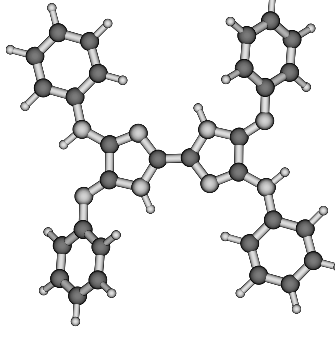
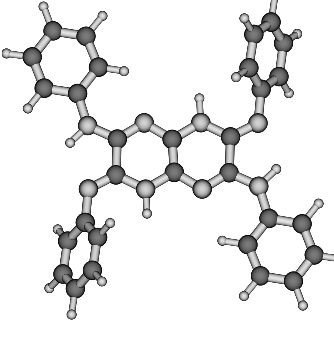
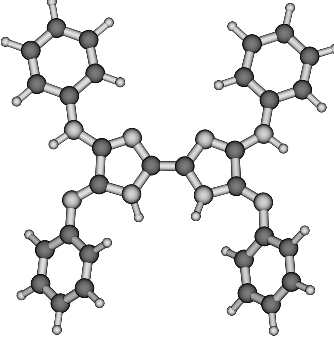
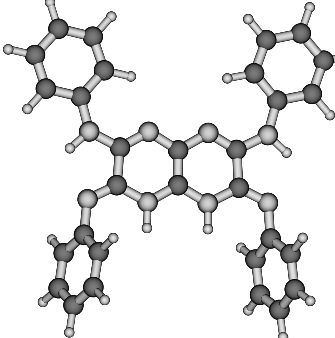
Erste DFT-Rechnungen zur relativen Stabilität der Prototropen der TAF liegen von GRUMMT ET AL. vor.³² Im Falle von 2,3,6,7-Tetrakis(phenylamino)-1,4,5,8-Tetraazafulvalen ergab sich beispielsweise für eine tautomere Form mit zweifacher Wasserstoffwanderung zu einem zentrosymmetrischen System/gekreuzten Meropolymethinsystem eine Stabilisierung von 60 kJ/mol.

Im Zusammenhang mit der dyotropen Umlagerung wurden umfassendere Untersuchungen am selben System von D. GLEICHⁱ durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten mit dem Programm Gaussian 03, Revision C.02. Die Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzrechnungen überprüft. Verwendet wurde das Hybridfunktional B3LYP mit dem Standardbasissatz 6-311G(d,p).

Zu Beginn wurden die relativen Freien Enthalpien des 2,3,6,7-Tetrakis(phenylamino)-1,4,5,8-tetraazafulvalens **28'**, des 2,3,6,7-Tetrakis(phenylamino)-1,4,5,8-tetraazanaphthalens **30'** und des Übergangszustandes **29'** berechnet. Die Freie Aktivierungsenthalpie für den Übergangszustand **29'** von + 513 kJ/mol liegt ähnlich hoch wie das Ergebnis der semiempirischen Rechnungen am Indigo-System.²² Da die Reaktionsbedingungen (möglich sind Temperaturen von nur 70°C) eine niedrigere Barriere vermuten lassen, wurden weitere Tautomere sowie eine Aminkoordination untersucht.

Relative Freie Enthalpien ΔG aller berechneten Tautomere sowie deren Strukturen sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

ⁱ Institut für organische Chemie und Makromolekulare Chemie, FSU Jena

TAF	$\Delta G^{(a)}$	TAN	$\Delta G^{(a)}$	$^{(b)}$
 28'	0	 30'	0	-68
 28a'	-42	 30a'	-15	-41
 28b'	-64	 30b'	-7	-11
 28c'	-32	 30c'	+33	-2

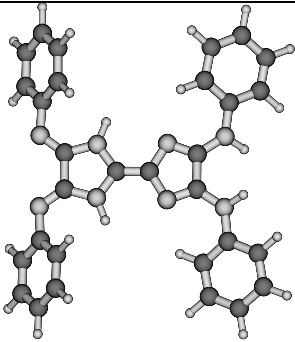
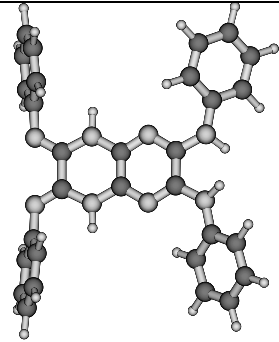
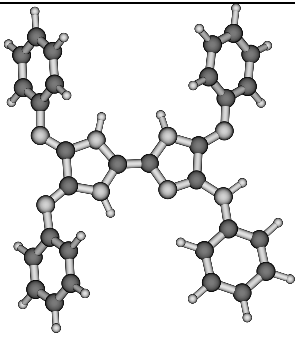
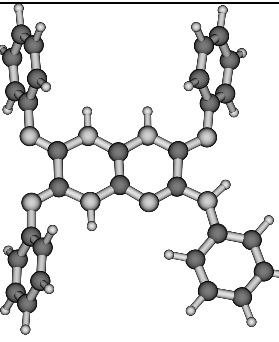
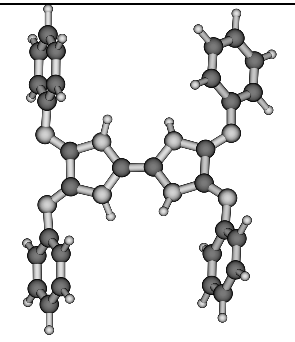
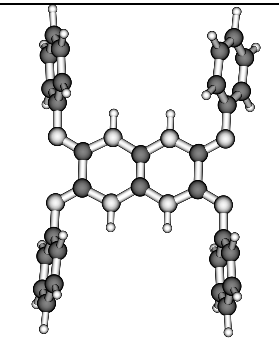
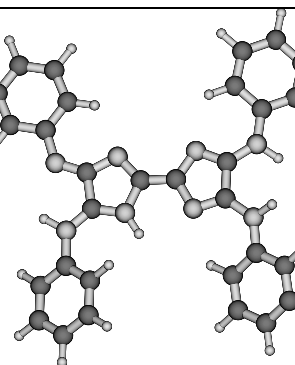
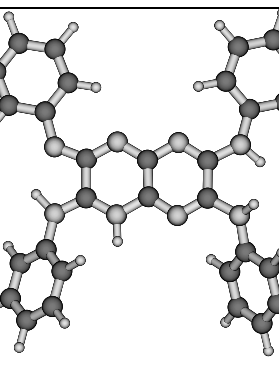
 <p>28d'</p>	-9	 <p>30d'</p>	+37	-21
 <p>28e'</p>	+10	 <p>30'</p>	+89	+11
 <p>28f'</p>	+94	 <p>30f'</p>	+201	+23
 <p>28g'</p>	+9	 <p>30g'</p>	+37	-40

Tabelle 3.5: Berechnete relative Freie Enthalpien verschiedener Tautomere von **28'**, **30'**

^a in kJ/mol

^b Energiedifferenz zwischen TAF und TAN

Tautomer **28'b** ist gegenüber TAF **28'** mit $\Delta G = -64$ kJ/mol am meisten stabilisiert. Das energetisch günstigste Tautomer von TAN **30'** ist **30'a**, jedoch ist dessen Stabilisierung mit -15 kJ/mol (Fehler ± 5 kJ/mol) nicht besonders ausgeprägt.

Betrachtet man die Planarität für TAN **30'** und seine Tautomere, so ist das Pyrazino[2,3-*b*]pyrazinsystem von **30'** leicht verdrillt, während alle Tautomere ein starres Pyrazino[2,3-*b*]pyrazinsystem besitzen. Die Phenylsubstituenten an den Imino-Stickstoffen drehen sich auf Grund von sterischen Effekten aus der Ebene heraus, somit ist das am weitesten ausgedehnte planare System **30b'** mit $\Delta G -7$ kJ/mol. Die Konjugation über den Iminostickstoff kann sich somit nicht in der Ebene des planaren Systems über das Pyrazinopyrazin befinden.

Um die Rechenzeit zu verkürzen, wurden Übergangszustände **29''** für Wasserstoffsubstituierte 2,3,6,7-Tetraamino-1,4,5,8-TAF **28''** und 2,3,6,7-Tetramino-1,4,5,8-TAN **30''** sowie deren Tautomere berechnet. Die Freien Aktivierungsenthalpien liegen ebenfalls um die 500kJ/mol.

Die freien Enthalpien der Übergangszustände **29'** zwischen den stabilsten Tautomeren von **28'a** bzw. **30'a** und **28'b** bzw. **30'b** betragen 453kJ/mol bzw. 487kJ/mol. Durch die Tautomerisierung kommt es also zu einer Verringerung der Energie, jedoch liegen die Werte nach wie vor sehr hoch. Daher wurde von der Berechnung weiterer Übergangszustände **29'** abgesehen.

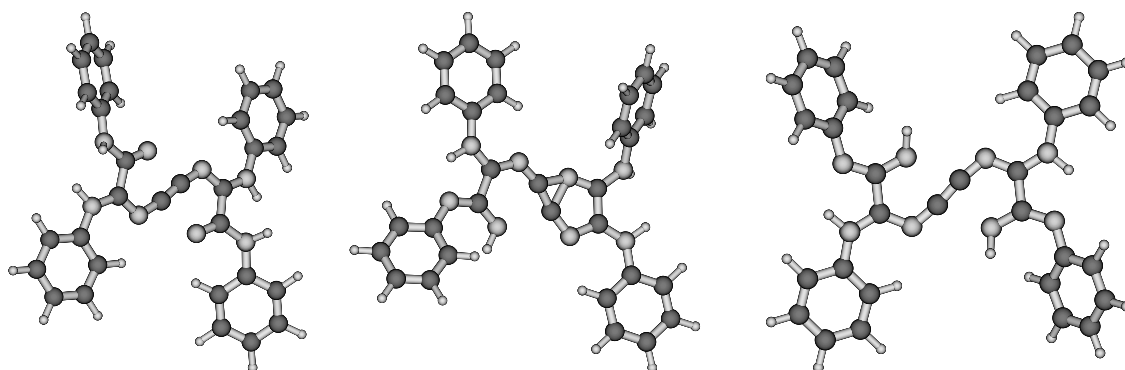


Abbildung 3.38: Berechnete Übergangszustände **29'**, **29'a**, **29'b**

Bei der Untersuchung der Amin-Koordination (zur Vereinfachung wurde hier Dimethylamin verwendet) wurden ebenfalls zuerst mehrere Rechnungen an den vereinfachten Systemen **28''** und **30''** durchgeführt und anschließend zum Vergleich die phenylsubstituierten Tautomere **28'a** und **30'a** berechnet.

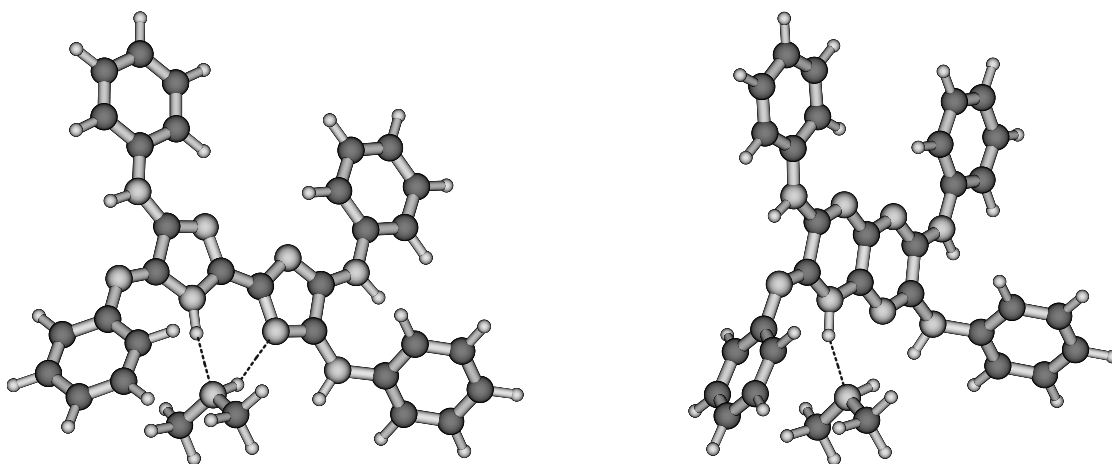


Abbildung 3.39: Berechnete Amin-Addukte der Tautomere **28'a** und **30'a**

Die relative Freie Enthalpie der Aminkoordination beträgt 8 kJ/mol für **28'a** und 11 kJ/mol für **30'a**; aufgrund der Fehlergrenze ist die Reaktion folglich als thermoneutral einzustufen. Das Amin bildet hierbei über das Aminoproton Wasserstoffbrückenbindungen zu dem sp^2 -hybridisierten Stickstoff im Fulvalen aus bzw. orientiert sich zu dem sp^2 -hybridisierten Stickstoff des Pyrazinopyrazinsystems. Eine zweite Wechselwirkung erfolgt zwischen dem Aminostickstoff und dem Wasserstoff des sp^3 -hybridisierten Stickstoffs der Heterocyclen.

Für die Übergangszustände der dyotropen Umlagerung erhält man im Falle der Wasserstoff-substituierten Tautomere **29''** einen Wert von 495 kJ/mol. Für Tautomer **29''a** lassen sich zwei Übergangszustände ermitteln, welche mit 510 kJ/mol und 492 kJ/mol wiederum sehr hoch liegen.

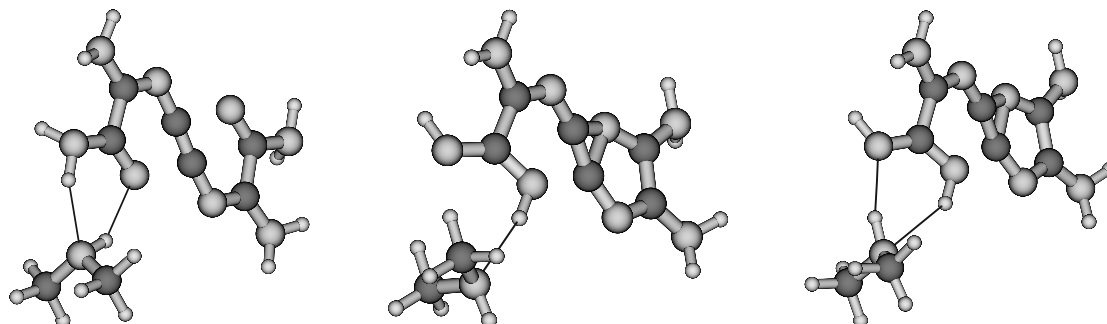


Abbildung 3.40: Berechnete Übergangszustände **29''**, **29''a** (2x) mit Aminkoordination

Zukünftig sollen für diese Arbeit Lösungsmiteleinfluss und die Möglichkeit der Deprotonierung oder Ausbildung eines Kontaktionenpaares betrachtet werden.

Die hier ermittelten Ergebnisse weisen auf keine Erniedrigung der Freien Aktivierungsenthalpie durch die Bildung verschiedener Tautomere oder Stabilisierungen durch Aminkoordination hin. Energien und Strukturen der Tautomere von TAF **28'** und TAN **30'** bilden jedoch eine wichtige Grundlage für weitere Betrachtungen der TAF und TAN, sowohl für diese Arbeit als auch für andere Themen.

3.5 Dyotrope Umlagerung von Aryl-alkyl-substituierten Tetraazafulvalenen

Die aryl-alkyl-substituierten TAF **28a** und **28b** konnten nach den bisherigen Methoden nicht umgelagert werden. Auffällig ist die Entstehung eines intensiv rot fluoreszierenden, blauen Produkts, welches in größeren Mengen anfällt und isoliert werden konnte.

HRMS-Messungen des isolierten Produktes **41** bei der Umlagerung von **28b**, zeigen einen um vier m/z -Einheiten kleineren Molpeak als der des Ausgangsstoff TAF. Im $^1\text{H-NMR}$ erhält man statt dem $\text{AA}'\text{XX}'$ -System des TAF (250 MHz, 300 K: d 7,68 ppm, d 7,27 ppm, s (NH) 9,7 ppm) ein wesentlich komplizierteres Spektrum, welches kein Aminoproton mehr aufweist.

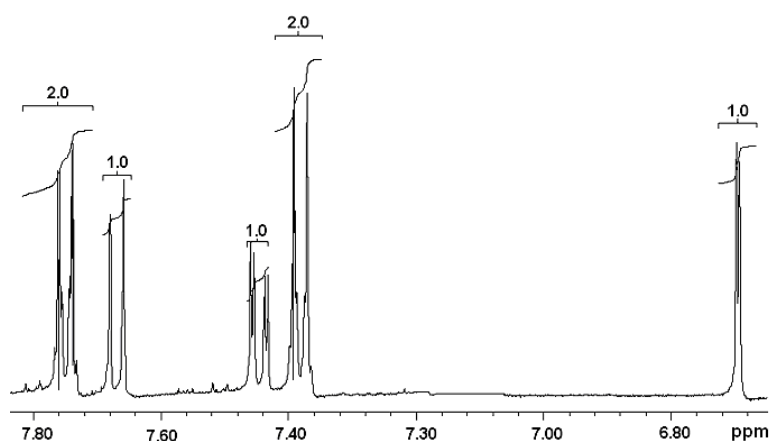


Abbildung 3.41: $^1\text{H-NMR}$ (THF, 440MHz, 303K) von Verbindung **41**

Bei den schon früher synthetisierten Pyrazinochinoxalinen **8**³³ wurde an deren Ru-Komplexen ein Ringschluss des exocyclischen Arylrestes mit dem Amino-Stickstoff zu Verbindung **40** festgestellt. Auf Grund der Metallkomplexierung und des elektronenarmen Arylrestes ($\text{mCF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$), wird hier als Mechanismus der unerwartenden Ringfusion eine nucleophile Substitution des Wasserstoffs am Aromaten vermutet (NASH-Reaktion = „nucleophilic aromatic substitution of hydrogen“).

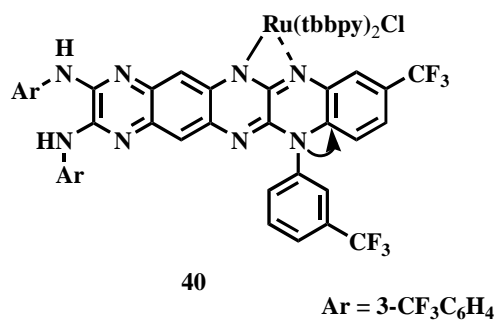


Abbildung 3.42: Produkt der NASH-Reaktion am Pyrazinochinoxalin-Ru-Komplex

Für Verbindung **41**, legen die physikochemischen Daten die Struktur eines Octaazahexacens nahe, welches durch eine zweifache Ringfusionsreaktion an den *tert*-Butyl-Arylresten gebildet wird.

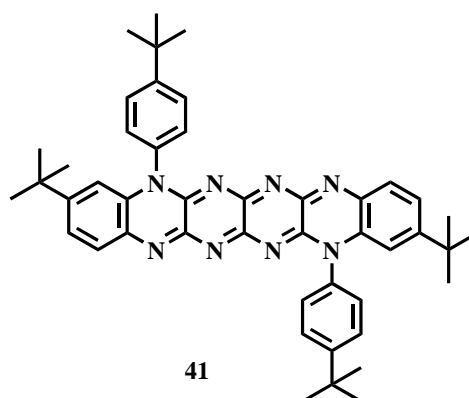


Abbildung 3.43: 5,6,7,8,13,14,15,16-Octaazahexacene **41**

Das hier gebildete hochkonjugierte System erklärt das Absorptionsverhalten ($\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$) und die intensive rote Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max,em}} = 604 \text{ nm}$) der Verbindung. Ein kleiner Stokes-Shift von 6 nm und eine Quantenausbeute von 88 %, sprechen für ein weitgehend planarisiertes System bei dem Grund- und angeregter Zustand nahezu gleiche Geometrien aufweisen.

