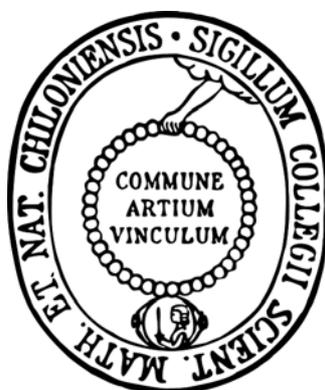


Synthese und Untersuchung neuer  
photoschaltbarer Säuren  
für den Einsatz in  
lichtgetriebenen Protonenpumpen



**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

**Adrian Frej**

Kiel 2013



1. Gutachter: Prof. Dr. R. Herges

2 .Gutachter: Prof. Dr. U. Lüning

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2013

Zum Druck genehmigt: 18.06.2013

gez. Prof. Dr. W. J. Duschl, Dekan



Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von  
Prof. Dr. R. Herges  
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
in der Zeit von August 2009 bis Juni 2013 angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden im Rahmen des SFB 677:

„Funktion durch Schalten“  
und wurden veröffentlicht:

A. Frej, C. Goeschen, C. Näther, U. Lüning, R. Herges,  
*J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 1093-1098.

Teile der eigenen Diplomarbeit wurden übernommen.



Hiermit erkläre ich, Adrian Frej, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Es wurde noch kein früherer Promotionsversuch von mir unternommen.

---

Adrian Frej



## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Rainer Herges für die Überlassung dieses überaus interessanten Themas, seine hilfreichen Anregungen und Diskussionen bedanken. Zudem danke ich ihm besonders für die Möglichkeit einer freien Zeiteinteilung, was mir erst dadurch ermöglichte Zeit mit meiner Tochter Alina zu verbringen.

Dem technischen Personal danke ich für die Bereitstellung der Chemikalien und für die Messung zahlreicher NMR-, Massenspektren und Elementaranalysen.

Den fleißigen Korrekturlesern Marscha Ried, Anika Gehl, Gaston Schaller und Torsten Winkler danke ich für ihre Zeit und Mühen. Ihre Adleraugen haben den einen oder anderen „Flüchtigkeitsfehler“ gefunden.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die nette und freundliche Arbeitsatmosphäre, die täglichen Kafferrunden und das geteilte Leid beim Mensaessen.

Hannelore Pohl und Marscha Ried danke ich für die unglaublich geile und sehr lustige Zeit in Labor. Was wir da gelernt und erlebt haben... bleibt am besten geheim.

Meinen „Bacheloretten“ Jessica Bahr und Lisa Leben danke ich für ihre Mithilfe bei der Erforschung der Geheimnisse der photoschaltbaren Säuren.

Meinen langjährigen Mitbewohnern und Freunden Jens Eckelmann und Carsten Grabosch verdanke ich viele neue Erkenntnisse über die Chemie und das Leben.

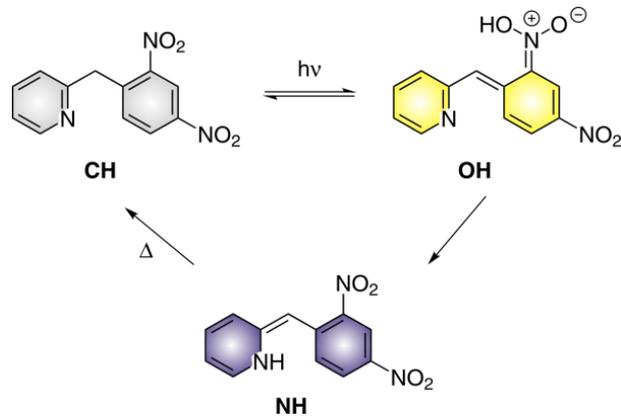
Ein dickes Danke an Jan-Christoph Staats und Christian „Finch“ Stoltenberg für die zehn Jahre rund um das Studium und die Arbeit. Soweit ich mich schwammig erinnern kann waren und sind wir eine lustige Truppe.

Julia Bahrenburg danke ich für ihre Zuneigung, eine ganze Menge Geduld und Verständnis für meine eigene Art und besonders für „the big thing called love“.

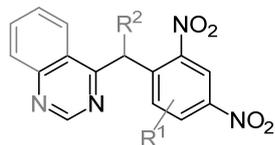


## Kurzdarstellung

Das 1925 von Tschitschibabin *et al.* entdeckte 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( $\alpha$ -DNBP) vollzieht einen lichtinduzierten intramolekularen Protonentransfer. Ausgehend von der CH-Form entsteht nach Belichtung zunächst ein hoch acids OH-Tautomer, welches innerhalb kürzester Zeit zur NH-Form tautomerisiert. Eine thermisch hervorgerufene Tautomerie der NH-Form resultiert in der Ausgangsform (CH-Form).



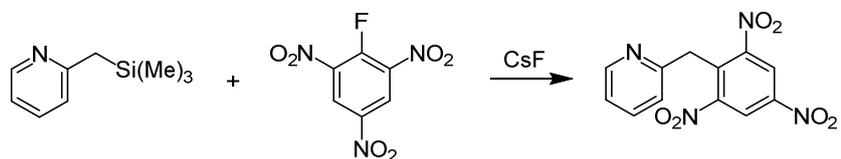
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Derivatisierungen des Stammsystems 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( $\alpha$ -DNBP), mit dem Ziel einer höheren thermischen Lebensdauer des NH-Tautomers, durchgeführt. Die Derivatisierung umfasste insbesondere eine zusätzliche Substitution am Nitroaromaten des  $\alpha$ -DNBPs mit weiteren elektronenziehenden Substituenten, die Variation des Heterocycluses und das



Einführen zusätzlicher Substituenten an der Methyleneinheit. Für die Synthese Dreifachnitrierterbenzylpyridine wurde eine eigens hierfür entwickelte Methode verwendet. Nach erfolgreicher

Synthese wurde die thermische Halbwertszeit der jeweiligen NH-Form mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt und mit der thermischen Halbwertszeit des Stammsystems verglichen.

Anschließend folgten Untersuchungen des

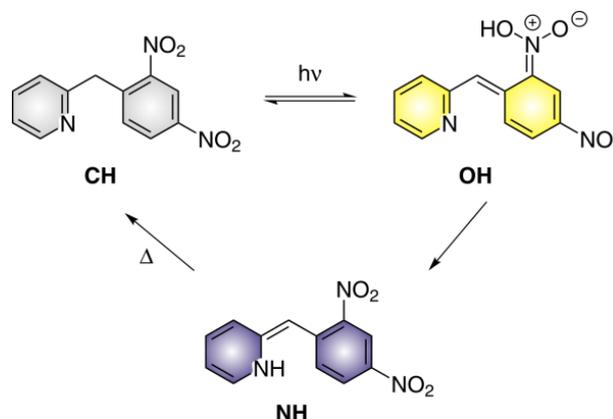


intramolekularen Protonentransfers der neuen  $\alpha$ -DNBP-Derivate und Untersuchungen zur photochemisch hervorgerufenen Änderung des pH-Werts und der Leitfähigkeit.



## Abstract

In 1925 TSCHITSCHIBABIN *et al.* discovered 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine ( $\alpha$ -DNBP) which undergoes a light-induced intramolecular proton transfer. Upon irradiation the CH-form tautomerizes to the OH-tautomer. This highly acidic OH-form in turn tautomerizes rapidly to the NH-form. A thermally-induced tautomerization results in the initial CH-compound.



This thesis outlines the optimization of 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine ( $\alpha$ -DNBP) to enhance the thermal lifetime of the NH-tautomer. In particular the derivatization involves the substitution of the  $\alpha$ -DNBPs nitroaromatic ring adding further electron



withdrawing substituents, a variation of the heteroaromatic compound, and the introduction of additional substituents at the methylene-group. A novel synthetic access for trinitrobenzyl

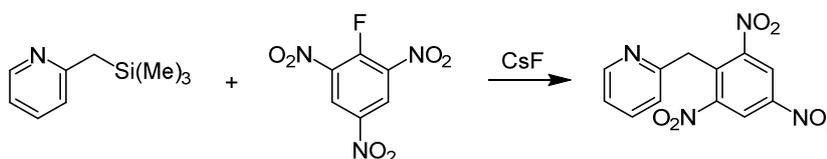
substituted pyridines was developed.

After the successful synthesis of the

photoswitchable acids

the half-life of the

respective NH-form



was determined by UV/Vis spectroscopy and compared with the parent system. Studies of the intramolecular proton transfer in the novel  $\alpha$ -DNBP derivatives were carried out as well. Finally the photochemically induced shifts of the pH-value and conductivity were investigated.



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Bacteriorhodopsin .....	1
1.2	Lichtgetriebene molekulare Protonenpumpen .....	2
1.3	Rotaxane als Protonenpumpen .....	3
1.4	Photoschaltbare Säuren als Protonenpumpe .....	8
2	Aufgabenstellung .....	15
3	Hauptteil .....	17
3.1	Synthesen .....	17
3.1.1	Synthesen der einfachnitrierten Benzylpyridine .....	17
3.1.2	Synthesen der zweifachnitrierten Benzylpyridine .....	20
3.1.2.1	Zusätzliche Substitution des Nitroaromaten.....	20
3.1.2.2	Substitution der Methylen-Einheit .....	21
3.1.2.3	Änderung des Substitutionsmusters am Pyridin .....	26
3.1.2.4	Zusätzliche Substitution des Pyridinrings .....	28
3.1.3	Synthese der Bis-dinitrobenzylpyridine .....	29
3.1.4	Synthese der Dreifachnitrierten- und Bis-dreifachsubstituierten- benzylpyridine .....	30
3.1.4.1	Darstellung von 2,4,6-Trinitrofluorbenzol ( <b>43</b> ) .....	33
3.1.4.2	Darstellung von Trimethylsilylmethylpyridinen .....	35
3.1.4.3	Verknüpfung von Pikrylfluorid ( <b>43</b> ) mit Trimethylsilyl- Methylheterocyclen .....	37
3.1.5	Bestimmung der Halbwertszeiten der zweifachnitrierten Benzylpyridine ...	40

3.1.6	Bestimmung der Halbwertszeiten der bis-zweifachnitrierten Benzylpyridine .....	44
3.1.7	Bestimmung der Halbwertszeiten der Dreifach- und Bis-dreifachsubstituiertenbenzylpyridine .....	45
3.2	Untersuchungen des photochromen Verhaltens der Benzylpyridin Derivate ....	47
3.2.1	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen von $\gamma$ -Nitrobenzylpyridinen .....	53
3.2.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen der $\gamma$ -Nitrobenzylpyridine .....	56
3.2.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen von Bis- $\gamma$ -DNBP <b>39</b> .....	58
3.2.4	Konzentrationsabhängige Bildung der anionischen Form .....	63
3.2.5	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen von 7-TNBC <b>61</b> .....	66
3.2.6	Schlussfolgerungen aus den bisherigen Untersuchungen .....	69
3.3	Untersuchung physikalischer Eigenschaften von $\gamma$ -TNBP <b>59</b> .....	73
3.4	Methylierung der Benzylpyridine .....	76
3.5	Einsatz von 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( <b>7</b> ) in Membranen .....	79
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	83
5	Experimenteller Teil .....	91
5.1	Verwendete Chemikalien .....	91
5.2	Verwendete Lösungsmittel .....	93
5.3	Verwendete Chromatographie Adsorbentien .....	94
5.4	Verwendete Geräte .....	94
5.4.1	Schmelzpunkte .....	94
5.4.2	IR-Spektren .....	94
5.4.3	Elementaranalysen .....	94
5.4.4	NMR-Spektren .....	95
5.4.5	Massenspektren .....	95

5.4.6	UV/Vis-Spektren .....	96
5.4.7	Röntgenkristallstrukturen .....	96
5.4.8	Belichtung .....	96
5.4.9	Leitfähigkeiten .....	97
5.4.10	pH-Werte .....	97
5.4.11	Benennung .....	97
5.5	Synthesen .....	98
5.5.1	Synthese der Vorstufen photoschaltbarer Säuren .....	98
5.5.1.1	2-Butyl-4-benzylpyridin ( <b>34</b> ) .....	98
5.5.1.2	9-Methylacridin ( <b>68</b> ) .....	99
5.5.1.3	4-(1-Phenylethyl)pyridin ( <b>69</b> ) .....	100
5.5.1.4	2-(Brom(phenyl)methyl)pyridin ( <b>25</b> ) .....	101
5.5.2	Synthese der mononitrierten Benzylpyridine .....	103
5.5.2.1	2-(2-Nitrobenzyl)pyridin ( <b>14</b> ) <sup>[63]</sup> .....	103
5.5.2.2	2-(4-Nitrobenzyl)pyridin ( <b>15</b> ) <sup>[63]</sup> .....	104
5.5.2.3	2-(Brom(2-nitrobenzyl)pyridin ( <b>21</b> ) .....	105
5.5.2.4	2-(Brom(4-nitrobenzyl)pyridin ( <b>23</b> ) .....	106
5.5.3	Synthese der Dinitriertenbenzylpyridine .....	107
5.5.3.1	2-(Brom(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin ( <b>19</b> ) <sup>[64]</sup> .....	107
5.5.3.2	2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( <b>7</b> ) <sup>[51]</sup> .....	108
5.5.3.3	3-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( <b>30</b> ) .....	109
5.5.3.4	4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( <b>31</b> ) .....	110
5.5.3.5	2-(4'-Chlor-2',6'-dinitrobenzyl)pyridin ( <b>18</b> ) .....	112
5.5.3.6	2-Butyl-4-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin ( <b>35</b> ) .....	113

5.5.4	Synthese der Bis-dinitriertenbenzylpyridine .....	115
5.5.4.1	2-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin ( <b>38</b> ) .....	115
5.5.4.2	4-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin ( <b>39</b> ) .....	116
5.5.5	Synthese der Trimethylsilylmethylpyridine .....	118
5.5.5.1	2-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin ( <b>49</b> ) .....	118
5.5.5.2	3-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin ( <b>50</b> ) .....	119
5.5.5.3	4-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin ( <b>51</b> ) .....	120
5.5.5.4	4-((Trimethylsilyl)methyl)chinolin ( <b>53</b> ) .....	121
5.5.5.5	7-((Trimethylsilyl)methyl)chinolin ( <b>54</b> ) .....	122
5.5.5.6	2-(Bis(trimethylsilyl)methyl)pyridin ( <b>52</b> ) .....	123
5.5.5.7	2-(Bis(trimethylsilyl)methyl)chinolin ( <b>57</b> ) .....	124
5.5.5.8	3-(Bis(trimethylsilyl)methyl)isochinolin ( <b>56</b> ) .....	125
5.5.5.9	1-(Bis(trimethylsilyl)methyl)isochinolin ( <b>58</b> ) .....	126
5.5.6	Synthese der Trinitrobenzole .....	127
5.5.6.1	Pyridinpikrat ( <b>45</b> ) <sup>[92]</sup> .....	127
5.5.6.2	2,4,6-Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) ( <b>46</b> ) <sup>[93, 94]</sup> .....	128
5.5.6.3	2,4,6-Trinitrofluorbenzol (Pikrylfluorid) ( <b>43</b> ) .....	129
5.5.7	Synthese der trinitro Benzylpyridine .....	130
5.5.7.1	4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)pyridin ( <b>59</b> ) .....	130
5.5.7.2	4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin ( <b>60</b> ) .....	131
5.5.7.3	7-(2',4',6'-Trinitrobenzylmethyl)chinolin ( <b>61</b> ) .....	132
5.5.8	Synthese der Dinitrofluorbenzylpyridine .....	134
5.5.8.1	4-(5'-Fluor-2',4'-dinitrobenzyl)chinolin ( <b>62</b> ) .....	134
5.5.9	Synthese der Bis-dinitrofluorbenzylpyridine .....	136

5.5.9.1	2-(Bis(5'-fluor-2',4'-dinitrobenzyl)chinolin ( <b>63</b> ) .....	136
5.5.10	Synthese der Vesikel .....	137
5.5.10.1	1-Palmitoyl-2-oleoyl- <i>sn</i> -glycero-3-phosphocholin - Vesikel .....	137
6	Anhang .....	139
6.1	UV/Vis-Spektren der NH-Form .....	139
6.1.1	4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( $\gamma$ -DNBP) ( <b>31</b> ) .....	139
6.1.2	2-Butyl-4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( <b>35</b> ) .....	139
6.1.3	2-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin (Bis- $\alpha$ -DNBP) ( <b>38</b> ) .....	140
6.1.4	4-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin (Bis- $\gamma$ -DNBP) ( <b>39</b> ) .....	140
6.1.5	4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)pyridin ( $\gamma$ -TNBP) ( <b>59</b> ) .....	141
6.1.6	4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin ( $\gamma$ -TNBC) ( <b>60</b> ) .....	141
6.1.7	7-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin (7-TNBC) ( <b>61</b> ) .....	142
6.1.8	4-(5'-Fluor-2',4'-dinitrobenzyl)chinolin ( <b>62</b> ) .....	142
6.1.9	2-(Bis(5'-fluor-2',4'-dinitrobenzyl)chinolin ( <b>63</b> ) .....	143
6.2	Röntgenstrukturanalysen .....	144
6.2.1	4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin ( <b>60</b> ) .....	144
6.2.2	4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)pyridin ( <b>59</b> ) .....	147
6.2.3	3-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin Hydronitrat ( <b>30</b> ) .....	152
7	Literaturverzeichnis .....	157
8	Ausklapptafel .....	163



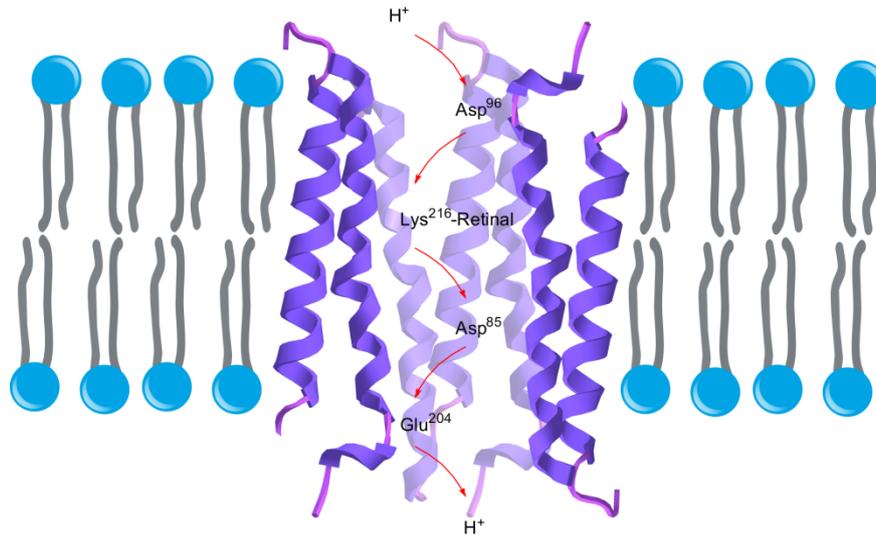
## 1 Einleitung

Der Transport von Information und Materie ist sowohl in unserer makroskopischen Welt, als auch auf molekularer Ebene in biologischen Systemen von Bedeutung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Synthese eines artifiziellen, "molekularen Motors" zum Transport von Protonen. Transportsysteme für Protonen wurden in der belebten Natur bereits vor einigen hundert Millionen Jahren realisiert und im Verlauf der Evolution optimiert. Das wohl bekannteste und wichtigste Beispiel ist die Photosynthese, bei der im Symport mit Elektronen auch Protonen durch eine Membran transportiert werden. Energiequelle für den aktiven Transport ist Licht. Es gibt aber neben der Photosynthese ein anderes, weniger bekanntes, lichtgetriebenes System zum Transport von Protonen, das Bacteriorhodopsin, welches dem in dieser Arbeit beschriebenen, artifiziellen System näher kommt.

### 1.1 Bacteriorhodopsin

Das Halobacterium salinarum ist ein einzelliger Mikroorganismus aus der Gruppe der Archaeen.<sup>[1]</sup> Der Lebensraum des Bakteriums erstreckt sich von extrem salzhaltigen Gewässern mit einem Salzgehalt von über 12 % bis hin zu Salinen und sogar Salzkristallen.<sup>[2]</sup> Um unter diesen harschen Bedingungen zu überleben, hat das Bakterium einen einzigartigen Mechanismus zur Energiegewinnung entwickelt. Das Halobacterium salinarum beinhaltet das Membranprotein Bacteriorhodopsin, welches aus 248 Aminosäuren besteht. Die Aminosäuren bilden sieben  $\alpha$ -Helices aus und durchspannen die Zellwand des Halobacterium salinarum kanalartig (Abb. 1.1). Im Zentrum des Kanals befindet sich ein als Schiffische Base an den Proteinrest Lysin 216 gebundenes Retinal.<sup>[3-5]</sup> Durch Absorption von Licht findet eine Isomerisierung des im Ruhezustand purpurfarbenen all-*trans*-Retinals zum gelben 13-*cis*-Isomer statt. Hierbei wird eine Reaktionsabfolge initiiert, welche mit der Übertragung eines Protons der Schiffischen Base auf die Carboxylatgruppe des Aspartatrestes 85 beginnt. Eine

anschließende Übertragung des Protons über ein Netzwerk von Wassermolekülen auf den Glutamatrest 204 und die Abgabe des Protons an die extrazelluläre Oberfläche der Membran beendet den ersten Teil des Prozesses.



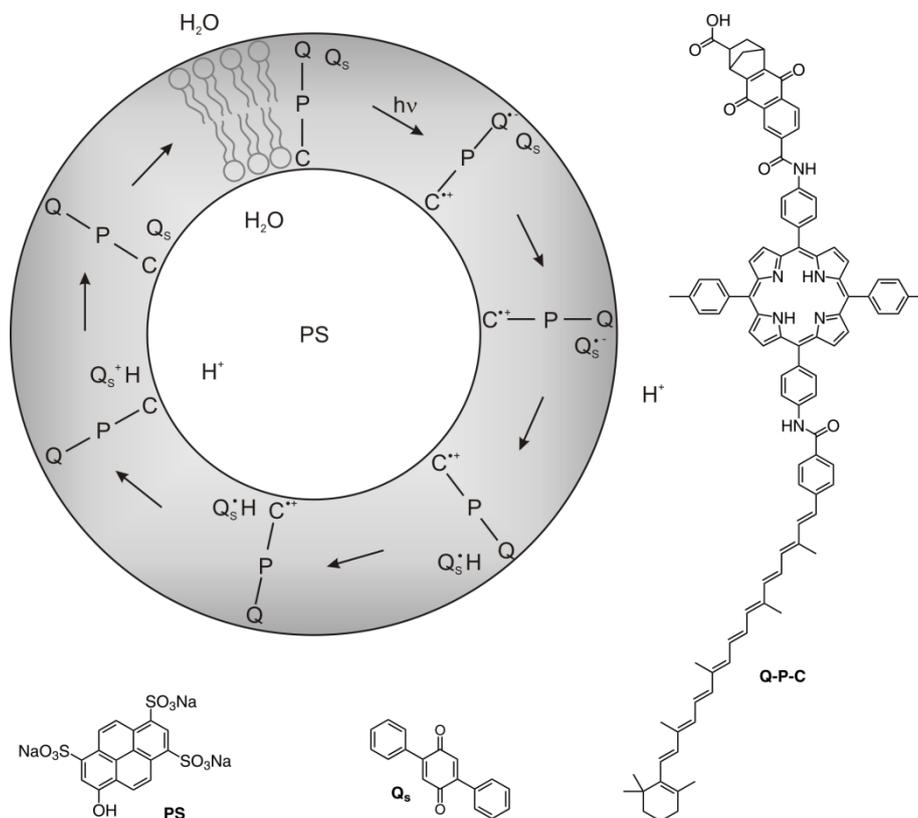
**Abb. 1.1:** Schematischer Aufbau des Bacteriorhodopsins.

Zur Rückisomerisierung des Retinals in die *all-trans*-Form wird ein Proton aus dem Zellinneren über den Aspartatrest 96 an die Schiffsbasis übertragen.<sup>[6-10]</sup> Der somit aufgebaute Protonen-Konzentrationsgradient dient als Energiequelle der ATP-Synthase.<sup>[2, 11]</sup>

## 1.2 Lichtgetriebene molekulare Protonenpumpen

Eine künstliche lichtgetriebene Protonenpumpe haben 1997 MOORE *et al.* vorgestellt.<sup>[12]</sup> Sie besteht aus einer starr in ein Liposom eingebetteten, molekularen „Triade“ **Q-P-C** und einem frei diffundierenden Chinon **Q<sub>S</sub>**. Die molekulare „Triade“ **Q-P-C** besteht aus einem chinoiden Elektronen-Akzeptor **Q**, einem photosensitiven Porphyrin **P** und einem carotinoiden Elektronen-Donor **C**. Wird dieses System belichtet, entsteht ein Redox-Potentialgefälle zwischen der Membraninnen- und außenseite, welches eine Reduktion bzw. Oxidation des Chinons **Q<sub>S</sub>** zur Folge hat. Das Chinon **Q<sub>S</sub>** alterniert zwischen der chinoiden und hydrochinoiden Form und dient hierbei als Protonenshuttle. Das im

Inneren des Liposoms gelöste Pyranin **PS** zeigt eine pH-abhängige Fluoreszenz und dient als Nachweis des Protonentransports.



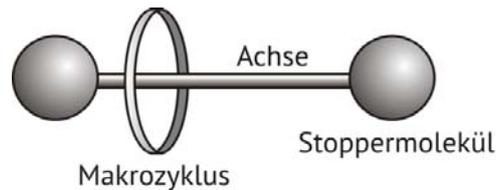
**Abb. 1.2:** Funktionsprinzip der lichtgetriebenen molekularen Protonenpumpe nach MOORE *et al.* und Struktur des 2,5-Diphenylbenzoquinons (**Q<sub>s</sub>**), des Pyranins **PS** und der molekularen „Triade“ **Q-P-C**.

Die Quantenausbeute des Systems liegt mit 0.004 deutlich unter der Quantenausbeute natürlicher Systeme wie zum Beispiel des Bacteriorhodopsins mit 0.64.<sup>[13]</sup>

### 1.3 Rotaxane als Protonenpumpen

Während in vielen natürlichen und künstlichen Prozessen ein photoinduzierter Elektronentransport dem Protonentransport vorangeht,<sup>[14-21]</sup> ist es denkbar, einen direkten Protonenfluss zu ermöglichen. Hierzu kann ein Rotaxan als Protonenshuttle eingesetzt werden.

Im Allgemeinen besteht ein Rotaxan aus einer molekularen stabförmigen Achse, die an beiden Enden voluminöse Endgruppen enthält. Um die Achse ist ein nicht kovalent gebundener, frei beweglicher Makrocyclus gespannt. Die Bewegungsfreiheit des Makrocyclus entlang der Achse wird durch die voluminösen Stoppermoleküle begrenzt und verhindert das Lösen des Ringes von der Achse (Abb. 1.3).

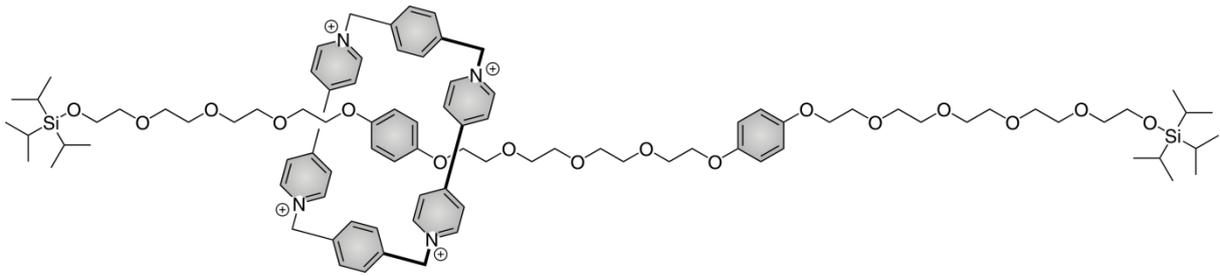


**Abb. 1.3:** Allgemeiner Aufbau eines Rotaxans bestehend aus einer Achse, zwei Stoppermolekülen und einem Makrocyclus.

Die Synthese des ersten Rotaxans gelang HARRISON im Jahre 1967.<sup>[22]</sup> Hierbei wurde eine statistische Reaktionsführung verwendet, indem eine Mischung aus Cycloalkanen unterschiedlicher Ringgrößen über ein 1,10-Bis(triphenylmethoxy)decan gefädelt wurde. Eine direkte, kontrollierte Synthese erfolgte zwei Jahre später durch SCHILL.<sup>[23]</sup>

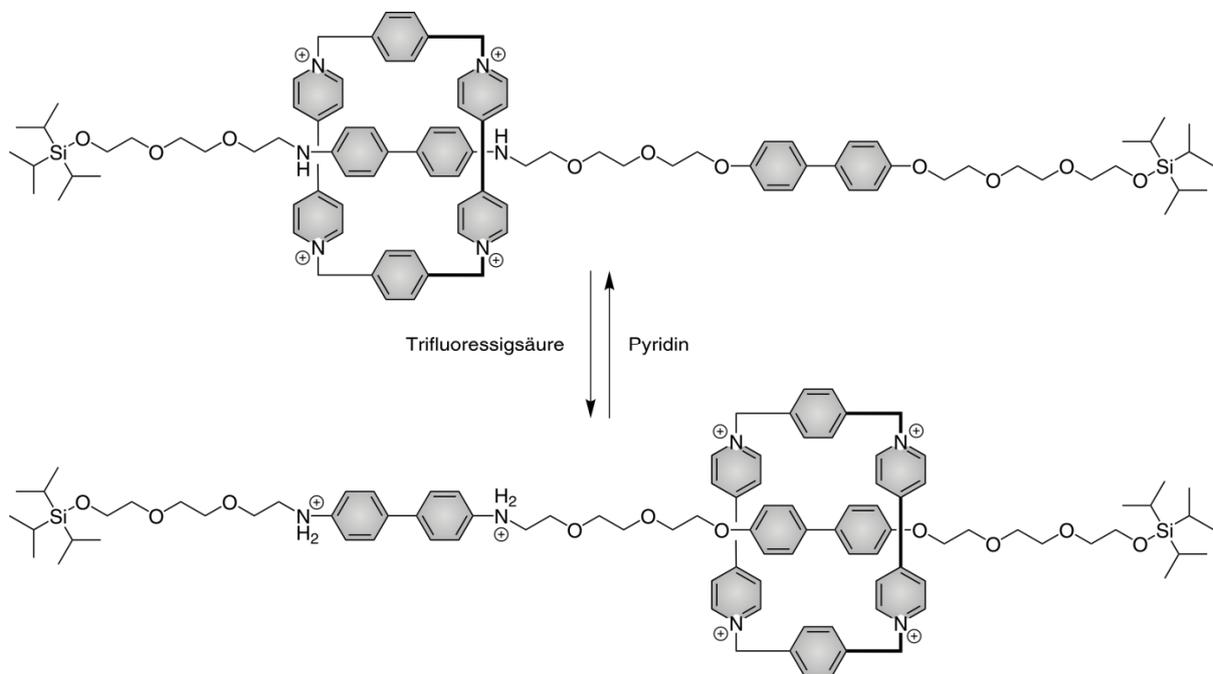
Bedingt durch die mechanische Bindung zwischen Achse und makrocyclischem Ring hat der Ring eine nahezu unbegrenzte Rotationsfreiheit und Beweglichkeit entlang der Achse. Soll die Bewegungsfreiheit des Ringes eingeschränkt werden, so kann durch gezielten Einbau funktioneller Gruppen an die Achse eine Vorzugsposition des Makrocyclus erreicht werden. Bei Verwendung identischer funktioneller Gruppen pendelt der Makrocyclus zwischen den jeweiligen funktionellen Gruppen hin und her.