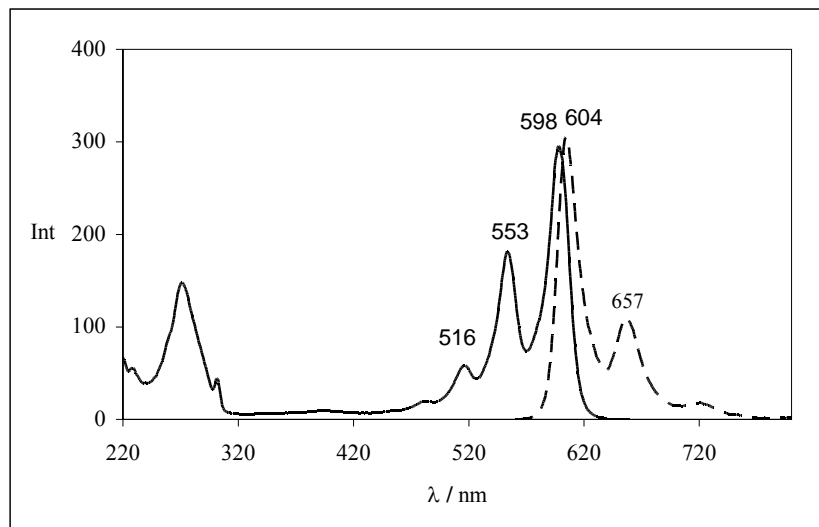


Abbildung 3.44: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Derivat **41** mit dazugehörigen λ_{\max} (nm) gemessen in Acetonitril, bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Bekannte chinoide Systeme aus der Literatur sind die Fluorinidine, welche bereits 1887 in Arbeiten von Fischer und Hepp untersucht wurden.³⁴ So handelt es sich hier um einen blauen Feststoff mit einem chinoiden System und intensiver roter Fluoreszenz.

Bei Protonierungsreaktionen der Fluorinidine kommt es zu einer Blauverschiebung, die auch am System **41** nachvollzogen werden kann. Nach Protonierung von **41** mit HClO_4 erhält man eine tiefblaue Lösung und eine λ_{\max} Verschiebung von 598 nm zu 586 nm. Wie Abbildung 3.44 zeigt, bleibt die Schwingungsstruktur der drei aromatischen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge durch die Protonierung unverändert. Im Spektrum der protonierten Verbindung wird ein weiterer Übergang bei 649 nm sichtbar. Ein solcher energetisch am niedrigsten liegender Übergang mit sehr schwacher Intensität, ist vermutlich dem durch die Stickstoffe zusätzlich bedingten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen. Bei Absorptionsspektren anderer, hier synthetisierter Verbindungen ist dieser Übergang nicht sichtbar. Solche Übergänge sind verboten und daher nur sehr schwach und oft durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge überlagert.

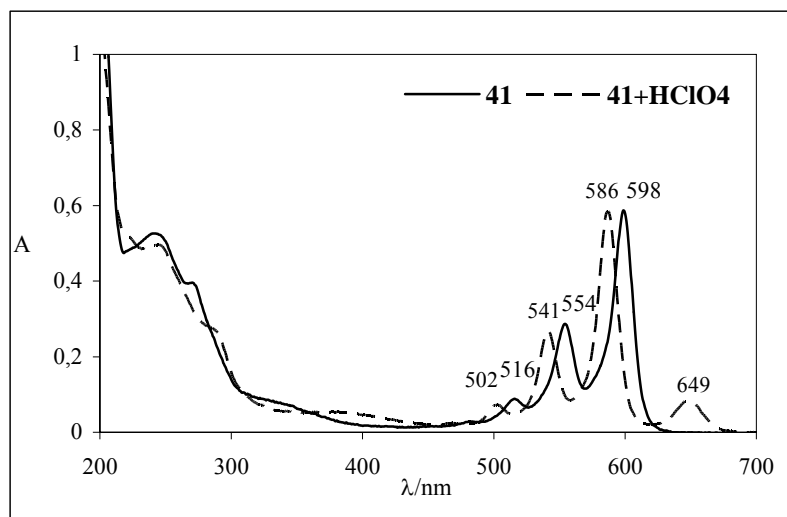


Abbildung 3.45: Absorptionsspektrum von Verbindung **41** in neutraler und protonierter Form, λ_{\max} (nm) in Acetonitril

Denkbar wäre auch der Ringschluss zu einem zwitterionischen System **42** mit syn-ständigen Substituenten. Analoge Absorptions- und Emissionseigenschaften treten bei ähnlichen zwitterionischen Systemen, wie Tetraphenylhexaazaanthracen³⁵ oder Tetraazapentacenen³⁶ auf. Da **41** keine solvatochromen Eigenschaften aufweist, das Emissionsspektrum spiegelsymmetrisch zum Absorptionsspektrum ist und ein kleiner Stokes-Shift auftritt, kann eine solche Struktur ausgeschlossen werden.

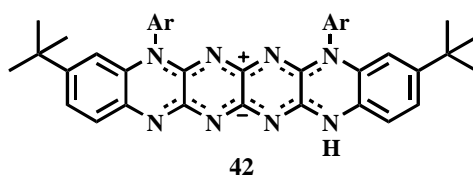


Abbildung 3.46: Zwitterionische Struktur bei syn-Substitution

Als weiteres Nebenprodukt konnte das einfach cyclisierte violette, nicht fluoreszierende Produkt **43** isoliert werden, welches sich bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Luftsauerstoff zu **41** umsetzen lässt.

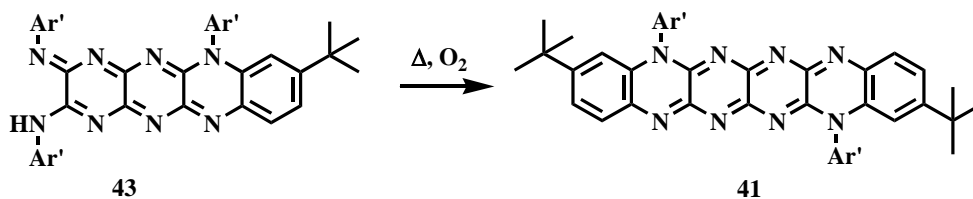


Abbildung 3.47: Zwischenprodukt **43** und dessen Cyclisierung zu **41**

Verbindung **43** besitzt eine breite, unstrukturierte Absorptionsbande $\lambda_{\max} = 590$ nm. Die Blauverschiebung durch Protonierung mit HClO_4 , zu $\lambda_{\max} = 530$ nm fällt im Vergleich zu **41** stärker aus.

Die unterschiedliche Schwingungsstruktur von **41** und **43** zeigt eine höhere Lösungsmittelabhängigkeit bei **43**. Durch Wechselwirkungen der exocyclischen Amino- bzw. Iminoreste von **43** mit polaren Lösungsmitteln geht die Schwingungsfeinstruktur der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge verloren.

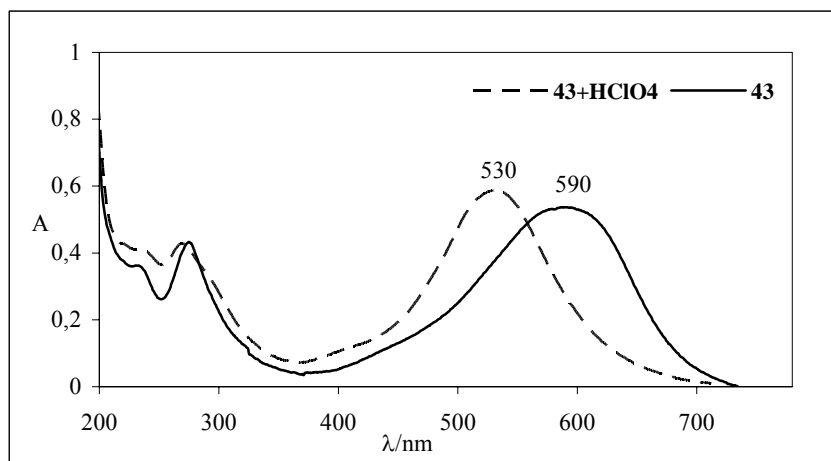


Abbildung 3.48: Absorptionsspektrum der Verbindung **43** in neutraler und protonierter Form, λ_{\max} (nm) in Acetonitril

Anders hingegen gestaltet sich die Reaktion unter anaeroben Bedingungen. Durch die Umlagerung des TAF **28b** in einer Argonatmosphäre in Xylol und Gegenwart von Diisobutylamin gelangt man schließlich zum Pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **30b**.

Für den Mechanismus der hier beschriebenen Reaktion ist eine NASH-Reaktion eher auszuschließen. Vermutlich kommt es bei Arylsubstituenten mit einem +I-Effekt zu einer in der Literatur bisher wenig beschriebenen [4+2]-Cycloaddition eines

1,4-Diaza-1,3-dien **30b**'.³⁷ Berechnungen aus Abschnitt 3.3.2 ergaben für Tautomer **30b**' gegenüber **30b** eine unwesentliche Destabilisierung um 46 kJ/mol, was eine Cycloaddition zu **44** plausibel macht.

Es schließt sich an ein 1,3-*H*-shift, der zur Rearomatisierung unter Bildung eines Tetrahydro-tetraazanaphthalens **45** führt. Das in Derivat **45** ersichtliche zentrale Tetraamino-ethen wird in einem finalen Schritt durch Luftsauerstoff zum chinoiden System **43** oxidiert. Über derartige Redoxprozesse an semicyclischen und cyclischen Tetraaminoethenen wurde in jüngster Zeit von unserer Gruppe berichtet.^{8a,38}

Arbeiten von Armand³⁹ und Badger⁴⁰ geben Aufschluss über Stabilität, Struktur und Redox Eigenschaften von annelierten 1,4-Diazaphenylderivaten bzw. deren korrespondierenden 1,4-Dihydroderivaten. Dies bestätigt eine mehrstufige Oxidation zum chinoiden System **41**.

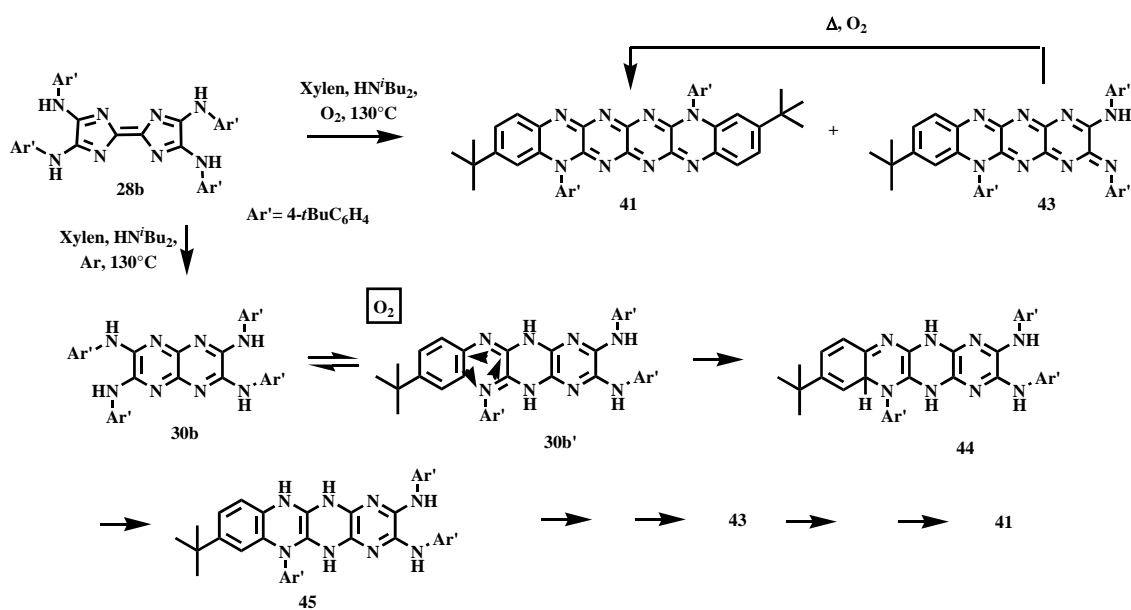


Abbildung 3.49: Reaktionsmechanismus zur Entstehung von **41**

Die blaue, rot fluoreszierende Verbindung **41** und die violette Verbindung **43** lassen sich sehr eindrucksvoll mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in THF/ Wasser zu gelben intensiv fluoreszierenden Verbindungen reduzieren. Auf Grund ihres Absorptions- und Emissionsverhalten ist den reduzierten Verbindungen Struktur **46** und **47** zuzuordnen. Der Prozess ist unter Einfluss von Luftsauerstoff reversibel. Diese Ergebnisse werden durch cyclovoltammetrische Messungen unterstützt.

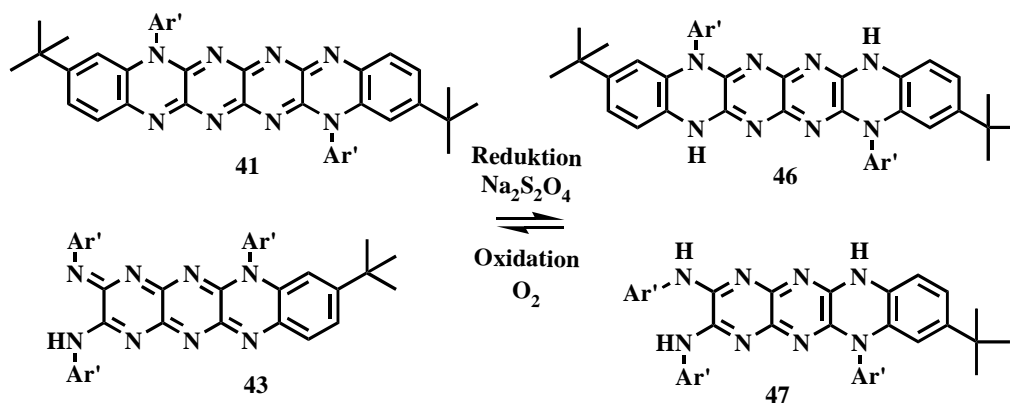


Abbildung 3.50: Redoxreaktion der Verbindungen **46** und **47**

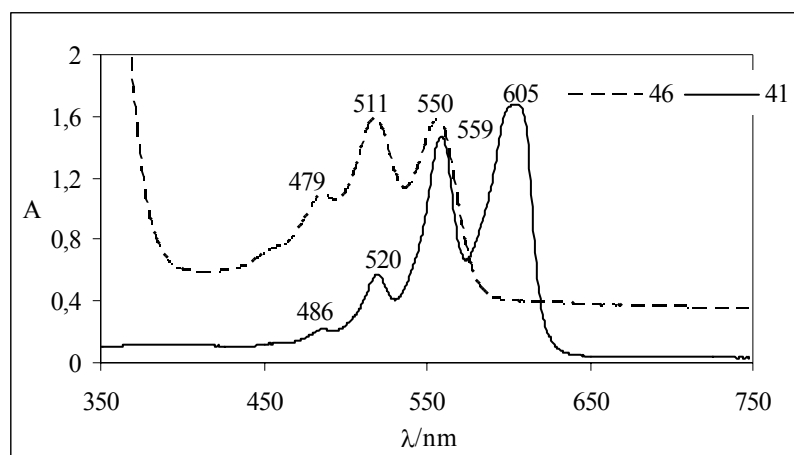


Abbildung 3.51: Absorptionsspektren der Verbindungen **41** und **46** (**41** reduziert mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), λ_{max} (nm) in THF

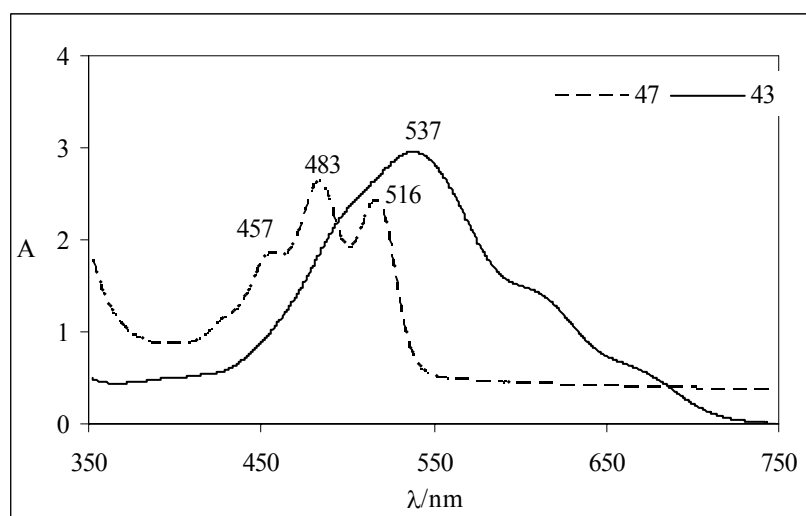


Abbildung 3.52: Absorptionsspektren der Verbindungen **43** und **47** (**43** reduziert mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), λ_{max} (nm) in THF

Die langwelligste Absorptionsbande der reduzierten Form **46** ist um 55 nm hypsochromer verschoben als die des Oxidationsproduktes **41**. Die Differenz ist hier im Vergleich zum Reduktionsprodukt für **43** mit 21 nm wesentlich geringer.

Die Strukturierung der Absorptionsbanden bleibt bei Verbindung **41** erhalten, hingegen erhält man nach Reduktion des chinoiden Systems der Verbindung **43** ein strukturierteres Absorptionsspektrum der $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergänge. Auffällig für beide reduzierte Formen **46** und **47** ist, dass der $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergang der Arylsubstituenten bei 300...350 nm, wie auch bei den Pyrazino[2,3-*b*]pyrazinen **30**, wesentlich ausgeprägter ist als bei den Hydroderivaten der Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine.

Im Vergleich zu **41**, mit einem Stokes-Shift von 8 nm, tritt hier durch abnehmende Rigidität der Systeme, ein größerer Stokes-Shift von 15 nm (für **46**) bzw. 18 nm (für **47**) auf. Somit ist die Differenz des Absorptions- und Fluoreszenzmaximums bei den nicht cyclisierten Pyrazino[2,3-*b*]pyrazinen **30** (21 nm (**30e,f**), 30 nm (**30c**), 44 (**30b**) nm), welche vier frei bewegliche exocyclische Arylsubstituenten besitzen, noch etwas größer.