In einem von STODDART *et al.* synthetisierten System oszilliert der Makrocyclus in Aceton bei Raumtemperatur mit einer Frequenz von 2000 Hz zwischen zwei Biphenol-Einheiten (Abb. 1.4).<sup>[24]</sup> Bekannt sind sogar Systeme mit einer Pendelfrequenz von bis zu 300 000 Hz.<sup>[25]</sup>



**Abb. 1.4:** Im [2]-Rotaxan von STODDART *et al.* pendelt das Bipyridinium-Cyclophan unkontrolliert zwischen den beiden 1,4-Dioxybenzolbindungstellen.

Soll die Kontrolle über die Positionierung des Makrocycluses erlangt werden, bedarf es einer Achse mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Stationen) und einen äußeren Stimulus zum Schalten zwischen den Stationen. Ein derartiges molekulares Shuttle wurde erstmals 1994 von STODDART *et al.* entwickelt (Abb. 1.5).<sup>[26]</sup> Als Makrocycclus wurde ein tetrakationisches Bipyridiniumcyclophan verwendet. Die Achse besteht aus einer Polyetherkette die eine Benzidin- und eine Biphenol-Einheit als Bindungsstellen besitzt. Im unprotonierten Zustand der Benzidin-Einheit und bei einer Temperatur von  $-44\text{ °C}$  liegt das Gleichgewicht in Acetonitril bei 84 % zugunsten der Benzidin-Einheit.



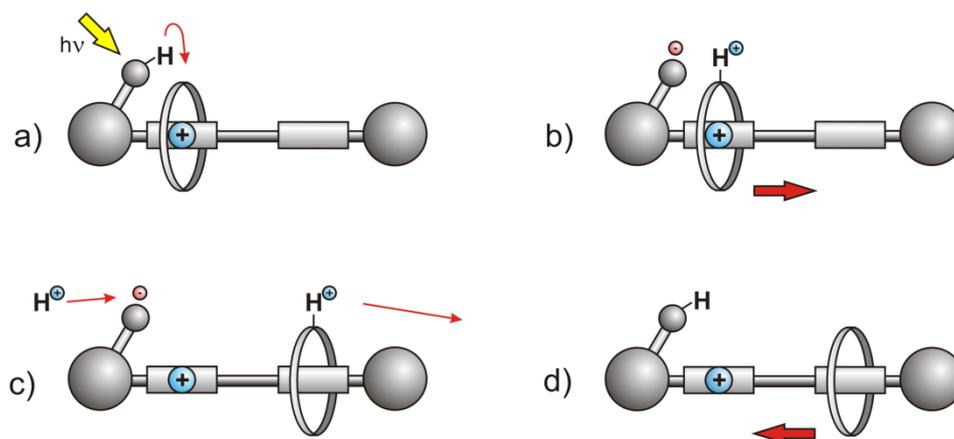
**Abb. 1.5:** Gezielte Positionierung des Makrocycluses an einer der beiden Stationen durch Protonierung bzw. Deprotonierung.

Durch Zugabe von Trifluoressigsäure kommt es zur elektrostatischen Abstoßung zwischen dem Makrocyclus und der Benzidin-Einheit und der Makrocyclus bewegt sich zur Biphenol-Einheit. Durch Zugabe einer Base findet eine Deprotonierung der Benzidin-Einheit statt, so dass der Makrocyclus wieder bevorzugt dorthin zurückkehrt. Auf diese Weise kann die Position des Makrocycluses gezielt beeinflusst werden. Die Position des Makrocycluses kann ebenfalls durch elektrochemische Oxidation der Benzidin-Einheit gesteuert werden. Wird die Benzidin-Einheit oxidiert, so kommt es zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen dem tetrakationischen Bipyridiniumcyclophan und der Benzidin-Einheit, so dass der Makrocyclus die Position an der Biphenol-Einheit bevorzugt. Durch Reduktion der Benzidin-Einheit wird der Ausgangszustand wiederhergestellt.

Neben den oben beschriebenen Stimuli haben SAUVAGE *et al.* schaltbare Rotaxane auf Metallkomplexbasis entwickelt.<sup>[27]</sup> Dabei wurden die Stationen aus einer Phenanthrolin- und einer Terpyridin-Einheit aufgebaut. Der Makrocyclus besteht zum Teil ebenfalls aus einer Phenanthrolin-Einheit. Bei Komplexierung von Cu(I) ist der Ring bevorzugt am Phenanthrolin, wird das Metall zu Cu(II) oxidiert, so ändert sich die Komplexgeometrie und der Makrocyclus wandert zur Terpyridin-Einheit.

Über die Jahre wurden unterschiedlichste Stimuli zur Steuerung der Position des Makrocycluses untersucht.<sup>[28-35]</sup>

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 677 „Funktion durch Schalten“ soll eine lichtgetriebene Protonenpumpe entwickelt werden.<sup>[36-38]</sup> Um Rotaxane für einen gerichteten Protonentransport zu verwenden, müssen bestimmte Funktionalitäten im Rotaxan enthalten sein. Dazu gehören neben der Achse mit Stoppern zwei voneinander verschieden funktionalisierte Bindestellen, wodurch eine Vorzugsposition des Makrocycluses gegeben ist. Des Weiteren wird ein reversibel protonierbarer Makrocyclus benötigt. Der Makrocyclus soll, je nach Protonierungsgrad, bevorzugt an einer der beiden Stationen binden. Die wichtigste Funktionalität in der zu realisierenden lichtgetriebenen Protonenpumpe ist eine photoschaltbare Säure. Die photoschaltbare Säure besitzt die Eigenschaft, photochemisch ihre Acidität zu ändern, und kann somit bei Bestrahlung den Makrocyclus protonieren. Das Prinzip des angestrebten Protonenshuttles ist in Abb. 1.6 dargestellt.



**Abb. 1.6:** Funktionsprinzip der photoschaltbaren Protonenpumpe.

Wird an einem Stopper des Rotaxans eine photoschaltbare Säure angebracht, so kann diese durch Belichtung den sich in räumlicher Nähe befindenden Makrocyclus protonieren (Abb. 1.6a). Aufgrund repulsiver elektrostatischer Wechselwirkungen begibt sich der Makrocyclus von der ersten zur zweiten Bindungsstelle (Abb. 1.6b) und kann dort das aufgenommene Proton abgeben (Abb. 1.6c). Die photoschaltbare Säure nimmt ein neues Proton auf und der Makrocyclus kehrt zu seiner Ausgangsposition zurück (Abb. 1.6d).

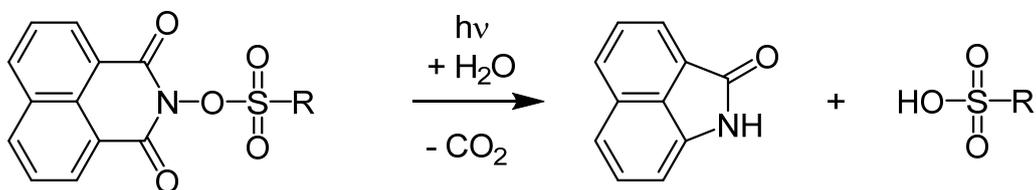
Durchspannt das Rotaxan die Wand einer Membran, so erreicht man einen gerichteten Transport von Protonen durch die Membran von einer Protonen-Donorphase zur Protonen-Akzeptorphase.

#### 1.4 Photoschaltbare Säuren als Protonenpumpe

Bei der Realisierung der Protonenpumpe spielt die photoschaltbare Säure eine entscheidende Rolle. So ist die richtige Wahl einer geeigneten Säure der wichtigste Faktor.

Wie dem Begriff photoschaltbare Säure zu entnehmen ist, handelt es sich hierbei um eine Substanzklasse, die durch Lichteinwirkung ihre Acidität ändert. Bereits 1950 berichtete FÖRSTER über die photochemische Aciditätsänderung von Pyranin.<sup>[39]</sup> Er konnte eine reversible Änderung der Aciditätskonstante von sieben Größenordnungen beobachten.

Eine Möglichkeit, irreversibel photochemisch Säuren zu generieren, zeigten MALVAL *et al.* im Jahr 2008.<sup>[40]</sup> Sie verwendeten verschiedene 1,8-Naphthalimidsulfonate, welche durch Lichteinfluss unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid Sulfonsäuren generieren (Abb. 1.7).



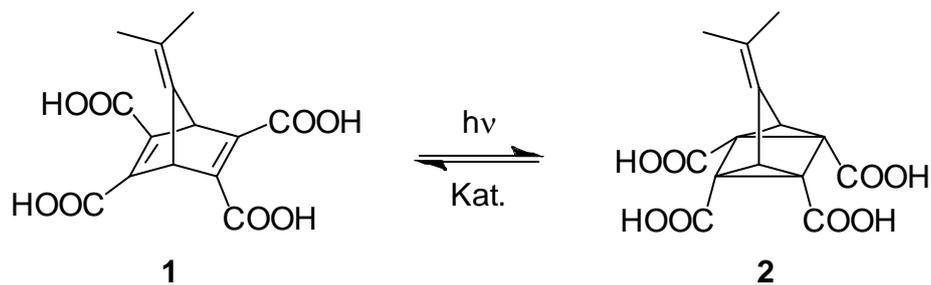
**Abb. 1.7:** Photochemische Bildung verschiedener Sulfonsäuren aus 1,8-Naphthalimidsulfonaten.

Für die Umsetzung wird Wasser oder ein anderes protisches Lösungsmittel benötigt.

In protischen Lösungsmitteln findet ein homolytischer Bindungsbruch zwischen dem Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom des verwendeten 1,8-Naphthalimidsulfonats

statt. Abhängig vom Substituenten konnten Sulfonsäuren mit einem  $pK_a$ -Wert zwischen -13 und 0.7 hergestellt werden.

Eine System, welches eine reversible Änderung der Acidität ermöglicht, wurde von HERGES *et al.* entwickelt.<sup>[41]</sup> Durch Verwendung eines mit vier Carbonsäuren substituierten Norbornadiens **1** findet eine lichtinduzierte Isomerisierung zum Quadricyclan **2** statt (Abb. 1.8).

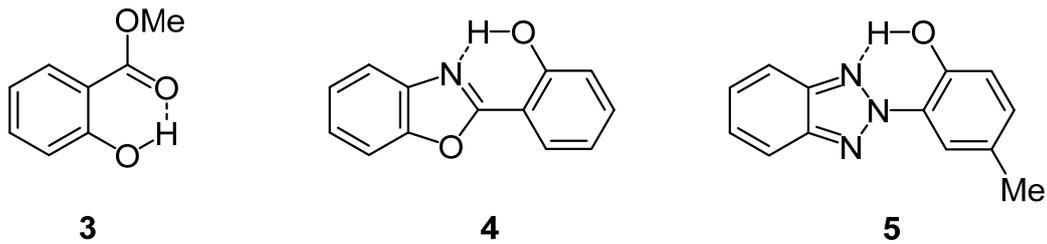


**Abb. 1.8:** Photoinduzierte Isomerisierung der Norbornadien-tetracarbonsäure **1** zum Quadricyclan **2**.

Das Norbornadien **1** kann zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Nach Isomerisierung zum Quadricyclan **2** kommt es zu einer Annäherung beider Carbonsäurepaare, welche ein intramolekulares cyclisches Netzwerk aus Wasserstoffbrücken zur Folge hat. Diese Vernetzung ruft eine Änderung der Acidität hervor.

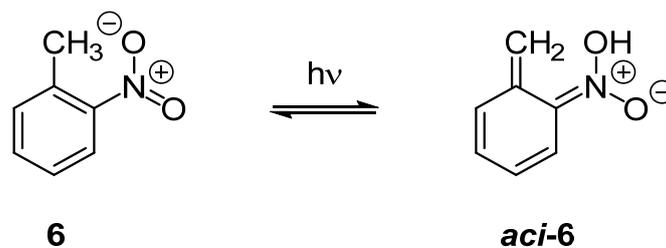
Die Möglichkeiten photoschaltbare Säuren zu entwickeln sind sehr vielfältig. So sind u. a. Systeme auf Basis von Azobenzolen, Diarylethenen und Zimtsäure bekannt.<sup>[42-46]</sup>

Eine besondere Gruppe photoschaltbarer Säuren sind Moleküle, die durch Tautomerie in eine acidere Form übergehen. Hierzu gehören z.B. Salicylate, Oxazole, Triazole, (Abb. 1.9) und insbesondere Nitrotoluole (Abb. 1.10).<sup>[47-49]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein besonderes Augenmerk auf *ortho*-Nitrotoluole und seine Derivate gerichtet.



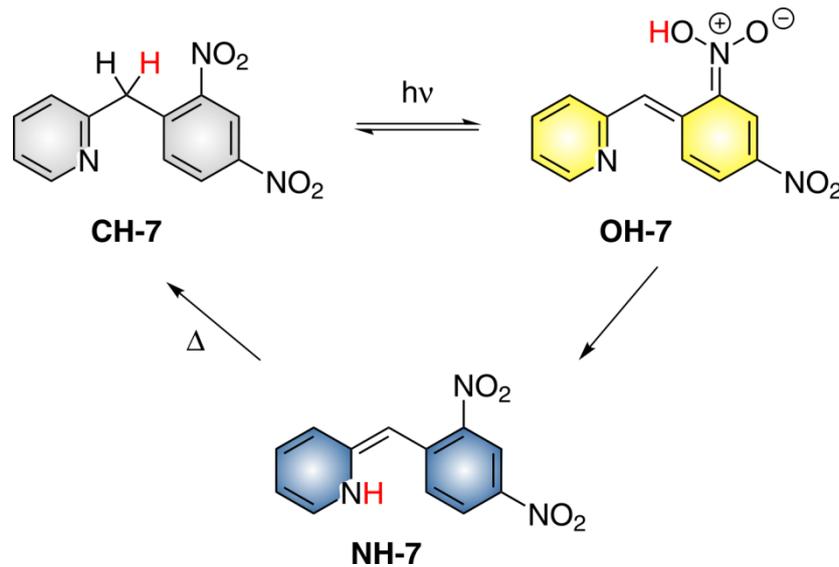
**Abb. 1.9:** Verbindungen die durch Tautomerie ihre Acidität verändern: Methylsalicylat (**3**), 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazol (**4**) und 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol (**5**).

Wird *o*-Nitrotoluol (**6**) UV-Licht ausgesetzt, so vollzieht es einen intramolekularen Protonentransfer zum *aci*-Nitrotoluol (***aci*-6**), welches eine Säure mit einem  $pK_a$ -Wert von 3.6 darstellt (Abb. 1.10).<sup>[50]</sup>



**Abb. 1.10:** Photochemische Reaktion von *o*-Nitrotoluol (**6**). Die Säure ***aci*-6** kann das aufgenommene Proton an einen Akzeptor abgeben oder zurück zum *o*-Nitrotoluol (**6**) tautomerisieren.

Durch Erweiterung des *o*-Nitrotoluol **6** um einen Pyridinring und eine weitere Nitrogruppe wird 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( $\alpha$ -DNBP) (**7**) erhalten. Das 1925 von TSCHTSCHIBABIN *et al.* entdeckte  $\alpha$ -DNBP **7** verhält sich analog zum *o*-Nitrotoluol (**6**), jedoch besitzt es zugleich eine saure Funktionalität und eine basische Akzeptorstelle.<sup>[51]</sup> Wird  $\alpha$ -DNBP **7** belichtet, so wird ein Proton der Methylenbrücke durch die *ortho* stehende Nitrogruppe aufgenommen und innerhalb kürzester Zeit auf den Pyridinstickstoff übertragen (Abb. 1.11).<sup>[52-56]</sup>



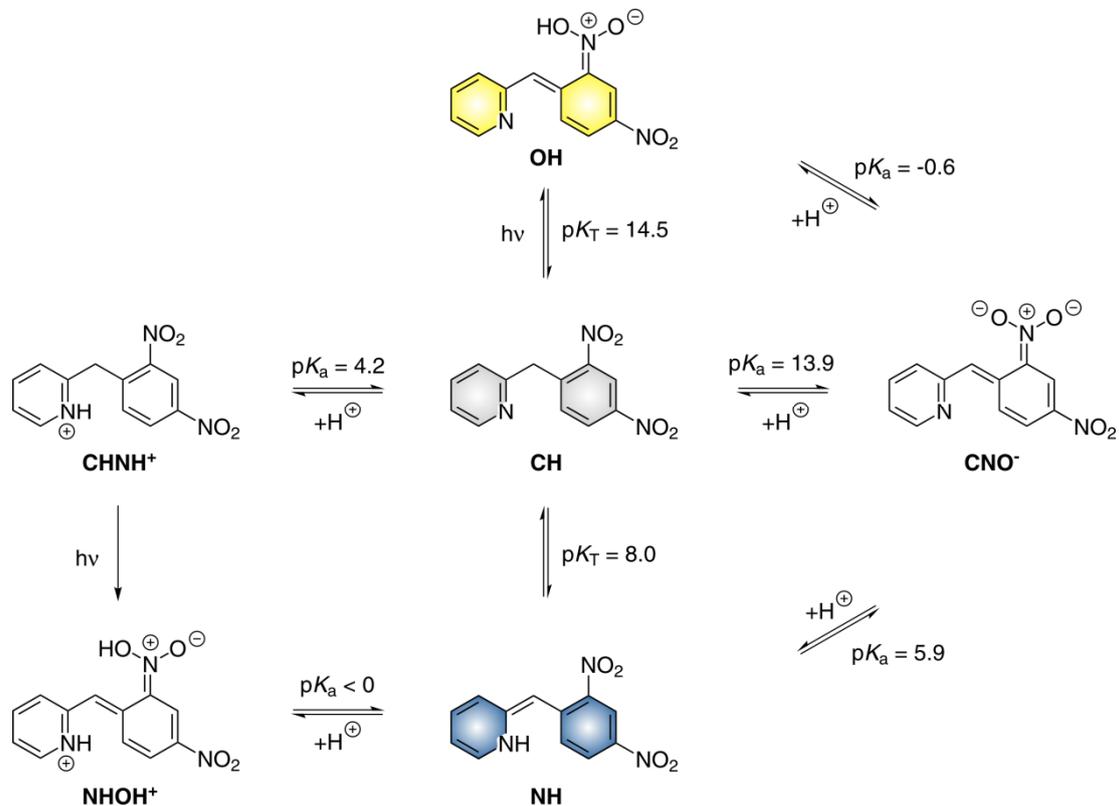
**Abb. 1.11:** Lichtinduzierter intramolekularer Protonentransfer im  $\alpha$ -DNBP **7**. Die Bezeichnungen CH, OH und NH beziehen sich auf die Position des aciden Protons.

Durch die strukturelle Veränderung von  $\alpha$ -DNBP **7** nach dessen Belichtung wird eine violett-blaue Enamin-Form **NH-7** erhalten. Die thermische Halbwertszeit der NH-Form ist sowohl solvens- als auch temperaturabhängig und beträgt in Ethanol 4.8 s bei 298 K.<sup>[57]</sup> Der photoinduzierte intramolekulare Protonentransfer findet auch in kristalliner Form des  $\alpha$ -DNBPs **7** statt, wobei sich hier die thermische Halbwertszeit der NH-Form auf 4.6 h deutlich verlängert.<sup>[58]</sup>

Eine vollständige Untersuchung der  $pK_a$ -Werte aller Tautomere von  $\alpha$ -DNBP **7** und der entsprechenden  $N$ -protonierten Tautomere wurde 2009 durch WIRZ *et al.* durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abb. 1.12 gezeigt.<sup>[59]</sup>

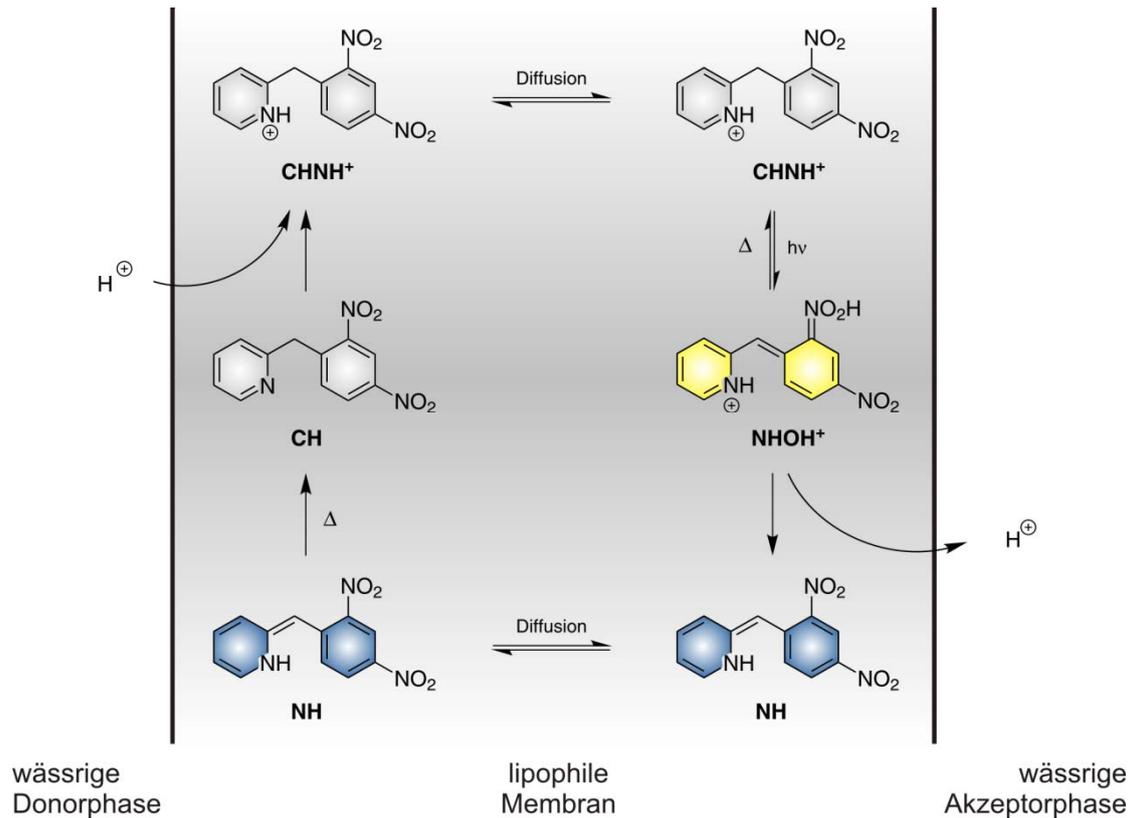
Ausgehend von der nicht aciden **CH**-Form ( $pK_a = 13.9$ ) entsteht durch Belichtung eine sehr stark saure **OH**-Form mit einer Aciditätskonstante von  $-0.6$ . Die blaue **NH**-Form stellt mit  $pK_a = 5.9$  eine schwache Säure dar. Durch Protonierung der **CH**-Form wird die entsprechend konjugierte Säure **CHNH<sup>+</sup>** erhalten, welche mit  $pK_a = 4.2$  ebenfalls eine schwache Säure darstellt.

Wird die **CHNH<sup>+</sup>**-Form belichtet, so resultiert eine Säure **NHOH<sup>+</sup>**, die aufgrund des protonierten Stickstoffatoms eine noch stärkere Säure darstellen muss als das nicht protonierte **OH**-Pendant. Bedingt durch die sehr kurze Lebenszeit konnte dieser Wert jedoch nicht bestimmt werden.



**Abb. 1.12:** Säure-Base-Verhalten von  $\alpha$ -DNBP 7 in wässriger Lösung.

Die beschriebenen Eigenschaften von  $\alpha$ -DNBP 7 legen den Grundstein für eine lichtgetriebene Protonenpumpe. Zum einen sollte es möglich sein  $\alpha$ -DNBP 7 als photoschaltbare Säure in einem Rotaxan einzusetzen, zum anderen kann es als eigenständiger Protonencarrier eingesetzt werden. Das Prinzip des Einsatzes als eigenständiger Carrier ist in Abb. 1.13 dargestellt.<sup>[60]</sup>



**Abb. 1.13:** Funktionsprinzip einer lichtgetriebenen Protonenpumpe mit  $\alpha$ -DNBP 7 als eigenständigem Carriermolekül.

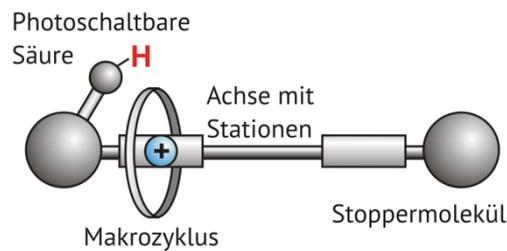
Eine wässrige Donorphase (links in Abb. 1.13) wird von einer wässrigen Akzeptorphase (rechts in Abb. 1.13) durch eine lipophile Membran getrennt. Das in der Membran gelöste Carriermolekül nimmt ein Proton aus der Donorphase auf, gelangt durch Diffusion zur Akzeptorphase und tautomerisiert hier durch Belichtung zur hoch aciden **NHOH<sup>+</sup>**-Form. Eine Abgabe des Protons an die Akzeptorphase führt zur Bildung des **NH**-Tautomers, welches zurück zur Akzeptorphase diffundiert. Die thermische Rückreaktion liefert das **CH**-Tautomer und der Cyclus wird nach Aufnahme eines Protons wiederholt.

Schaltet die **NH**-Form an der Akzeptorphase zur Ausgangsverbindung **CH** zurück, so wird diese durch die Protonen der Akzeptorphase protoniert. Das Resultat wäre der Rücktransport eines Protons. Um einen solchen Rücktransport zu verhindern, ist es deshalb notwendig, die thermische Lebensdauer der **NH**-Form zu verlängern.

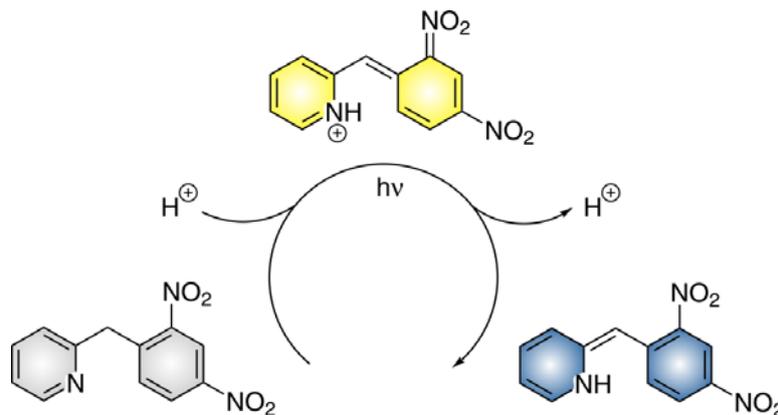


## 2 Aufgabenstellung

Fernziel dieser Arbeit ist eine lichtgetriebene Protonenpumpe. Als Motor des Systems wird eine photoschaltbare Säure verwendet. Diese kann als Teil eines Rotaxans (Abb 2.1) oder als eigenständiger Protonencarrier (Abb. 2.2) eingesetzt werden. Das Grundgerüst der verwendeten Säure ist 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( $\alpha$ -DNBP).



**Abb 2.1:** Photoschaltbare Säure als Teil einer lichtgetriebenen Protonenpumpe auf Rotaxanbasis.



**Abb. 2.2:**  $\alpha$ -DNBP als eigenständiger Protonencarrier.

Durch gezielte und systematische Derivatisierung des  $\alpha$ -DNBP Stammsystems soll eine breite Auswahl an photoschaltbaren Säuren mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften dargestellt werden.

So soll die thermische Halbwertszeit der NH-Form in dem Maße verlängert werden, dass eine Diffusion von der Akzeptor- zur Donorphase gewährleistet werden kann. Auch die photochemische Stabilität der Säure soll eine große Anzahl von Schaltcyclen zulassen, bevor eine photochemische Zersetzung der Säure auftritt.

Des Weiteren soll die Löslichkeit der Säure in verschiedenen Solventien gegeben sein, welche eine Variation der lipophilen Membran erlaubt und somit die Anwendungsmöglichkeiten erweitert.

Nach erfolgreicher Synthese sollen die Verbindungen mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie auf ihr photochromes Verhalten untersucht werden. Abschließend soll ein Vergleich der thermischen Halbwertszeit mit dem Stammsystem erfolgen.

### 3 Hauptteil

#### 3.1 Synthesen

##### 3.1.1 Synthesen der einfachnitrierten Benzylpyridine

Wird  $\alpha$ -DNBP **7** mehrmals belichtet, so beobachtet man Ermüdungserscheinungen des Schaltprozesses durch Entstehung von Zersetzungsprodukten. Dies äußert sich in einer allmählichen Gelbfärbung der zuvor klaren, unbelichteten Lösung und in einer immer schwächeren Anfangsintensität der Blaufärbung nach erneutem Belichten. Bereits 1960 machten HARDWICK *et al.* diese Beobachtung, als sie eine Lösung aus  $\alpha$ -DNBP **7** in Isopropanol UV-Strahlung aussetzten.<sup>[61]</sup> Sie isolierten ein Photoprodukt, welches jedoch nicht eindeutig identifizierbar war. Es zeigte eine starke Eigenabsorption bei 350 nm, welche den photochromen Prozess des  $\alpha$ -DNBPs **7** verhinderte, da dieser bei einer Wellenlänge von 365 nm liegt. Erst 24 Jahre später beobachteten NAUMOV *et al.* mehrere Abbauprodukte, wovon Sie vier isolieren und charakterisieren konnten (Abb. 3.1).<sup>[62]</sup>

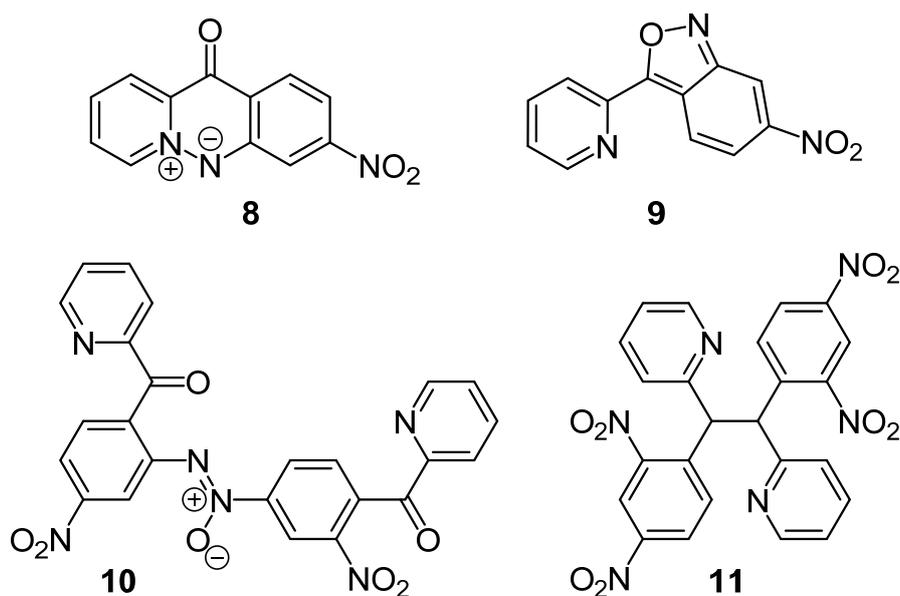
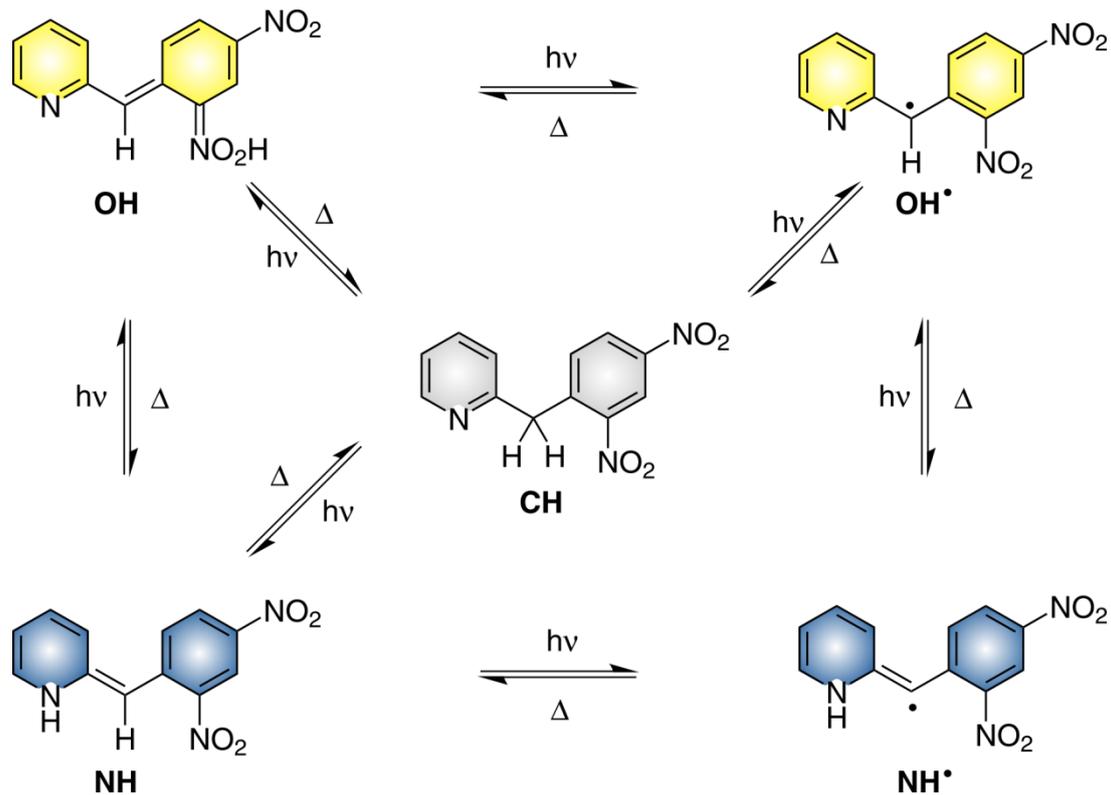


Abb. 3.1 Vier isolierbare Abbauprodukte, die durch Belichtung von  $\alpha$ -DNBP **7** entstehen.<sup>[62]</sup>

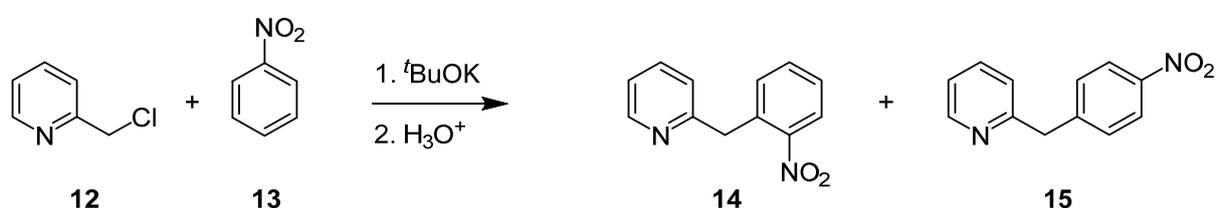
Aus ihren Beobachtungen postulierten sie einen Mechanismus, der außer den bekannten Formen (CH, OH, NH) weitere, radikalische Spezies beinhaltet. So kann es außer der NH- und OH-Form eine radikalische NH<sup>•</sup>- und OH<sup>•</sup>-Form geben (Abb. 3.2). Der Nachweis für die Entstehung von Radikalen konnte durch ESR Spektroskopie gegeben werden.



**Abb. 3.2:** : Erweiterter Reaktionsmechanismus zum intramolekularen Protonentransfer nach NAUMOV.<sup>[62]</sup>

Versuche, die Radikalbildung durch anaerobe Bedingungen und Variation der Temperatur zu unterdrücken, waren erfolglos. Aufgrund der Tatsache, dass es nicht möglich ist, die Radikalbildung zu verhindern, wurde im Rahmen dieser Arbeit nach anderen Möglichkeiten gesucht, das Entstehen von Abbauprodukten zu unterdrücken. Betrachtet man die Moleküle in Abb. 3.1 genauer, so fällt eine häufige Teilnahme einer der beiden Nitrogruppen am Reaktionsgeschehen auf. Eine reduzierte Anzahl der Nitrogruppen im Vergleich zum  $\alpha$ -DNBP **7** könnte die photochemische Stabilität erhöhen.

Die Synthese mononitrierter Benzylpyridine erfolgte nach FLORIO *et al.* [63] Durch Zugabe einer Mischung aus 2-(Chlormethyl)pyridin (**12**) und Nitrobenzol (**13**) zu einer Suspension aus Natrium-*tert*-butanolat in DMSO wurde eine Mischung aus 2-(2-Nitrobenzyl)pyridin (**14**) und 2-(4-Nitrobenzyl)pyridin (**15**) erhalten. Die Reaktion verläuft nach einem Mechanismus der nukleophilen Aromatensubstitution, die Regioselektivität kann hierbei nicht beeinflusst werden. Die Ausbeuten lagen bei 27 % für das *ortho*-substituierte Produkt **14** und bei 11 % für das *para*-substituierte Produkt **15**.



**Abb. 3.3:** Die nukleophile Aromatensubstitution nach FLORIO *et al.* führt zu einem Gemisch aus *ortho*- und *para*-substituiertem Produkt **14** und **15**.<sup>[63]</sup>

Nach der erfolgreich durchgeführten Synthese der mononitrierten 2-Benzylpyridine **14** und **15** sollten diese auf ihre reversiblen photochromen Eigenschaften untersucht werden. Hierbei zeigten jedoch Lösungen der Verbindungen **14** und **15** keine Blaufärbung nach Belichtung, welche ein Indiz für das Vorhandensein der NH-Form ist. Auch nach Abkühlen der Lösungen auf -78 °C und anschließender Belichtung, wurde ebenfalls keine Blaufärbung beobachtet.

Das Nichtvorhandensein einer Blaufärbung kann mehrere Ursachen haben. Zum einen fehlt im Vergleich zum  $\alpha$ -DNBP **7** eine antiauxochrome Nitrogruppe. So könnte sich die Absorption der möglichen NH-Form außerhalb des sichtbaren Lichts befinden. In UV-spektroskopischen Untersuchungen wurde jedoch keine Veränderung des UV-Spektrums nach Belichtung beobachtet. Zum Anderen ist nicht auszuschließen, dass die thermische Halbwertszeit der NH-Form selbst bei tiefen Temperaturen sehr gering ist und deshalb nicht detektiert werden konnte.

### 3.1.2 Synthesen der zweifachnitrierten Benzylpyridine

Zur Verlängerung der thermischen Halbwertszeit der NH-Form und zur Verbesserung der Löslichkeit der photoschaltbaren Säuren in unpolaren Lösungsmitteln wurden vier unterschiedliche Modifikationen am Grundgerüst der Säure vorgenommen:

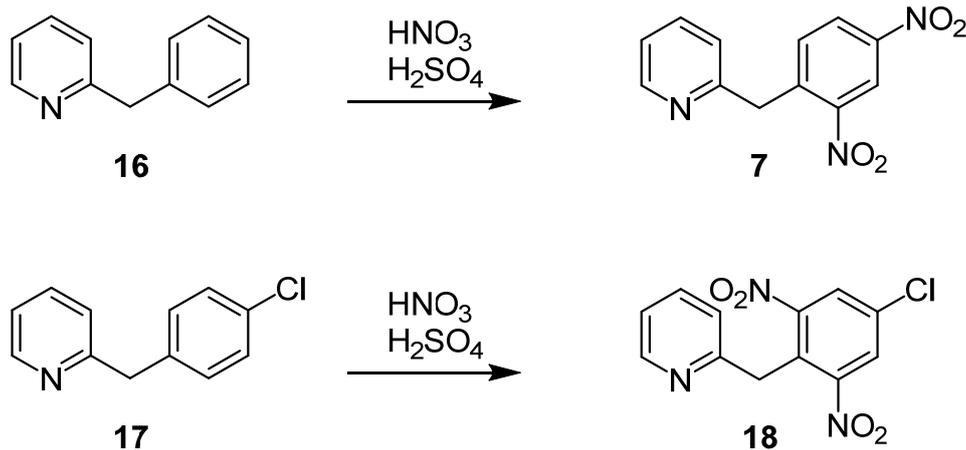
- 1) Zusätzliche Substitution des Nitroaromaten.
- 2) Substitution der Methylen-Einheit.
- 3) Änderung des Substitutionsmusters am Pyridin.
- 4) Zusätzliche Substitution des Pyridinrings.

Die Untersuchung der Schaltbarkeit der zweifachnitrierten photoschaltbaren Säuren wird anschließend im Kapitel 3.1.5 besprochen.

#### 3.1.2.1 Zusätzliche Substitution des Nitroaromaten

Die von TSCHITSCHIBABIN vorgestellte Synthese von 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**7**) erfolgte durch Nitrierung von 2-Benzylpyridin (**16**) mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.<sup>[51]</sup> Analog hierzu wurde aus 2-(4'-Chlorbenzyl)pyridin (**17**) das entsprechende 2-(2',6'-Dinitro-4'-chlorbenzyl)pyridin (**18**) erhalten. Die Ausbeuten lagen bei 55 % für **7** und bei 57 % für **18**.

Die Nitrierung findet im Fall des 2-Benzylpyridins (**16**) an der *ortho*- und *para*-Position statt. Eine Dreifachnitrierung am Benzolring und eine Nitrierung am Pyridinring findet aufgrund der Elektronenarmut des Systems nicht statt. Im Vergleich hierzu wird an **17** an beiden *ortho*-Positionen substituiert, da die *para*-Position durch den Chlorsubstituenten bereits belegt ist. Auf diesem leicht zugänglichen Weg war es möglich, einen zusätzlichen Substituenten am Nitroaromaten einzuführen.



**Abb. 3.4:** Oben: Nach TSCHTSCHIBABIN durchgeführte Nitrierung von 2-Benzylpyridin (**16**).  
 Unten: Analoge Darstellung von 2-(2',6'-Dinitro-4'-chlorobenzyl)pyridin (**18**).

### 3.1.2.2 Substitution der Methylen-Einheit

Die zweite verfolgte Strategie war das Einführen elektronenziehender Substituenten an der  $\alpha$ -Position zwischen dem Heterocyclus und dem Nitroaromaten. Als vielversprechender Substituent wurde Fluorid ausgewählt, da es die größte Elektronegativität aller Elemente besitzt. Dies sollte das Abspalten des an der Tautomerie beteiligten Protons begünstigen.

Ausgehend vom  $\alpha$ -DNBP **7** wurde zunächst mittels *N*-Bromsuccinimid und Dibenzoylperoxid ein Brom-Substituent an der Methylen-Einheit eingeführt (Abb. 3.5).<sup>[64]</sup> Die erzielte Ausbeute von 84 % übertraf die Literatursausbeute von 54 % deutlich. Dies ist auf die um das Dreifache verlängerte Reaktionsdauer zurückzuführen.

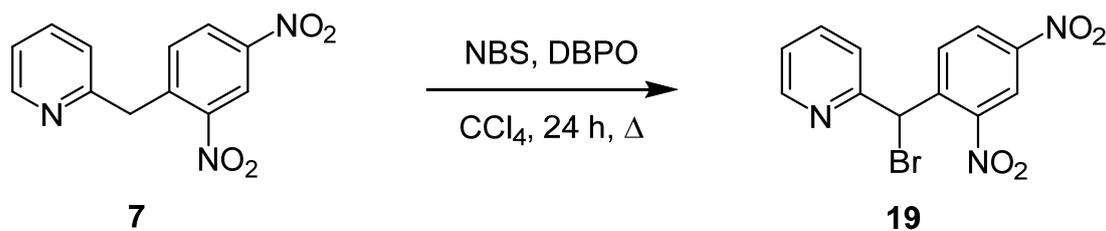


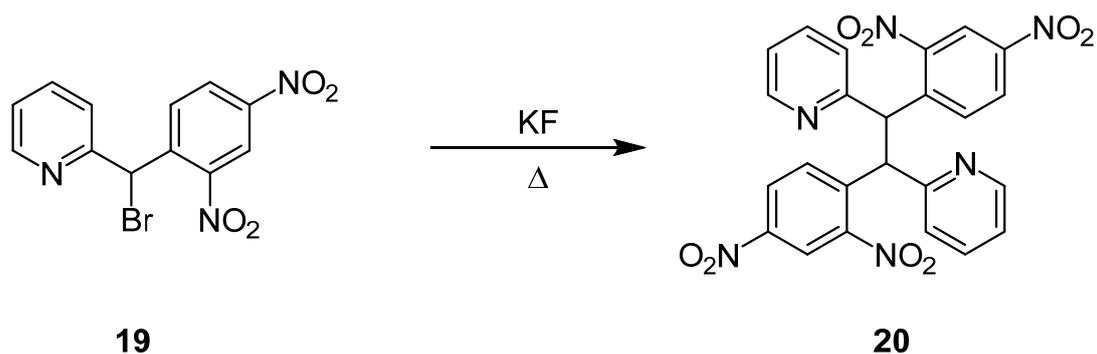
Abb. 3.5: Synthese von 2-(Brom-2',4'-(dinitrobenzyl))pyridin (**19**) nach KLEMM *et al.*<sup>[64]</sup>

Nach erfolgreicher Synthese von **19** folgten Versuche einer Umhalogenierung zum Fluoranalogen. Die geeignetste Methode zur Umhalogenierung von primären Alkylhalogeniden ist die FINKELSTEIN-Reaktion, welche nach einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus verläuft. Im vorliegenden Fall handelt es sich um einen sekundären Kohlenstoff, jedoch wird durch den elektronenziehenden Effekt der Nitrogruppen die Elektrophilie stark erhöht und somit ein nukleophiler Angriff des Fluorid-Anions denkbar. Zur Durchführung der Reaktion wurde **19** mit Kaliumfluorid in Aceton 6 h unter Rückfluss erhitzt.

Jedoch fand unter diesen Reaktionsbedingungen keinerlei Umsetzung statt und es wurde quantitativ das Edukt zurückgewonnen.

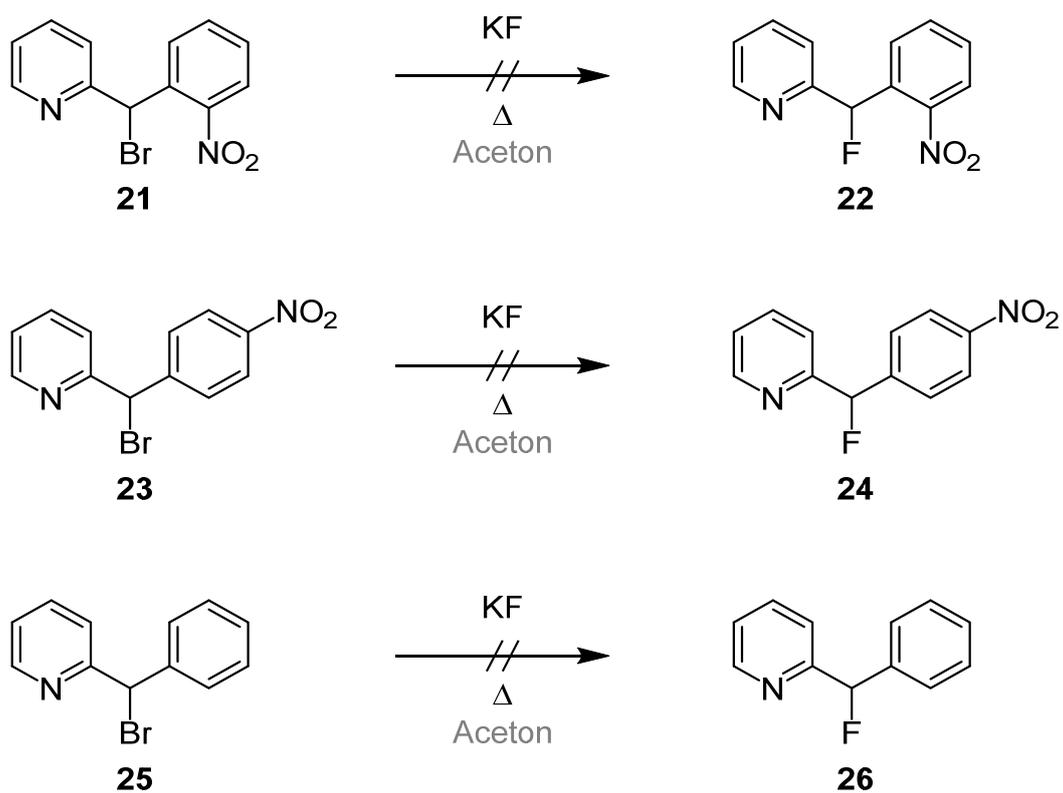
Wird in einer Finkelstein-Reaktion Chlorid bzw. Bromid durch Iodid ausgetauscht, so ist die Triebkraft der Reaktion die schlechte Löslichkeit von Natriumchlorid- bzw. -bromid. Diese fallen im Laufe der Reaktion aus und verschieben kontinuierlich das Gleichgewicht in Richtung der Produkte. Bei der Synthese von Alkylfluoriden spielt die Löslichkeit eine zweitrangige Rolle, hierbei ist die starke Fluor-Kohlenstoff-Bindung die treibende Kraft der Reaktion.

Angelehnt an eine Vorschrift von YAKOBSON *et al.* wurde die Umhalogenierung ohne Verwendung von Lösungsmitteln bei 110 °C durchgeführt.<sup>[65]</sup> Hier fand ebenfalls keine Umsetzung zum gewünschten Produkt statt, stattdessen wurde das α-DNBP Dimer **20** isoliert (Abb. 3.6)



**Abb. 3.6:** Die Umhalogenierung von **19** in einer Schmelze unter Zugabe von Kaliumfluorid führt zum Dimer **20**.

Bemühungen mit dem einfachnitrierten Bromaddukten **21** bzw. **23** und dem  $\alpha$ -Brombenzylpyridin (**25**) führten sowohl in Aceton als auch ohne Verwendung von Lösungsmitteln nicht zu dem jeweilig gewünschten Produkt (Abb. 3.7).



**Abb. 3.7:** Versuche zur Darstellung von  $\alpha$ -Fluorbenzylpyridinen über eine FINKELSTEIN- bzw. FINKELSTEIN-analoge-Reaktion scheiterten. Die Verwendung von Aceton als Lösungsmittel variierte je nach Reaktionsführung.

Eine weitere Syntheseroute zur Darstellung von  $\alpha$ -Fluorbenzylpyridinen ist die Verwendung von Tosylaten anstatt der Bromide und einer anschließenden FINKELSTEIN-Reaktion oder die Verwendung von Lewis-Säuren.<sup>[66]</sup> Jedoch ist in beiden Fällen die Bildung eines entsprechenden Dimers nicht auszuschließen. Gestützt wurde dieser Gedanke durch die Beobachtungen von KLEMM *et al.*, die 2-(Brom-2',4'-(dinitrobenzyl))pyridin (**19**) mit Natriumiodid in wasserfreiem Aceton umsetzten und ebenfalls das  $\alpha$ -DNBP-Dimer **20** erhielten.<sup>[64]</sup>

Eine Methode der nukleophilen Fluorierung stellten BHADURY *et al.* 1999 vor.<sup>[67]</sup> Sie gingen ähnlich der oben beschriebenen lösungsmittelfreien Methode vor, verwendeten jedoch Kaliumfluorid in Verbindung mit dem bei 58 °C schmelzenden Tributylhexadecylphosphoniumbromid. So konnte die Reaktionstemperatur auf 60 °C gesenkt werden.

Versuche der Umsetzung von **19** zum 2-(Fluor-2',4'-(dinitrobenzyl))pyridin (**26**) führten im Rahmen dieser Arbeit nicht zum gewünschten Produkt. Es konnte lediglich ein untrennbares Gemisch aus mehreren, nicht genauer identifizierbaren Verbindungen erhalten werden.

Eine weitere vielversprechende Methode zur Darstellung von Alkylfluoriden aus den Bromiden wurde 2002 von LEROUX *et al.* vorgestellt.<sup>[68]</sup> Durch Zusatz von Flusssäure in Triethylamin und *N*-Chlorsuccinimid findet unter milden Reaktionsbedingungen die Umhalogenierung statt. Die Reaktion ist besonders gut für tertiäre und benzyliche Bromalkane geeignet. Mechanistisch betrachtet findet zunächst die Bildung von Chlorfluorid statt, welches sich oxidativ an das Bromatom des verwendeten Alkylbromids **27** addiert. Nach reduktiver Eliminierung von Bromchlorid entsteht das Kation **28a**, welches bedingt durch die Benzylstellung stabilisiert wird. Dieser Schritt erklärt die Reaktivität der tertiären und benzylichen Bromalkane. Eine anschließende Bindungsknüpfung zwischen dem Ionenpaar führt zum gewünschten Produkt **28** (Abb. 3.8).<sup>[68]</sup>

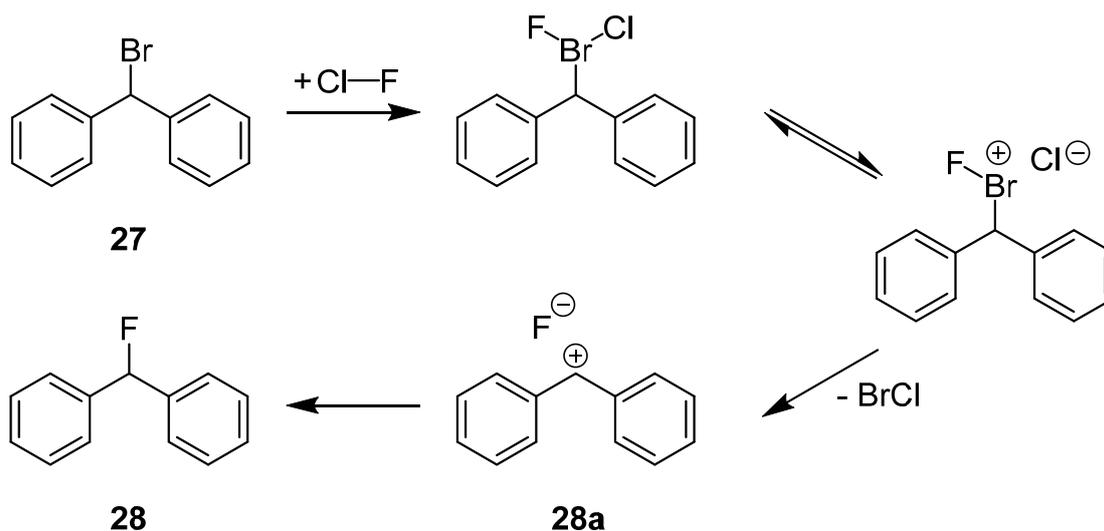


Abb. 3.8: Von LEROUX *et al.* vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von **28**.<sup>[68]</sup>

Die Synthese wurde im Rahmen dieser Arbeit ausgehend vom  $\alpha$ -Brombenzylpyridin **25** nach der beschriebenen Vorschrift durchgeführt,<sup>[69]</sup> jedoch konnte das Zielmolekül nicht erhalten werden. Als Produkt konnte 2-(Hydroxybenzyl)pyridin (**29**) isoliert werden. Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der Hygroskopie von Triethylamin, da während des Reaktionsverlaufs 48 h bei Raumtemperatur ohne Verwendung von Schutzgas gerührt wurde. So konnte vorhandenes Wasser mit einem der Intermediate zu **29** reagieren (Abb. 3.9).

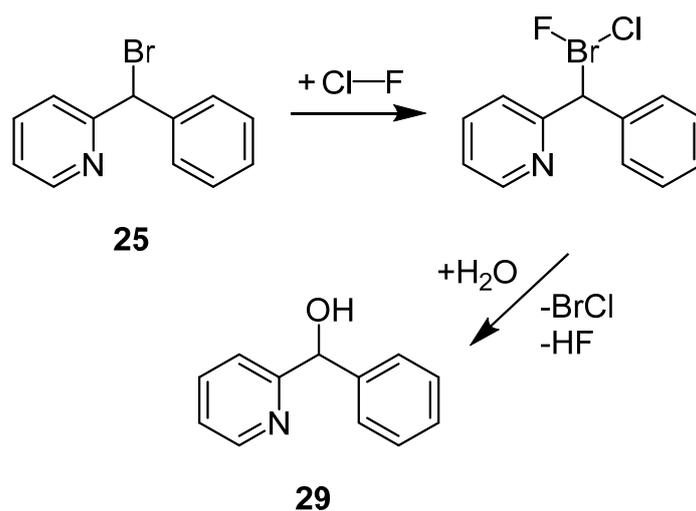


Abb. 3.9: Möglicher Reaktionsverlauf der Bildung von **29** aus **25**.

Als letzter Versuch zur Darstellung eines  $\alpha$ -fluorierten-Benzylpyridins wurde nach einer Methode aus dem Jahr 1980 von MALLOUK *et al.* gearbeitet.<sup>[70]</sup> Hierzu wurden in einem Photoreaktor 2-Benzylpyridin (**16**), Silber(I)fluorid und Titandioxid in Acetonitril suspendiert und 9 h mit einer 150 W Quecksilberdampfampe belichtet. Nach beendeter Reaktion konnte jedoch nur 2-(Hydroxybenzyl)pyridin (**29**) isoliert werden.

Die unternommenen Versuche zum Einfügen eines Fluor-Substituenten an der Methylen-Einheit führten in keinem der Fälle zum jeweiligen gewünschten Produkt. In der Literatur sind zahlreiche weitere Möglichkeiten zur Fluorierung organischer Verbindungen bekannt.<sup>[71-73]</sup> Einige der in der Literatur beschriebenen Methoden setzen jedoch den Einsatz von elementarem Fluor oder eine *in situ* Generierung von elementarem Fluor voraus. Hierfür bedarf es besonderer Sicherheitsvorkehrungen und spezieller Laborausüstung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht gewährleistet werden konnte.

### 3.1.2.3 Änderung des Substitutionsmusters am Pyridin

Die dritte verfolgte Strategie zur Verlängerung der thermischen Halbwertszeit der NH-Form ist eine Änderung des Substitutionsmusters am 2-Benzylpyridin (**16**) mit anschließender Nitrierung. So sind neben dem  $\alpha$ -DNBP **7** zwei weitere Konstitutionsisomere denkbar, das 3-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**30**) ( $\beta$ -DNBP) und das 4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**31**) ( $\gamma$ -DNBP) (Abb. 3.10).

Bereits 1962 berichteten HARDWICK *et al.* über eine länger anhaltende Blaufärbung von 4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**31**) ( $\gamma$ -DNBP) im Vergleich zum 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**7**) ( $\alpha$ -DNBP).<sup>[74]</sup> Hingegen ist 3-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**30**) ( $\beta$ -DNBP) gänzlich unbekannt.

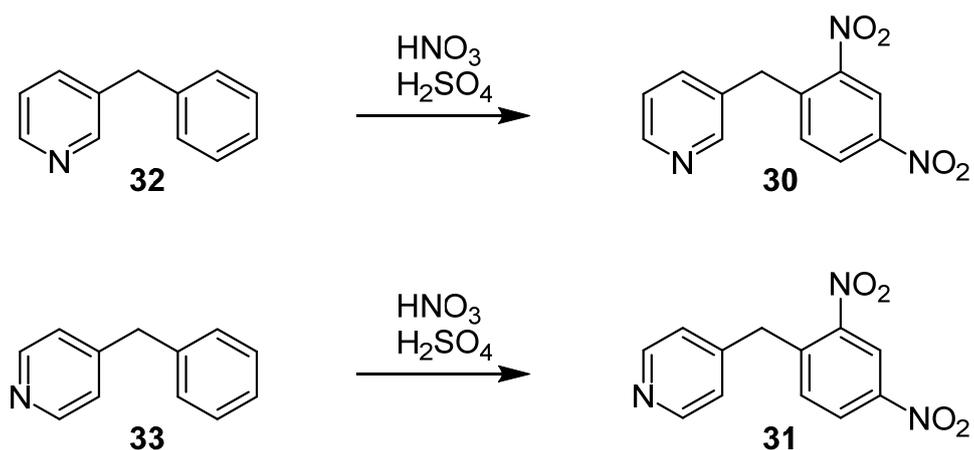


Abb. 3.10: Synthese von **30** und **31** nach TSCHITSCHIBABIN.<sup>[51]</sup>

Die Synthese der beiden Nitrobenzylpyridine **30** und **31** wurde analog zur bereits bekannten Nitrierung nach TSCHITSCHIBABIN durchgeführt. Die Ausbeuten lagen bei 83 % für **30** und 72 % für **31**.<sup>[51]</sup>

Die Struktur von **30** konnte röntgenkristallographisch belegt werden (Abb. 3.11). Hierzu wurde  $\beta$ -DNBP **30** mit Hilfe von Salpetersäure kristallisiert.