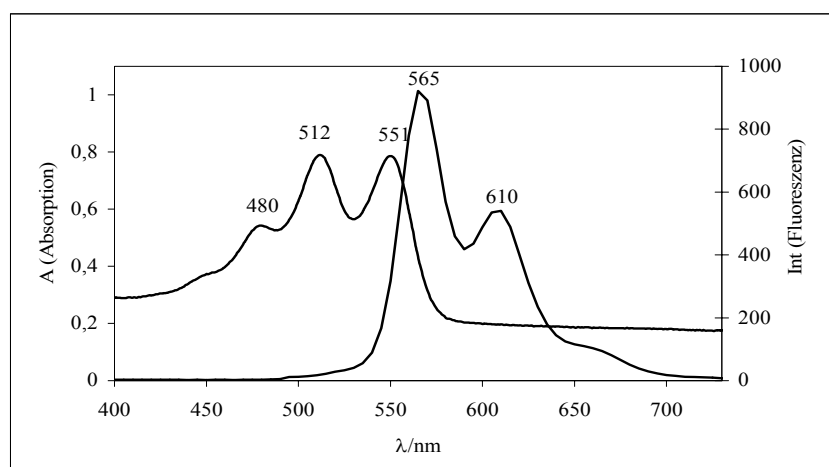


Abbildung 3.53: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Verbindung **46**, λ_{\max} in THF

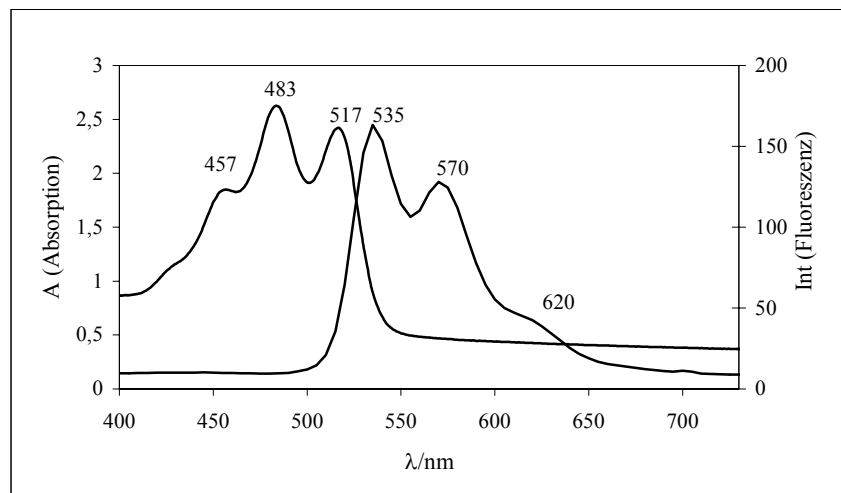


Abbildung 3.54: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Verbindung **47**, λ_{\max} in THF

Die Reversibilität der Redoxvorgänge von **41** und **43** lässt sich durch cyclovoltammetrische Messungen bestätigen.

Wichtigste Größen des Cyclovoltammogramms, bei einfachen Elektronentransferreaktionen, sind die beiden Spitzenpotentiale E_{pc} und E_{pa} (Abbildung 4.2) sowie die zugeordneten Spitzenströme i_{pa} und i_{pc} . Für den reversiblen und quasireversiblen Ladungstransfer gilt $i_{pa}/i_{pc} = 1$. Durch die Auswertung der Abstände der Spitzenpotentiale:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad ,$$

lässt sich das aus der klassischen Polarographie bekannte Halbstufenpotential der Redoxreaktion bestimmen:

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad .$$

$E_{1/2}$ ist mit dem thermodynamischen Redoxpotential E° verknüpft:

$$E_{1/2} = E^\circ + (RT/nF)\ln(D_R/D_O)^{1/2} \quad .$$

Da sich die Diffusionskonstanten D_R und D_O der reduzierten und oxidierten Form normalerweise kaum unterscheiden, entspricht $E_{1/2}$ weitgehend E° .

ΔE_p ist auch ein Maß für die Reversibilität des Ladungstransfers. Unter Nernst-Bedingungen, d. h. bei sehr schnellen Ladungstransfer, ergibt sich für ΔE_p :

$$\Delta E_p = 2,3RT/nF = 56,6/n \text{ mV} \quad .$$

Mit steigendem ΔE tritt zunehmend der quasireversible Fall auf.⁴¹

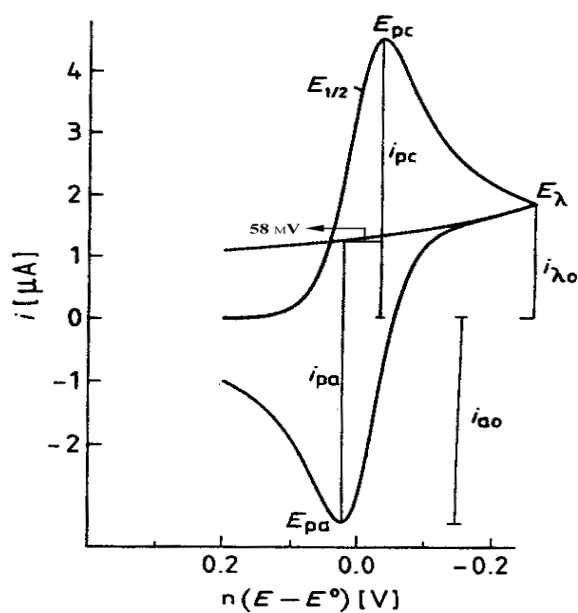


Abbildung 3.55: Cyclovoltammogramm einer reversiblen Ein-Elektronen-Elektrodenreaktion E_{pc} ... kathodisches Spitzenpotential; E_{pa} ... anodisches Spitzenpotential; E_λ ... Umkehrpotential; $E_{1/2}$... Halbstufenpotential, i_{pc} ... kathodischer Spitzenstrom; i_{pa} ... anodischer Spitzenstrom; $i_{\lambda 0}$... Strom bei E_λ ; i_{ao} ... anodischer Spitzenstrom zur Grundlinie

Die für die Reduktion aufgenommenen Cyclovoltammogramme für Verbindung **41** und **43** sind in Abbildung 3.36 dargestellt und deren Halbstufenpotentiale für den reversiblen Übergang aus den abgeschätzten Spitzenpotentialen bestimmt.

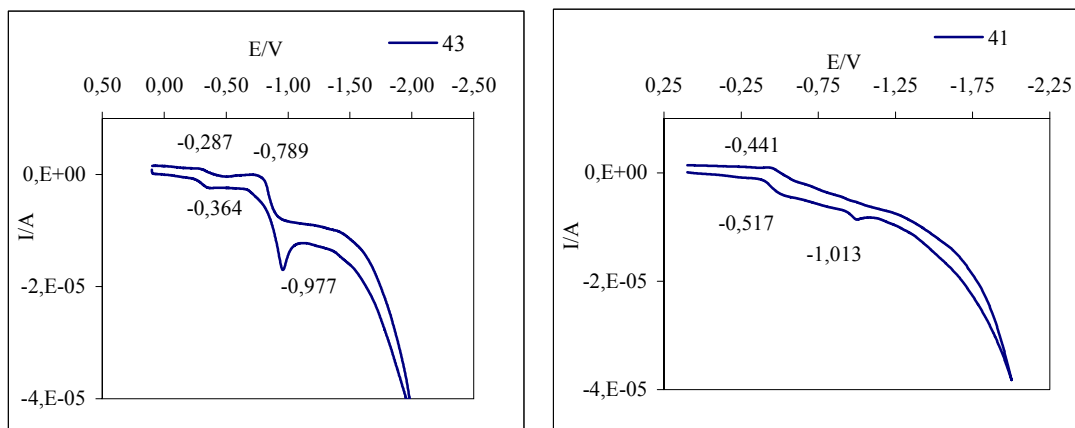


Abbildung 3.56: Cyclovoltammogramme der Reduktionen von Verbindung **43** und **41**

Das Cyclovoltammogramm von **43** zeigt zwei reversible Elektronentransportvorgänge bei $E_{1/2} = -0,3 \text{ V}$ und $E_{2/2} = -0,9 \text{ V}$. Die erste Elektronenübertragung der Verbindung **41** mit $E_{1/2} = -0,5 \text{ V}$ ist reversibel, jedoch ist der Reduktionsschritt bei -1 V nicht reversibel. Dieses Ergebnis spricht gegen die experimentellen Befunde, welche eine reversible Reduktion nahelegen.

3.6 Dyotrope Umlagerung von unsymmetrisch substituierten Tetrazafulvalenen

Analoge Ergebnisse wurden auch bei der Umlagerung von unsymmetrisch substituierten TAF beobachtet. Über eine Zweistufenreaktion lassen sich zwei unterschiedliche Substituenten an Oxalsäureethylesterchlorid **48** einführen und man erhält nach Chlorierung mit Phosphorpentachlorid das unsymmetrisch substituierte N-Aryl-N'-aryl'-oxalodiimidoyl-dichlorid **51**. Die Umsetzung zum TAF **52** führt erwartungsgemäß zu einem cis-trans-Gemisch, was eine Charakterisierung im NMR erschwert.

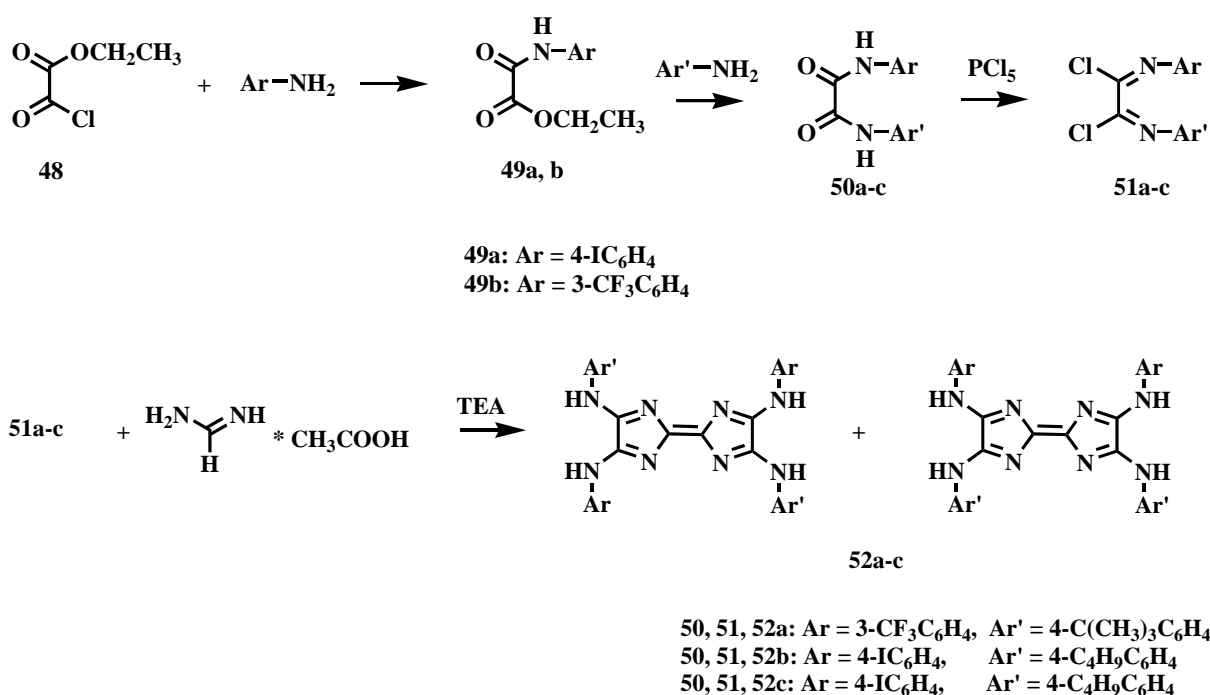


Abbildung 3.57: Synthese unsymmetrischer TAF

Durch die Einführung von zwei elektronisch unterschiedlichen Substituenten sind nach erfolgter dyotroper Umlagerung und anschließender Cycloaddition bzw. Oxidation zwei Produkte denkbar. Bei der Cycloaddition eines Diazadiens mit einem elektronenreichen Dienophil, ist zu erwarten, dass das trans-ständige TAF über den ^tBu-substituierten Arylrest zu **53** cyclisiert. Bei der Cyclisierung des cis-ständigen TAF würde man die zwitterionische Struktur **55** erhalten.

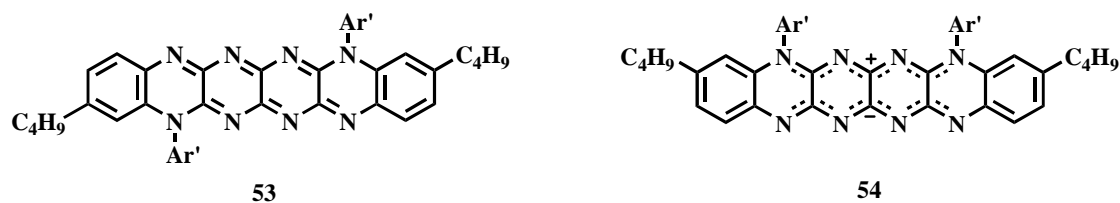


Abbildung 3.58: Denkbare Produkte einer Cycloaddition eines unsymmetrischen Pyrazino[2,3-*b*]-pyrazins

HRMS-Messungen bestätigen die Struktur eines Produktes, bei dem eine zweifache Ringfusion stattfand. Aussagen zum Substituentenmuster der Produkte konnten nicht getroffen werden, da die $^1\text{H-NMR}$ -spektren eine Vielzahl an unterschiedlichen Signalsätzen aufweisen. Mögliche Erklärungen, etwa die Bildung weiterer Isomere, bei denen eine Cycloaddition über den Arylrest Ar' (I-substituiert) erfolgt, sprechen gegen die bisherigen Ergebnisse. Eine Struktur **54** ist auf Grund des Absorptionsverhaltens auszuschließen. Ein klar strukturiertes Absorptions- und das dazu spiegelsymmetrische Fluoreszenzspektrum mit einem kleinen Stokes-Shift (2 bis 7 nm) sowie fehlende solvatochrome Eigenschaften sprechen hier eindeutig gegen eine zwitterionische Struktur.

Um mögliche intramolekulare Wechselwirkungen auszuschließen, wurden NMR Messungen in hochverdünnten Lösungen durchgeführt, sowie verschieden polare Lösungsmittel (THF, DMSO, CHCl_3) getestet. Eine Vereinfachung des Spektrums konnte dabei nicht erzielt werden. Somit konnte die exakte Struktur der Folgeprodukte der unsymmetrisch substituierten Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine nicht geklärt werden. HRMS und ein aussagekräftiges Absorptions- und Emissionsverhalten weisen auf die erwartete Struktur **53** hin.

Auf Grund der ausgeprägten Fluoreszenzeigenschaften, Löslichkeiten und Stabilität der Verbindungen, ist es denkbar, diese als Fluoreszenzmarker in der Biomedizin anzuwenden. Für diese Applikation werden reaktive Gruppen zum Einbringen in ein biologisches System benötigt. Über Kreuzkupplungsreaktionen an den Halogenphenylresten sollte es möglich sein, eine Vielzahl an kompatiblen/funktionellen Gruppen einzuführen. Ziel zukünftiger Arbeiten wird deshalb sein, die Synthese für unsymmetrische Derivate des Typs **53** zu optimieren und diese detailliert strukturell zu charakterisieren.

3.7 Modifizierungen der Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine

Die Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine **30** bieten durch die vier peripheren Arylaminoreste ideale Voraussetzungen für Modifizierungen im Sinne weiterer Ringkondensationen. Dadurch sollten weitere, versteifte Systeme zugänglich werden, die Träger interessanter Eigenschaften sein können.

Die bei den 5,6-Dihydro-pyrazino[2,3-*b*]pyrazinen **13** am erfolgreichsten durchgeführten Cyclisierungen (Kapitel 2.2), wurden auch hier durchgeführt. Durch Kochen in Orthoformiat konnte bereits KÄPPLINGERⁱⁱ die gelb-grün fluoreszierende Verbindung **55** darstellen.

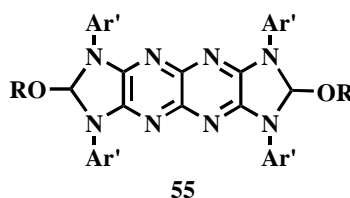


Abbildung 3.59: Mit Orthoformiat erhältliches Cyclisierungsprodukt.

Bei der Schmelzreaktion von **30f** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9** erhält man eine sehr stabile, gelb fluoreszierende Verbindung in Gestalt eines 5,8,13,16-Tetrahydro-1,4,5,6,7,8,9,12,13,14,15,16-dodecaaza-hexacens **56**. Weiterhin wurde das halbseitig cyclisierte 5,7,8,12-Tetrahydro-1,4,5,6,7,10,11,12-octaaza-naphthacen **57** isoliert, welches keine Fluoreszenz aufweist. Mittels 2D-NMR-spektroskopie wurde die Struktur eines unsymmetrischen Prototrops gesichert, wonach dieses als Dihydropyrazin vorliegt. Dieser Befund ist im Einklang mit Ergebnissen bei Versuchen zur Synthese eines symmetrischen Dicyanopyrazino[2,3-*b*]pyrazins **14** (Kapitel 2.1). Hierbei gelangte man ebenfalls zu einem 5,6-Dihydropyrazino[2,3-*b*]pyrazin des Typs **18**.

ⁱⁱ unveröffentlichte Arbeiten

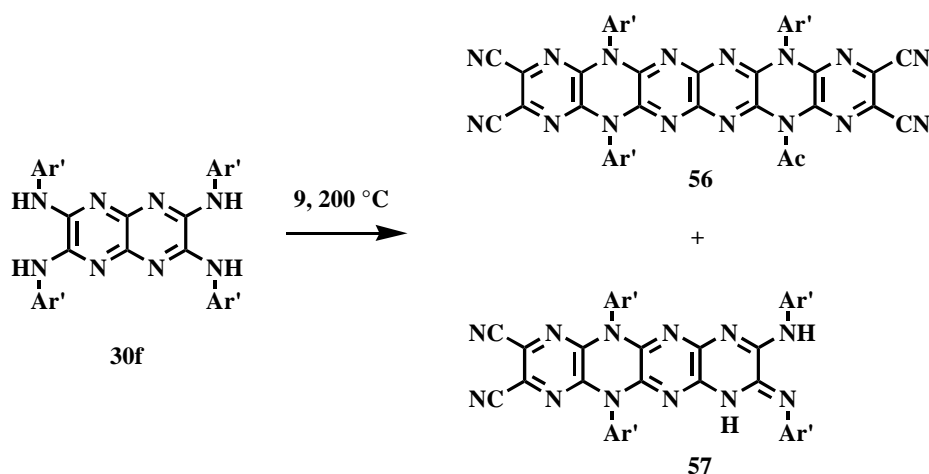


Abbildung 3.60: Ringschlussreaktion am Pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **30f** mit 2,3-Dichlo-5,6-dicyanopyrazin **9**

Verbindung **57** weist keine Fluoreszenz auf, was vermutlich durch die Aufhebung der Aromatizität im Pyrazino[2,3-*b*]pyrazin-Ring erklärbar ist. Dieses Ergebnis unterstützt die Struktur der Verbindung **47**, für welche eine prototrope Form eines Hydropyrazino[2,3-*b*]pyrazins auf Grund seiner intensiven Fluoreszenz, ausgeschlossen werden kann.

Der sehr geringe Stokes-Shift von 4 nm mit $\lambda_{\max, \text{Abs}} = 517$ nm und $\lambda_{\max, \text{Em}} = 521$ nm zeigt, dass **56** ein sehr starres System besitzt und somit eine geometrische Änderung im angeregten Zustand kaum noch möglich ist.ⁱⁱⁱ

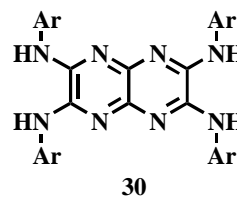
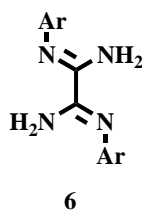
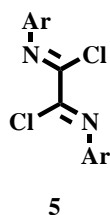
Durch Ringerweiterungen wird das Absorptionsmaximum bathochrom verschoben. So liegt der langwelligste Übergang für **57** bei 499 nm und für **56** bei 517 nm. Das nicht cyclisierte Pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **30f** besitzt ein λ_{\max} bei 465 nm.