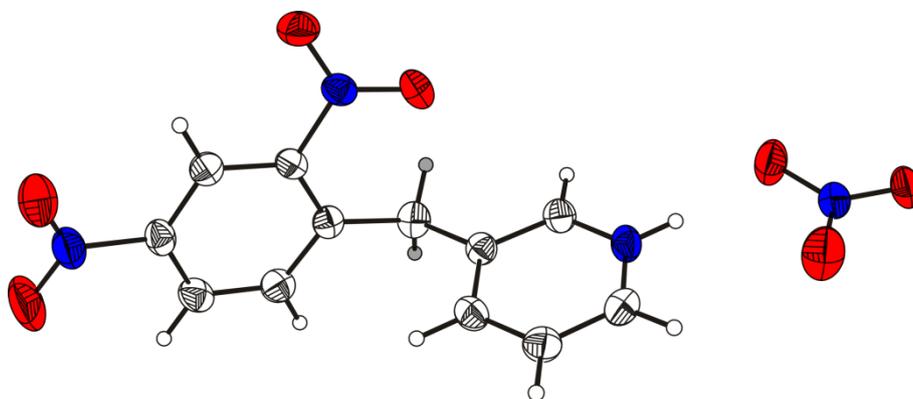


Abb. 3.11: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **30**.

### 3.1.2.4 Zusätzliche Substitution des Pyridinrings

Die letzte angestrebte Veränderung der zweifachnitrierten Benzylpyridine sollte durch Erweiterung des Pyridinrings um einen zusätzlichen Substituenten verwirklicht werden. Hierfür sollte der Einfluss von Alkylketten auf die thermische Halbwertszeit untersucht werden und gleichzeitig die Löslichkeit der photoschaltbaren Säuren in unpolaren Solventien erhöht werden.

Bereits 2009 wurden Untersuchungen über den Einfluss von Alkylsubstituenten am 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**7**) durchgeführt.<sup>[36]</sup> Die Substitution erfolgte an der Methyleneneinheit zwischen den aromatischen Ringen. Hierzu wurde zunächst mit *n*-Butyllithium an der Methylen-Einheit deprotoniert und anschließend mit Alkyljodiden substituiert.

Im vorliegenden Fall sollte in direkter Nachbarschaft zum Pyridinstickstoffatom alkyliert werden. So wurde nach einer Vorschrift von METALLINOS *et al.* ausgehend von 4-Benzylpyridin **33** mit *n*-Butyllithium addiert und anschließend der Lithiumkomplex mit Mangan(IV)oxid oxidiert.<sup>[75]</sup> Die Reaktion verlief mit einer Ausbeute von 59 %. Die anschließende Nitrierung mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure lieferte das gewünschte 2-Butyl-4-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin (**35**) in einer Ausbeute von 84 %.

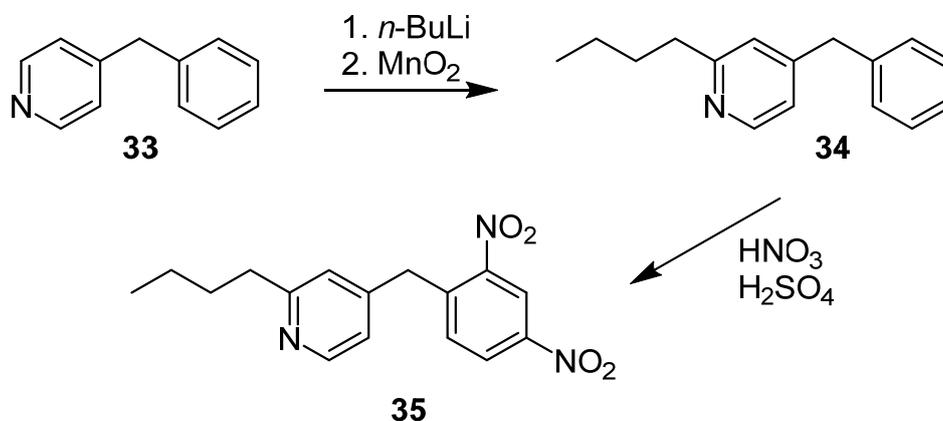


Abb. 3.12: Darstellung von 2-Butyl-4-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin (**35**).

### 3.1.3 Synthese der Bis-dinitrobenzylpyridine

Motiviert von der Idee einer photoschaltbaren Säure mit langer Halbwertszeit der NH-Form wurden weitere Derivatisierungen durchgeführt. Hierzu wurden zwei bis-substituierte Benzylpyridine dargestellt. Nach der bereits bekannten Nitrierungsmethode<sup>[51]</sup> wurden Diphenyl-2-pyridylmethan (**36**) und Diphenyl-4-pyridylmethan (**37**) durch Behandlung mit Nitriersäure zu den jeweiligen Bis-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridinen **38** und **39** umgesetzt (Abb. 3.13). Hierbei wurde jedoch die Reaktionszeit auf vier bzw. fünf Tage erhöht, da die Nucleophilie des Systems mit steigender Anzahl von Nitrogruppen erniedrigt wird. Die Ausbeuten lagen bei 11 % für das 2-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl))pyridin (**38**) und bei 40 % für das 4-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl))pyridin (**39**). Die niedrigen Ausbeuten lassen sich auf die Möglichkeit von unterschiedlich substituierten ein- bis vierfachnitrierten Produkten zurückführen. Im Falle des 2-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl))pyridins (**38**) war eine umfangreiche Aufreinigung notwendig. Hierbei konnten durch mehrfache säulenchromatographische Trennung und anschließende Umkristallisation nahezu alle Nebenprodukte abgetrennt werden.

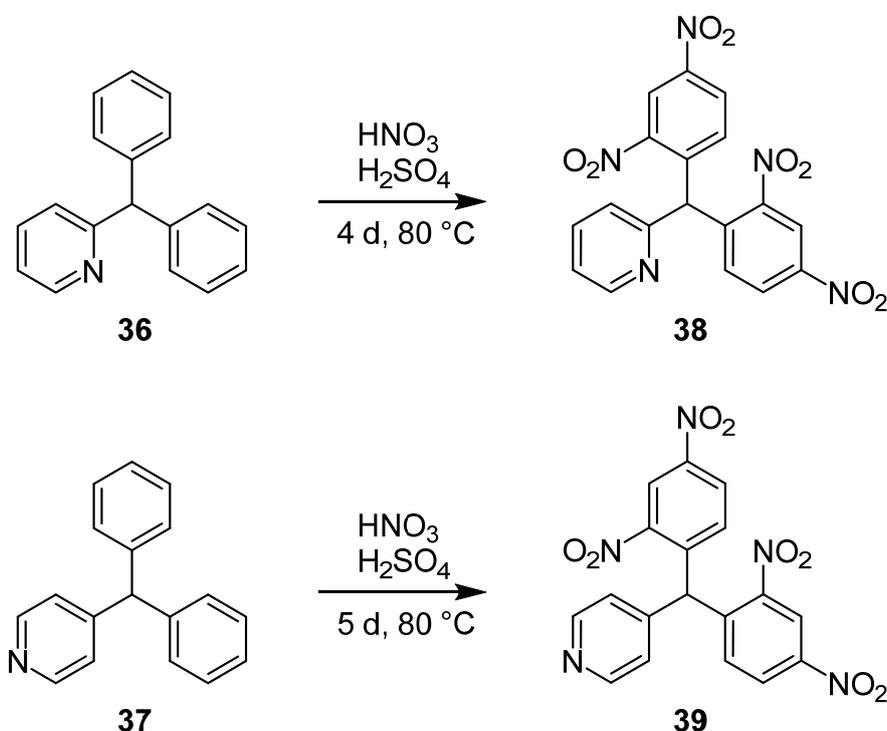
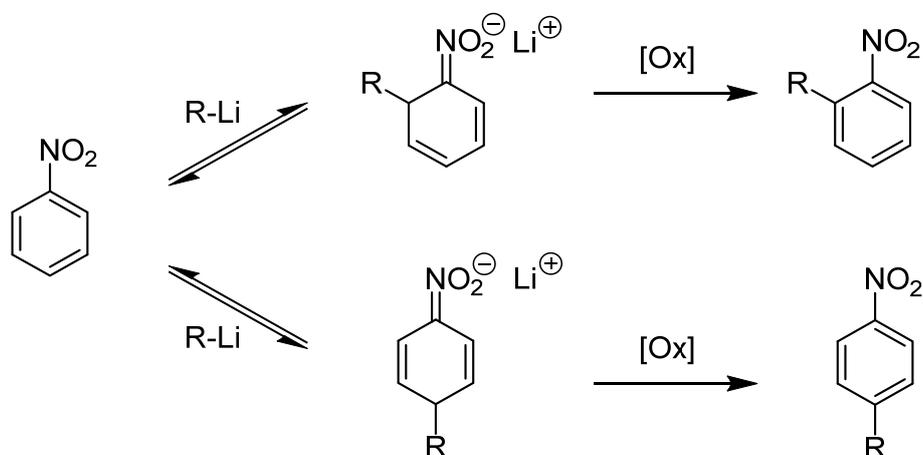


Abb. 3.13: Darstellung der bis-zweifachnitrierten photoschaltbaren Säuren **38** und **39**.

### 3.1.4 Synthese der Dreifachnitrierten und Bis-dreifachsubstituierten-benzylpyridine

Die Darstellung eines nur am Benzylrest Dreifachnitriertenbenzylpyridins ist nicht möglich, indem ein Benzylpyridin mit Nitriersäure behandelt wird. Grundsätzlich ist es möglich, ein aromatisches System mit einem elektronenschiebenden Substituenten durch Nitriersäure einer dreifachen Nitrierung zu unterziehen, so im Falle von Pikrinsäure oder 2,4,6-Trinitrotoluol.<sup>[76, 77]</sup> Jedoch würde es im vorliegenden Fall aufgrund des zu geringen Unterschiedes in der Elektronendichte sowohl zur Substitution des Phenyl- als auch des Pyridylringes kommen. Somit bedarf die Synthese eines Trinitrobenzylpyridins zweier getrennter Schritte. Zum einen muss ein Trinitroaromat dargestellt werden und zum anderen muss dieser mit einem *N*-Heterocyclus verknüpft werden.

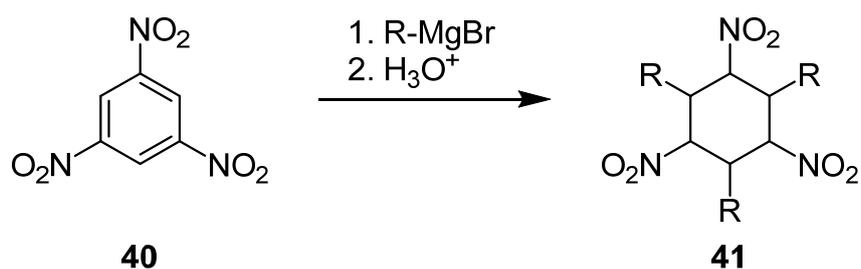
Klassische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen finden oft unter Verwendung von Metallorganen statt. Diese würden jedoch zur Reduktion der Nitrogruppen und dadurch zur Entstehung vieler Nebenprodukte führen. Zwar sind Reaktionen von Nitroaromaten mit Alkyl-GRIGNARD-Reagenzien bekannt, diese wurden jedoch an mononitrierten Aromaten durchgeführt.<sup>[78]</sup> Systeme dieser Art reagieren in einer konjugierten Addition zum *ortho*- oder *para*-substituierten Produkt. Die entsprechenden Alkyl-Lithium Verbindungen zeigen analoges Verhalten (Abb. 3.14).<sup>[79]</sup>



**Abb. 3.14:** Substitution von Nitrobenzol mit Alkyl-Lithium. Alkyl-GRIGNARD-Reagenzien reagieren analog.

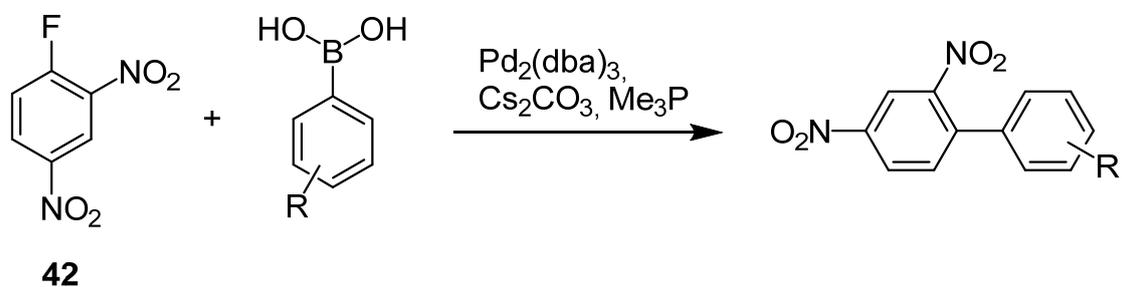
Bei Verwendung von Aryl-GRIGNARD-Reagenzien kommt es in der Regel zur Reduktion der Nitrogruppen. Hierbei entstehen je nach Reaktionsführung *N,N*-disubstituierte Hydroxylamine, sekundäre Amine oder Nitrosoverbindungen. [80-83]

SEVERIN und SCHMITZ setzten im Jahr 1963 den dreifachnitrierten Aromaten 2,4,6-Trinitrobenzol (**40**) mit einigen Alkyl-GRIGNARD-Verbindungen um. Dieses Vorgehen führte jedoch ausschließlich zu Trinitro-trialkyl-cyclohexanen (Abb. 3.15). [84]



**Abb. 3.15:** 2,4,6-Trinitrobenzol (**40**) reagiert mit Alkyl-GRIGNARD-Reagenzien zum Trinitro-trialkyl-cyclohexan **41**. [84]

Eine Alternative zu Metallorganen ist die SUZUKI-Kupplung. Bei der Verwendung von Boronsäuren findet keine der oben genannten Nebenreaktionen statt. 2003 konnten WIDDOWSON *et al.* erfolgreich 2,4-Dinitrofluorbenzol (**42**) mit zahlreichen aromatischen Boronsäuren zu Biarylen umsetzen (Abb. 3.16). [85] Versuche, die Reaktion auf Methylheterocyclen zu übertragen, wurden 2009 von HERGES *et al.* unternommen, führten jedoch nicht zum gewünschten Erfolg. [36]



**Abb. 3.16:** Suzuki-Kupplung von 2,4-Dinitrofluorbenzol (**42**) und aromatischen Boronsäuren. [85]

ARTAMKINA *et al.* haben 1987 erfolgreich 1,3,5-Trinitrobenzol (**40**) alkyliert und acyliert.<sup>[86]</sup> Hierzu setzten sie **40** mit Organosilyl-Verbindungen unter Zuhilfenahme von Kaliumfluorid und dem Kronenether 18-Krone-6 um (Abb. 3.17). Mechanistisch betrachtet bildet sich zunächst durch Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe ein Nukleophil, welches mit dem Aromaten **40** einen  $\sigma$ -Komplex bildet. Die anschließende Oxidation des MEISENHEIMER-Komplexes führt zu den jeweiligen alkylierten bzw. acylierten Trinitrobenzolen.

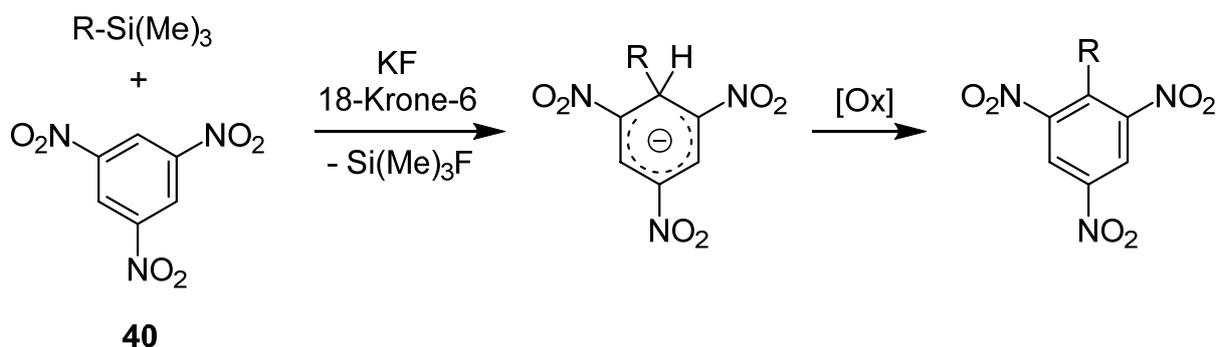


Abb. 3.17: Nukleophile Alkylierung bzw. Acylierung von 1,3,5-Trinitrobenzol **40**.

Um die beschriebene Vorgehensweise auf Trinitrobenzylpyridine zu übertragen, müssen zunächst zwei Schwierigkeiten überwunden werden: Die Synthese von Trinitrobenzol **40** und die Oxidation des  $\sigma$ -Komplexes. Eigene Versuche **40** darzustellen schlugen fehl.<sup>[87]</sup> Auch die richtige Wahl eines geeigneten Oxidationsmittels muss für jede einzelne Synthese getroffen werden. So wurden allein von ARTAMKINA *et al.* fünf unterschiedliche Oxidationsreagenzien verwendet.

Für die Darstellung von dreifachnitrierten photoschaltbaren Säuren wird eine Synthesemethode benötigt, die es ohne aufwendige und zeitintensive Anpassung der Reaktionsbedingungen ermöglicht zu den gewünschten Produkten zu gelangen. So wurde von HERGES *et al.* die Verwendung von 1,3,5-Trinitrobenzol (**40**) durch das leichter zugängliche 2,4,6-Trinitrofluorbenzol (**43**) ersetzt.<sup>[60]</sup> Die anschließende Oxidation entfällt bei diesem Vorgehen ebenfalls, da Fluorid an einem Aromaten sehr gut

substituiert werden kann. Ebenfalls abweichend von ARTAMKINA *et al.* wurde auf den Einsatz von 18-Krone-6 verzichtet und anstatt Kaliumfluorid wurde Cäsiumfluorid verwendet, da dieses in der Regel zu höheren Ausbeuten führt. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus lassen auf einen sechsgliedrigen Übergangszustand schließen (Abb. 3.18).<sup>[60]</sup> Die Synthese wird in trockenem Tetrahydrofuran unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt und liefert 2,4,6-Trinitrobenzylpyridine in zufriedenstellenden Ausbeuten.

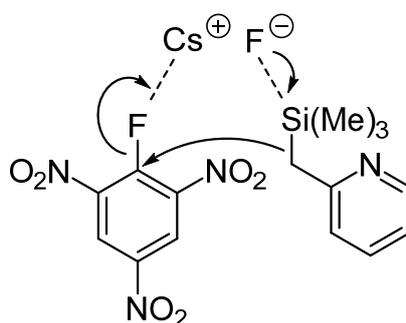


Abb. 3.18: Vorgeschlagener sechsgliedriger Übergangszustand.

#### 3.1.4.1 Darstellung von 2,4,6-Trinitrofluorbenzol (43)

Ein Blick in die Literatur liefert mehrere größtenteils ähnliche Möglichkeiten zur Darstellung von Pikrylfluorid **43**. Sehr oft wird von 2,4-Dinitrofluorbenzol (**42**) ausgegangen, das unter sehr harschen Bedingungen nitriert wird. Die Aufarbeitung der Rohprodukte erfolgt jedoch in wässriger Lösung, was zur nukleophilen Substitution des Fluors durch eine Hydroxygruppe führt, so dass Pikrinsäure **44** entsteht.<sup>[88-90]</sup> Eine Vorschrift von DUST *et al.* bietet eine Möglichkeit, ohne den Einsatz starker Säuren und hoher Temperaturen zum gewünschten Fluoraromaten **43** zu gelangen.<sup>[91]</sup> Hierbei wird Diethylaminschwefeltrifluorid (DAST) verwendet, jedoch folgt auch in diesem Fall eine wässrige Aufarbeitung.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Synthese des Pikrylfluorids **43** erfolgte in drei Stufen (Abb. 3.19). Zunächst wurde Pikrinsäure **44** mit Pyridin in Ethanol zum Rückfluss erhitzt, wodurch das Pyridinpicrat **45** erhalten wurde.<sup>[92]</sup> Eine anschließende Chlorierung von **45** mit Phosphorylchlorid lieferte das Pikrylchlorid **46**.<sup>[93, 94]</sup> Die Darstellung von Pikrylfluorid **43** wurde in einer Schmelze ohne Verwendung von Lösungsmitteln bei 185 °C durch Behandlung des Pikrylchlorids **46** mit Kaliumfluorid durchgeführt.<sup>[65, 95]</sup> Durch anschließendes Lösen des Rohprodukts in wasserfreiem Toluol konnten die anorganischen Rückstände erfolgreich abgetrennt werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein nahezu reines Pikrylfluorid **43** erhalten. Sowohl das Pyridinpicrat **45** als auch das Pikrylchlorid **46** waren gegenüber äußeren Einflüssen stabil und konnten über einen längeren Zeitraum gelagert werden. Das Pikrylfluorid **43** wurde aufgrund großer Hygroskopie immer frisch hergestellt.

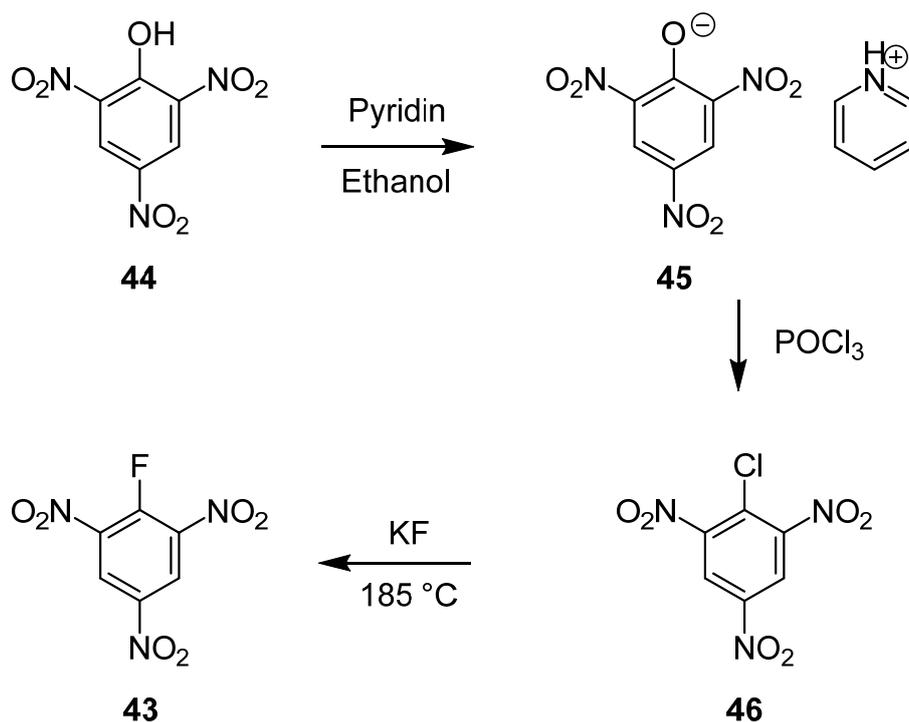


Abb. 3.19: Dreistufige Synthese von **43**.

Im Zuge der Derivatisierung von  $\alpha$ -DNBP **7** wurde alternativ zum Pikrylfluorid **43** 1,5-Difluor-2,6-dinitrobenzol (**47**) eingesetzt. Dieses konnte jedoch kommerziell erworben werden.

### 3.1.4.2 Darstellung von Trimethylsilylmethylpyridinen

Die zweite Komponente zur Darstellung einer dreifachnitrierten photoschaltbaren Säure ist ein trialkylsilylsubstituierter Methylheterocyclus. Hierzu wurde analog zu einer Vorschrift von EGGERT *et al.* der Methylheterocyclus mit Lithiumdiisopropylamid deprotoniert und anschließend mit Trimethylsilylchlorid zu den jeweiligen Trimethylsilyl-Methylheterocyclen umgesetzt.<sup>[96]</sup> Abweichend von der Vorschrift wurde das kostengünstigere und in großen Mengen erhältliche Trimethylsilylchlorid anstatt des Triethylsilylchlorids verwendet. Zwar sinkt die Stabilität der Silylschutzgruppe von Triethyl- zu Trimethylsilyl, jedoch war es für die angestrebte Verwendung völlig ausreichend.

Auch wurden die Reaktionstemperaturen für einige der Methylheterocyclen angepasst. So musste die Synthese teilweise nach einer Synthesevorschrift von KONAKAHARA *et al.* bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  anstatt Raumtemperatur durchgeführt werden, da es bei Raumtemperatur nicht zur Bildung der gewünschten Produkte kam.<sup>[97]</sup> In Abb. 3.20 ist stellvertretend für alle verwendeten Methylheterocyclen die Darstellung von 2-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin (**49**) aus 2-Methylpyridin (**48**) gezeigt.

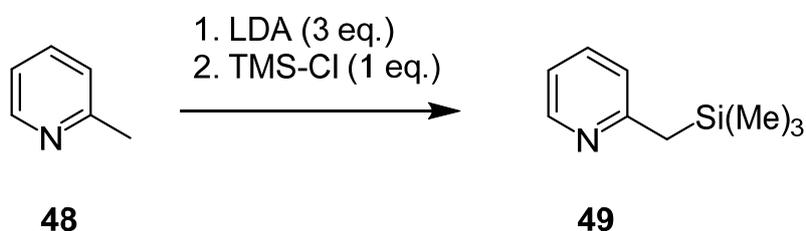
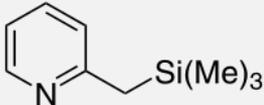
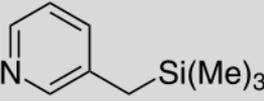
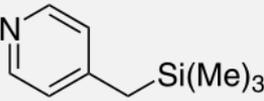
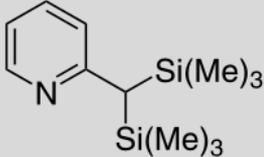
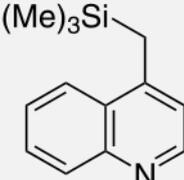
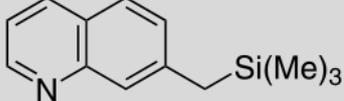


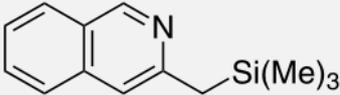
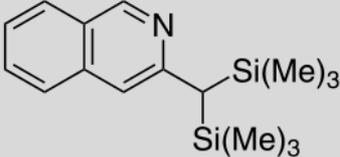
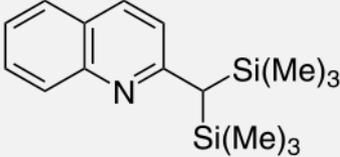
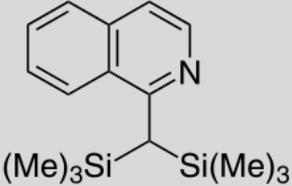
Abb. 3.20: Synthese der Trimethylsilyl-Methylheterocyclen am Beispiel von 4-Methylpyridin (**49**).

Werden zwei Äquivalente Trimethylsilylchlorid eingesetzt, so kommt es zu einer bis-Substitution an der Methylgruppe des Methylheterocycluses. Somit sind auch die entsprechenden bis-substituierten photoschaltbaren Säuren zugänglich.

In Tab. 3-1 sind die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ausbeuten aller erfolgreich dargestellten Trimethylsilyl-Methylheterocyclen zusammengefasst.

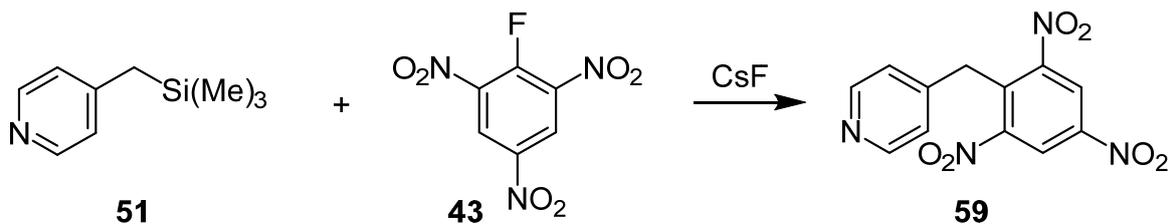
**Tab. 3-1:** Dargestellte Trimethylsilyl- und Bis-Trimethylsilyl-Methylheterocyclen.

Substanz	Reaktionstemperatur	Ausbeute
49 	Raumtemp.	60 %
50 	Raumtemp.	64 %
51 	Raumtemp.	90 %
52 	Raumtemp.	59 %
53 	Raumtemp.	94 %
54 	-78 °C	36 %

55		Raumtemp.	2 %
56		Raumtemp.	2 %
57		Raumtemp.	27 %
58		-78 °C	12 %

### 3.1.4.3 Verknüpfung von Pikrylfluorid (43) mit Trimethylsilyl-Methylheterocyclen

Nach erfolgreicher Darstellung von Pikrylfluorid (**43**) und zahlreicher Trimethylsilyl- und Bis-Trimethylsilyl-Methylheterocyclen, wurden diese miteinander verknüpft. Die Schwierigkeit dieser Synthesen lag in der starken Hygroskopie des 2,4,6-Trinitrofluorbenzols (**43**). Dieses wurde, wie eingangs erwähnt, immer frisch hergestellt. Die Ausbeute der Umhalogenierung von Pikrylchlorid **46** zum Pikrylfluorid **43** wurde lediglich bei der ersten Darstellung bestimmt. Für nachfolgende Synthesen wurde diese als quantitativ angenommen, konnte jedoch nicht mit 100 %iger Sicherheit gewährleistet werden. Das ebenfalls für die Synthese der Dreifachsubstituiertenbenzylpyridine benötigte Cäsiumfluorid ist seinerseits auch stark hygroskopisch. Um Ausbeuteverluste zu vermeiden, wurde immer frisch erworbenes Cäsiumfluorid verwendet.



**Abb. 3.21:** Darstellung Dreifachnitrierterbenzylpyridine am Beispiel von 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)pyridin (**59**)

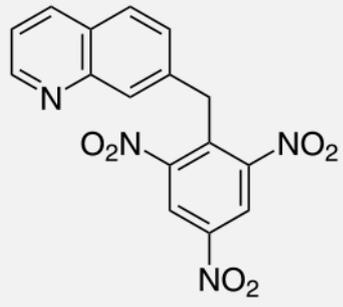
Die eingesetzte Menge der Nitrofluor-Komponente **43** bzw. **47** wurde je nach verwendetem Silyl-Methylheterocyclus angepasst. Die Reaktionszeiten betragen in der Regel 4 h. Im Fall des 7-(2',4',6'-Trinitrobenzylmethyl)chinolins (**61**) musste diese auf 17 h erhöht werden, da die Silyl-Komponente nur sehr langsam mit Pikrylfluorid **43** reagierte. Der Reaktionsfortschritt wurde durch GC-MS-Analyse verfolgt. Trotz der geringen Ausbeute von 4 % wurde die Reaktion nach 17 h abgebrochen, da kein 2,4,6-Trinitrofluorbenzol (**43**) mehr im Reaktionsgemisch vorhanden war.