Die Kondensation der Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine mit alkylsubstituierten Phenylringen wirkt sich noch stärker bathochrom aus, wie der Vergleich mit Verbindungen **46** und **47** zeigt. So nimmt das Absorptionsmaximum (gemessen in THF) in der Reihenfolge **57** (499 nm); **47** (517 nm); **56** (518 nm); **46** (550 nm) zu.

ⁱⁱⁱ Die Absorptions- und Fluoreszenzmessungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, in Acetonitril.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf einem Bielektrophil des Typs **5**, einem daraus leicht erhältlichen Tetranucleophil **6**, sowie auf einem neulich erschlossenen Heterobicyclus in Gestalt der Pyrazino-pyrazine des Typs **30** können in dieser Arbeit Synthesen für eine Serie neuartiger kondensierter Azaheterocyclen vorgestellt werden.



Ringfusionierte Systeme, die mehr als sechs in Konjugation befindliche Azastickstoffe beinhalten, sind bislang nur selten beschrieben. Die Eigenschaften dieser zu den Polyaza-acenen zählenden Verbindungen werden in hohem Maße durch die N-Atome geprägt: sie bilden selbst neue Reaktionszentren (Protonierung, Alkylierung). Vordergründig repräsentieren derartige Systeme aber neue Chromophore und Fluorophore. Vielen der hier beschriebenen Derivate ist darüber hinaus ein teilweise reversibles Redoxverhalten immanent.

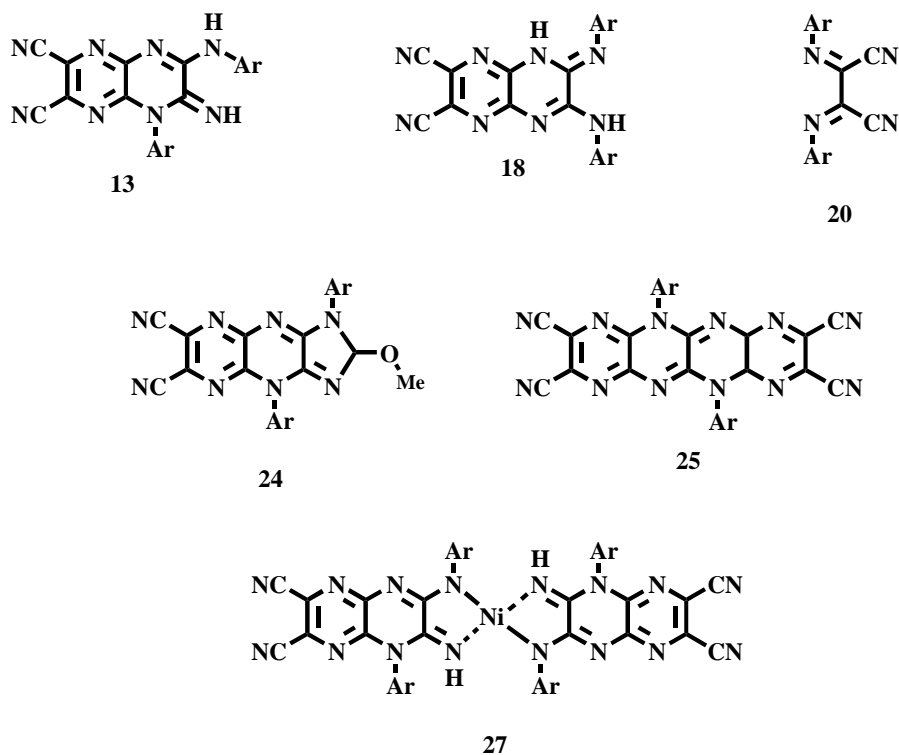
Da die Edukte vom Typ **30** Resultat einer dyotropen Umlagerung sind, wird diese relativ wenig bekannte Reaktion ausführlich diskutiert, eine Optimierungsvariante vorgestellt, sowie partielle Erkenntnisse zum Mechanismus vermittelt.

4.1 Neue Systeme basierend auf *Bis*-Imidoylchloriden **5** und Oxalamidinen **6**

5,6-Dihydro-pyrazino[2,3-*b*]pyrazine des Typs **13** wurden nach Deprotonierung der Amidine **6** mit *n*-BuLi und anschließender Cyclisierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9** in guten Ausbeuten erhalten. Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie wurde eine *s*-trans(*Z/Z*)-Substruktur des *Bis*-Amidinteils im Molekül bestätigt. Demzufolge liegt sowohl im Kristall als auch in Lösung im neu aufgebauten Sechsringsystem keine aromatische Struktur sondern eine exocyclische Iminogruppe vor. Leider beschränkt sich bislang der Zugang zu den Verbindungen **13** auf alkylsubstituierte Aromaten im Arylteil der Derivate - Elektronenakzeptoren wie beispielsweise die *m*-CF₃-Gruppe führen zu einer drastischen Ausbeuteminderung.

Ein dazu regioisomeres Derivat **18** ließ sich in sehr geringen Ausbeuten aus den elektronisch umgepolten Edukten **17** (2,3-Diamino-5,6-dicyanopyrazin) und den *Bis*-Imidoylchloriden **5** synthetisieren.

Der Versuch, aus Diaminomaleonitril mit den Derivaten **5** ein 2,3-*Bis*-Arylamino-5,6-dicyanopyrazin herzustellen scheiterte. Über einen noch nicht geklärten Mechanismus wurde anstelle des Donor-Akzeptor-substituierten Pyrazins in guten Ausbeuten ein *Bis*-Aryliminosuccinonitril **20** isoliert.

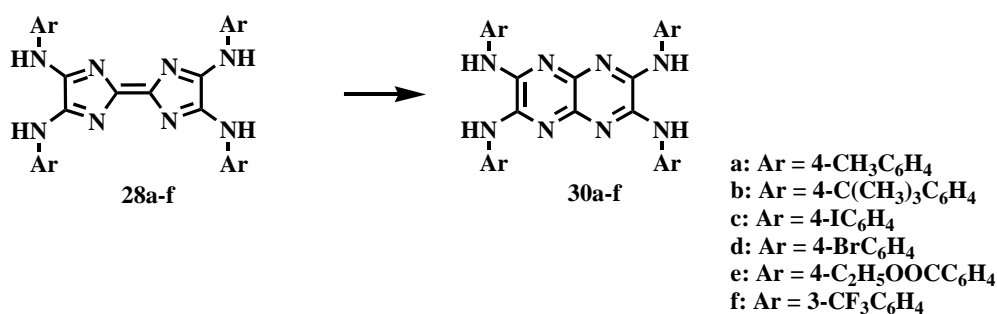


Die Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine **13** sind in der Lage, mit einem zweiten Molekül **9** zu einem Octaazanaphthacen **25** zu kondensieren. Die als Schmelzreaktion durchgeführte Ringfusion liefert diesen neuen Tetracyclus in moderaten Ausbeuten; seine relativ intensive Fluoreszenz bei 487 nm (Φ : 0,55) und ein kleiner Stokes-Shift von 5 nm weisen auf ein rigides System mit geringen Geometrieänderungen zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Zu einem Imidazo-fusionierten Produkt **24** gelangt man bei der Cyclisierung von **13** mit Trimethylorthoformiat. Im Vergleich zu Derivat **25** zeigt dieser gelbgrün fluoreszierende Tricyclus einen großen Stokes-Shift von über 100 nm, wahrscheinlich bedingt durch Wechselwirkungen der sp^3 -hybridisierten Methoxysubstruktur mit Lösungsmittelmolekülen.

Ein reizvolles Ziel bestand in der Transformation der beiden vicinalen Cyanogruppen in **13** zu Porphyrzinen. Hier öffnete sich allerdings ein anderer Reaktionskanal in dessen Ergebnis bei der Umsetzung mit Nickel-II-salzen neuartige Komplexe **27** der Zusammensetzung NiL_2 ($L = \mathbf{13} - H^+$) isoliert wurden.

4.2 Die dyotrope Umlagerung – Optimierung und Folgereaktionen der Pyrazinopyrazine des Typs 27

Die in unserer Arbeitsgruppe gefundene dyotrope Umlagerung von 1,4,5,8-Tetraazafulvalenen zu 1,3,6,8-Tetraazanaphthalenen (Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine) **30** wurde detaillierter studiert. Die Reaktionsbedingungen konnten durch Anwendung des Systems Xylen/Diisobutylamin optimiert werden; die Ausbeuten der Pyrazinopyrazine vom Typ **30** konnten dadurch auf durchschnittlich 20 % gesteigert werden. Ausser durch die eine unterschiedliche Löslichkeit und damit unterschiedliche Reaktionszeiten erzeugenden Arylsubstituenten zeigten sich keine gravierenden Reaktivitätsunterschiede. So konnte eine Palette von unterschiedlichen TAF zu Derivaten des Typs **30** umgelagert werden.

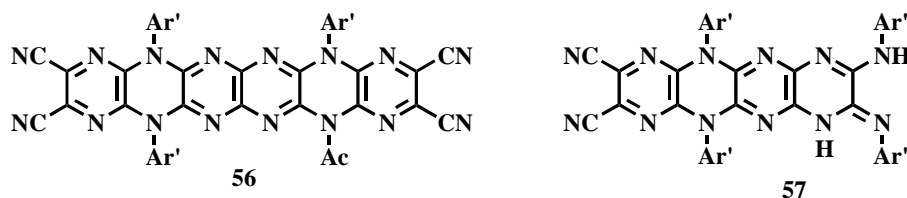


Während die intensiv fluoreszierenden Pyrazino[2,3-*b*]pyrazine **30** als kristalline Feststoffe nahezu unbegrenzt haltbar sind, neigen sie in Lösung relativ schnell zu Zersetzungsreaktionen.

Trotz anspruchsvoller DFT-Berechnungen konnten keine Schlüsselintermediate für die dyotrope Umlagerung gesichert werden - die für einige Spezies berechneten Energiebarrieren waren durchweg zu hoch, um in kondensierter Phase realisiert zu werden. Wahrscheinlich bilden sich aus den Tetraazafulvalenen und dem für die Umlagerung essentiellen Amin anspruchsvolle supramolekulare Molekülverbände, die durch mehrfache Wasserstoffbrücken energetisch minimierte Prototrope auszubilden vermögen. Wegen fehlender rechnerischer Kapazitäten sollte das Studium derartiger mechanistischer Details Gegenstand zukünftiger Arbeiten darstellen.

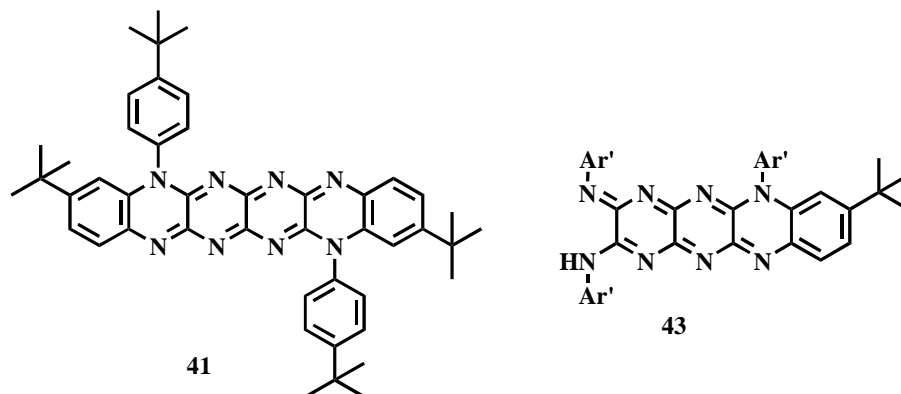
Durch die vier peripheren Arylaminosubstituenten bieten die Verbindungen **30** gute Voraussetzungen für weitere Ringkondensationsreaktionen. Exemplarisch sei die mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin leicht realisierbare Synthese zu einem stark

fluoreszenten Dodecaaza-hexacen **56** aufgeführt. Bei dieser Synthese ließ sich daneben ein semicyclisiertes Produkt isolieren, welchem durch NMR-Befunde die Struktur des stabilen Prototrops **57** zugeordnet wurde.



Eine unerwartete und besonders interessante Reaktion wurde bei der dyotropen Umlagerung von TAF mit 4-*tert*-Butylresten am Arylteil beobachtet: anstelle der Derivate **30** wurden hier tiefblaue, intensiv rot fluoreszierende Verbindungen isoliert, denen die Struktur von Octaaza-hexacenen **41** zugeordnet wird. Basierend auf früheren Befunden der Arbeitsgruppe wird der dazu führende Mechanismus als der einer Kaskadenreaktion unter Einbeziehung von [4+2]-Cycloaddition - 1,3H-Shift - Mehrstufenredoxreaktion gedeutet. Der initiale Schritt, eine Diels-Alder-Reaktion eines 1,4-Diazadiens mit einer Doppelbindung des benzoiden Aromaten ist ausserordentlich selten und unterstreicht den synthetischen Wert dieser Aza-Systeme.

Neben den Derivaten **41** konnte das erst halbseitig cyclisierte Produkt **43** isoliert und strukturell charakterisiert werden. Seine leichte Umwandlung zu **41** gilt als ein Indiz für den vorgestellten Mechanismus. Neben dem Fakt, dass das Polyaza-acen **41** eine neue Klasse von Chromophoren/Fluorophoren repräsentiert, lässt sich diese Verbindung nasschemisch zu einer Leukoform reduzieren. Durch Luftsauerstoff erfolgt rasche Reoxidation unter Rückbildung von **41**. Cyclovoltammetrische Messungen erhärten dieses reversible Redoxverhalten.



4.3 Ausblick

Hohe Stabilitäten, geringe Kristallisationsneigungen und damit verbunden gute Löslichkeiten bilden für einen Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen Voraussetzungen für Applikationen im Sinne von „Advanced Materials“. Die beachtliche Fluoreszenz einiger Derivate, gepaart mit reversiblen Redoxverhalten macht diese interessant, beispielsweise für n-Typ-Transistoren oder als Marker in der biomedizinischen Diagnostik.

Zum Einbau der Verbindungen in andere Systeme/Matrices bzw. zum Anbinden an Biomoleküle ist eine Modifizierung durch Einführung der Substrukturen von NHS-Estern, Phosphoramiditen, Maleinimiden u. a. m. essentiell. Hierzu macht es sich notwendig, zunächst Halogenarylreste in die Synthesen zu involvieren um diese dann durch etablierte Kreuz-Kupplungsreaktionen zu substituieren.

Der neuartige Nickelkomplex vom Typ **26** bildet Anlass, weitere Systeme mit semicyclischen Amidinsubstrukturen auf ihre Komplexierungsfähigkeit, auch gegenüber anderen Metallen zu überprüfen und die Komplexe hinsichtlich ihres katalytischen und photovoltaischen Potentials auszuloten.

Die in Abschnitt 3.5 vorgestellte Reaktionskaskade beinhaltet als Schlüsselschritt die bislang synthetisch kaum genutzte Variante einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zwischen einem 1,4-Diazadien und benzoiden Aromaten als Dienophil. Da in der Arbeitsgruppe derartige Diazadiene bei vielen Synthesen als Intermediate oder stabile Finalprodukte entstehen, sollte versucht werden, diese wertvolle Ringfusionsmethode zu etablieren.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Analysenmethoden

NMR-Spektroskopie:

BRUKER AC 250 und BRUKER AC 400, δ in ppm gegen TMS, J in Herz

Massenspektroskopie:

Quadropool-Massenspektrometer SSQ 710 der Firma FINNIGAN MAT bzw. FINNIGAN MAT 900 XL TRAP

UV/Vis-Spektroskopie:

UV/Vis-Spektrometer Lambda 19 der Firma PERKIN ELMER

Fluoreszenzspektroskopie:

Lumineszenzspektrometer LS50B PERKIN ELMER

Cyclovoltammetrie:

Metrohm 663 VA

Elementaranalyse:

Verbrennungsautomat LECO, CHNS-932

Röntgenstrukturanalyse:

Nonius Kappa CCD - Diffraktometer (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator)

EPR-Spektroskopie:

BRUKER ESP 300 (X-Band-Spektrometer mit $\nu = 9,4\text{GHz}$)

Schmelzpunkte:

Mikroheiztisch Galen III nach Boetius der Firma CAMBRIDGE INSTRUMENTS oder Digital Melting Point Analyzer KSPS 1000 der Firma KRÜSS-OPTRONIC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Durchführung experimenteller Arbeiten unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit, wurde in einer Argonatmosphäre durchgeführt.

Die Trocknung und Reinigung verwendeter Lösungsmittel wurde wie folgt durchgeführt:

- Tetrahydrofuran, Toluol, Xylol - vortrocknen über Kaliumhydroxid und Ketylierung über Natrium/Benzophenon

- DMF, DMSO – vortrocknen über CaH_2 und abdestillieren unter vermindertem Druck

Alle verwendeten Chemikalien waren, falls nicht extra aufgeführt, kommerziell verfügbar (Firma ALDRICH, FLUKA, LANCASTER, MERCK) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 μm) bzw. Aluminiumoxid 90, aktiv-neutral, Aktivitätsstufe V (Korngröße 63-200 μm) der Firma MERCK verwendet.

Zur Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigplatten Polygram SIL G/UV254 (mit Fluoreszenzindikator) bzw. Polygram Alox N/UV254 (mit Fluoreszenzindikator) der Firma MARCHERY-NAGEL verwendet.

Die hier durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen erfolgten in Lösung (CH_2Cl_2) bei 298 K. 3 mg Substanz und 0,3 g Bu_4NBF_4 (99 %) wurden in einer 25 ml Zelle in 10 ml CH_2Cl_2 (99 %) gelöst und 10 Minuten mit Argon entgast. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, als Referenzelektrode ein Ag/AgCl/Acetonitril Elektrode und als Standard wurde Ferrocen mit Acetonitril verwendet.

Als Standard für die Fluoreszenzquantenausbeuten wurde Chininsulfat in 0,1 n H_2SO_4 verwendet. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 10 \%$.

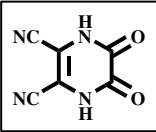
5.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

5.2.1 Darstellung der Dihydropyrazino[2,3-*b*]pyrazinderivate

Optimierte Vorschrift zur Darstellung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-pyrazin **9**

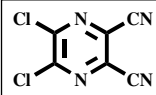
Zu einer Lösung von 0,2 mol Oxalylchlorid in 100 ml getrocknetem Dioxan, wird eine Suspension von 0,2 mol Diaminomaleonitril in 200 ml Dioxan bei einer maximalen Temperatur von 5 °C, langsam unter Kühlung (Eis/NaCl Mischung) zugegeben. Nachdem die exotherme Reaktion beendet ist, wird das Gemisch eine Stunde bei Raumtemperatur und anschließend bei 50 °C für vier Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert, mit Hexan gewaschen, aus wenig Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

5,6-Dioxo-1,4,5,6-tetrahydro-pyrazin-2,3-dicarbonitril **10**

<u>MS</u> (DEI):	m/z (%) = 162 (80) [M ⁺]; 134 (40); 107 (20); 88 (50); 54 (90); 28 (100) ppm.	
<u>F</u> :	270 °C	
<u>Ausbeute</u> :	60 %	

0,1 mol Dioxo-tetrahydropyrazin **10** werden in 150 ml Dioxan suspendiert und 0,3 mol Thionylchlorid sowie 1 ml DMF zugegeben. Nach 10 Stunden rühren bei 100 °C wird die Reaktionsmischung komplett im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird im Soxhlet-Extraktor mit Aceton extrahiert und der aus der eingengten Lösung erhaltene Niederschlag über Kieselgel mit Toluol eluiert.