Die erreichten Ausbeuten der synthetisierten Dreifach- und Bis-dreifachsubstituiertenbenzylpyridine sind in Tab. 3-2 zusammengefasst.

**Tab. 3-2:** Erfolgreich synthetisierte Dreifach- und Bis-dreifachsubstituiertebenzylpyridine.

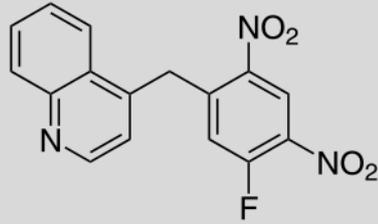
Substanz	Ausbeute
<b>59</b>	21 %
<b>60</b>	34 %

61



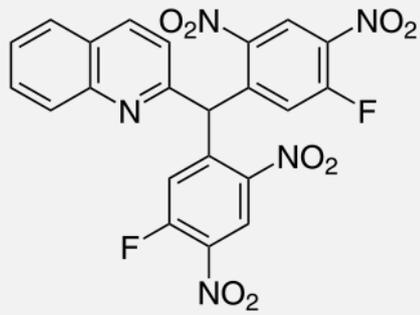
4 %

62



18 %

63



3 %

### 3.1.5 Bestimmung der Halbwertszeiten der zweifachnitrierten Benzylpyridine

Die durch die systematische Derivatisierung erhaltenen photoschaltbaren Säuren wurden mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie auf ihre thermische Halbwertszeit untersucht.

Am Beispiel des  $\alpha$ -DNBPs **7** soll die Vorgehensweise zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeit des NH-Tautomers genauer erläutert werden.

Unter der Annahme, dass die Reaktion der NH-Form in die CH-Form nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verläuft, gilt:

$$[\text{NH}]_t = [\text{NH}]_{t=0} \exp(-k * t)$$

Gl. 1

$$\ln \frac{[\text{NH}]_t}{[\text{NH}]_{t=0}} = -k * t$$

mit	$[\text{NH}]_t$	Konzentration der NH-Form zum Zeitpunkt t
	$[\text{NH}]_{t=0}$	Konzentration der NH-Form zum Zeitpunkt Null
	k	Geschwindigkeitskonstante
	t	Zeit

Wobei nach dem LAMBERT-BEER'schen-Gesetz die Konzentration proportional zur Absorbanz A ist. Somit folgt für Gleichung 1:

$$\ln \frac{A_t}{A_{t=0}} = -k * t$$

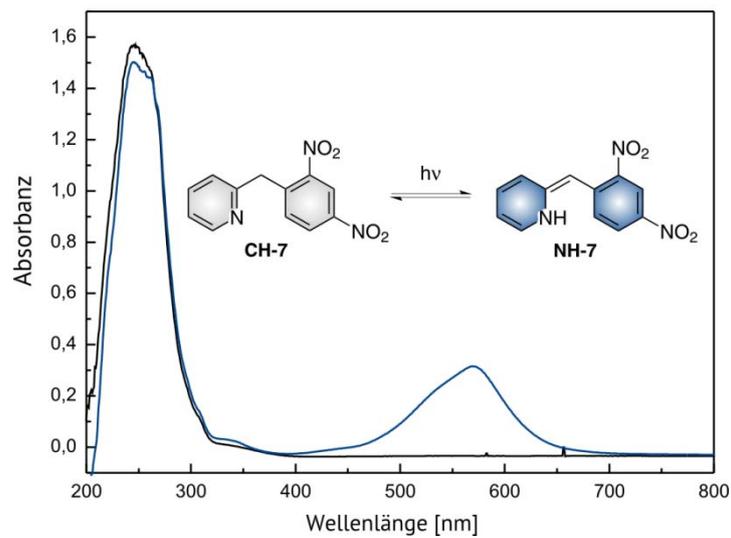
Gl. 2

Durch eine Auftragung von  $\ln \frac{A_t}{A_{t=0}}$  gegen die Zeit t wird eine Gerade mit der Steigung -k erhalten.

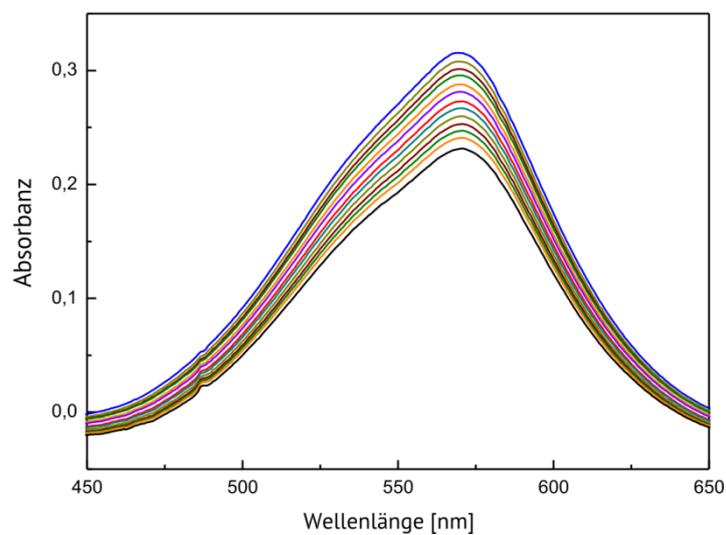
Die anschließende Berechnung der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  erfolgt über:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{GL.3}$$

Das Absorptionsspektrum einer ethanolischen Lösung des  $\alpha$ -DNBPs **7** bei  $-78\text{ °C}$  ist in Abb. 3.22 dargestellt. Sehr deutlich zu erkennen ist das nach dem Belichten neue Absorptionsmaximum bei 563 nm, welches der NH-Form zuzuordnen ist.

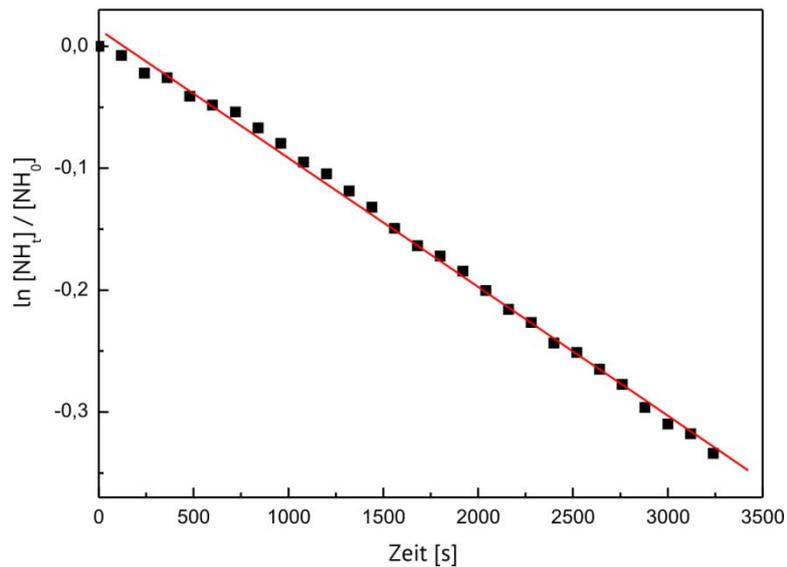


**Abb. 3.22:** Absorptionsspektrum einer ethanolischen Lösung von **7** vor (schwarz) und nach (blau) der Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm.



**Abb. 3.23:** Zeitliche Abnahme der Absorbanz der blauen NH-Form von **7**.

Die thermische Rückisomerisierung wurde anhand der zeitlichen Intensitätsabnahme des NH-Absorptionsmaximums verfolgt (Abb. 3.23). Eine grafische Auftragung nach Gleichung 2 liefert schließlich die Geschwindigkeitskonstante  $k$  (Abb. 3.24).

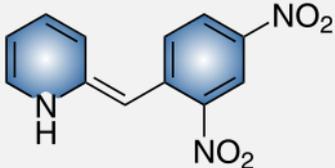
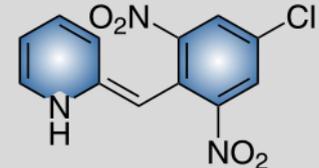
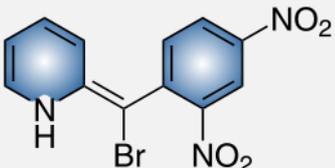
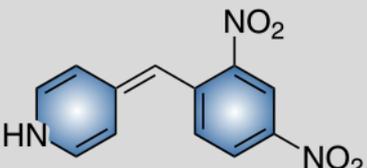
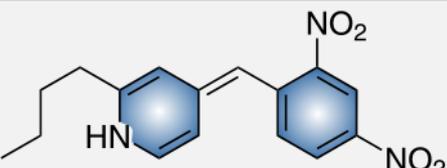


**Abb. 3.24:** Auftragung von  $\ln[NH]_t/[NH]_0$  gegen die Zeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  nach Gleichung 2.

Für  $\alpha$ -DNBP **7** beträgt die thermische Halbwertszeit 109 min in ethanolischer Lösung bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[36]</sup> Dieser Wert wird als Referenzwert für alle neu dargestellten photoschaltbaren Säuren herangezogen.

In Tabelle 3-1 sind die jeweilige Halbwertszeit und das NH-Absorptionsmaximum der neu dargestellten photoschaltbaren Säuren zusammengefasst.

Tab. 3-3: Halbwertszeiten der zweifachnitrierten photoschaltbaren Säuren in Ethanol.

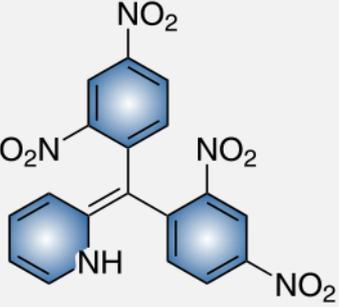
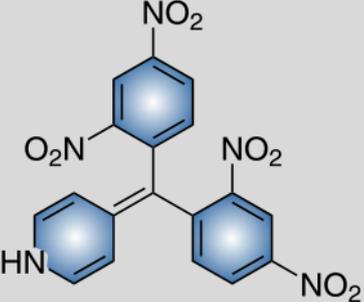
Photoschaltbare Säure (NH-Form)	$\lambda_{\max}$	$t_{1/2}$
7 	563 nm	109 min @ -78 °C 4.6 s @ Raumtemp.
18 	Keine Schaltbarkeit	---
19 	Keine Schaltbarkeit	---
31 	576 nm	Nicht bestimmbar
35 	582 nm	200 min @ -78 °C

Durch die Derivatisierung des Stammsystems **7** konnten neue photoschaltbare Säuren erhalten werden, wovon neben **7** zwei weitere Säuren (**31** und **35**) Schaltverhalten zeigten. Die Verbindung 4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**31**) ist schaltbar, jedoch konnte keine Halbwertszeit bestimmt werden. Die Gründe hierfür werden in Kap. 3.2 ausführlich behandelt.

### 3.1.6 Bestimmung der Halbwertszeiten der bis-zweifachnitrierten Benzylpyridine

Nach der bereits beschriebenen Vorgehensweise (Kap. 3.1.5) wurden die thermischen Halbwertszeiten der beiden neuen bis-zweifachnitrierten photoschaltbaren Säuren bestimmt. Aufgrund der hohen thermischen Stabilität der jeweiligen NH-Form fanden die Messungen bei Raumtemperatur statt. Qualitative Vorversuche zeigten bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine über mehrere Tage anhaltende Blaufärbung der ethanolischen Lösung von **38** und **39**. Im Falle des 2-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl))pyridins (**38**) konnte keine Halbwertszeit bestimmt werden. Die Gründe hierfür werden in Kap. 3.2 ausführlich behandelt.

Tab. 3-4: Halbwertszeiten der bis-zweifachnitrierten photoschaltbaren Säuren in Ethanol.

Photoschaltbare Säure (NH-Form)	$\lambda_{\text{max}}$	$t_{1/2}$
<b>38</b> 	575 nm	Nicht bestimmbar
<b>39</b> 	568 nm	100 min @ Raumtemp.

Neben der Schaltbarkeit in ethanolischer Lösung, weist 4-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl))pyridin (**39**) photochromes Verhalten im Feststoff auf. Ein Verblässen der Blaufärbung von **39** im festen Zustand konnte bei einer Temperatur von  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  selbst nach mehreren Monaten nicht beobachtet werden.

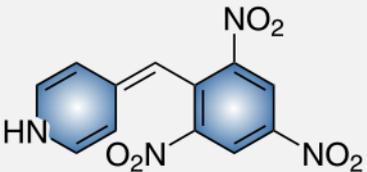
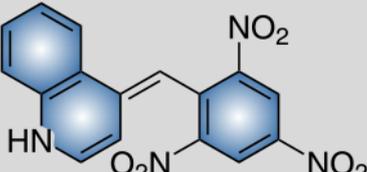
### 3.1.7 Bestimmung der Halbwertszeiten der Dreifach- und Bis-dreifachsubstituiertenbenzylpyridine

Die thermischen Halbwertszeiten wurden UV/Vis-spektroskopisch nach der im Kap. 3.1.5 beschriebenen Vorgehensweise bestimmt.

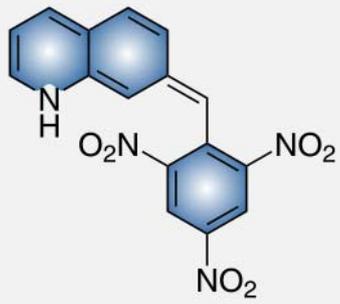
Alle Dreifach- und Bis-dreifachsubstituierten photoschaltbaren Säuren zeigten photochromes Verhalten, wobei nur für zwei der fünf Substanzen eine thermische Halbwertszeit der jeweiligen NH-Form bestimmt werden konnte. Die Halbwertszeit des 2-(Bis(5-fluor-2',4'-dinitrophenyl)methyl)chinolins (**63**) beträgt bei Raumtemperatur 270 min, was im Vergleich zum Stammsystem  $\alpha$ -DNBP **7** mit 4.6 s um einen Faktor 3500 höher ist. Für die Säuren **59**, **60** und **61** konnte keine Halbwertszeit der NH-Form bestimmt werden. Die Gründe hierfür werden in Kap. 3.2 ausführlich behandelt.

In Tab. 3-5 sind die jeweilige Halbwertszeit und das NH-Absorptionsmaximum der neu dargestellten photoschaltbaren Säuren zusammengefasst

**Tab. 3-5:** Halbwertszeiten der Dreifach- und Bis-dreifachsubstituiertenbenzylpyridine in Ethanol.

Photoschaltbare Säure (NH-Form)	$\lambda_{\max}$	$t_{1/2}$
<b>59</b> 	557 nm	Nicht bestimmbar
<b>60</b> 	625 nm	Nicht bestimmbar

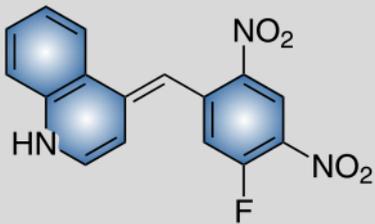
61



452 nm

Nicht bestimmbar

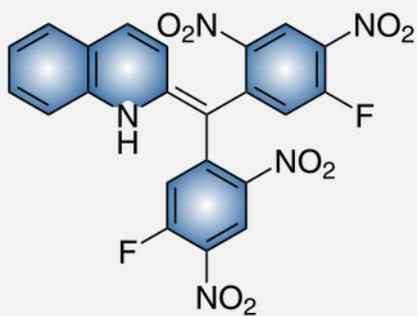
62



585 nm

2 min @ Raumtemp.

63



566 nm

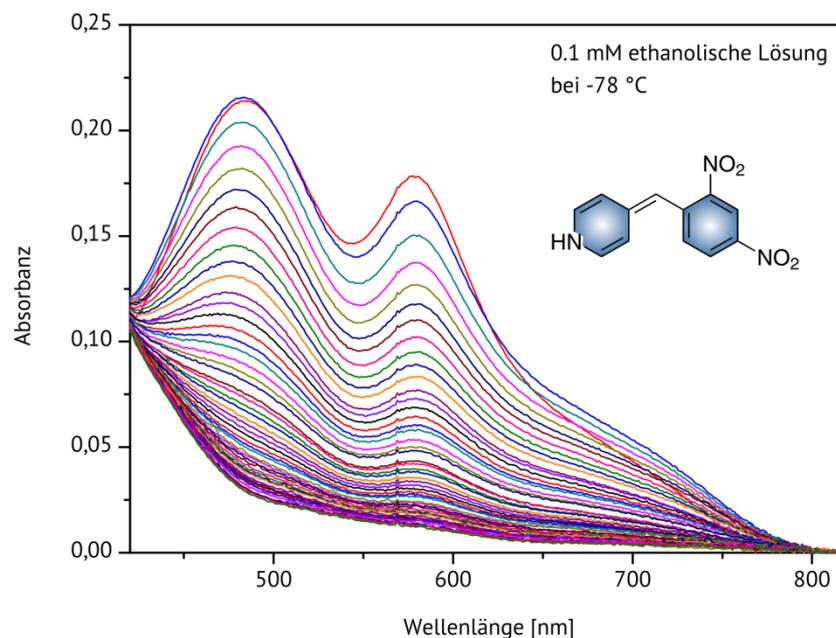
270 min @ Raumtemp.

### 3.2 Untersuchungen des photochromen Verhaltens der Benzylpyridin Derivate

Während für einige der neu dargestellten  $\alpha$ -DNBP Derivate die thermische Halbwertszeit des NH-Tautomers eindeutig bestimmt werden konnte, zeigten andere ein bisher noch nicht bekanntes Verhalten. Dieses wird im Folgenden genauer untersucht.

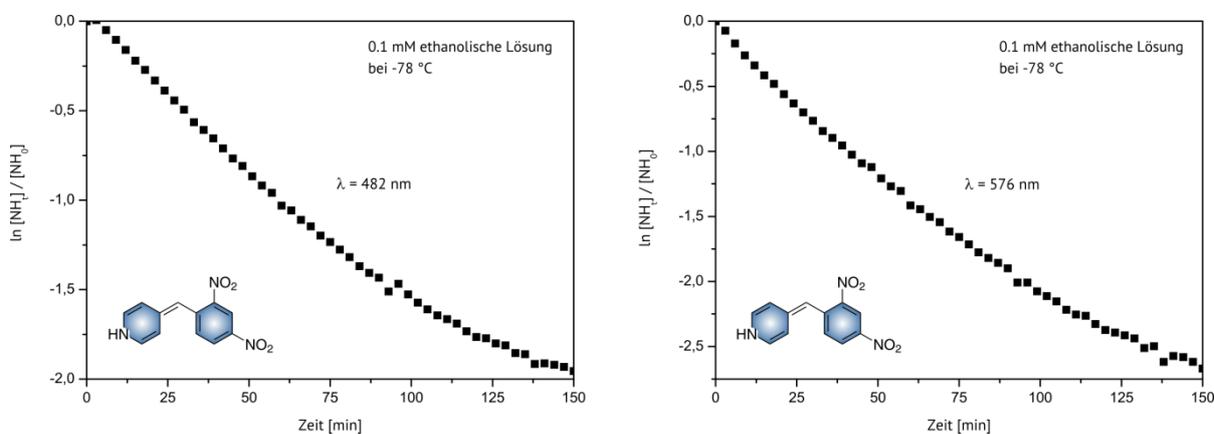
Unter der Annahme, dass die thermische Rückreaktion  $\text{NH} \rightarrow \text{CH}$  nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung verläuft, wird nach Gl. 1 durch Auftragen von  $\ln \frac{[\text{NH}]_t}{[\text{NH}]_{t=0}}$  gegen die Zeit  $t$  eine Gerade mit der Steigung  $-k$  erhalten. Kann keine Gerade nach Gl. 1 erhalten werden, so ist von einer Reaktion höherer Ordnung auszugehen.

Bei Betrachtung des UV/Vis-Spektrums vom belichteten  $\gamma$ -DNBP **31** sind zwei Absorptionsmaxima zu beobachten (Abb. 3.25). Das bei 576 nm liegende Maximum wird dem NH-Tautomer des  $\gamma$ -DNBPs **31** zugeordnet, das Maximum bei 482 nm kann vorerst nicht erklärt werden.



**Abb. 3.25:** Zeitliche Abnahme der Absorption von  $\gamma$ -DNBP **31** in Ethanol bei -78 °C.

Beim Versuch, die thermische Halbwertszeit des NH-Tautomers von **31** zu bestimmen, ist es nicht möglich, nach Gl. 1 eine Gerade mit der Steigung  $-k$  zu erhalten. Der Versuch misslingt für beide Absorptionsmaxima (Abb. 3.26).

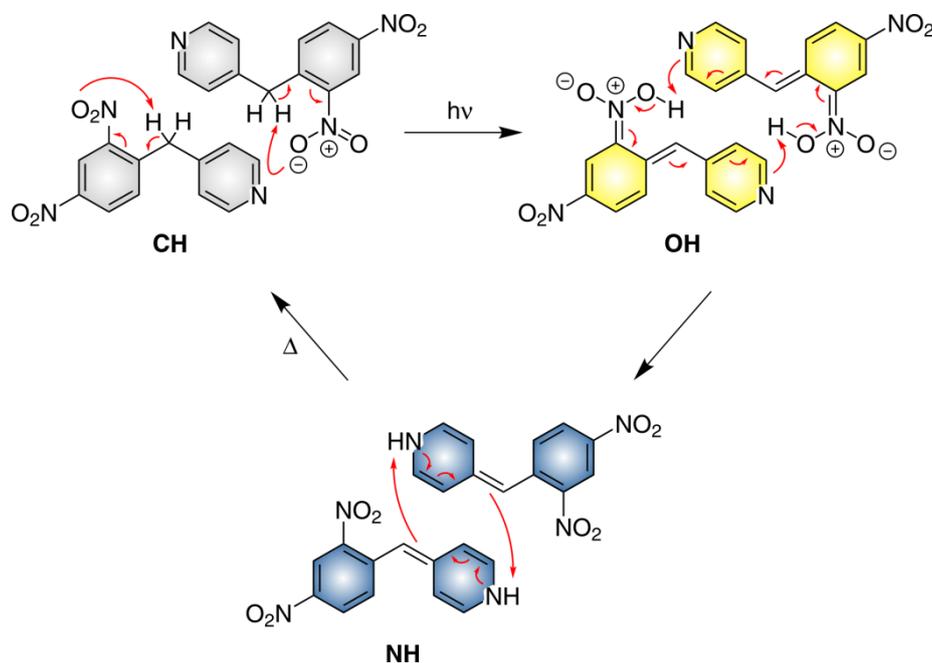


**Abb. 3.26:** Versuch zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  nach Gl. 1.

Die Erklärung des beobachteten Verhaltens mag in der Struktur des Moleküls liegen. Der Abstand des Pyridinstickstoffs zur Nitrogruppe und Methyleneinheit ist im  $\gamma$ -DNBP **31** deutlich größer als im  $\alpha$ -DNBP **7**.<sup>[98]</sup> Somit ist eine intramolekulare Protonenübertragung von der Nitrogruppe auf den Pyridinstickstoff möglicherweise nicht gegeben. Da jedoch  $\gamma$ -DNBP **31** photochrom ist und es zur Bildung des NH-Tautomers kommt, muss es einen anderen Weg der Protonenübertragung geben. Eine Erklärung hierfür würde ein intermolekularer Protonentransfer zwischen zwei  $\gamma$ -DNBP **31** Molekülen liefern, welcher sowohl für die  $CH \rightarrow OH \rightarrow NH$  Tautomerie als auch für die  $NH \rightarrow CH$  Rückreaktion möglich ist (Abb. 3.27). Somit würde es sich um eine Reaktion 2. Ordnung handeln.

Dieser Fall wird in der Literatur kontrovers diskutiert und sowohl für  $\alpha$ -DNBP **7** als auch für  $\gamma$ -DNBP **31** in unterschiedlichster Weise publiziert. So gehen MOSHER *et al.* von einer Reaktion 2. Ordnung für Lösungen des  $\gamma$ -DNBPs **31** bzw. von einer Reaktion 1. Ordnung für Lösungen des entsprechenden *N*-Oxids aus.<sup>[99]</sup> HARDWICK *et al.* publizierten gleich mehrere Arbeiten zu diesem Thema. 1960 fanden sie eine Reaktion 1. Ordnung für Lösungen von  $\alpha$ -DNBP **7** und eine Reaktion 2. Ordnung im festen Zustand.<sup>[61]</sup> Im Jahre

1962 wurden diese Beobachtungen in dem Sinne erweitert, dass es sich um eine unimolekulare Reaktion für neutrale Lösungen und möglicherweise eine bimolekulare Reaktion für leicht saure Lösungen handeln könnte.<sup>[74]</sup> 17 Jahre später publizierten KLEMM *et al.* eine von 1. Ordnung abweichende Kinetik für unterkühlte Schmelzen des  $\gamma$ -DNBPs **31**, konnten jedoch kein eindeutiges Geschwindigkeitsgesetz ermitteln. Bei Untersuchungen des photochromen Verhaltens von  $\alpha$ -DNBP **7** in Polymeren wurde eine Reaktionskinetik 2. Ordnung für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur und eine Reaktionskinetik 1. Ordnung für Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur gefunden.<sup>[100]</sup> Im Zuge der vorgestellten Arbeiten kamen auch neue Strukturvorschläge für die farbige Form der Dinitrobenzylpyridine und neue Mechanismen zur Bildung der blauen Form auf. So wurde eine direkte Übertragung des Protons auf den Pyridinstickstoff eines zweiten  $\alpha$ -DNBP **7** Moleküls ohne Einbeziehung der Nitrogruppe vorgeschlagen<sup>[61]</sup> bzw. die OH-Form von  $\gamma$ -DNBP **31** für die blaue Farbe verantwortlich gemacht.



**Abb. 3.27:** Intermolekulare Protonenübertragung zwischen zwei  $\gamma$ -DNBP **31** Molekülen.

Nachdem eine Reaktion 1. Ordnung für Lösungen von 4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**31**) ausgeschlossen wurde, lag die Möglichkeit einer Reaktion 2. Ordnung nahe.

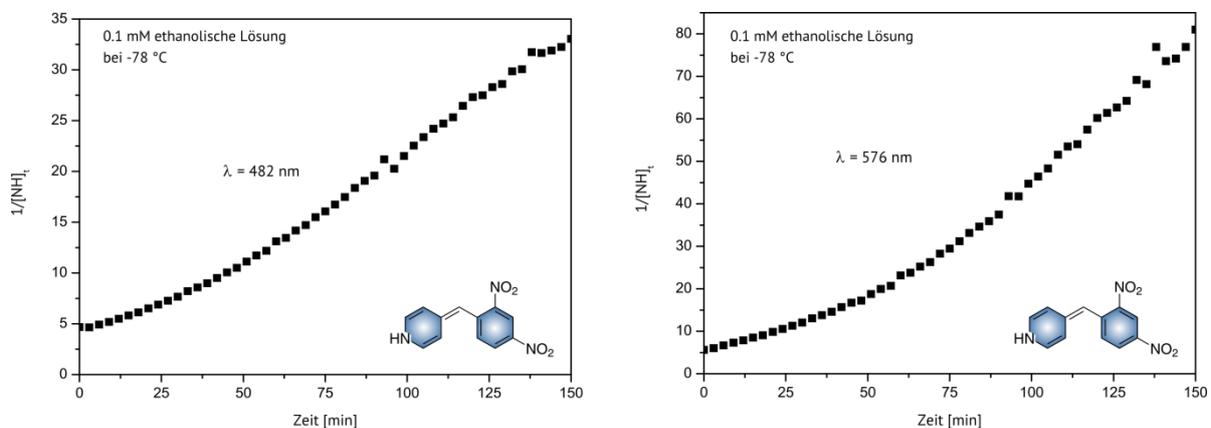
In diesem Fall handelt es sich um einen Spezialfall einer Reaktion 2. Ordnung, da zwei gleiche Moleküle zum Produkt reagieren. Somit gilt:

$$\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_{t=0}} = 2k * t \quad \text{GL. 4}$$

Für die Halbwertszeit gilt dementsprechend:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k A_{t=0}} \quad \text{GL. 5}$$

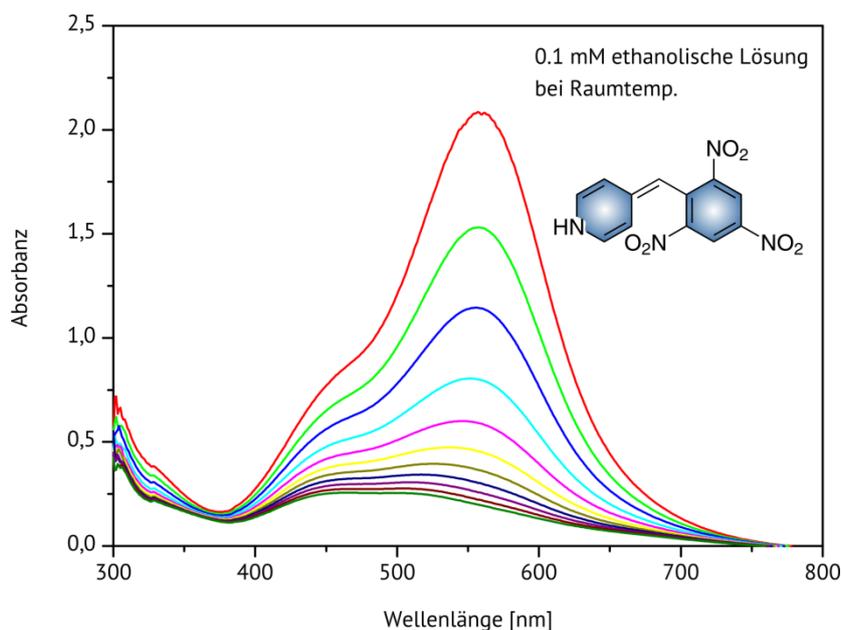
So erhält man nach Gl. 4 durch eine grafische Auftragung von  $\frac{1}{[NH]_t}$  gegen die Zeit  $t$  eine Gerade mit der Steigung  $2k$ . Für  $\gamma$ -DNBP **31** wurden für beide Absorptionsmaxima entsprechende Auftragungen erstellt (Abb. 3.28).



**Abb. 3.28:** Versuch zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  nach Gl. 4.

Auch durch eine Auftragung nach Gl. 4 konnte keine Gerade erhalten werden, somit kann auch eine Reaktionskinetik 2. Ordnung ausgeschlossen werden.