2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9**

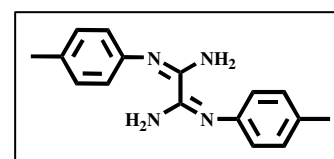
<u>MS</u> (DEI):	m/z (%) = 198 (100) [M-1] ⁺ ; 163 (10); 137 (30); 76 (20) ppm.	
<u>F</u> :	180 °C	
<u>Ausbeute</u> :	60 %	

Synthese der Oxalsäurebisamidine **6**

20 mmol *Bis*-Imidoylchlorid **5** werden im Autoklaven in 100-150 ml getrocknetem THF gelöst. Die Lösung wird im Glasautoklaven unter einleiten von Ammoniak bei einem Druck von 4-5 bar 5-12 Stunden gerührt. Ist die Lösung farblos und somit das gelbe Imidoylchlorid vollständig umgesetzt, wird die Suspension heiß filtriert und der Rückstand (hauptsächlich NH_4Cl) noch zweimal mit reichlich heißem THF extrahiert. Die Filtrate werden eingengt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

Bis(4-tolyl)-oxalamidin **6a**

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7,12$ [d, 4H, $^3J = 8,0$ Hz];
6,79 [d, 4H, $^3J = 8,0$ Hz]; 6,24 [s, 4H,
 NH_2]; 2,26 [s, 6H, $-\text{CH}_3$] ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 143,1$; 137,7; 136,8; 129,7; 120,9; 21,1 ppm.

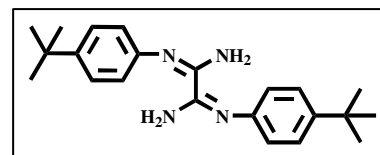
MS (DEI): m/z (%) = 266 (70) [M^+]; 133 (100).

F : 218 °C

Ausbeute: 88 %

Bis(4-*tert*-butylphenyl)-oxalamidin **6b**

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7,36$ [d, 4H, $^3J =$
8,4 Hz]; 6,87 [d, 2H, $^3J =$
7,6 Hz]; 6,18 [s, 4H, NH_2]; 1,0 [s,
18H, $-\text{CH}_3$] ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 149,7$; 146,8; 145,5; 126,3; 121,6; 34,4; 31,8 ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 350 (80) [M^+]; 175 (170).

F : 248 °C

Ausbeute: 90 %

Bis(6-mesityl)-oxalamidin 6c

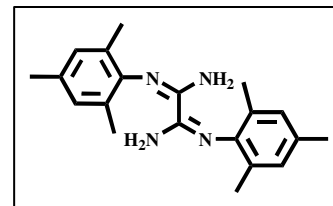
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 6,84$ [s, 4H]; 5,90 [s, 4H, NH_2]; 2,22 [s, 6H, $-\text{CH}_3$]; 2,03 [s, 12H, $-\text{CH}_3$] ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 148,5$; 144,0; 131,2; 128,9; 127,9; 20,8; 17,8 ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 350 (80) [M^+]; 175 (170).

E: 170 °C

Ausbeute: 90 %

**Bis(4-iod-phenyl)-oxalamidin 6d**

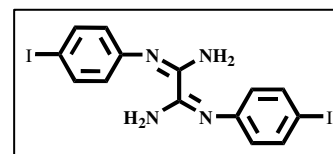
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 7,64$ [d, 4H, $^3J = 12$ Hz]; 6,75 [d, 4H, $^3J = 8$ Hz]; 6,39 [s, 4H, NH_2] ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 122,9$; 124,7; 138,9; 150,6; 150,8 ppm.

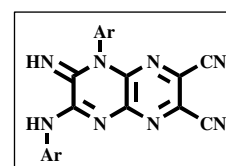
MS (DEI): m/z (%) = 490 (80) [M^+].

E: Zersetzung 238 °C

Ausbeute: 90 %

**Darstellung der 5,6-Dihydropyrazino[2,3-*b*]pyrazine 13a-c**

In 30 ml frisch ketyliertem THF werden 0,005 mol Oxalsäurebisamidin **6** gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu werden langsam 0,01 mol Lithiumbutyl zugetropft und 15 min gerührt. Zu der leicht gelben Lösung werden 0,005 mol 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9** portionsweise



zugegeben und die orangegelbe Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 2 Stunden rühren wird das Reaktionsgemisch bis zur Trockne eingengt, in Chloroform aufgenommen und mehrmals gut mit Wasser gewaschen. Nach trockenem über Calciumchlorid wird das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol/Essigester 19:1) aufgearbeitet.

7-(p-Tolylamino)-5,6-dihydro-6-imino-5-p-tolylpyrazino[2,3-*b*]pyrazin-2,3-dicarbonitril 13a

¹H-NMR (250 MHz, THF-*d*8): δ = 9,88 [s, 1H, NH]; 7,89 [d, 2H, ³*J* = 7,5 Hz]; 7,68 [s, 1H, NH]; 7,37 [d, 2H, ³*J* = 10 Hz]; 7,0 [m, 4H]; 2,42 [s, 3H, CH₃]; 2,24 [s, 3H, CH₃] ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, THF-*d*8): δ = 151,7; 145,2; 144,7; 141,4; 140,37; 135,1; 135; 131,2; 130,8; 129,3; 128,4; 126,0; 123,6; 121,4; 114; 20,4; 20,1 ppm.

MS (DEI): *m/z* (%) = 392 (55) [M⁺]; 391 (100); 377 (100); 349 (5); 301 (10); 286 (5); 181 (15); 131 (10); 116 (10); 91 (80); 65 (55); 39 (30); 28 (55).

UV/VIS (in CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 226 (4,4); 278 (4,1); 392 (4,5) nm.

F: Zersetzung > 250°C

Ausbeute: 60 %

7-(4-*Tert*-butylphenylamino)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-5,6-dihydro-6-iminopyrazino[2,3-*b*]pyrazin-2,3-dicarbonitril 13b

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*6): δ = 10,56 [s, 1H, NH]; 7,89 [d, 2H, ³*J* = 7,5 Hz]; 7,82 [s, 1H, NH]; 7,71 [d, 2H, ³*J* = 10 Hz]; 7,47 [d, 2H, ³*J* = 10 Hz]; 7,34 [d, 2H, ³*J* = 7,5]; 1,38 [s, 9H, ^tBu]; 1,31 [s, 9H, ^tBu] ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, THF-*d*8): δ = 152,4; 149,1; 148,1; 146,1; 145; 144,8; 128,3; 127,4; 125,8; 125,2; 124,7; 122,8; 122,5; 121,1; 114,8; 114,5; 34,7; 34,2; 31,3; 31,1 ppm.

MS (DEI): *m/z* (%) = 476 (20) [M⁺]; 419 (100); 195 (10); 115 (20); 57 (20).

EA.: C (ber.: 70,57 %) gef.: 73,98 %; H (5,92 %) 6,88 %; N (23,51 %) 19,15 %.

UV/VIS (in CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 393 (4,32); 280 (4,04); 225 (4,33) nm.

F: Zersetzung > 250°C

Ausbeute: 70 %

5,6-Dihydro-6-imino-5-mesityl-7-(mesitylamino)pyrazino[2,3-b]pyrazin-2,3-dicarbonitril **13c**

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.03 [s, 1H, NH]; 7.58 [s, 1H, NH]; 7.20 [s, 2H]; 7.05 [s, 2H]; 2.44 [s, 3H, Me]; 2.37 [s, 3H, Me]; 2.25 [s, 6H, Me]; 1.97 [s, 6H, Me] ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, THF- d_8): δ = 152,7; 147,8; 147,4; 146,8; 139,5; 136,9; 134,6; 133,1; 129,2; 128,7; 128,1; 127,6; 127,1; 126; 116,8; 115,5; 113,2; 20,6; 20,4; 18,1; 17,4 ppm.

MS (DEI), m/z (%): 450 (10) $[\text{M}+\text{H}]^+$; 434 (100); 421 (20); 412 (18).

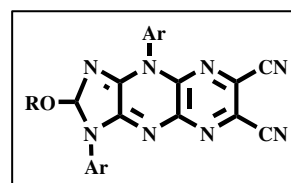
UV/VIS (in Aceton): λ_{max} (lg ϵ) = 386 (4,37) nm.

F: Zersetzung > 270°C

Ausbeute: 70 %

Allgemeine Vorschrift zur Cyclisierung mit Trialkylorthoformiat **24a,b**

0,0025 mol 5,6-Dihydropyrazino[2,3-*b*]pyrazin **13** werden unter Zugabe einer Spatelspitze Toluolsulfonsäure ca. 50 Stunden in 20 ml des entsprechenden Alkylorthoester am Rückfluss im Argonstrom gekocht. Der Reaktionsverlauf wird mittels



Dünnschichtchromatographie kontrolliert (SiO_2 Toluol/Essigester 10:1). Nach Ende der Reaktion wird die Reaktionsmischung komplett eingengt und säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Toluol/Essigester 19:1).

2-Methoxy-1,4-di-*p*-tolyl-2,4-dihydro-1H-1,3,4,5,8,9-hexaaza-cyclopenta[*b*]-naphthalen-6,7-dicarbonitril **24a**

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6): δ = 7,87 [d, 2H, 3J = 8.49 Hz]; 7,45 [m, 6H]; 3,16 [s, 3H, OCH_3]; 2,47 [s, 3H, CH_3]; 2,42 [s, 3H, CH_3] ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, DMSO- d_6): δ = 153,5; 151,6; 147; 142,3; 139,1; 136,3; 132,7; 131,3; 130,1; 129,7; 128,8; 128,1; 127,8; 125,2; 123,2; 121,3; 114,5; 114,3; 105,2; 49,9; 20,8; 20,8 ppm.

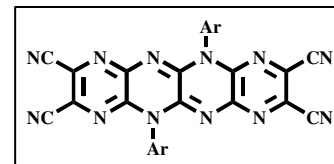
<u>MS</u> (DEI):	m/z (%) = 434 (40) [M^+]; 419 (60); 387 (10); 313 (5); 284 (5); 201 (10); 131 (10); 116 (10); 91 (100); 65 (60).
<u>EA</u> :	C (ber.: 66,35 %) gef.: 65,95 %; H (4,18 %) 4,18 %; N (25,79 %) 24,33 %.
<u>UV/VIS</u> (in CH_3CN):	λ_{max} (lg ϵ) = 384 (4,51); 275 (4,2); 225 (4,4) nm.
<u>Emission</u> (in CH_3CN):	λ_{max} = 486; 508; 514 nm.
<u>F</u> :	Zersetzung 237 °C
<u>Ausbeute</u> :	70 %

1,4-Bis-(4-*tert*-butyl-phenyl)-2-methoxy-2,4-dihydro-1H-1,3,4,5,8,9-hexaaza-cyclopenta[*b*]naphthalen-6,7-dicarbonitril 24b

<u>1H-NMR</u> (400 MHz, DMSO- d_6 , 65°C):	δ = 7,82 [d, 2H, aryl, 3J = 8,8 Hz]; 7,64 [d, 2H, aryl, 3J = 8,4 Hz]; 7,58 [d, 2H, aryl, 3J = 8,8 Hz]; 7,43 [d, 2H, aryl, 3J = 8,8 Hz]; 7,33 [s, 1H, CH]; 3,15 [s, 3H, OCH ₃]; 1,38 [s, 9H, C(CH ₃) ₃]; 1,34 [s, 9H, C(CH ₃) ₃] ppm.
<u>^{13}C-NMR</u> (100 MHz, DMSO- d_6):	δ = 154,2; 152,5; 152,1; 150,1; 147,6; 142,7; 133,2; 131,8; 128,1; 126,9; 126,5; 125,9; 125,7; 123,8; 121,9; 115,0; 114,8; 106,0; 50,5; 35,1; 34,9; 31,6 ppm.
<u>MS</u> (DEI):	m/z (%) = 518 (15) [M^+]; 487 (25); 461 (100); 429 (7); 244 (25); 118,2 (30); 115 (30); 91 (40); 57 (20).
<u>EA</u> :	C (ber.: 69,48 %) gef.: 69,10 %; H (5,83 %) 5,87 %; N (21,61 %) 20,98 %.
<u>UV/VIS</u> (in CH_3CN):	λ_{max} (lg ϵ) = 385 (4,48); 276 (4,16); 225 (4,38) nm.
<u>Emission</u> (in CH_3CN):	λ_{max} = 491 nm. Φ_{em} = 0,18
<u>F</u> :	> 250 °C
<u>Ausbeute</u> :	50 %

Cyclisierung **13** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9** zu **25**

0,001 mol 5,6-Dihydropyrazino[2,3-b]pyrazin **13** werden mit 0,005 mol 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9** 15 Minuten bei 200 °C im Argonstrom erhitzt. Nach beendeten Reaktion wird über Kieselgel säulenchromatographisch aufgearbeitet. Das überschüssige 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin wird mit Toluol eluiert und anschließend das Produktes mit Toluol/Essigester 19:1 abgetrennt.



5,11-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-5,11-dihydro-[1,4,5,6,7,10,11,12]-octaazatetracen-2,3,8,9-tetracarbonitril **25**

¹H-NMR (250 MHz, THF-d8): $\delta = 7,68$ [d, 4H, $^3J = 8,7$ Hz]; $7,65$ [d, 4H, $^3J = 8,7$ Hz]; $1,41$ [s, 18H, ^tBu] ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 602 (15) [M^+]; 587 (30); 275 (15); 219 (100); 91 (90).

UV/VIS (in CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 482 (4,9); 452 (4,79); 426 (4,39); 403 (3,9); 330 (3,9); 258 (4,7); 232 (4,4) nm.

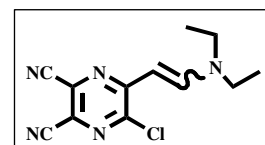
Emission (in CH₃CN): $\lambda_{\max} = 487; 520$ nm.
 $\Phi_{\text{em}} = 0,55$

F: > 250 °C

Ausbeute: 30 %

Reaktion 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin mit Triethylamin zu 5-Chloro-6-(2-(diethylamino)vinyl)pyrazin-2,3-dicarbonitril

Bei Reaktionen von 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9** in Gegenwart von Triethylamin entstand bereits bei Raumtemperatur quantitativ ein rotes Produkt, das durch Umkristallisation aus Toluol rein erhältlich war.



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8,14$ [d, $^3J = 12,5$ Hz, 2H, vinyl]; $5,6$ [d, $^3J = 12,51$ Hz, 2H, vinyl]; $3,51$ [m, 4H]; $1,33$ [m, 6H] ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, DMSO-d_6): $\delta = 155,8$; $153,1$; $144,6$; $131,6$; $118,9$; $114,8$; $114,2$; $89,1$; $52,1$; $43,9$; $14,9$; $11,9$ ppm.

MS (DCI mit Wasser): m/z (%) = 262 (100) [M^+]; 523 (60) [Dimer].

EA.: C (ber.: $55,07$ %) gef.: $55,32$ %; H ($4,62$ %) $4,18$ %; N ($26,76$ %) $26,33$ %; Cl ($13,55$ %) $12,89$ %.

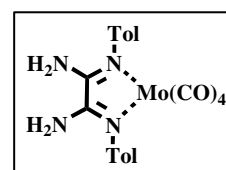
UV/VIS (in CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 410$; 243 nm.

F: 165 °C

Ausbeute: 90 %

Versuche zur Klammerung von Oxalsäurebisamidin mit Molybdänhexacarbonyl bzw. (Norbornadien)molybdäntetracarboxyl zu 16

In einer Argonatmosphäre wurden $8,9 \cdot 10^{-4}$ mol Bis(4-tolyl)-oxalamidin **6a** in Toluol gelöst und nach der Zugabe von $8,9 \cdot 10^{-4}$ mol $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zehn Stunden am Rückfluss erhitzt. Wobei langsam eine tief dunkelrote Reaktionslösung entsteht. Die Reaktionsmischung wird heiß filtriert und kalt gestellt. Die aus der Mutterlauge gebildeten rot-violetten Kristalle werden abgesaugt und getrocknet.



Die Umsetzung mit (Norbornadien)molybdäntetracarboxyl wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei sofort ein Farbumschlag nach violett zu beobachten war. Die Aufarbeitung nach acht Stunden rühren, erfolgte wie oben angegeben.

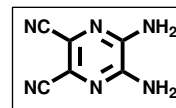
MS (FAB): m/z (%) = 476 (20) [$\text{M}+2$] $^+$, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{MoN}_4(\text{CO})_4$; 448 (40) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{MoN}_4(\text{CO})_3$; 419 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{MoN}_4(\text{CO})_2$; 391 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{MoN}_4(\text{CO})$; 364 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{MoN}_4$; 267 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$; 210 $\text{Mo}(\text{CO})_4$.

EA.: C (ber.: $50,64$ %) gef.: $47,05$ %; H ($3,83$ %) $3,97$ %; N ($11,81$ %) $11,17$ %.

Ausbeute: 30 %

Darstellung 5,6-Diaminopyrazin-2,3-dicarbonitril 17

0,0025mol 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9** werden im Glasautoklaven in 250ml trockenem THF gelöst und 10 Stunden unter einleiten von gasförmigen Ammoniak bei einem Druck von 5 bar und Raumtemperatur gerührt. Sofort lässt sich die Umsetzung zum 5,6-Diaminopyrazin-2,3-dicarbonitril durch die Bildung eines weißen Niederschlages (Produkt und Ammoniumchlorid) feststellen. Die entstehende gelbe Lösung ist auf die Bildung von 5-Amino-6-chloropyrazin-2,3-dicarbonitril zurückzuführen, welches sich weiter zum zweifach aminierten Produkt umsetzt. Das Reaktionsgemisch wird analog Amidine **6** aufgearbeitet und aus Acetonitril umkristallisiert.



¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 7,35$ [s, NH₂] ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 145,4; 118,7; 115,8$ ppm.

MS (EI): m/z (%) = 160 (100) [M⁺]; 133 (70); 106 (20); 90 (5); 77 (10); 53 (10); 42 (20); 28 (35).

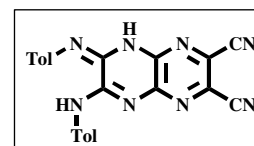
EA.: C (ber.: 45,00 %) gef.: 45,03 %; H (2,52 %) 2,31 %; N (52,48 %) 55,42 %.

F: 334 °C (Lit. 332 °C)

Ausbeute: 70 %

Darstellung 6,7-Bis(p-tolylamino)pyrazino[2,3-b]pyrazin-2,3-dicarbonitril 18

0,3 mmol 5,6-Diaminopyrazin-2,3-dicarbonitril **17** werden mit 0,3 mmol Imidoylchlorid **5** in 50 ml trockenem DMF gelöst und nach der Zugabe von 0,7 mmol Triethylamin 20 Stunden am Rückfluss gekocht.



Zum Ausfällen des Niederschlages wird die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen. Der abgesaugte Niederschlag wird getrocknet und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol/Essigester (6:1) aufgetrennt.

MS (DEI): m/z (%) = 392 (100) [M⁺]; 377 (80); 105 (10); 28 (20).

Ausbeute: 12 %

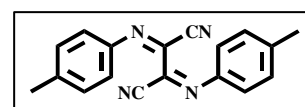
Reaktion *n*-BuLi mit Diaminomaleonitril und Imidoylchlorid zu 20

Es werden 2 mmol Diaminomaleonitril in trockenem THF gelöst und bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 mmol *n*-BuLi zugetropft und 15 Minuten gerührt. Anschließend werden 2 mmol Imidoylchlorid zugegeben und die Reaktionsmischung nach 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung wird der Rückstand gut mit Wasser gewaschen und aus Toluol umkristallisiert, wobei man einen orangen, kristallinen Niederschlag erhält.

2,3-Bis-*p*-tolylimino-succinonitril 20

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, THF- d_8): $\delta = 7,35$ (d, 4H, $^3J = 10$ Hz);

7,25 (d, 4H, $^3J = 10$ Hz); 2,31 (s, 6H, CH₃) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, THF- d_8): $\delta = 144,3; 140,8; 135,9; 129,9; 122,3; 109,3; 20,4$ ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 286 (40) [M^+]; 271 (80); 143 (50); 91 (100); 65 (40); 28 (20).

UV/Vis (in CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 417 (4,4) ; 298 (4,1); 229 (4,2) nm.

EA.: C (ber.: 73,56 %) gef.: 74,50 %; H (5,19 %) 4,93 %; N (18,39 %) 19,57 %.

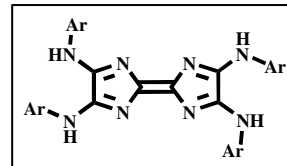
E: Zersetzung $198\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 60 %

5.2.2 Dyotrope Umlagerung

Vorschrift zur Synthese der 1,4,5,8-Tetraazafulvalene 28a-f

20 mmol *Bis*-Imidoylchlorid **5** werden mit 20 mmol Formamidinacetat in 100 ml Acetonitril unter Zusatz von 60 mmol Triethylamin 3-6 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb zu rot verändert. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (Al_2O_3 Toluol/Aceton 3:1), ist kein *Bis*-Imidoylchlorid mehr vorhanden, wird die Reaktionslösung bis zur Trockne eingengt und der Rückstand, mehrmals mit Wasser und Methanol gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt über Aluoxid mit Toluol/Aceton eluiert.



2,3,6,7-Tetrakis(4-*tert*-butylanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen **28b**

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, THF- d_8): $\delta = 10,08$ [s, 4H, NH]; 7,75 [d, 8H, $^3J = 8,4$ Hz]; 7,37 [d, 8H, $^3J = 8,8$ Hz]; 1,31 [s, 36H, ^tBu] ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, DMSO- d_6): $\delta = 152,3$; 144,6; 138,2; 125,7; 125,5; 119; 34,4; 31,6 ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 720 (100) $[\text{M}-1]^+$; 705 (20); 438 (20); 219 (20).

F: 260 °C

Ausbeute: 35 %

2,3,6,7-Tetrakis(4-iodanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen **28c**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 9,70$ [s, 4H, NH]; 8,10 [d, 8H, $^3J = 8,7$ Hz]; 7,57 [d, 8H, $^3J = 8,8$ Hz] ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, DMSO- d_6): $\delta = 142,6$; 142,1; 139; 136,7; 123,5; 85,9 ppm.

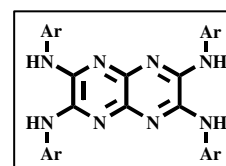
MS (DEI): m/z (%) = 999 (100) $[\text{M}-1]^+$.

F: > 280 °C

Ausbeute: 35 %

2,3,6,7-Tetrakis(4-carboxyethylanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen 28e¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 7,98 [m, 16H]; 4,29 [qua, 8H]; 1,01 [t, 12H] ppm.¹³C-NMR(100MHz, DMSO-d₆): δ = 165,2; 158,7; 149,9; 142,4; 138,5; 130,5; 120;
64,9; 14,6 ppm.MS (DEI): m/z (%) = 784 (100) [M-1]⁺.F: 210 °CAusbeute: 30 %**2,3,6,7-Tetrakis(3-trifluormethylanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen 28f**¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆): δ = 9,98 [s, 4H]; 8,62 [s, 4H]; 8,28 [d, 4H,
³J = 8,3 Hz]; 7,64 [m, 4H]; 7,44 [d, 4H, ³J = 7,7 Hz] ppm.¹³C-NMR(62MHz, DMSO-d₆): δ = 152,2; 150,7; 140,9; 129,8; 129,7; 124; 121,4;
118,6; 114,8 ppm.MS (DEI): m/z (%) = 767 (100) [M-1]⁺.F: 172 °CAusbeute: 20 %**Allgemeine Vorschrift zu Synthese der *N,N',N'',N'''*-Tetraaryl-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin-2,3,6,7-tetraamine 30**

0,1 mol Tetraazafulvalen **28a-c** werden in 100 ml Xylol unter Zugabe von 1 ml Diisobutylamin 5-24 Stunden bei 130 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Al₂O₃ Toluol/Aceton/Methanol 20:20:1), kann kein Tetraazafulvalen mehr detektiert werden, wird das Reaktionsgemisch komplett eingengt und säulenchromatographisch über Al₂O₃ mit Toluol, unter polarer werden mit Aceton, aufgearbeitet.



Die Umlagerung von **28b** zum Pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **30b** muss unter Ausschluss von Luftsauerstoff erfolgen.

N,N',N'',N'''*-Tetrakis-(4-iodo-phenyl)-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin-2,3,6,7-tetraamin*30c**

¹H-NMR (250 MHz, THF-d8): $\delta = 8,24$ [s, 4H, NH]; 7,76 [m, 16H] ppm.

¹³C-NMR(63MHz, DMSO-d6): $\delta = 142,6; 142,1; 139,5; 139,2; 136,4; 123,34$ ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 999 [M-1]⁺; 873 [M-I].

UV/Vis (in CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 199 (4,6); 241 (4,2); 270 (4,1); 334 (4,3);
450 (4,2); 475 (4,2) nm.

Emission (in CH₃CN): $\lambda_{\max} = 501$ nm.

$\Phi_{\text{em}} = 0,50$

F: > 250 °C

Ausbeute: 10 %

***N,N',N'',N'''*-Tetrakis-(4-carboxyethyl-phenyl)-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin-2,3,6,7-tetraamin 30e**

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d6): $\delta = 7,99$ [m, 16H]; 4,33 [qua, 8H, CH₂]; 1,34 [t, 12H, CH₃] ppm.

¹H-NMR (250 MHz, THF-d8): $\delta = 10,33$ [s, 4H, NH]; 7,88 [m, 16H]; 4,25 [qua, 8H, CH₂]; 1,28 [t, 12H, CH₃] ppm.

¹³C-NMR(63MHz, DMSO-d6): $\delta = 165,2; 158,7; 141,8; 130; 125,6; 120; 60,5; 14,1$ ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 784 [M]⁺; 755; 165.

HRMS (ESI): $m/z = 784,2941$ [M⁺] für C₄₂H₄₀N₈O₈ (ber. 784,2969 [M⁺] für C₄₂H₄₀N₈O₈).

UV/Vis (in CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 249 (3,8); 355 (3,9); 458 (3,6); 485 (3,7) nm.

Emission (in CH₃CN): $\lambda_{\max} = 500$ nm.

$\Phi_{\text{em}} = 0,69$

F: Zersetzung 240 °C

Ausbeute: 20 %

***N,N',N'',N'''*-Tetrakis-(3-trifluoromethyl-phenyl)-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin-2,3,6,7-tetraamin 30f**

¹H-NMR (250 MHz, THF-d8): $\delta = 8,59$ [s, 4H, NH]; 8,29 [m, 8H]; 7,55 [t, 4H]; 7,32 [d, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 7,76$ Hz] ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, THF): $\delta = 142,0$; 140,6; 134,8; 131,3; 131,3; 130,2; 127; 122,7; 118,4; 116,1 ppm.

MS (FAB in dmab): m/z (%) = 768 [M^+]; 426; 400; 210.

HRMS (ESI): $m/z = 768,1563$ [M^+] für $C_{34}H_{20}F_{12}N_8$ (ber. 768,1619 [M^+] für $C_{34}H_{20}F_{12}N_8$).

UV/Vis (in THF): λ_{max} (lg ϵ) = 256 (4,3), 329 (4,4), 440 (4,3), 467 (4,3) nm.

Emission (in CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 486$ nm.

$\Phi_{\text{em}} = 0,80$

F: Zersetzung 170 °C

Ausbeute: 20 %

***N,N',N'',N'''*-Tetrakis-(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin-2,3,6,7-tetraamin 30b**

¹H-NMR (250 MHz, THF-d8): $\delta = 8,09$ [s, 4H, NH]; 7,68 [d, 8H, $^3J = 7,1$ Hz]; 7,27 [d, 8H, $^3J = 8,7$ Hz]; 1,27 [s, 36H] ppm.

¹³C-NMR(63MHz, DMSO-d6): $\delta = 145$; 141,6; 139,5; 135,7; 126; 120,1; 34,8; 31,9 ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 721 [M^+]; 706; 689.

HRMS (ESI): $m/z = 721,471$ [$M+H$]⁺ für $C_{46}H_{57}N_8$ (ber. 721,4706 [$M+H$]⁺ für $C_{46}H_{57}N_8$).

UV/Vis (in CH_3CH): λ_{max} (lg ϵ) = 467 (4,3); 447 (4,3); 323 (4,3); 236 (4,3) nm.

F: 190 °C

Ausbeute: 25 %

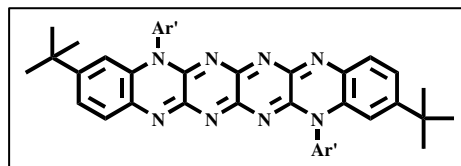
Vorschrift für die Synthese von Octaaza-hexacen 41

Bei der Umsetzung von 0,1 mol Tetraazafulvalen **28b** in 100 ml Xylol unter Zugabe von 1ml Diisobutylamin in Gegenwart von Luftsauerstoff erhält man nach 20 Stunden bei 130 °C das zweifach cyclisierte intensiv rot fluoreszierende Produkt **41**. Als Zwischenprodukt liess sich das violette, nicht fluoreszierende Verbindung **43** isolieren. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (Al₂O₃ Toluol/Aceton 3:2). Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch komplett eingeeengt und säulenchromatographisch über Al₂O₃ mit Toluol, unter polarer werden mit Aceton, aufgearbeitet.

41 erhält man ebenfalls nach längerem Erhitzen des Pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **30b** bzw. dem Zwischenprodukt **43** in DMSO oder DMF bei 130°C.

3,11-Di-*tert*-butyl-5,13-bis-(4-*tert*-butyl-phenyl)-5,13-dihydro-5,6,7,8,13,14,15,16-octaaza-hexacen 41

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ = 7,75 [d, 4H, ³J = 8 Hz]; 7,67[d, 2H, ³J = 8 Hz]; 7,46, 7,44 [dd, 2H, ⁴J = 4 Hz, ³J = 8 Hz]; 7,38 [d, 4H, ³J = 8 Hz]; 6,70 [d, 2H, ⁴J = 4 Hz]; 1,31 [s, 36H, C(CH₃)₃] ppm.



MS (DEI): m/z (%) = 716 [M+1]⁺.

HRMS (ESI): m/z = 715,424 [M+H]⁺ für C₄₆H₅₁N₈ (ber. 714,43 [M]⁺ für C₄₆H₅₀N₈).

UV/Vis (inCH₃CN): λ_{max} (lgε) = 271 (4,3); 482 (3,4); 482 (3,9); 515 (3,9); 554 (4,4); 599 (4,7) nm.

Emission (in CH₃CN): λ_{max} = 603 nm.

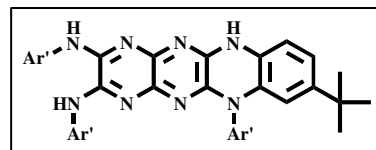
Φ_{em} = 0,80

F: > 250 °C

Ausbeute: 50 %

[8-*tert*-Butyl-6-(4-*tert*-butyl-phenyl)-3-(4-*tert*-butyl-phenylimino)-3,6-dihydro-1,4,5,6,11,12-hexaaza-naphthacen-2-yl)-(4-*tert*-butyl-phenyl)-amin 43

¹H-NMR (250 MHz, THF-d8): $\delta = 9,82$ [s, 1H]; 7,99 [d, 2H, $^3J = 8,7$ Hz]; 7,90 [d, 1H, $^3J = 8,7$ Hz]; 7,64 [d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz];



7,57 [dd, 1H, $^4J = 1,9$ Hz, $^3J = 8,7$ Hz]; 7,45 [d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz]; 7,35 [dd, 2H, $^4J = 1,6$ Hz, $^3J = 8,63$ Hz]; 7,18 [d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz]; 6,73 [s, 1H]; 1,82 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 1,61 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 1,36 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 1,08 [s, 9H, C(CH₃)₃] ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d6): $\delta = 169,1$; 155,1; 154,2; 153,4; 152,9; 152,2; 148,3; 147,8; 146,7; 145,9; 144,6; 144,0; 136,7; 135,5; 133,9; 131,5; 130,2; 127,5; 127,4; 126,3; 124,9; 124,6; 124,3; 124,1; 120,6; 112,2 ppm.

MS (DCI): m/z (%) = 717 [M⁺].

HRMS (ESI): $m/z = 717,4407$ [M+H]⁺ für C₄₆H₅₃N₈ (berechnet 717,4393 [M⁺] für C₄₆H₅₃N₈).

UV/Vis (THF): λ_{\max} (lg ϵ) = 278 (3,9); 538 (3,9); 601 (3,6) nm.

F: > 250 °C

5.2.3 Dyotrope Umlagerung unsymmetrischer Tetraazafulvalene

Syntheseweg zum **2,6-Bis(4-*tert*-butylanilino)-3,7-bis(3-trifluormethyl-anilino)-1,4,5,8-tetra-azafulvalen/2,7-Bis(4-*tert*-butylanilino)-3,6-bis(3-tri-fluormethylanilino)-1,4,5,8-tetraaza-fulvalen**

Synthese der Oxalsäureamidethylester **49a,b**

In einem 250 ml Dreihalsrundkolben mit Innenthermometer werden 0,0621 mol Trifluormethylanilin und 0,062 mol Triethylamin in 200 ml trockenem Toluol gelöst. Innerhalb einer Stunde werden unter Kühlung (Eis/Kochsalz) bei -5 bis +5 °C 0,062 mol Oxalsäureethylesterchlorid **48** zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt und gut mit Wasser und anschließend Methanol gewaschen.

N-(4-Iod-phenyl)-oxalsäureamid-ethylester **49a**

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 10,85$ [s, 1H]; 7,68 [d, 2H, $^3J = 8,8$ Hz]; 7,56 [d, 2H, $^3J = 9,2$ Hz]; 4,28 [qa, 2H, OCH₂]; 1,29 [t, 3H, CH₃] ppm.

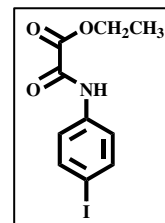
$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, THF): $\delta = 160,4$; 155,5; 137,4; 137,4; 122,5; 88,8; 62,4; 13,8 ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 319 (100) [M⁺]; 245 (80); 218 (100); 29 (90).

EA.: C (ber.: 37,64 %) gef.: 37,80 %; H (3,16 %) 3,20 %; N (4,39 %) 4,30 %; I (39,77 %) 39,51 %.

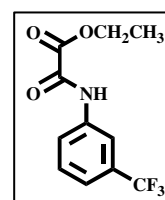
F: 152 ... 154 °C

Ausbeute: 90 %



N-(3-Trifluoromethyl-phenyl)-oxalsäureamid-ethylester **49b**

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8,17$ [s, 1H]; 8,02 [d, 1H, $^3J = 9,2$ Hz]; 7,59 [t, 1H]; 7,48 [d, 1H, $^3J = 8$]; 4,33 [qa, 2H, OCH₂]; 1,30 [t, 3H, CH₃] ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, THF-d8): $\delta = 159,5; 155,1; 137,6; 129,5; 128,5; 125,4; 123,4; 120,3; 116; 61,9; 13,1$ ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 476 (20) [M^+]; 419 (100); 195 (10); 115 (20); 57 (20).

EA.: C (ber.: 50,58 %) gef.: 50,67 %; H (3,86 %) 3,71 %; N (5,36 %) 5,31 %.

F: 120,5 ... 121,8 °C

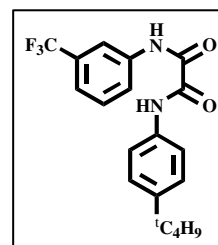
Ausbeute: 88 %

Synthese der *N*-Aryl-*N'*-Aryl'-oxalamide **50a-c**

0,0383 mol **49** werden mit 0,0383 mol 4-*tert*-Butylanilin unter Zugabe einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure in 300 ml Xylol fünf Tage am Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wird auf ein viertel eingengt und der Niederschlag abgesaugt. Das so zurückerhaltene Edukt wird nochmals nach entsprechender Vorschrift umgesetzt. Aus der Mutterlauge fällt erneut ein weißer Niederschlag aus, welcher nach Umkristallisation aus Heptan/Toluol zum sauberen Produkt **50** führt.

N-(4-*tert*-Butyl-phenyl)-*N'*-(3-trifluoromethyl-phenyl)-oxalamid **50a**

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF-d8): $\delta = 10,37$ [s, 1H, NH]; 10,04 [s, 1H, NH]; 8,10 [s, 1H, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$]; 7,97 [d, 1H, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $^3J = 7,3$ Hz]; 7,61 [d, 2H, $^t\text{BuC}_6\text{H}_4$, $^3J = 8,8$ Hz]; 4,33 [d/t, 2H, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $^3J = 7,3$ Hz]; 7,21 [d, 2H, $^t\text{BuC}_6\text{H}_4$, $^3J = 8,8$ Hz]; 1,17 [s, 9H, ^tBu] ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, THF-d8): $\delta = 156,9; 155,8; 145,6; 136,6; 133; 129,2; 128,69; 127,5; 124,4; 123,5; 121,5; 118,1; 114,9; 32,2; 28,9$ ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 364 (40) [M^+]; 349 (100); 188 (40); 160 (100); 145 (50); 133 (40).

EA.: C (ber.: 62,63 %) gef.: 62,68 %; H (5,26 %) 5,41 %; N (7,69 %) 7,51 %.

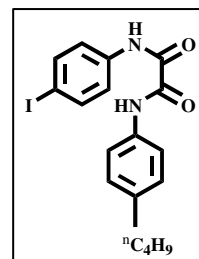
F: 183,1 °C

Ausbeute: 60 %

N*-(4-*n*-Butyl-phenyl)-*N'*-(4-Iod-phenyl)-oxalamid **50b*

¹H-NMR (250 MHz, THF-d8): δ = 10,91 [s, 1H, NH]; 10,74 [s, 1H, NH]; 7,70 [3d, 6H]; 7,18 [d, 2H, ³*J* = 8,8 Hz]; 2,54 [t, 2H, CH₂]; 1,53 [qui, 2H, CH₂]; 1,28 [hex, 2H, CH₂]; 0,88 [t, 3H, CH₃] ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, THF): δ = 160,3; 154,5; 145,6; 136,9; 137,1; 133; 127,5; 121,6; 119; 89; 33,1; 31,7; 20,3; 11,4 ppm.