Bestrebt, eine Erklärung für die gemachten Beobachtungen zu finden, wurde als weiterer Vertreter der neu synthetisierten photoschaltbaren Säuren 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)pyridin (**59**) ( $\gamma$ -TNBP) bezüglich seiner Reaktionskinetik untersucht.  $\gamma$ -TNBP **59** weist nach Belichtung zusätzlich zum Maximum der NH-Form (557 nm) eine weitere Absorption bei 450 nm auf (Abb. 3.29).

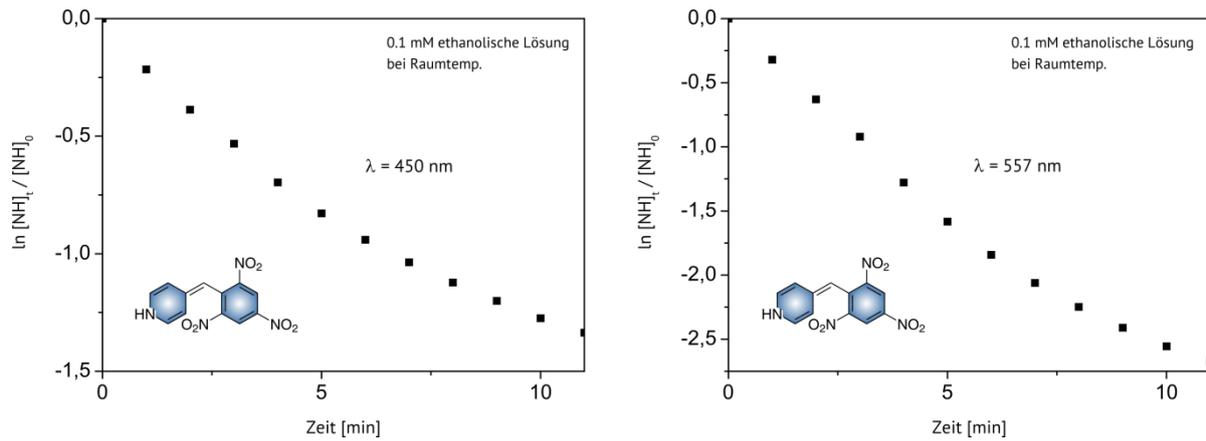


**Abb. 3.29:** Absorptionsspektren einer 0,1 mM Lösung von **59** in Ethanol bei Raumtemperatur.

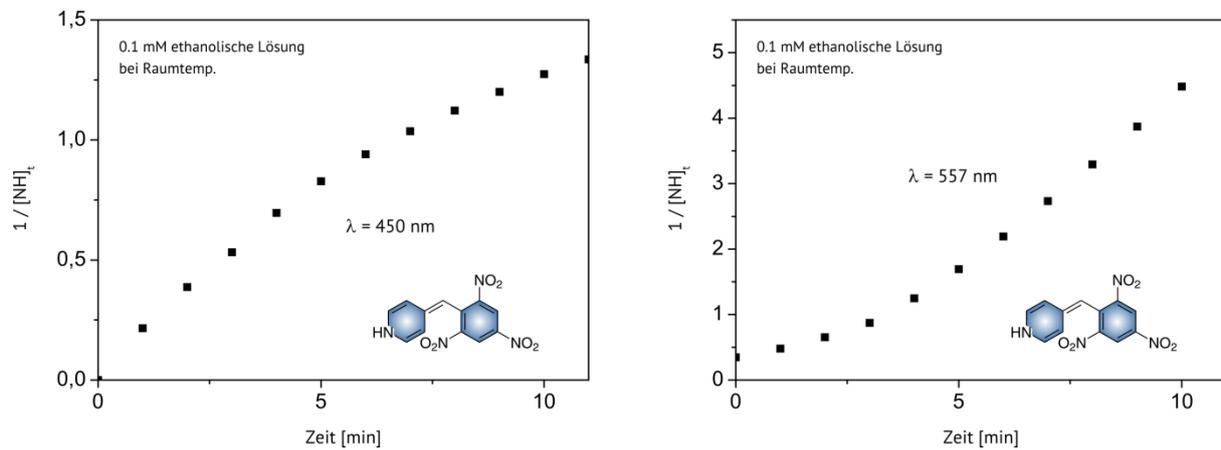
Der zeitliche Abstand zwischen den Messungen der einzelnen Absorptionsspektren beträgt 1 min.

Beide Absorptionsmaxima wurden sowohl auf Kinetik erster (Abb. 3.30) als auch zweiter (Abb. 3.31) Ordnung untersucht. In keinem der Fälle konnte eine Gerade erhalten werden, somit bedarf es weiterer Untersuchungen zur Kinetik und des Auftretens eines zweiten Absorptionsmaximums.

Bei näherer Betrachtung der Absorptionsspektren von **59** fällt eine raschere Abnahme des Absorptionsmaximums bei 557 nm im Vergleich zum Absorptionsmaximum bei 450 nm auf. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass neben der NH-Form eine weitere Spezies entsteht. Ob es sich hierbei um ein Folgeprodukt der NH-Form handelt oder ein weiteres photochemisches Produkt der CH-Form wird im Kapitel 3.2.1 behandelt.



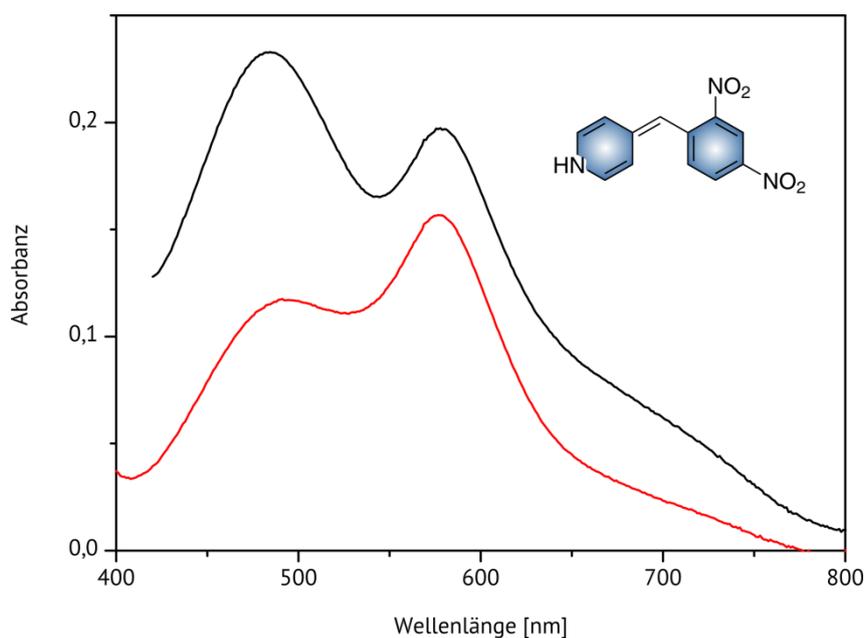
**Abb. 3.30:** Grafische Auftragung nach Gl. 1 zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  für eine Reaktion 1. Ordnung.



**Abb. 3.31:** Grafische Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  für eine Reaktion 2. Ordnung.

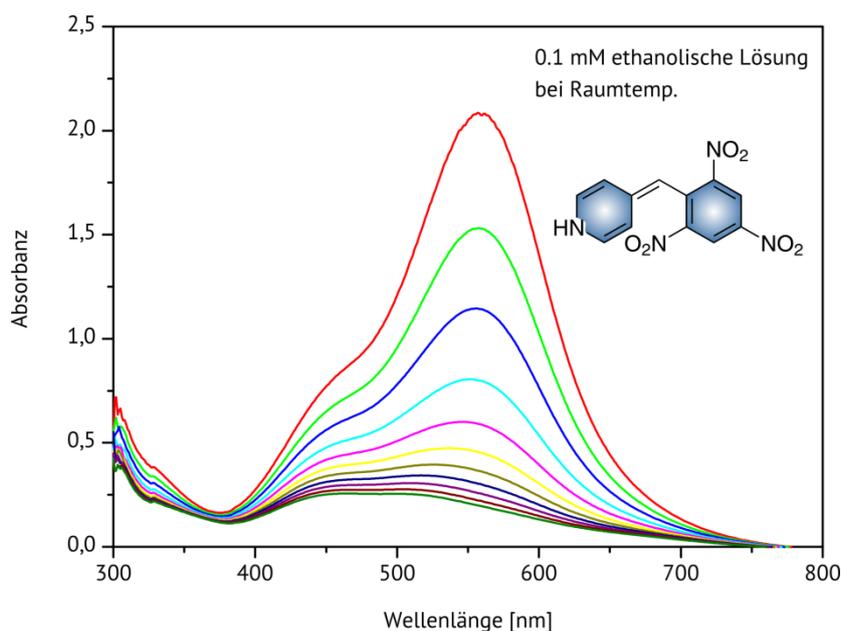
### 3.2.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen von $\gamma$ -Nitrobenzylpyridinen

Beim Vergleich des Intensitätsverhältnisses zwischen den Maxima bei 482 nm und 576 nm zueinander, so ist im Falle von  $\gamma$ -DNBP **31** eine leicht größere Intensität bei 482 nm im Vergleich zum Maximum bei 576 nm zu beobachten. Dieses kann jedoch durch Veränderung der Konzentration der Lösung beeinflusst werden (Abb. 3.32).



**Abb. 3.32:** Absorptionsspektrum einer 0,1 mM Lösung (schwarz) und einer 0,05 mM Lösung (rot) von  $\gamma$ -DNBP **31** nach Belichtung in Ethanol bei  $-78\text{ °C}$ .

Ein sehr ähnliches Verhalten ist beim  $\gamma$ -TNBP **59** zu beobachten. Das UV/Vis-Spektrum zeigt ein stark ausgeprägtes Maximum bei 557 nm und eine kleine „Schulter“ bei 450 nm. Durch Veränderung der Konzentration der Lösung kann das Intensitätsverhältnis der beiden Absorptionsmaxima zueinander verändert werden.  $\gamma$ -TNBP **59** zeigt sogar im Verlauf der Rückreaktion nach Belichtung eine Veränderung der Verhältnisse zwischen den Intensitäten der Absorptionsmaxima. Während die Absorption bei 557 nm zügig an Intensität verliert, ist die Abnahme der Absorbanz bei 450 nm deutlich geringer. So verfärbt sich die nach Belichtung blau-violette Lösung langsam rötlich, bevor sie den farblosen Anfangszustand wieder annimmt (Abb. 3.33).

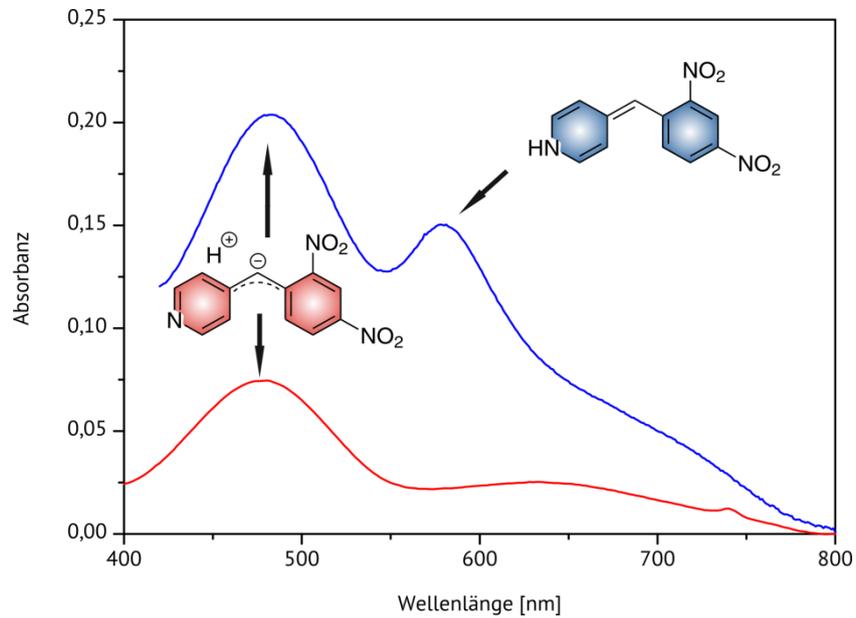


**Abb. 3.33:** Absorptionsspektren von **59** in Ethanol bei Raumtemperatur nach Belichtung.  
Der zeitliche Abstand zwischen der Aufnahme der Spektren beträgt 1 min.

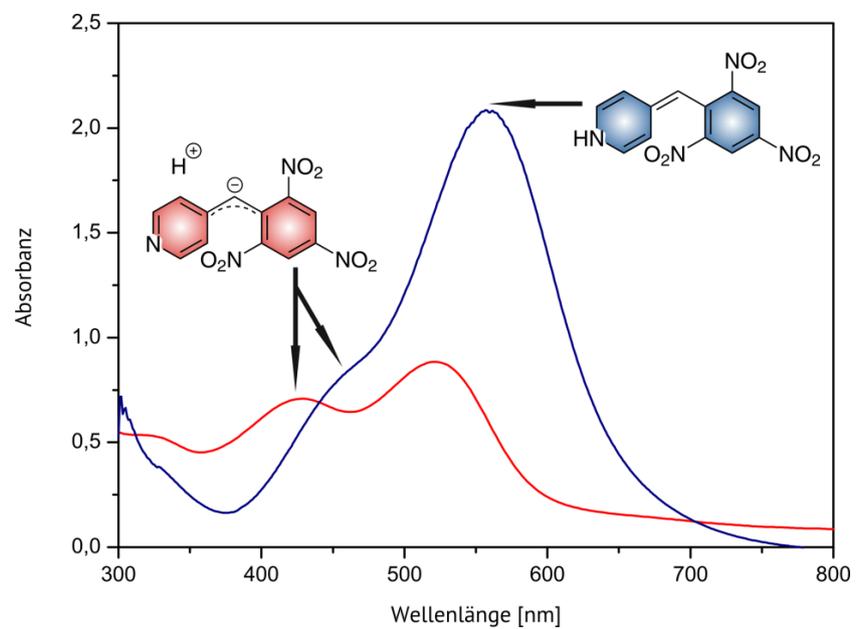
Die Zuordnung der jeweiligen kürzerwelligen Absorptionsmaxima gelang durch Behandeln einer ethanolischen  $\gamma$ -DNBP **31** bzw.  $\gamma$ -TNBP **59** Lösung mit einer Base. Im alkalischen Milieu entsteht durch Deprotonierung von **31** bzw. **59** an der Methylen-Einheit ein Anion, dessen UV/Vis-Spektrum im betrachteten Bereich nahezu identisch zu dem UV/Vis-Spektrum der belichteten Probe ist (Abb. 3.34 und Abb. 3.35).

Bei einer Wellenlänge von 482 nm wird sowohl in der belichteten Lösung als auch in der durch Zugabe von Base erhaltenen anionischen Form von **31** ein Absorptionsmaximum gefunden. Das Maximum bei 576 nm in der belichteten Lösung wird dem NH-Tautomer zugeordnet. Eine analoge Beobachtung wird für  $\gamma$ -TNBP **59** gemacht (Abb. 3.35). Hierbei ist der Zusammenhang zwischen der anionischen Form und der NH-Form nicht sofort erkennbar. Das Absorptionsmaximum des NH-Tautomers und des Anions liegen so nah beieinander, dass es zur Überlappung der beiden Absorptionsmaxima kommt. Das reine Anion besitzt zwei stark ausgeprägte Absorptionsmaxima bei 482 nm und 622 nm. Das Absorptionsmaximum der NH-Form

liegt bei 557 nm. Durch Überlappung der Absorptionsbanden in belichteter Lösung verschiebt sich das Maximum des Anions zu 450 nm.



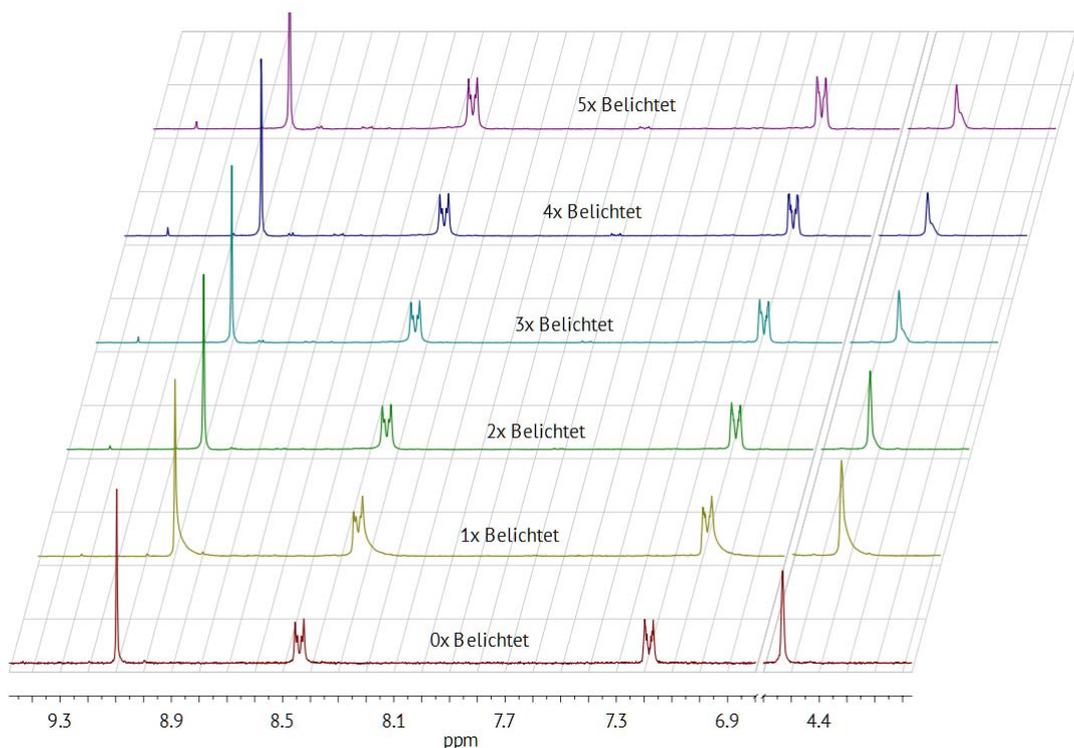
**Abb. 3.34:** UV/Vis-Spektren von **31** in Ethanol nach Belichtung (blau) und nach Zugabe von Kaliumhydroxid (rot).



**Abb. 3.35:** UV/Vis-Spektren von **59** in Ethanol nach Belichtung (blau) und nach Zugabe von Kaliumhydroxid (rot).

### 3.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen der $\gamma$ -Nitrobenzylpyridine

Um weitere Erkenntnisse über den photochemischen Reaktionsverlauf der  $\gamma$ -Benzylpyridine zu erhalten, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Sollte es tatsächlich zur Bildung eines Anions kommen, so müsste in deuterierten Lösungsmitteln ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch stattfinden. Für diesen Versuch wurde  $\gamma$ -TNBP **59** in deuteriertem Methanol gelöst und mehrmals mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Nach jeder Belichtung wurde bis zum Entfärben der Lösung gewartet und anschließend ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum aufgenommen. Der stattgefundene H-D-Austausch konnte anhand des Signals bei 4.53 ppm, welches der Methylenbrücke zugeordnet wird, verfolgt werden (Abb. 3.36).

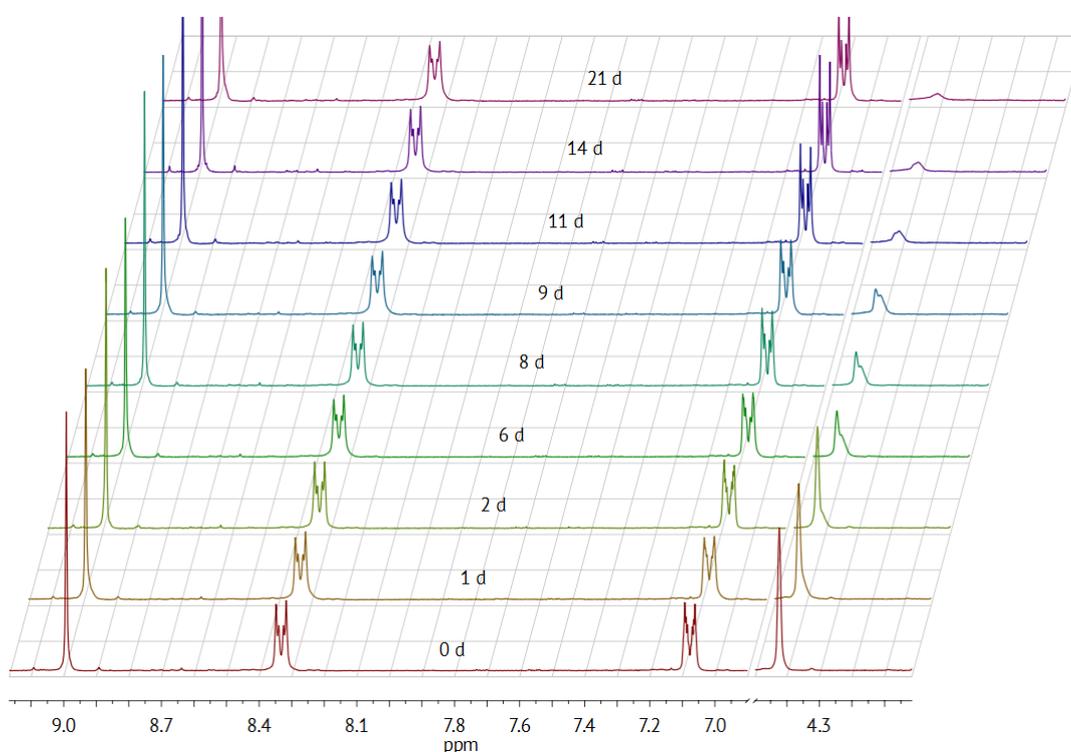


**Abb. 3.36:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren einer Lösung von  $\gamma$ -TNBP **59** in Methanol nach Belichtung.

Ausgehend vom Spektrum der unbelichteten Substanz (rot) ist eine deutliche Veränderung des Signals bei 4.53 ppm zu erkennen. Bereits nach fünf Belichtungszyklen verringerte sich die Intensität des Signals um die Hälfte. Somit ist die Teilnahme des

Lösungsmittels am Reaktionsgeschehen bewiesen, jedoch kann an dieser Stelle vorerst nicht bestimmt werden, zu welchem Zeitpunkt es zur Interaktion mit dem Lösungsmittels kommt und in welcher Beziehung dies zur Bildung des Anions steht.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde eine Blindprobe des Versuchs durchgeführt. Hierzu wurde täglich ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum einer Lösung aus  $\gamma$ -TNBP **59** in deuteriertem Methanol, über einen Zeitraum von 21 d bei Raumtemperatur und unter Ausschluss jeglicher Lichtquellen, aufgenommen (Abb. 3.37).



**Abb. 3.37:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren einer Lösung von  $\gamma$ -TNBP **59** in Methanol ohne Belichtung.

Die erhaltenen Daten entsprachen nicht den Erwartungen, da auch in diesem Fall ein H-D-Austausch stattfand. Die Ursache für dieses Verhalten muss in der Acidität des Moleküls liegen. Drei elektronenziehende Nitrogruppen erhöhen die Acidität in dem Maße, dass es auch ohne Lichteinfluss zur Abspaltung des aciden Protons kommt.

Die Bildung des Anions ist somit sowohl photochemisch als auch aufgrund der hohen Acidität möglich.

### 3.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Bis- $\gamma$ -DNBP **39**

Zur weiteren Untersuchung des photochemischen Reaktionsverlaufs bedarf es eines  $\gamma$ -substituierten Nitrobenzylpyridins, das weder photochemisch noch aufgrund seiner Acidität ein Anion bildet. Hierzu wurde 4-(Bis(2',4'-dinitrophenyl)methyl)pyridin (Bis- $\gamma$ -DNBP) (**39**) untersucht. In vorangehenden UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen zeigte **39** keine Anzeichen zur Bildung einer anionischen Form und eine CH  $\rightarrow$  NH Tautomerie 1. Ordnung. Die Beteiligung des Lösungsmittels wurde durch NMR-spektroskopische Messungen im Folgenden überprüft. Dabei wurde Bis- $\gamma$ -DNBP **39** in deuteriertem Methanol gelöst und mehrmals mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Nach Entfärben der Lösung wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Der stattgefunden H-D-Austausch konnte anhand des Signals bei 7.01 ppm, welches der Methinbrücke zugeordnet wird, verfolgt werden (Abb. 3.38). Sehr gut zu erkennen ist die Abnahme des Methin-Signals nach jeder Belichtung.

In einem Blindversuch wurde ebenfalls Bis- $\gamma$ -DNBP **39** in deuteriertem Methanol gelöst und in regelmäßigen Abständen über einen Zeitraum von 21 d bei Raumtemperatur und unter Ausschluss jeglicher Lichtquellen ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 3.39). Ein Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium konnte hierbei nicht beobachtet werden.

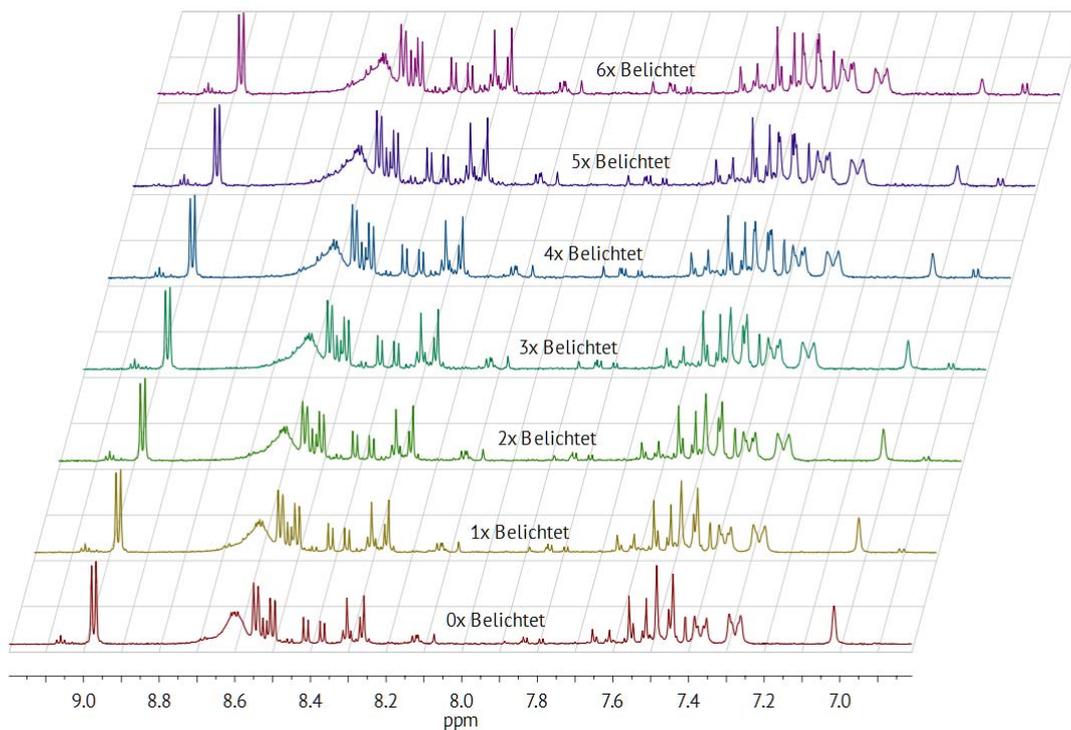


Abb. 3.38:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer Lösung von Bis- $\gamma$ -DNBP **39** in Methanol nach Belichtung.

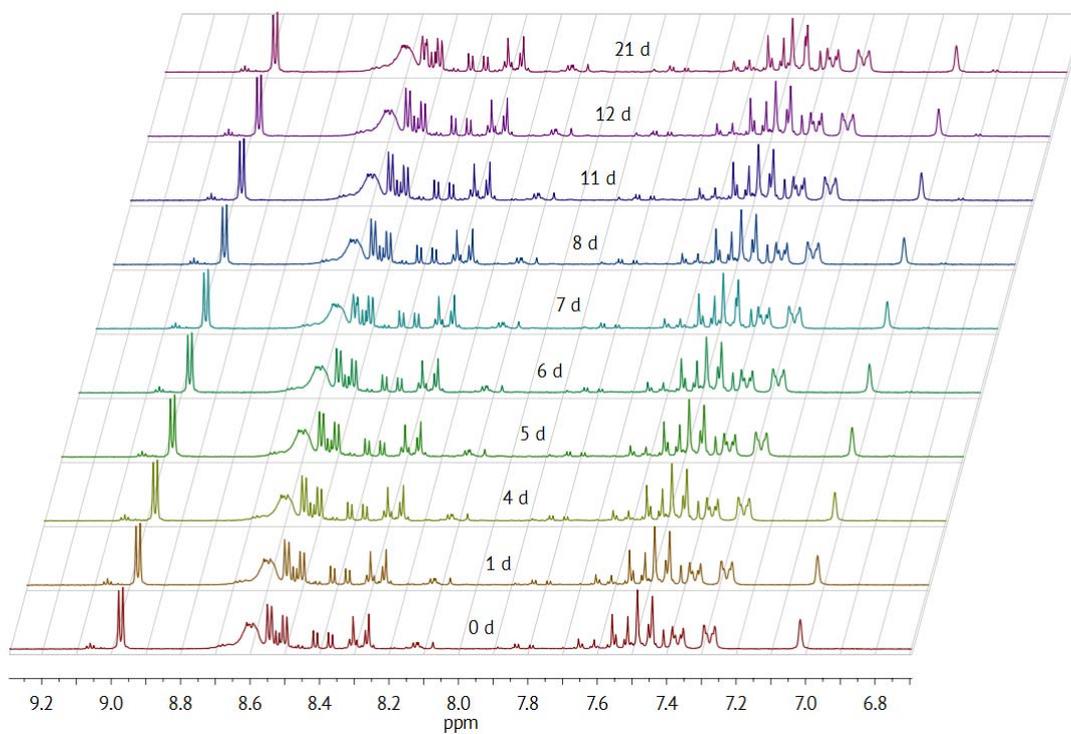


Abb. 3.39:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer Lösung von Bis- $\gamma$ -DNBP **39** in Methanol ohne Belichtung.

Da es ausschließlich in belichteter Lösung zu einem Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium kommt, findet auch nur hier eine Interaktion des Lösungsmittels am Reaktionsgeschehen statt (Abb. 3.40).

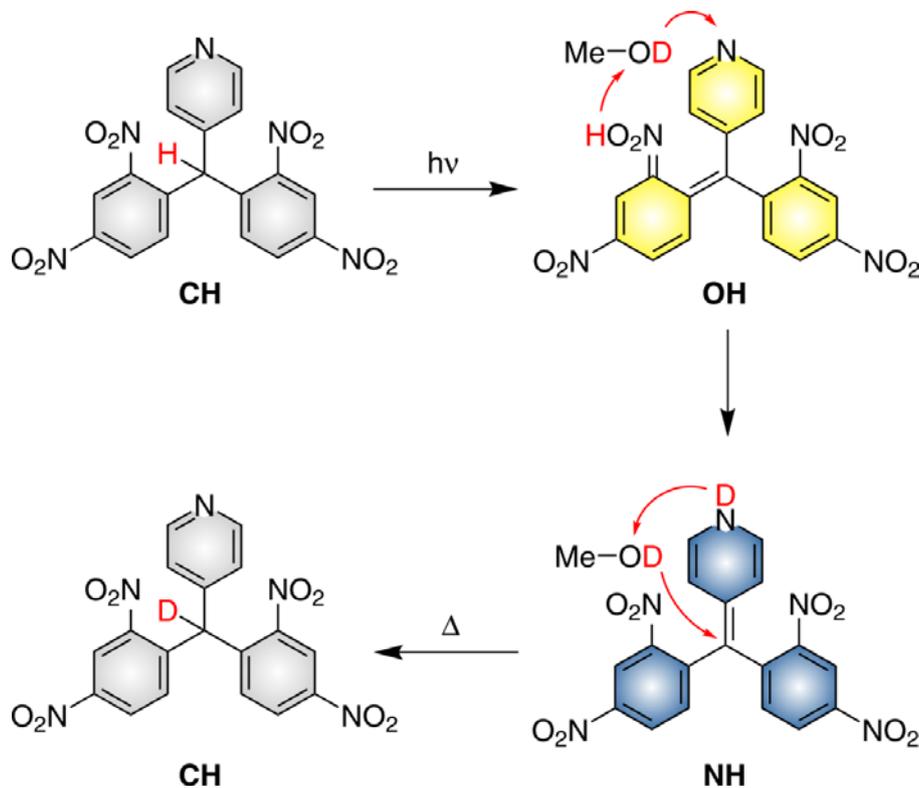


Abb. 3.40: Vorgeschlagener photochemischer Reaktionsverlauf mit Beteiligung des Lösungsmittels.

Zur Validierung der Ergebnisse wurde der Versuch mit dem Stammsystem  $\alpha$ -DNBP **7** in deuteriertem Methanol wiederholt. Auch hierbei wurde eine Probe mehrmals belichtet. Nach jeder Belichtung wurde bis zum Entfärben der Lösung gewartet und anschließend ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen (Abb. 3.41). Am Signal bei 4.63 ppm, welches der Methylen-Einheit zugeordnet wird, ist eine Veränderung des Signals zu beobachten. Diese Veränderung ist jedoch nicht auf die Entstehung eines Anions und dessen Rückreaktion zur CH-Form zurückzuführen, sondern wird durch die photochemische Bildung von Abbauprodukten begründet (siehe Abb. 3.2). Die steigende Anzahl der Abbauprodukte kann besonders gut im Bereich von 7.2 – 9.0 ppm verfolgt werden. Eine Blindprobe mit unbelichteter Lösung wurde ebenfalls durchgeführt (Abb. 3.42). Hier findet selbst nach 20 d kein H-D-Austausch statt.

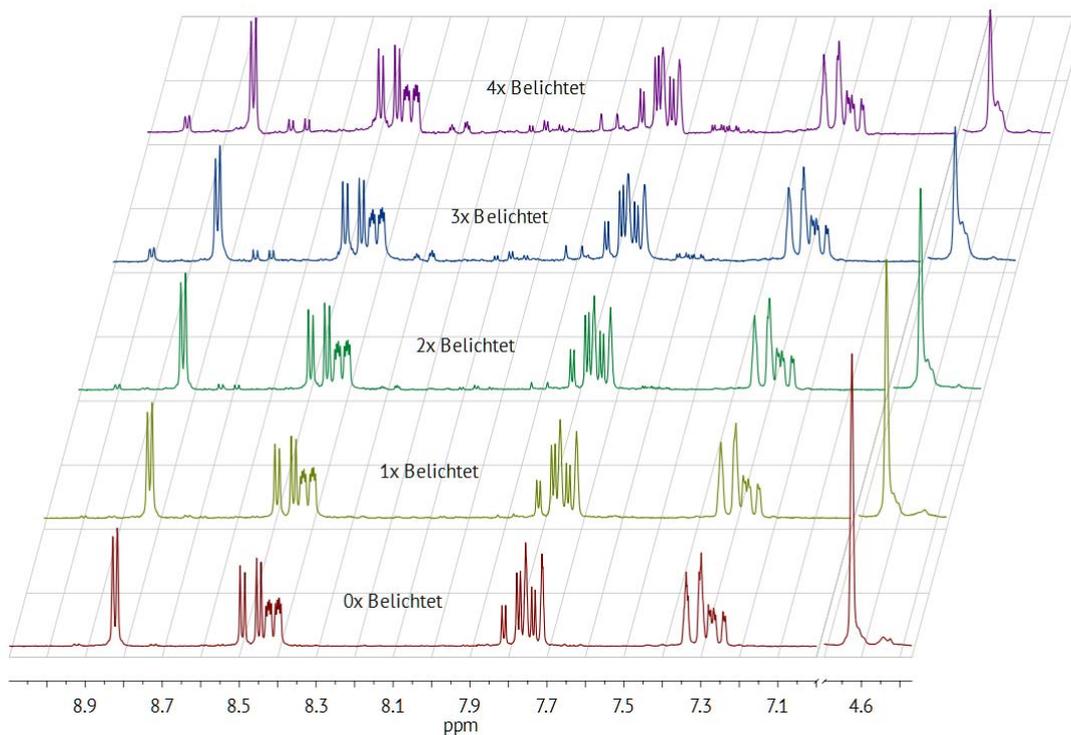


Abb. 3.41:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer Lösung von  $\alpha$ -DNBP 7 in Methanol nach Belichtung.

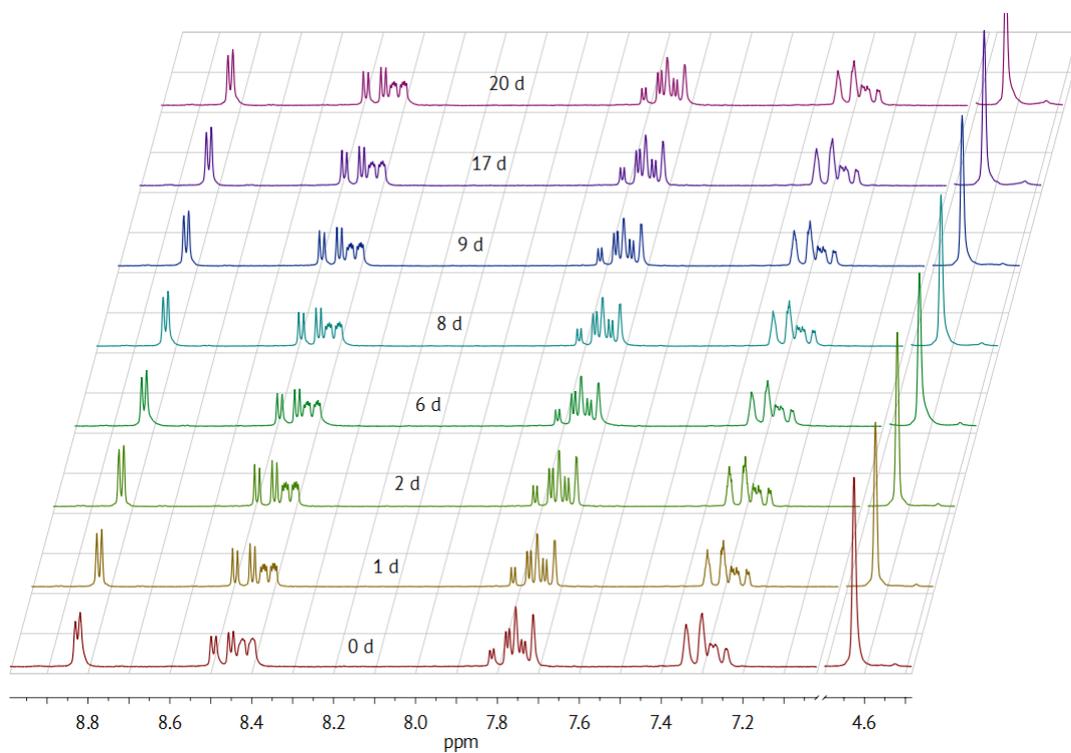


Abb. 3.42:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer Lösung von  $\alpha$ -DNBP 7 in Methanol ohne Belichtung.

Warum es zu einer Beteiligung des Lösungsmittels am Reaktionsgeschehen kommt, wird bei Betrachtung der Molekülgeometrie verdeutlicht. Der vergrößerte Abstand zwischen der *o*-Nitrogruppe und dem Pyridinstickstoffatom erschwert die direkte Übertragung eines Protons. Durch einen Vergleich der jeweiligen Atomabstände in Kristallen von 2-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin ( $\alpha$ -TNBC) (**64**) und 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin ( $\gamma$ -TNBC) (**60**) wird die Vergrößerung der Atomabstände zueinander besonders deutlich (Abb. 3.43 und Tab. 3-6). Der Atomabstand zwischen dem Sauerstoff der *o*-Nitrogruppe und der Methylenheit ist in beiden Molekülen sehr ähnlich. Die Abstände vom Stickstoff im Heterocyclus und der *o*-Nitrogruppe bzw. der Methylenheit sind im  $\gamma$ -TNBC **60** deutlich größer als im  $\alpha$ -TNBC **64**. In Kristallen von  $\gamma$ -TNBP **59** wurden annähernd die gleichen Atomabstände der betrachteten Atome wie in  $\gamma$ -TNBC **60** gefunden (Kap. 6.2.2).

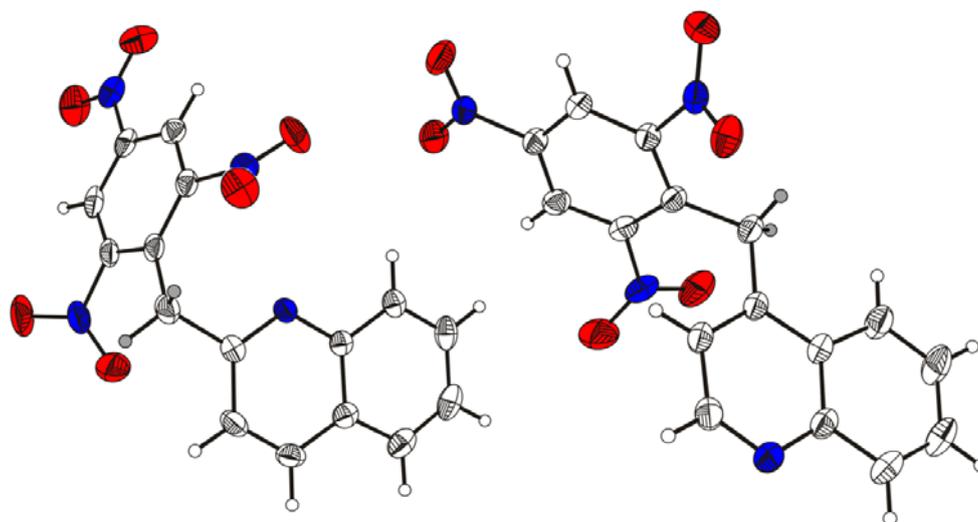


Abb. 3.43: Vergleich der Kristallstrukturen von  $\alpha$ -TNBC **64** (links) und  $\gamma$ -TNBC **60** (rechts).

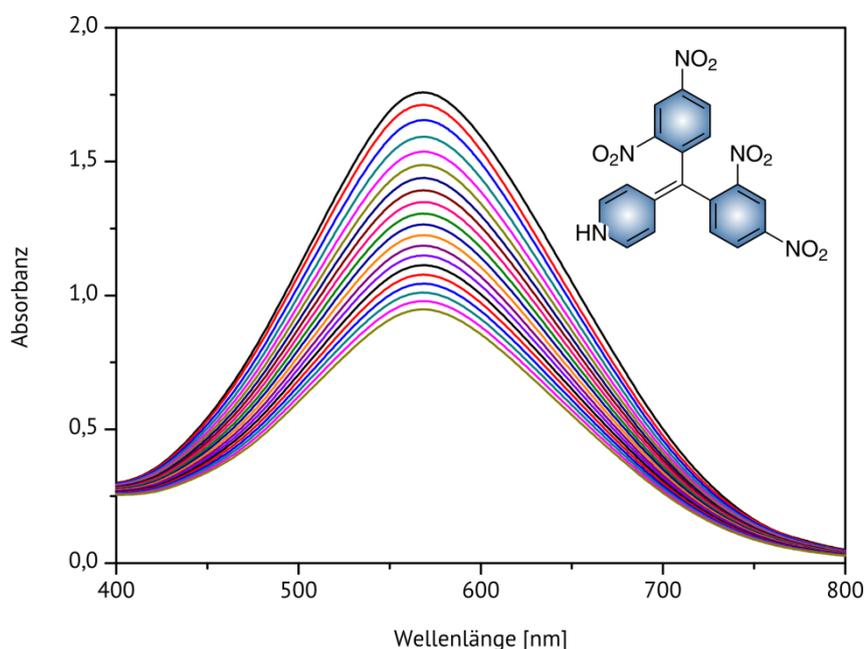
Tab. 3-6: Atomabstand in Kristallen von **64** und **60** im Vergleich.

Betrachtete Gruppe	$\alpha$ -TNBC <b>64</b>	$\gamma$ -TNBC <b>60</b>
-NO <sub>2</sub> → -CH <sub>2</sub> -	2.24 Å	2.36 Å
N-Heterocyclus → -CH <sub>2</sub> -	2.79 Å	4.75 Å
N-Heterocyclus → -NO <sub>2</sub>	3.25 Å	5.14 Å

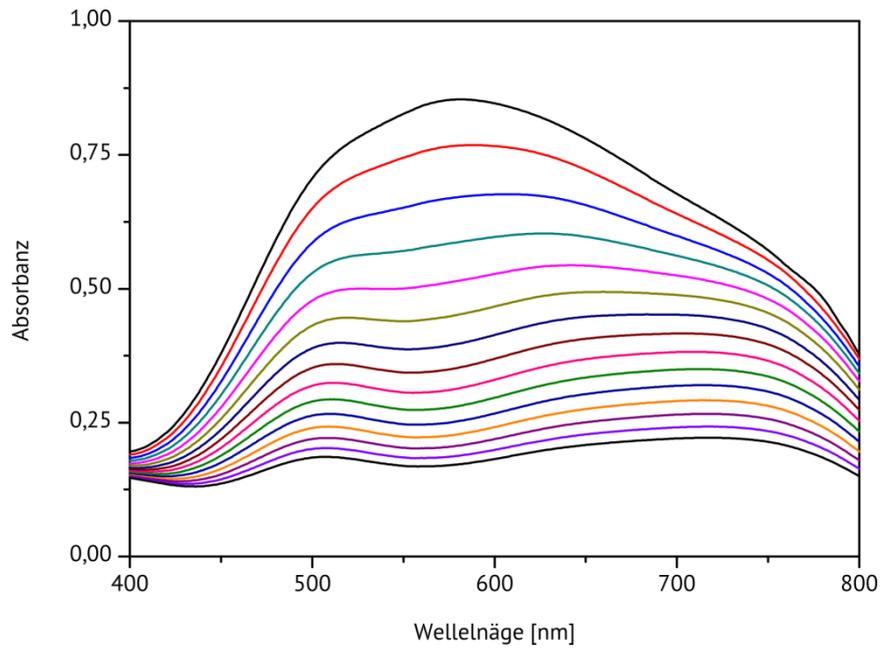
### 3.2.4 Konzentrationsabhängige Bildung der anionischen Form

Im Laufe der Untersuchungen der neu synthetisierten photoschaltbaren Säuren zeigte 4-(Bis(2',4'-dinitrophenyl)methyl)pyridin (**39**) eine vorher unbekannte Eigenschaft im Schaltverhalten.

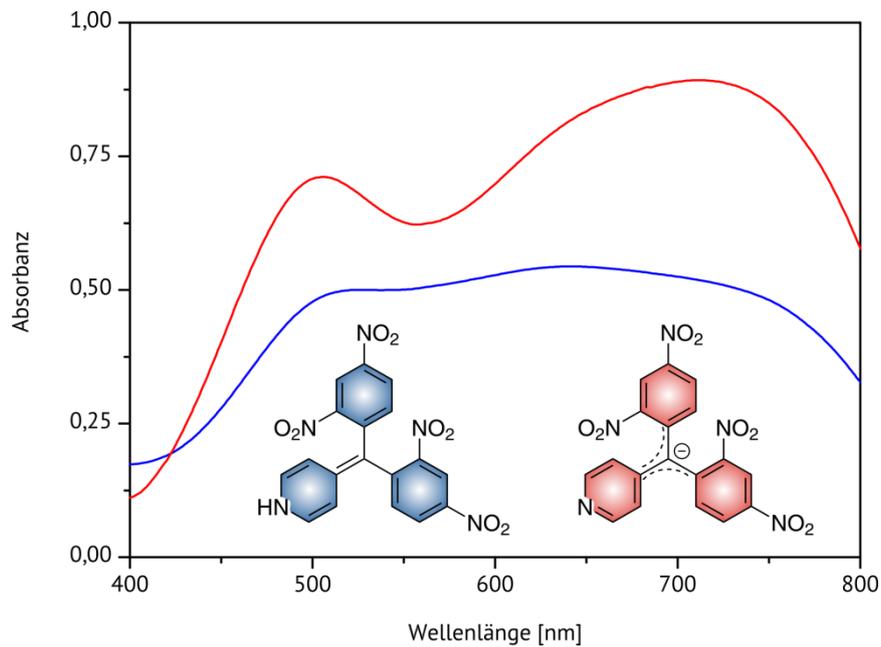
In konzentrierten ethanolischen Lösungen ist nach dem Belichten im UV/Vis-Spektrum nur eine Absorptionsbande zu erkennen, die dem NH-Tautomer zuzuordnen ist (Abb. 3.44). Wird jedoch eine stark verdünnte Bis- $\gamma$ -DNBP **39** Lösung belichtet, so wird ein von der ursprünglichen Form abweichendes Spektrum erhalten (Abb. 3.45). Das neu erhaltene Spektrum weist zwei Absorptionsmaxima auf. Beim Vergleich des UV/Vis-Spektrums der belichteten verdünnten Lösung von Bis- $\gamma$ -DNBP **39** und des UV/Vis-Spektrums der anionischen Form von Bis- $\gamma$ -DNBP **39** wird, wie bereits für  $\gamma$ -DNBP **31** und  $\gamma$ -TNBP **59**, eine Übereinstimmung beider Spektren beobachtet (Abb. 3.46).



**Abb. 3.44:** UV/Vis-Spektren einer 0,37 mm ethanolischen Lösung von Bis- $\gamma$ -DNBP **39** bei Raumtemp. nach Belichtung.

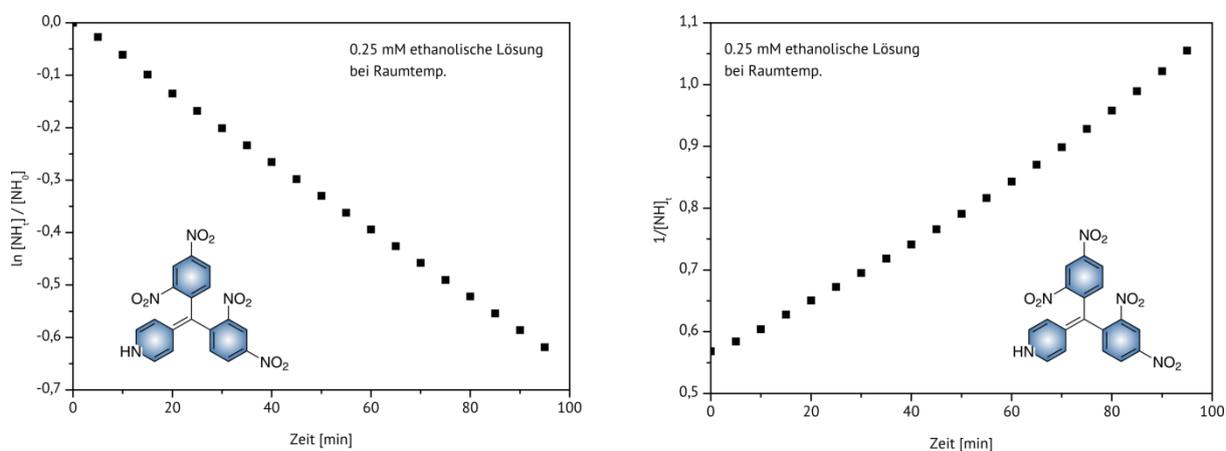


**Abb. 3.45:** UV/Vis-Spektren einer 0.12 mm ethanolischen Lösung von Bis- $\gamma$ -DNBP **39** bei Raumtemp. nach Belichtung.



**Abb. 3.46:** UV/Vis-Spektren einer ethanolischen Bis- $\gamma$ -DNBP **39** Lösung. Nach Belichtung einer 0.12 mm Lösung von **39** (blau); Nach Zugabe von KOH zu unbelichteten Lösung von **39** (rot).

Die Entstehung des Anions in stark verdünnten Lösungen lässt sich aufgrund der steigenden Dissoziation mit sinkender Konzentration erklären, was durch das OSTWALD'sche Verdünnungsgesetz beschrieben wird. Das Besondere an Bis- $\gamma$ -DNBP **39** ist die Möglichkeit einer vollständigen Unterbindung der Entstehung des Anions durch Konzentrationserhöhung und in solcher Form auf keine der anderen photoschaltbaren Säuren übertragbar. In konzentrierten Lösungen von **39** wird eine Kinetik 1. Ordnung bezüglich der  $\text{NH} \rightarrow \text{CH}$  Reaktion beobachtet (Abb. 3.47).



**Abb. 3.47:** Grafische Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  für eine Reaktion 1. Ordnung (links) bzw. 2. Ordnung (rechts).

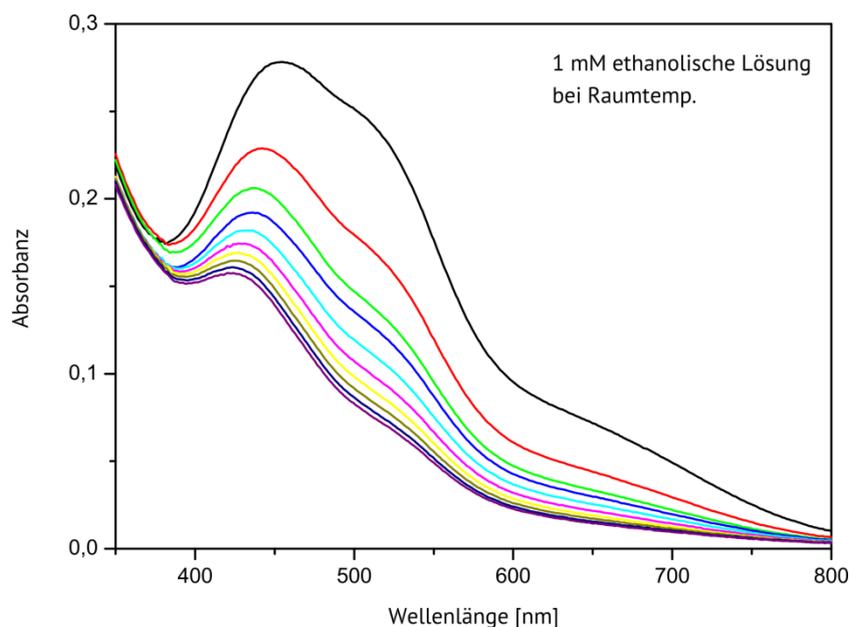
Die thermische Halbwertszeit  $t_{1/2}$  beträgt in Ethanol bei Raumtemperatur 100 min. Eine Wiederholung der Messungen zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeit in unterschiedlich konzentrierten Lösungen von **39** in Ethanol bei Raumtemp. liefert dasselbe Ergebnis. Ein intermolekularer Protonentransfer anstelle des intramolekularen Protonentransfers kann somit ausgeschlossen werden (analog zu Abb. 3.27).

### 3.2.5 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen von 7-TNBC **61**

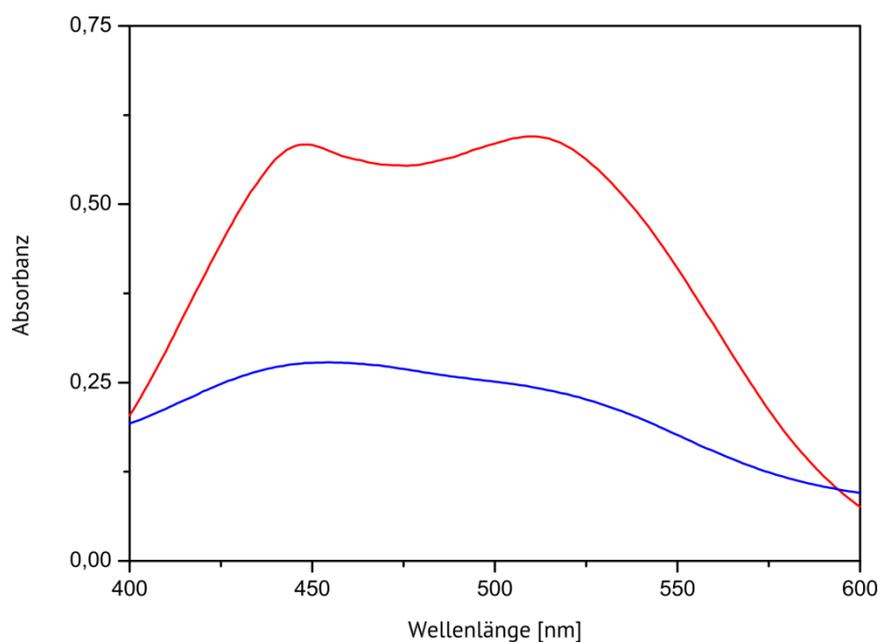
Für detailliertere Untersuchungen bezüglich des Zusammenhangs zwischen der Bildung eines Anions, der Halbwertszeit der NH-Form und der Entfernung des Pyridinstickstoffs von der Nitrogruppe wurde 7-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin (7-TNBC) (**61**) als Modellsystem synthetisiert.

Durch Vergrößerung der Entfernung der Nitrogruppe vom Stickstoffatom des Heterocycluses wird im Allgemeinen die thermische Halbwertszeit der NH-Form erhöht. So konnte die Lebensdauer der blauen Enamin-Form des 4-Butyl-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridins (**35**) im Vergleich zum 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**7**) verdoppelt werden. Somit sollte eine weitere Abstandsvergrößerung zwischen dem Stickstoffatom des Heterocycluses und der Nitrogruppe die thermische NH-Stabilität nochmals erhöhen.

In Abb. 3.48 sind die UV/Vis-Spektren einer belichteten Lösung des 7-TNBCs **61** gezeigt. Dieses enthält jeweils ein Absorptionsmaximum bei 442 nm und ein Absorptionsmaximum bei 510 nm. Auch im Falle des 7-TNBCs **61** erfolgte ein Vergleich der UV/Vis-Spektren der belichteten Probe und dem UV/Vis-Spektrum des Anions (Abb. 3.49). Die bisher untersuchten anionbildenden photoschaltbaren Säuren  $\gamma$ -DNBP **31** und  $\gamma$ -TNBP **59** besitzen nach Belichtung ein Absorptionsmaximum, das dem Anion zuzuordnen ist und ein Absorptionsmaximum, das der NH-Form zuzuordnen ist. Das UV/Vis-Spektrum einer belichteten Lösung von 7-TNBC **61** weist exakt dieselben Absorptionsmaxima auf wie eine Lösung seines Anions. Selbst in konzentrierten Lösungen von **61** konnte kein Absorptionsmaximum gefunden werden, welches der NH-Form zugeordnet werden kann.



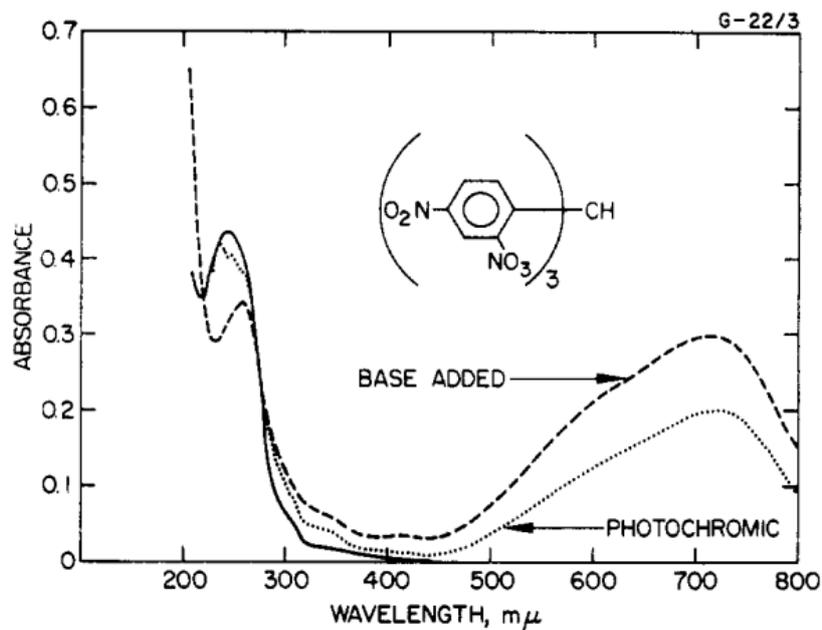
**Abb. 3.48:** UV/Vis-Spektren einer ethanologischen Lösung von 7-TNBC **61** nach Belichtung.  
Die Messung der Spektren erfolgte in einem zeitlichen Abstand von 60 s.



**Abb. 3.49:** UV/Vis-Spektrum von 7-TNBC **61** in Ethanol nach Belichtung (blau) und des Anions (rot).

Das beobachtete Verhalten von **61** bedeutet, dass es nicht zur Bildung des NH-Tautomers kommt, sondern lediglich das Anion gebildet wird. Das Stickstoffatom im Chinolin ist so weit von der Nitrogruppe entfernt, dass es keinerlei Einfluss auf die phototrope Reaktion hat.

Ähnliche Beobachtungen wurden von MARGERUM *et al.* bei der Untersuchung phototroper Eigenschaften zahlreicher *ortho*-Nitrobenzylderivate gemacht.<sup>[101]</sup> Hierbei stellten sie fest, dass ein Pyridinring nicht essentiell für phototropes Verhalten ist. Beispielsweise zeigt Tris(2,4-dinitrophenyl)methan (**65**) in Methanol bei -16 °C nach Belichtung ein UV/Vis-Spektrum, das dem des korrespondierenden Anions entspricht (Abb. 3.50).