MS (DEI): m/z (%) = 422 (70) [M⁺]; 379 (30); 219 (80); 132 (50); 106 (100); 92 (30).

EA.: C (ber.: 51,20 %) gef.: 51,27 %; H (4,54 %) 4,46 %; N (6,63 %) 6,57 %; I (30,05 %) 30,10 %.

F: 253 °C

Ausbeute: 75 %

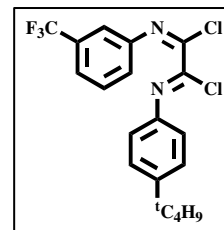
Synthese der *N*-Aryl-*N'*-aryl'-oxalodiimidoyl-dichloride **51a-c**

2,19 mmol **50** werden in 200 ml trockenem Toluol unter Zugabe von 4,38 mmol PCl₅ zehn Stunden am Rückfluss gekocht, wobei der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie (Toluol Al₂O₃) verfolgt wird. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch komplett eingengt und das erhaltene Öl im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht und mit Heptan gewaschen.

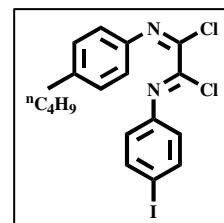
N*-(4-*tert*-Butyl-phenyl)-*N'*-(3-trifluoromethyl-phenyl)-oxalodiimidoyl-dichlorid*51a**

MS (DEI): m/z (%) = 402 (5) $[M+1]^+$; 400 (7); 387(15);
385 (17); 216 (5); 214 (60); 206(60), 194
(100); 145 (80); 116 (80)

Ausbeute: 20 %

***N*-(4-*n*-Butyl-phenyl)-*N'*-(4-Iod-phenyl)-oxalodiimidoyl-dichlorid 51b**

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF- d_8): δ = 7.80 [d, 2H, 3J = 8,8 Hz]; 7,28 [d, 2H,
 3J = 8,8 Hz]; 7,11 [d, 2H, 3J = 8,8 Hz]; 6,91
[d, 2H, 3J = 8,4 Hz]; 2,65 [t, 2H, CH_2]; 1,63
[qui, 2H, CH_2]; 1,39 [hex, 2H, CH_2]; 0,95 [t,
3H, CH_3] ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, THF- d_8): δ = 154; 143,9; 140,8; 139,8; 136,1; 135,8; 126,8; 120;
88,7; 85,5; 33,2; 31,7; 20,3; 11,4 ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 458 (30) $[M^+]$; 401 (100); 331 (30); 299 (30).

EA.: C (ber.: 47,09 %) gef.: 47,71; H (3,73 %) 3,60 %;
N (6,1 %) 6,16 %.

Ausbeute: 55 %

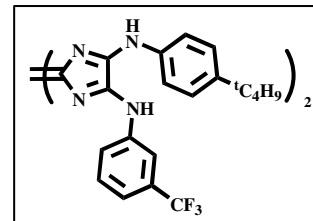
Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 2,6-Bis(aryl)-3,7-bis(aryl')-1,4,5,8-tetraazafulvalen/2,7-Bis(aryl)-3,6-bis(aryl)-1,4,5,8-tetraazafulvalen 52a-c

10 mmol **51**, 10 mmol Formamidiniumacetat und 30 mmol Triethylamin werden fünf bis sieben Stunden in Acetonitril am Rückfluss gekocht. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch (Al_2O_3 Toluol/Aceton 3:2) verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung komplett eingengt, mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend säulenchromatographisch aufgetrennt (Al_2O_3 Toluol/Aceton).

2,6-Bis(4-*tert*-butylanilino)-3,7-bis(3-trifluormethylanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen/ 2,7-Bis(4-*tert*-butylanilino)-3,6-bis(3-trifluormethylanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen 52a

MS (DEI): m/z (%) = 744 (40) [M+H]⁺

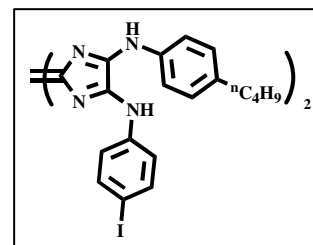
Ausbeute: 10 %



2,6-Bis(4-*n*-butylanilino)-3,7-bis(4-iodanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen/ 2,7-Bis(4-*n*-butylanilino)-3,6-bis(4-iodanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen 52b

MS (DEI): m/z (%) = 861 [M+1]⁺

Ausbeute: 10 %



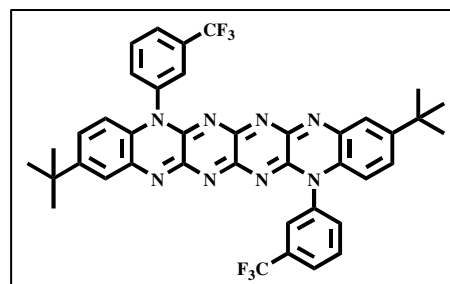
Synthese von 2,10-Di-alkyl-5,13-bis-aryl-5,13-dihydro-5,6,7,8,13,14,15,16-octaaza-hexacen 53

$2,5 \cdot 10^{-4}$ mol **52** werden in 10 ml Xylol unter Zugabe von 0,5 ml Diisobutylamin in Gegenwart von Luftsauerstoff 20 Stunden bei 130 °C gerührt, wobei der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt wird (Al₂O₃ Toluol/Aceton 3:2). Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch komplett eingeeengt und säulenchromatographisch über Al₂O₃ mit Toluol, unter polarer werden mit Aceton, aufgearbeitet.

2,10-Di-*tert*-butyl-5,13-bis-(3-trifluoromethyl-phenyl)-5,13-dihydro-5,6,7,8,13,14,15,16-octaaza-hexacen 53a

HRMS (ESI): $m/z = 739,2714$ $[M+H]^+$ für
 $C_{40}H_{33}F_6N_8$ (berechnet
 $739,2732$ $[M+H]^+$ für
 $C_{40}H_{33}F_6N_8$).

UV/Vis (in CH_3CN): $\lambda_{max} = 589; 545; 506;$
 258 nm.



Emission: $\lambda_{max} = 605$ nm.

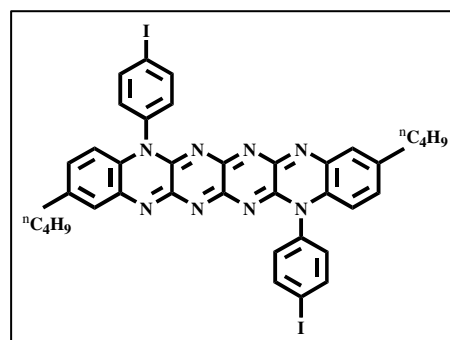
F: > 240 °C

Ausbeute: 10 %

2,10-Di-*n*-butyl-5,13-bis-(4-iodo-phenyl)-5,13-dihydro-5,6,7,8,13,14,15,16-octaaza-hexacen 53b

HRMS (ESI): $m/z = 855,0904$ $[M+H]^+$ für
 $C_{38}H_{33}I_2N_8$ (berechnet
 $855,0917$ $[M+H]^+$ für
 $C_{38}H_{33}I_2N_8$).

UV/Vis (in CH_3CN): $\lambda_{max} (lg\epsilon) = 603 (4,26);$
 $558 (3,98); 519 (3,48);$
 $275 (4,13)$ nm.



Emission: $\lambda_{max} = 605$ nm.

F: > 240 °C

Ausbeute: 10 %

2,10-Di-*tert*-butyl-5,13-bis-(4-iod-phenyl)-5,13-dihydro-5,6,7,8,13,14,15,16-octaaza-hexacen 53cHRMS (ESI): $m/z = 855,0904$ [M+H]⁺ für C₃₈H₃₃I₂N₈

(berechnet 855,0917)

[M+H]⁺ für C₃₈H₃₃I₂N₈.UV/Vis (in CH₃CN): $\lambda_{\max} = 600; 555; 526; 325;$

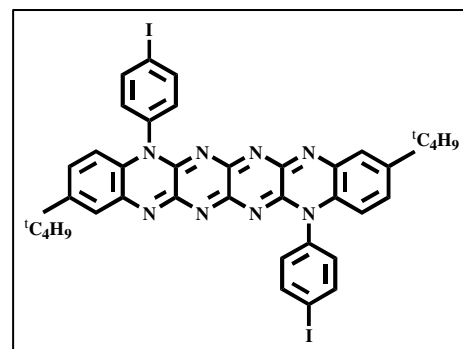
272 nm.

Emission: $\lambda_{\max} = 607$ nm.F:

> 240 °C

Ausbeute:

10 %



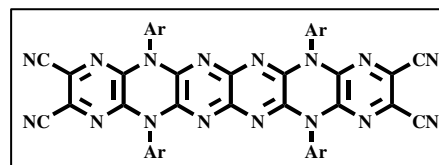
5.2.4 Reaktionen am Pyrazino[2,3-*b*]-pyrazin

Cyclisierungsreaktion von Pyrazino[2,3-*b*]-pyrazin **30f** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9**

$5,2 \cdot 10^{-5}$ mol **30f** werden in $1 \cdot 10^{-3}$ mol 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin **9** bei 200 °C gerührt. Nach 30 Minuten ist kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie SiO₂ Toluol/Essigester 2:1. **9** kann über Kieselgel mit Toluol eluiert werden und das restliche Reaktionsgemisch wird mittels präparativer Dünnschichtchromatographie aufgetrennt. Neben dem zweifach cyclisierten Produkt **56** wird als Nebenprodukt die halbseitig cyclisierte Verbindung **57** isoliert.

5,8,13,16-Tetrakis-(3-trifluoromethyl-phenyl)-5,8,13,16-tetrahydro-1,4,5,6,7,8,9,12,13,14,15,16-dodecaaza-hexacen-2,3,10,11-tetracarbonitril **56**

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): $\delta = 7,77$ [d, 4H, $^3J = 8$ Hz]; $7,70$ [t, 4H]; $7,59$ [s, 4H]; $7,55$ [d, 4H, $^3J = 8$ Hz] ppm.



MS (DEI): m/z (%) = 1020 [M^+].

UV/Vis (in CH₃CN): $\lambda_{\max} = 196; 264; 451; 482; 502; 517$ nm.

Emission: $\lambda_{\max} = 522$ nm.

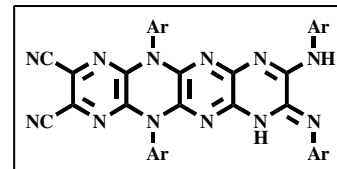
$\Phi_{\text{em}} = 0,35$

F: > 250 °C

Ausbeute: 20 %

5,12-Bis-(3-trifluoromethyl-phenyl)-9-(3-trifluoromethyl-phenylamino)-8-(3-trifluoromethyl-phenylimino)-5,7,8,12-tetrahydro-1,4,5,6,7,10,11,12-octaaza-naphthacene-2,3-dicarbonitrile 57

¹H-NMR (400 MHz, THF-d8): δ = 8,75 [s, endocycl. NH, 1H]; 8,15 [s, exocycl. NH, 1H]; 7,97 [d, 2H, 3J = 8,4 Hz]; 7,87 [d, 2H, 3J = 8 Hz]; 7,77 [m, 8H]; 7,43 [t, 2H]; 7,33 [d, 2H, 3J = 7,6 Hz] ppm.



MS (DCI): m/z (%) = 895 [M^+].

HRMS (ESI): m/z = 895,166 [$M+H$]⁺ für $C_{40}H_{18}F_{12}N_{12}$ (berechnet 895,168 [M^+] für $C_{40}H_{18}F_{12}N_{12}$).

UV/Vis (in THF): λ_{max} (lg ϵ) = 293 (4,3); 470 (4,3); 499 (4,4) nm.

E: > 280 °C

Ausbeute: 30 %

6 Literaturverzeichnis

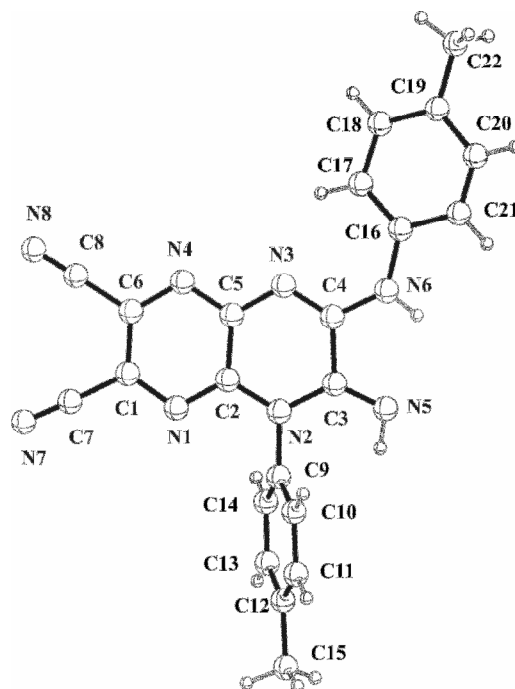
- ¹ C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfront, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 2, 99.
- ² a) M. Matsuoka, Z. Tei, K. Fukunishi, T. Yakihara, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1998**, 4 pp. US 2,495,202; b) M. Matsuoka, Z. Tei, K. Fukunishi, T. Yakihara, *Nippon Soda Co., Ltd., Japan, Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1998**, 4 pp. CODEN: JKXXAF JP 10251259 A2 19980922; c) N. Matsui, H. Hatano, F. Nagasaki, H. Takahashi, *Nippon Soda Co., Ltd., Japan, Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1991**, 14 pp. CODEN: JKXXAF JP 03232886 A2 19911016; d) H. Takahashi, K. Kimura, *Nippon Soda Co., Ltd., Japan, Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **1989**, 4 pp.; JP 87-313882.
- ³ a) W. W. Lai, A. R. Millward, A. H. Francis, P. G. Rasmussen, *PMSE Preprints* **2005**, 92, 620-621; T. Yamashita, N. Su, J. Nishida, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2004**, 14 pp. WO 2003052777 A1; b) V. A. Starodub, O. M. Tsyguleva, *Elektron. Org. Mater.* **1985**, 375-377; c) J. Nishida, Naraso, S. Murai, E. Fujiwara, H. Tada, M. Tomura, Y. Yamashita, *Org. Lett.* **2004**, 6, 12, 2007.
- ⁴ a) M. Matsuoka, Z. Tei, K. Fukunishi, T. Yakihara, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1998**, 4 pp. CODEN: JKXXAF JP 10251259 A2 19980922; b) C. Radulescu, *Rev. Chim. (Bucharest, Romania)* **2005**, 56, 2, 151.
- ⁵ J. Jaung, K. Fukunishi, M. Matsuoka, *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, 34, 2, 653.
- ⁶ H. Saso, T. Takahashi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2004**, 17 pp. CODEN: JKXXAF JP 2004189674 A2 20040708.
- ⁷ S. Kawai, A. Ikegami, *Nippon Kagaku* **1959**, 80, 555.
- ⁸ a) T. Gebauer, R. Beckert, D. Weiß, K. Knop, C. Käpplinger, H. Görls, *Chem. Comm.* **2004**, 1860; b) R. Beckert, C. Hippus, T. Gebauer, F. Stoeckner, C. Luedigk, D. Weiss, D. Raabe, W. Guenther, H. Goerls, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2006**, 61, 4, 437.
- ⁹ C. Kuehn, R. Beckert, U.-W. Grummt, C. Kaepplinger, E. Birckner, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2004**, 59, 4, 406.
- ¹⁰ B. Frank, R. Beckert, S. Rau, H. Goerls, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2005**, 60, 7, 771.
- ¹¹ T. Welzel, R. Beckert, R. Fischer, S. Rau, D. Walther, H. Goerls, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 62, 4, 731.

- ¹² R. Beckert, J. Fleischhauer, A. Darsen, J. Weston, S. Schenk, A. Batista, E. Anders, H. Goerls, M. Doering, D. Pufky, O. Walter, *Heterocycles* **2005**, 65, 6, 1311.
- ¹³ a) O. Hampel, *Dissertation*, FSU Jena **2002**; b) O. Hampel, C. Rode, D. Walther, R. Beckert, H. Görls, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 946.
- ¹⁴ F. Schramm, *Dissertation*, FSU Jena **2005**.
- ¹⁵ a) K. Mitsunashi, Y. Nagae, T. Suzuki, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, 23, 6, 1741; b) W. Ried, G. Tsiotis, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 12, 1197; c) T. Suzuki, Y. Nagae, K. Mitsunashi, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, 23, 5, 1419.
- ¹⁶ D. Müller, R. Beckert, H. Görls, *Synthesis* **2001**, 4, 601.
- ¹⁷ M. Döring, P. Fehling, H. Görls, W. Imhof, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 8, 748.
- ¹⁸ E. S. H. El Ashry, Y. El Kilany, N. Rashed, H. Assafir, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1999**, 75, 79.
- ¹⁹ J. A. Deyrub, J. C. Gill, *Synthesis* **1974**, 1, 34.
- ²⁰ A. A. Aly, K. M. El-Shaieb, *Tetrahedron* **2000**, 60, 17, 3797.
- ²¹ R. Faust, C. Weber, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2571.
- ²² M. T. Reetz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, 11, 2, 129; M. T. Reetz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, 11, 2, 130; M. T. Reetz, *Tetrahedron* **1973**, 29, 14, 2189; M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 11, 416; M. T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 24, 899; M. T. Reetz, G. Neumeier, M. Kaschube, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 15, 1295; M. T. Reetz, M. Kliment, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 33, 2909; M. T. Reetz, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 11, 817; M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.*, **1977**, 16, 33.
- ²³ A.K. Shubber, R.L. Dannley, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3784.
- ²⁴ R. M. Harnden, P. R. Moses, J. Q. Chambers, *J. Chem. Soc. Comm.* **1977**, 11.
- ²⁵ G. Haucke, G. Graneß, *Angew. Chem.* **1995**, 107,1, 116.
- ²⁶ G. Kollenz, G. Penn, R. Theuer, W. M. F. Fabian, H. A. Abd El-Nabi, X. Zhang, *Tetrahedron* **1996**, 52, 15, 5427; K. Bowden, R. Etemadi, R. J. Ranson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 743.
- ²⁷ R. Kuhn, P. Skrabal, P. H. H. Fischer, *Tetrahedron* **1967**, 24, 1843; J. H. M. Hill, *Tetrahedron* **1963**, 28, 1931; G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1368.
- ²⁸ C. Venkatachalapathy, K. Pitchumani, *Tetrahedron* **1997**, 53, 50, 17171.
- ²⁹ C. Käßplinger, *Dissertation*, FSU Jena, **1998**.

- ³⁰ C. Käpplinger, R. Beckert, *Synthesis* **2002**, 13, 1843.
- ³¹ C. Käpplinger, R. Beckert, J. Koci, G. Braunerova, K. Waissner, H. Görls, *Heterocycles* **2003**, 60, 11, 2457.
- ³² C. Kühn, R. Beckert, U.-W. Grummt, C. Käpplinger, E. Birckner *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 406.
- ³³ F. Schramm, D. Walther, H. Goerls, C. Kaepplinger, R. Beckert, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2005**, 60, 8, 843.
- ³⁴ O. Fischer, E. Hepp, *Chem. Ber.* **1890**, 23, 2789; O. Fischer, E. Hepp, *Chem. Ber.* **1895**, 28, 293; F. Kehrmann, H. Bürgin, *Chem. Ber.* **1896**, 29, 1246; F. Kehrmann, H. Bürgin, *Chem. Ber.* **1896**, 29, 1820; F. Kehrmann, A. Duret, *Chem. Ber.* **1898**, 31, 2442. O. N. Witt, *Chem. Ber.* **1887**, 20, 1538.
- ³⁵ K. Hutchison, G. Srdanov, R. Hicks, H. Yu, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2989; P. Langer, A. Bodtke, N. N. R. Saleh, H. Görls, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5389.
- ³⁶ F. Wudl, P. A. Koutentis, A. Weitz, B. Ma, T. Strassner, K. N. Houk, S. I. Khan, *Pure & Appl. Chem.* **1999**, 71, 295.
- ³⁷ D. Walther, S. Liesicke, R. Fischer, H. Goerls, J. Weston, A. Batista, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 24, 4321; D. Walther, S. Liesicke, L. Boettcher, R. Fischer, H. Goerls, G. Vaughan, *Inorg. Chem.* **2003**, 42,2, 625; G. H. Sayed, M. S. Elhalim, M. Y. El-Kady, L. M. Elwahab, *Ind. J. Chem., B* **1982**, 21, 6, 589; O. W. Webster, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, 11, 2, 153; W. A. Sheppard, R. W. Begland, A. Cairncross, D. S. Donald, D. R. Hartter, O. W. Webster, *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, 93, 19, 4953; O. W. Webster, D. R. Hartter, R. W. Begland, W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 25, 4133; T. Fukunaga, R. W. Begland, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 5, 813; I. Khattak, R. Ketcham, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 6, 260.
- ³⁸ M. Matschke, C. Käpplinger, D. Weiß, R. Beckert, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8249.
- ³⁹ J. Armand, L. Boulares, K. Chekir, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 3237; J. Armand, L. Boulares, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2797; J. Armand, L. Boulares, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1619; J. Armand, L. Boulares, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 1500.
- ⁴⁰ G. M. Badger, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3211; G. M. Badger, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1877.
- ⁴¹ J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823.

Kristallographische Daten **13a**

Summenformel	$C_{26}H_{28}N_8O_2S_2$	Moleküle pro Ez. (Z)	4
Molekulargewicht [g/mol]	548,68	berechnete Dichte ρ [gcm ⁻³]	1,336
Kristallmorphologie	orange	Absorptionskoeff. μ [cm ⁻¹]	2,35
Messtemperatur [°C]	-90(2)	Θ_{max} [°]	99,6
Kristallsystem	orthorombisch	Zahl gemessener Reflexe	11461
Raumgruppe	Pna2(1)	symmetrieunabh. Reflexe	5557
Gitterparameter a [Å]	18,2722(6)	beobachtete Reflexe	3711
b [Å]	5,7074(3)	Anz. verfeinerter Parameter	343
c [Å]	26,1666(9)	R1 _{obs}	0,0927
α [°]	90,00	wR2 _{obs}	0,2350
β [°]	90,00	Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	2,041 und
γ [°]	90,00		-0,529
Ez.volumen V [Å ³]	2728,8(2)	R1 _{all}	0,1375
Kristallgröße [mm ³]	0,03x0,03x0,02	wR2 _{all}	0,2715

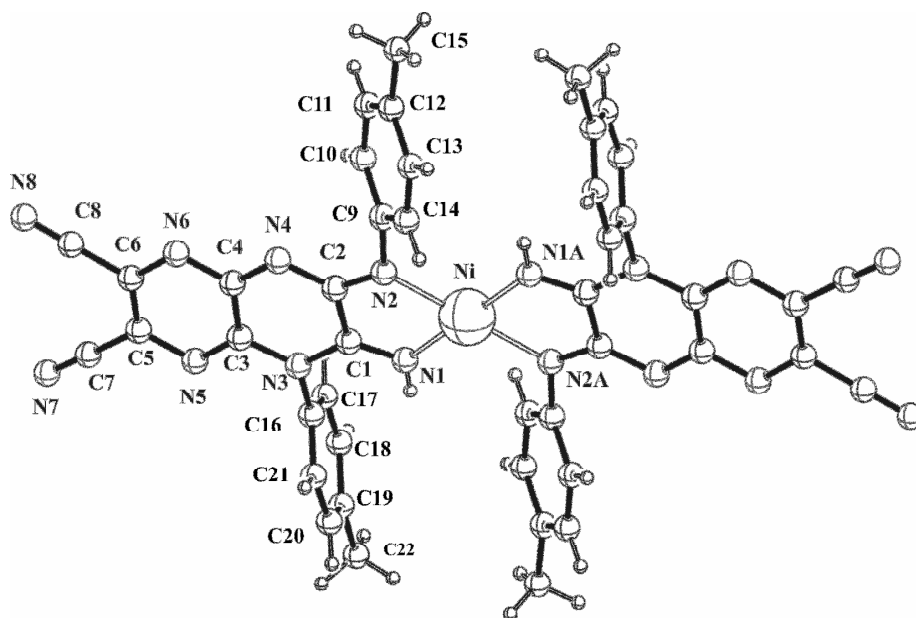


Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für **13a**

C1	N1	1,338	(8)	C9	N2	1,464	(7)		
C1	C6	1,394	(9)	C10	C9	1,371	(9)		
C1	C7	1,447	(9)	C10	C11	1,396	(9)		
C2	N2	1,362	(8)	C11	C12	1,390	(10)		
C2	C5	1,452	(8)	C12	C13	1,392	(10)		
C3	N5	1,278	(8)	C12	C15	1,506	(9)		
C3	N2	1,393	(8)	C13	C14	1,371	(9)		
C3	C4	1,507	(8)	C14	C9	1,380	(8)		
C4	N3	1,301	(7)	C15	C12	1,506	(9)		
C4	N6	1,354	(8)	C16	C17	1,376	(10)		
C5	N4	1,337	(8)	C16	C21	1,401	(9)		
C5	N3	1,344	(8)	C16	N6	1,415	(8)		
C6	N4	1,340	(8)	C17	C16	1,376	(10)		
C6	C8	1,474	(9)	C17	C18	1,409	(10)		
C7	N7	1,146	(9)	C18	C19	1,384	(10)		
C7	C1	1,447	(9)	C19	C20	1,383	(11)		
C8	N8	1,114	(9)	C19	C22	1,518	(10)		
C9	C10	1,371	(9)	C20	C21	1,346	(11)		
C9	C14	1,380	(8)	C20	C19	1,383	(11)		
N1	C1	C6	122,04	(6)	C11	C12	C15	120,31	(7)
N1	C1	C7	118,79	(5)	C13	C12	C15	122,02	(7)
C6	C1	C7	119,15	(5)	C14	C13	C12	122,49	(6)
N1	C2	N2	119,81	(6)	C13	C14	C9	118,80	(6)
N1	C2	C5	122,78	(5)	C17	C16	C21	118,51	(6)
N2	C2	C5	117,40	(5)	C17	C16	N6	124,12	(6)
N5	C3	N2	127,35	(5)	C21	C16	N6	117,35	(6)
N5	C3	C4	118,29	(5)	C16	C17	C18	119,84	(7)
N2	C3	C4	114,36	(5)	C19	C18	C17	121,09	(7)
N3	C4	N6	121,71	(5)	C20	C19	C18	117,05	(7)
N3	C4	C3	124,29	(5)	C20	C19	C22	123,29	(7)
N6	C4	C3	113,94	(5)	C18	C19	C22	119,66	(7)
N4	C5	N3	116,73	(5)	C21	C20	C19	122,98	(7)
N4	C5	C2	119,63	(5)	C20	C21	C16	120,46	(7)
N3	C5	C2	123,64	(5)	C2	N1	C1	115,99	(5)
N4	C6	C1	122,82	(5)	C2	N2	C3	122,04	(5)
N4	C6	C8	117,55	(5)	C2	N2	C9	120,55	(5)
C1	C6	C8	119,62	(5)	C3	N2	C9	116,99	(5)
N7	C7	C1	177,59	(7)	C4	N3	C5	117,65	(5)
N8	C8	C6	178,00	(7)	C5	N4	C6	116,72	(5)
C10	C9	C14	120,64	(6)	C4	N6	C16	128,52	(5)
C10	C9	N2	119,45	(5)					
C14	C9	N2	119,82	(5)					
C9	C10	C11	120,11	(6)					
C12	C11	C10	120,27	(6)					
C11	C12	C13	117,67	(6)					

Kristallographische Daten 27

Summenformel	$C_{48}H_{40}N_{16}NiO_2S_2$	Moleküle pro Ez. (Z)	2
Molekulargewicht [g/mol]	995,79	berechnete Dichte ρ [gcm ⁻³]	1,376
Kristallmorphologie	orange	Absorptionskoeff. μ [cm ⁻¹]	2,93
Messtemperatur [°C]	100 (2)	Θ_{max} [°]	84,9
Kristallsystem	monoclinic	Zahl gemessener Reflexe	24079
Raumgruppe	P2(1)/c	symmetrieunabh. Reflexe	4186
Gitterparameter a [Å]	9,0737(9)	beobachtete Reflexe	3948
b [Å]	11,5249(10)	Anz. verfeinerter Parameter	313
c [Å]	23,164(3)	R1 _{obs}	0,0541
α [°]	90,00	wR2 _{obs}	0,1471
β [°]	97,005(4)	Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,696 und
γ [°]	90,00		-0,789
Ez.volumen V [Å ³]	2404,3(4)	R1 _{all}	0,0565
Kristallgröße [mm ³]	0,02x0,02x0,01	wR2 _{all}	0,1488

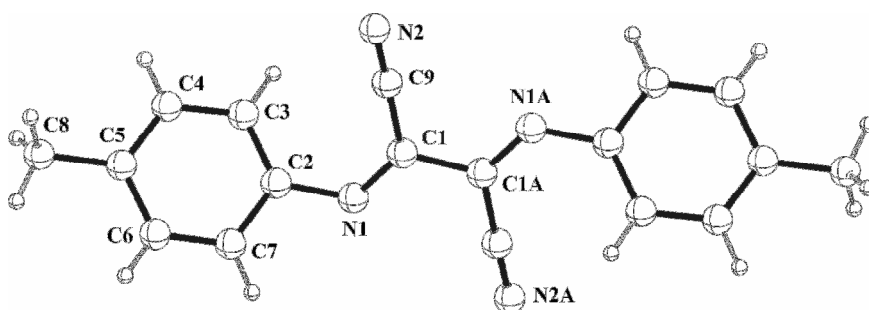


Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **27**

C1	N1		1,274 (3)	C8	N8		1,146 (4)
C1	N3		1,387 (3)	C9	C14		1,394 (4)
C1	C2		1,493 (4)	C9	C10		1,397 (4)
C2	N2		1,311 (3)	C9	N2		1,421 (4)
C2	N4		1,352 (3)	C10	C11		1,382 (5)
C2	C1		1,493 (4)	C11	C12		1,397 (5)
C3	N5		1,311 (4)	C12	C13		1,390 (5)
C3	N3		1,387 (3)	C12	C15		1,509 (5)
C3	C4		1,452 (4)	C14	C13		1,388 (4)
C4	N4		1,333 (4)	C16	C17		1,380 (4)
C4	N6		1,354 (3)	C16	N3		1,450 (3)
C4	C3		1,452 (4)	C17	C18		1,393 (4)
C5	N5		1,366 (3)	C18	C19		1,388 (5)
C5	C6		1,376 (4)	C19	C22		1,513 (4)
C5	C7		1,446 (4)	C20	C21		1,395 (4)
C6	N6		1,345 (4)	C21	C16		1,377 (4)
C6	C8		1,461 (4)	Ni	N1		2,016 (3)
C7	N7		1,144 (4)	Ni	N2		2,091 (2)
N1	C1	N3	124,12 (2)	C14	C13	C12	121,50 (3)
N1	C1	C2	118,52 (2)	C13	C14	C9	120,60 (3)
N3	C1	C2	117,31 (2)	C21	C16	C17	121,42 (3)
N2	C2	N4	125,02 (3)	C21	C16	N3	120,17 (3)
N2	C2	C1	112,79 (2)	C17	C16	N3	118,33 (3)
N4	C2	C1	122,18 (3)	C16	C17	C18	118,84 (3)
N5	C3	N3	117,48 (2)	C19	C18	C17	121,45 (3)
N5	C3	C4	124,67 (2)	C18	C19	C20	118,26 (3)
N3	C3	C4	117,84 (2)	C18	C19	C22	121,06 (3)
N4	C4	N6	117,46 (2)	C20	C19	C22	120,68 (3)
N4	C4	C3	124,31 (2)	C21	C20	C19	120,89 (3)
N6	C4	C3	118,22 (2)	C16	C21	C20	119,11 (3)
N5	C5	C6	121,44 (2)	C1	N1	Ni	114,96 (2)
N5	C5	C7	116,81 (3)	C2	N2	C9	120,81 (2)
C6	C5	C7	121,75 (2)	C2	N2	Ni	114,05 (18)
N6	C6	C5	123,96 (2)	C9	N2	Ni	122,97 (16)
N6	C6	C8	115,81 (2)	C1	N3	C3	120,36 (2)
C5	C6	C8	120,19 (3)	C1	N3	C16	117,94 (2)
N7	C7	C5	178,07 (3)	C3	N3	C16	120,90 (2)
N8	C8	C6	178,61 (3)	C4	N4	C2	117,66 (2)
C14	C9	C10	118,35 (3)	C3	N5	C5	115,19 (2)
C14	C9	N2	119,15 (3)	C6	N6	C4	116,49 (2)
C10	C9	N2	122,25 (2)	N1	Ni	N1	180,00 (1)
C11	C10	C9	120,48 (3)	N1	Ni	N2	79,12 (2)
C10	C11	C12	121,63 (2)	N1	Ni	N2	100,88 (2)
C13	C12	C11	117,44 (3)	N2	Ni	N2	180,00
C13	C12	C15	121,47 (3)	C11	C12	C15	121,07 (3)

Kristallographische Daten **20**

Summenformel	C ₁₈ H ₁₄ N ₄	Moleküle pro Ez. (Z)	2
Molekulargewicht [g/mol]	286,33	berechnete Dichte ρ [gcm ⁻³]	1,245
Kristallmorphologie	hellgelb	Absorptionskoeff. μ [cm ⁻¹]	0,77
Messtemperatur [°C]	-90 (2)	Θ _{max} [°]	99,7
Kristallsystem	monoclinic	Zahl gemessener Reflexe	5154
Raumgruppe	P2(1)/c	symmetrieunabh. Reflexe	1739
Gitterparameter a [Å]	10,0890(11)	beobachtete Reflexe	1084
b [Å]	7,6578(9)	Anz. verfeinerter Parameter	100
c [Å]	10,2455(15)	R1 _{obs}	0,0588
α [°]	90,00	wR2 _{obs}	0,1316
β [°]	105,236(7)	Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0,299 und
γ [°]	90,00		-0,228
Ez.volumen V [Å ³]	763,74(17)	R1 _{all}	0,1114
Kristallgröße [mm ³]	0,08x0,08x0,03	wR2 _{all}	0,1577



Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für **20**

C1	N1	1,278 (3)
C1	C9	1,464 (3)
C1	C1	1,474 (4)
C2	C3	1,396 (3)
C2	C7	1,399 (3)
C2	N1	1,407 (3)
C3	C4	1,384 (3)
C3	C2	1,396 (3)

C4	C5	1,396 (3)
C5	C6	1,391 (3)
C5	C4	1,396 (3)
C5	C8	1,500 (3)
C6	C7	1,377 (3)
C7	C2	1,399 (3)
C9	N2	1,140 (3)
C9	C1	1,464 (3)

N1	C1	C9	125,87
N1	C1	C1	119,45
C9	C1	C1	114,63
C3	C2	C7	119,31
C3	C2	N1	124,89
C7	C2	N1	115,80
C4	C3	C2	119,49
C3	C4	C5	121,69

C6	C5	C4	117,75
C6	C5	C8	121,53
C4	C5	C8	120,71
C7	C6	C5	121,62
C6	C7	C2	119,92
N2	C9	C1	178,45
C1	N1	C2	122,63

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2003 bis November 2006 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Beckert am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Beckert für die interessante Themenstellung, für das hohe Maß an wissenschaftlicher Freiheit und die sehr wertvollen Ratschläge und Diskussionen bedanken.

Für ein freundschaftliches Arbeitsklima und gute Zusammenarbeit, danke ich den Laborkollegen Dr. Christiane Kühn, Dr. Birgit Frank, Dipl. Chem. Katrin Knop, Dipl. Chem. Jan Fleischhauer, MCS Luiz Ciscato und Anja Darsen, sowie Dr. Dieter Weiß, Dr. Tillmann Gebauer und Angelika Güther.

Weiterhin Danke ich Dr. Dieter Gleich für die durchgeführten Berechnungen und Ratschläge zur Untersuchung der dyotropen Umlagerung.

Ferner möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, dabei seien besonders erwähnt:

- Hr. Dr. W. Günther, Fr. B. Friedrich und Fr. G. Sentis für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren
- Hr. Dr. H. Görls für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen
- Hr. Dr. W. Poppitz und seinen Mitarbeiterinnen für die Erstellung der Massenspektren
- Fr. G. Sentis für die Aufnahme UV/Vis-Spektren
- Fr. A. Kuse für die CV-Messungen
- Fr. S. Kaiser für ihre ständige Hilfsbereitschaft

Nicht zuletzt einen großen Dank an meine Familie, meine Schwester und Freunden, deren Unterstützung mir den nötigen Rückhalt gab.

Lebenslauf

Name	Stöckner
Vorname	Frances
Geburtsname	Fischer
Geburtsdatum	16.03.1980
Geburtsort	Saalfeld/Saale
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung:

August 1986 – Juli 1987	Erich-Weinert-Schule Saalfeld
August 1987 – Juli 1991	Geschwister-Scholl-Schule Saalfeld
August 1991 – Mai 1998	Heinrich-Böll-Gymnasium Saalfeld
Oktober 1998 – Juni 2003	Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena; Abschluss: Diplom-Chmikerin
Seit Oktober 2003	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Publikationen

F. Stöckner, C. Käpplinger, R. Beckert, H. Görls, *Synlett* **2005**, 4, 643-645.

R. Beckert, C. Hippus, T. Gebauer, F. Stöckner, C. Lüdigg, D. Weiß, D. Raabe, W. Günther, H. Görls, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 437-447.

F. Stöckner, R. Beckert, D. Gleich, E. Birckner, W. Günther, H. Görls, G. Vaughan, *Eur. J. Org. Chem.*, im Druck.

Poster

August 2004 International Summerschool on Molecular Electronics, Lutherstadt Wittenberg: C. Kühn, F. Stöckner, R. Beckert, C. Käpplinger; From 1,4,5,8-Tetraazafulvalenes to 2,3,6,7-Pyrazino[2,3b]pyrazines - New Compatible Chromophoric Systems

Oktober 2004 Micro-Symposium, Jena: T. Gebauer, B. Frank, C. Kühn, F. Stöckner, D. Weiß, R. Beckert; New Reversible Two-Electron Redox Systems Based on Cycloamidines

September 2005 Internationale SFB-Tagung, Jena: C. Kühn, B. Frank, F. Stöckner, T. Welzel, M. Matschke, F. Schramm, A. Darsen, R. Beckert; Synthesis of New Heterocyclic Chromophores and Fluorophores as Building Blocks for Multifunctional Metal Complexes

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Jena, den 06.12.2006

Frances Stöckner