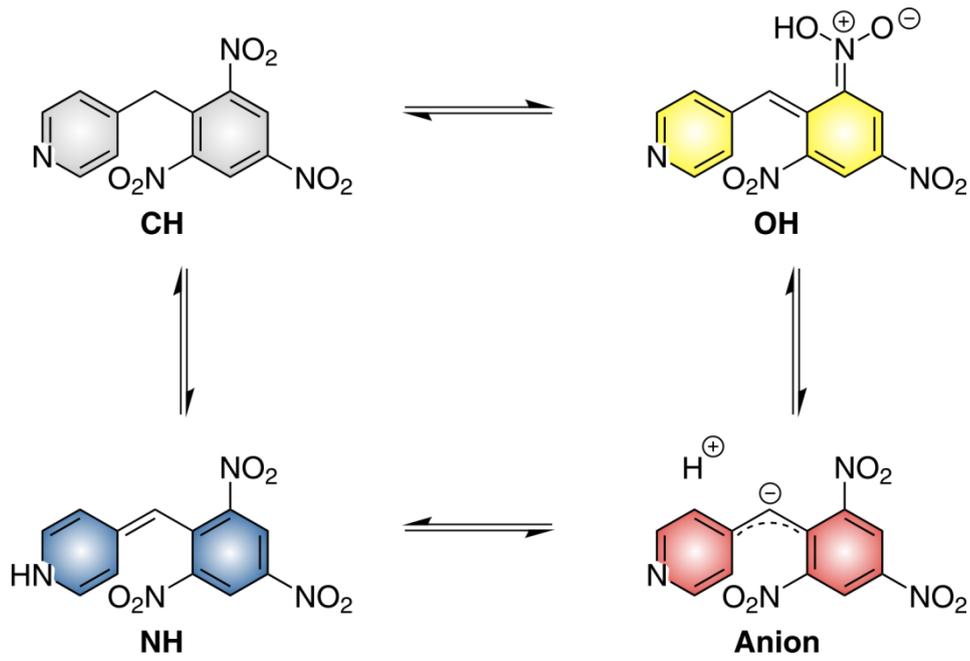
**Abb. 3.50:** Absorptionsspektrum von Tris(2,4-Dinitrophenyl)methan (**65**) nach Belichtung (gepunktete Linie) und nach Zugabe von KOH (gestrichelte Linie).<sup>[101]</sup>

Somit ist die zur Bildung des NH-Tautomers maximale Entfernung zwischen einer *ortho*-Nitrogruppe und dem Stickstoffatom im Heterocyclus, durch die  $\gamma$ -substituierten Benzylpyridine erreicht.

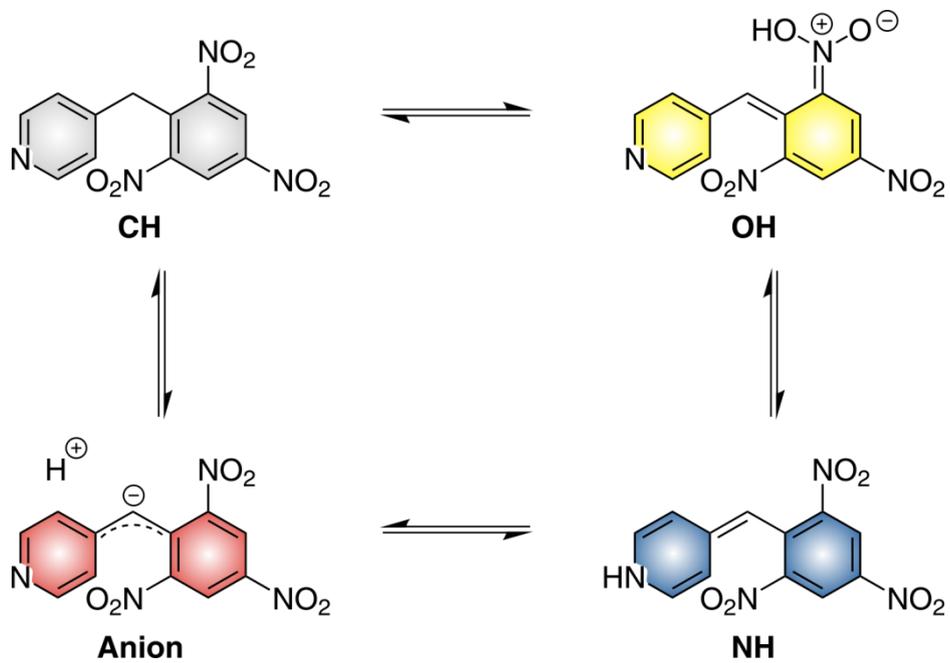
### 3.2.6 Schlussfolgerungen aus den bisherigen Untersuchungen

Nach Abschluss aller UV/Vis- und NMR-spektroskopischer Untersuchungen gilt bezüglich der thermischen Rückreaktion des NH-Tautomers der  $\gamma$ -substituierten Benzylpyridine in Ethanol bzw. Methanol eine Reaktion 2. Ordnung als unwahrscheinlich. Für die Verbindungen 2-Butyl-4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**35**), 4-(5'-Fluor-2',4'-dinitrobenzyl)chinolin (**62**) und 4-(Bis-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**39**) wurde eindeutig eine Reaktion 1. bzw. pseudo 1. Ordnung gefunden. Für die Verbindungen 4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**31**), 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)pyridin (**59**) und 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin (**60**) konnte keine thermische Halbwertszeit des jeweiligen NH-Tautomers bestimmt werden, da diese Verbindungen zusätzlich zur NH-Form eine anionische Form bilden. Das nach der Belichtung entstandene Anion verändert fortlaufend seine Konzentration und somit auch fortlaufend den pH-Wert der zu vermessenden Lösung. Da die thermische Halbwertszeit des NH-Tautomers pH-Wert abhängig ist, verändert sich die Geschwindigkeitskonstante der NH  $\rightarrow$  CH Rückreaktion fortlaufend.

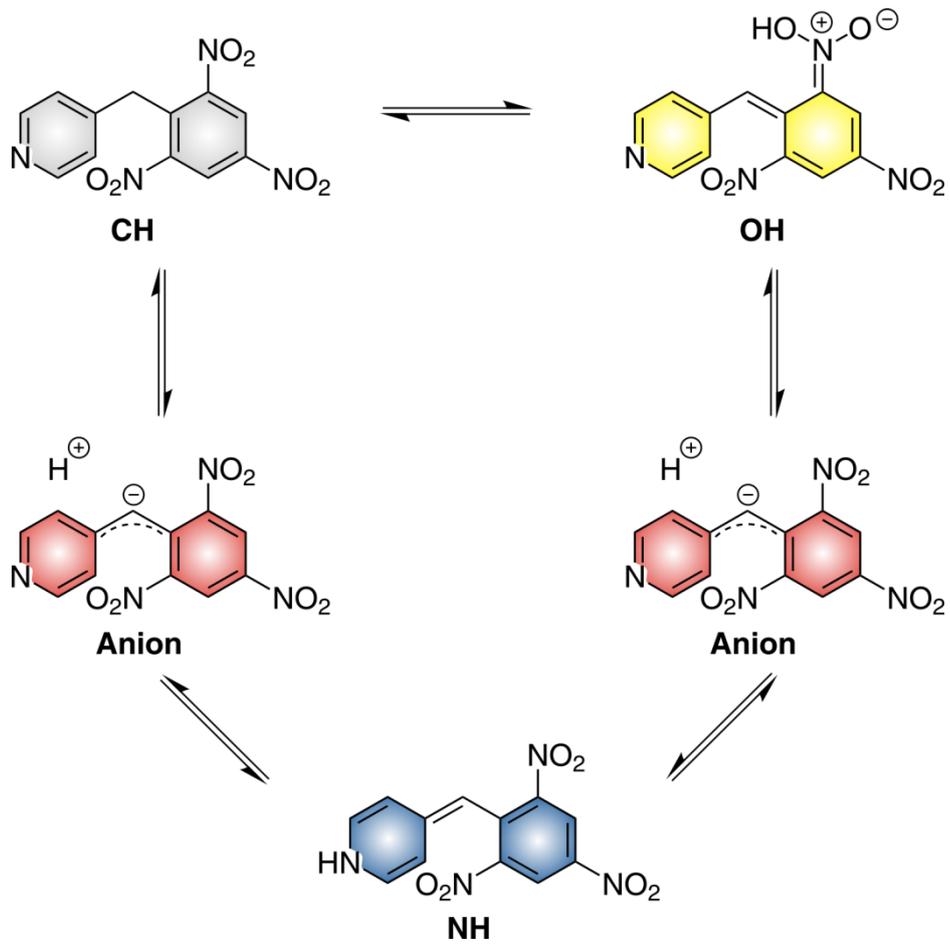
Eine verbindliche Aussage über den Reaktionsverlauf nach Belichtung der anionbildenden photoschaltbaren Säuren kann an dieser Stelle nicht gemacht werden. Zum einen ist ein Reaktionsverlauf denkbar, der die Bildung der anionischen Form direkt in den Reaktionscyclus berücksichtigt (Abb. 3.51 bis Abb. 3.53). Zum anderen kann die Bildung der anionischen Form als Konkurrenzreaktion der CH  $\rightarrow$  OH  $\rightarrow$  NH Tautomerie angesehen werden (Abb. 3.54). Für Letzteres spricht die Tatsache, dass ein Heterocyclus nicht notwendig für die Entstehung des Anions ist, wie es im 7-TNBC **61** zu beobachten ist.



**Abb. 3.51:** Nach Abgabe des Protons durch die OH-Form wandert dieses unter Bildung des Anions zum Pyridinstickstoffatom und bildet die NH-Form.



**Abb. 3.52:** Nach Bildung der NH-Form wandert ein Proton unter Bildung des Anions zurück zur Methylenheit und bildet die CH-Form.



**Abb. 3.53:** Sowohl bei der Reaktion  $\text{OH} \rightarrow \text{NH}$  als auch bei  $\text{NH} \rightarrow \text{CH}$  entsteht während des Protonentransfers das Anion.

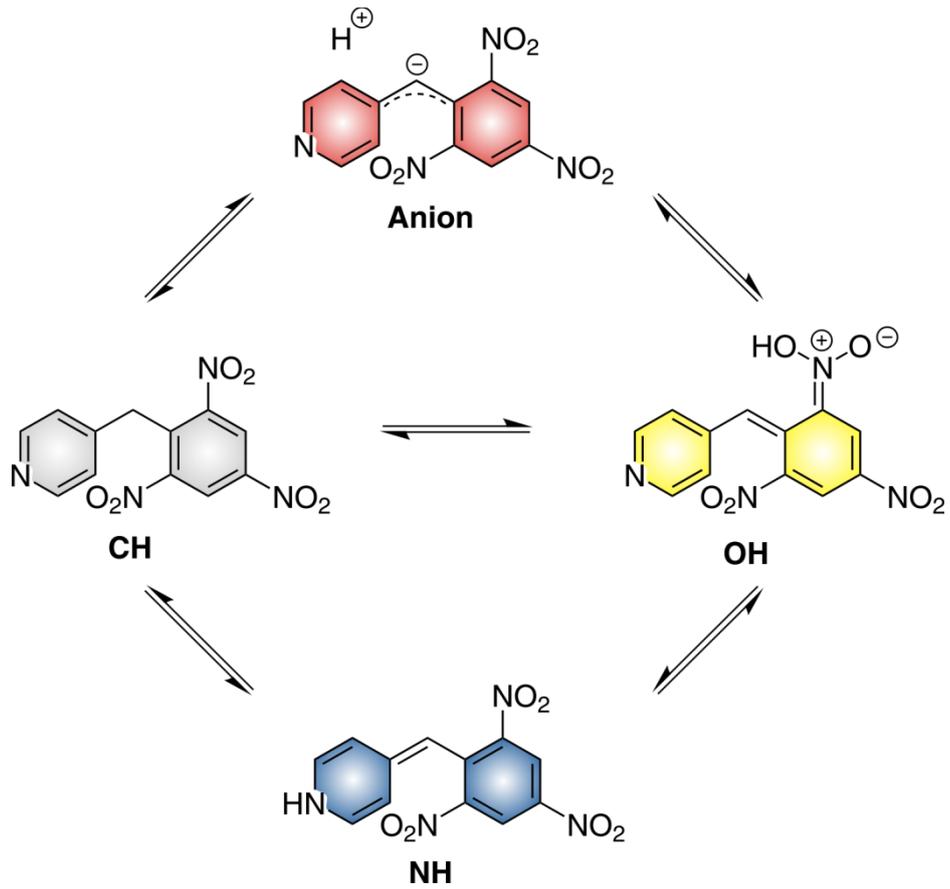


Abb. 3.54: Die Bildung der anionischen Form als Konkurrenzreaktion der CH → OH → NH Tautomerie.

### 3.3 Untersuchung physikalischer Eigenschaften von $\gamma$ -TNBP 59

Die Lebenszeit der NH-Tautomere aller  $\alpha$ -DNBP Derivate ist abhängig vom pH-Wert der zu vermessenden Lösung. Einige der im Rahmen dieser Arbeit neu dargestellten photoschaltbaren Säuren vollziehen photochemisch einen Protonentransfer, welcher sowohl zum NH-Tautomer als auch zu einer deprotonierten, anionischen Form des CH-Tautomers führt. Das bei der Entstehung des Anions an das Lösungsmittel abgegebene Proton sollte den pH-Wert der Lösung ändern. Nach Rückprotonierung des Anions sollte der pH-Wert den Anfangswert annehmen. Dadurch sollte auch die Dissoziation der CH-Form zum Anion und Proton die Leitfähigkeit der Lösung temporär ansteigen.

Die Untersuchung zur reversiblen, photochemisch hervorgerufenen Änderung des pH-Werts und der Leitfähigkeit sind Schwerpunkte dieses Kapitels.

Für die photochemisch induzierte Änderung der Leitfähigkeit wurde eine 0.26 mM ethanolische  $\gamma$ -TNBP 59 Lösung 50 s belichtet und die Leitfähigkeit gegen die Zeit  $t$  aufgetragen (Abb. 3.55).

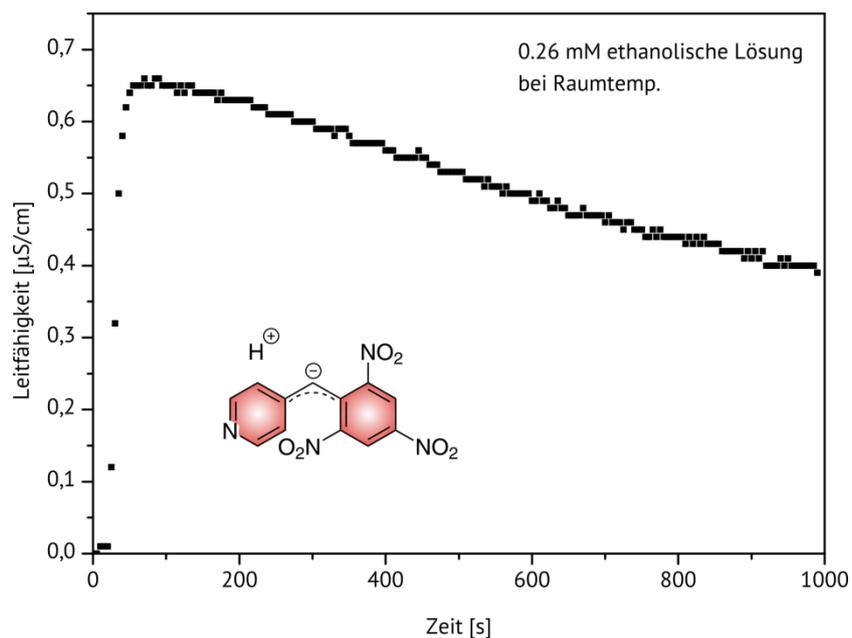
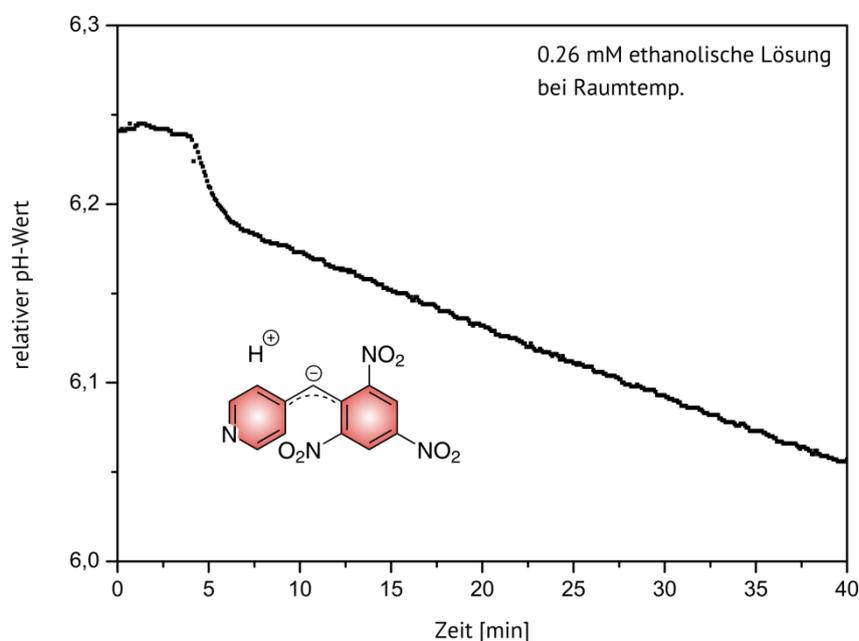


Abb. 3.55: Auftragung der Leitfähigkeit einer ethanolischen Lösung von  $\gamma$ -TNBP 59 gegen die Zeit.

Unmittelbar nach Beginn der Belichtung steigt die Leitfähigkeit stark um  $0.66 \mu\text{S}/\text{cm}$  an und nimmt sofort nach Ende der Belichtung langsam ab. Die Anfangsleitfähigkeit wurde erst nach 16 h wieder erreicht. Die mehrmalige Wiederholung des Versuchs führte zu gleichen Ergebnissen.

Des Weiteren erfolgte eine Messung der photochemisch hervorgerufenen Änderung des pH-Wertes. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von  $\gamma$ -TNBP **59** in Wasser wurde Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Die erhaltenen Messwerte werden als relative und nicht absolute Messwerte betrachtet, da die verwendete Messelektrode nur für wässrige Lösung kalibriert werden kann. Zunächst wurde der pH-Wert der unbelichteten Lösung über einen Zeitraum von 4 min gemessen. Hier konnte im Rahmen der Messgenauigkeit keine Veränderung des pH-Wertes festgestellt werden. Sofort bei Beginn der Belichtung sinkt der pH-Wert rapide. Nach erfolgter Belichtung von 30 s sinkt der pH-Wert weiterhin, wobei dies auf die Trägheit der Messelektrode zurückzuführen ist.



**Abb. 3.56:** Relative Änderung des pH-Wertes einer ethanolischen  $\gamma$ -TNBP **59** Lösung durch Belichtung.

Ohne weitere Belichtung ist zu erwarten, dass der pH-Wert durch die Rückprotonierung des Anions wieder steigt und den ursprünglichen Wert annimmt. Im durchgeführten Experiment konnte jedoch nur eine stetige Abnahme des pH-Werts beobachtet werden. Die weitere Abnahme des pH-Wertes verlief deutlich langsamer als die photochemisch hervorgerufene Aciditätsänderung, widersprach allerdings den Erwartungen. Eine Erklärung für dieses Verhalten liegt an der im Experiment verwendeten Elektrode, da diese für wässrige Lösungen oder Lösungen mit einem sehr geringen Anteil an organischem Lösungsmittel geeignet war.

### 3.4 Methylierung der Benzylpyridine

Das durch Belichten entstehende Enamin-Tautomer der jeweiligen  $\alpha$ -DNBP Derivate zeigt eine starke blau-violette Färbung, welche UV/Vis-spektroskopisch sehr gut verfolgt werden kann. Nicht bestimmbar ist die quantitative Menge an entstandener NH-Form. Hierzu ist die Kenntnis des entsprechenden Extinktionskoeffizienten notwendig. Die Synthese eines reinen NH-Tautomers konnte bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden. Möglich scheint es, das jeweilige *N*-Methylanalogon darzustellen. Dieses ist strukturell der NH-Form so ähnlich, dass es ein nahezu identisches UV/Vis-Spektrum aufweisen und auch einen sehr ähnlichen Extinktionskoeffizienten haben sollte. Für das Stammsystem  $\alpha$ -DNBP **7** wurde in dieser Art bereits 1960 von HARDWICK *et al.* und 1996 von LEHN *et al.* erfolgreich vorgegangen.<sup>[53, 61]</sup> Die Effizienz der Phototautomerie von  $\alpha$ -DNBP **7** wurde mit einem Umwandlungsgrad von 21 % bzw. 35 % bestimmt.

Für die Synthese der *N*-methylierten Form wurde  $\alpha$ -DNBP **7** in Acetonitril mit Methyljodid alkyliert und anschließend mit Kaliumhydroxid am Methylen-Kohlenstoff deprotoniert.

Die Schalteffizienz der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Benzylpyridine sollte analog zu LEHN und HARDWICK bestimmt werden. Von besonderem Interesse sind die in  $\gamma$ -Position substituierten Benzylpyridine **31** und **59** (Abb. 3.57).

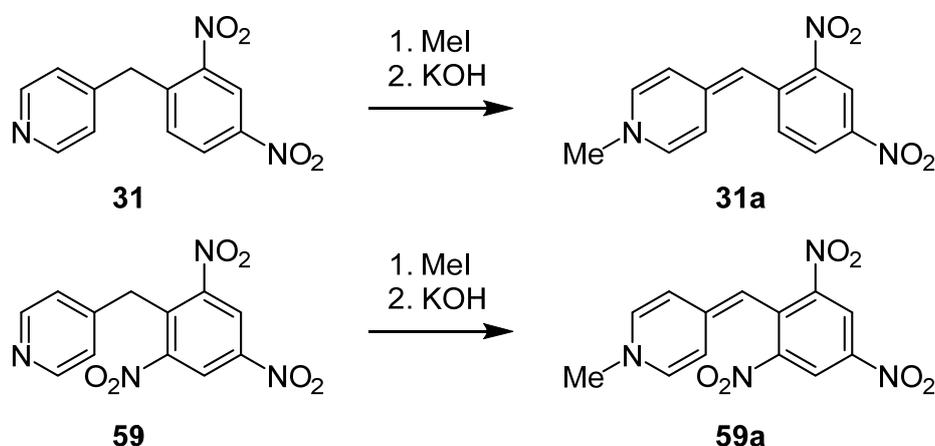


Abb. 3.57: Angestrebte Synthesen *N*-methylierter Benzylpyridine.

Versuche der Alkylierung von **31** und **59** nach der oben beschriebenen Methode führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Die nach Zugabe von Methyljodid anfänglich blaue Lösung entfärbte sich rasch und verfärbte sich allmählich braun, was auf die Entstehung von Iod hindeutet. Des Weiteren ist es denkbar, dass im Laufe der Methylierung Iodwasserstoff entsteht und dieser an eine der zuvor gebildeten Doppelbindungen addiert.

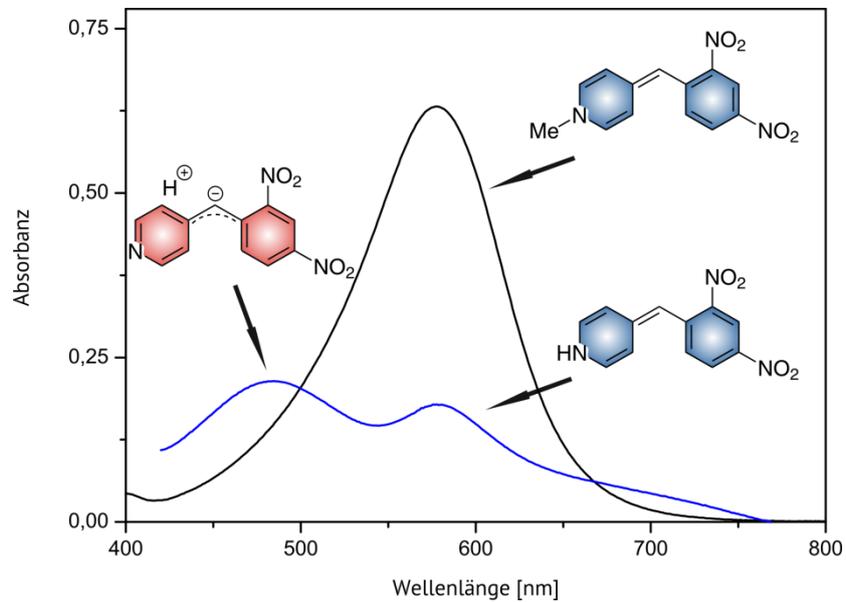
In einem Vergleichsversuch wurden  $\alpha$ -DNBP **7**,  $\gamma$ -DNBP **31** und  $\gamma$ -TNBP **59** in Acetonitril mit Methyljodid versetzt und die Färbung der Lösung mit der Zeit beobachtet. Hierbei zeigte  $\alpha$ -DNBP **7** eine viel länger anhaltende Blaufärbung als **31** und **59**. Erst nach 60 h konnte eine einsetzende Entfärbung der  $\alpha$ -DNBP **7** Lösung beobachtet werden, wohingegen bei  $\gamma$ -DNBP **31** bereits nach 1 h und  $\gamma$ -TNBP **59** sogar nach 30 min eine Entfärbung einsetzte.

So wurde eine Anpassung der Reaktionsbedingungen durchgeführt. Wird die Methylierung durch Zugabe einer Base zu früh unterbrochen, so entsteht kein oder nur sehr wenig *N*-Methylpyridinium.<sup>[102]</sup> Eine Zugabe der Base vor dem Methylierungsreagenz führt zur Methylierung der Methylen-Einheit, da an dieser Stelle die Deprotonierung erfolgt.

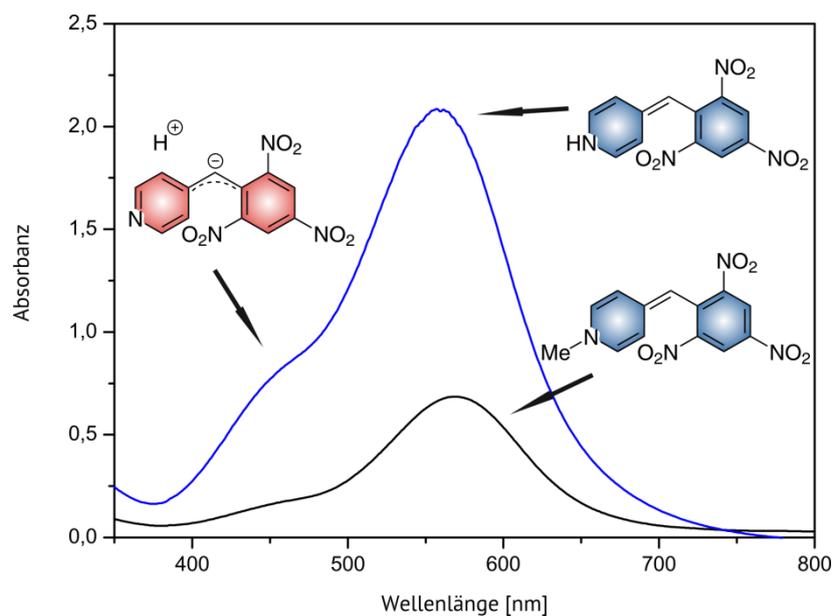
Variation der Reaktionsbedingungen und der Einsatz von Silbernitrat führte schließlich zum Erfolg. Hierzu wurde eine Lösung aus **31** bzw. **59** in Acetonitril mit Silbernitrat und anschließend Methyljodid versetzt. Somit konnte die Bildung von elementarem Iod bzw. Iodwasserstoff und der damit einhergehenden Nebenreaktionen verhindert werden. Die Deprotonierung erfolgte durch Zugabe von Kaliumhydroxid. Das auf diesem Weg erhaltene tiefblaue Rohprodukt ließ sich jedoch nicht mit den gängigen Methoden aufreinigen. Die Verwendung unterschiedlicher Chromatographiesorbentien und Eluenten führten noch während der Aufreinigung zur Zersetzung des Produkts.

Somit konnte die angestrebte Bestimmung des Extinktionskoeffizienten nicht durchgeführt werden. Eine qualitative Betrachtung der UV/Vis-Spektren war jedoch mit dem Rohprodukt möglich und wurde durchgeführt (Abb. 3.58 und Abb. 3.59). Das

Absorptionsspektrum der jeweiligen NH-Form und des entsprechenden *N*-Methylanalogons ist wie erwartet identisch. In Abb. 3.58 ist sehr gut zu erkennen, welche Veränderung durch die beim Belichten entstehende anionische Form hervortritt.



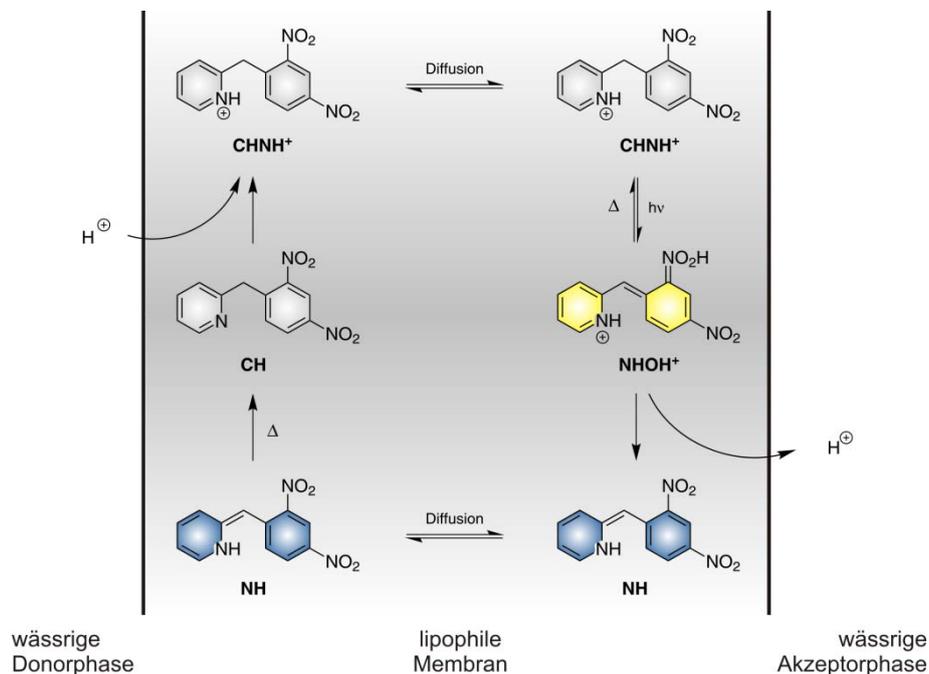
**Abb. 3.58:** Vergleich der Absorptionsspektren von belichteter  $\gamma$ -DNBP **31** Lösung (blau) und des *N*-Methylanalogons **31a** (schwarz).



**Abb. 3.59:** Vergleich der Absorptionsspektren von belichteter  $\gamma$ -TNBP **59** Lösung (blau) und des *N*-Methylanalogons **59a** (schwarz).

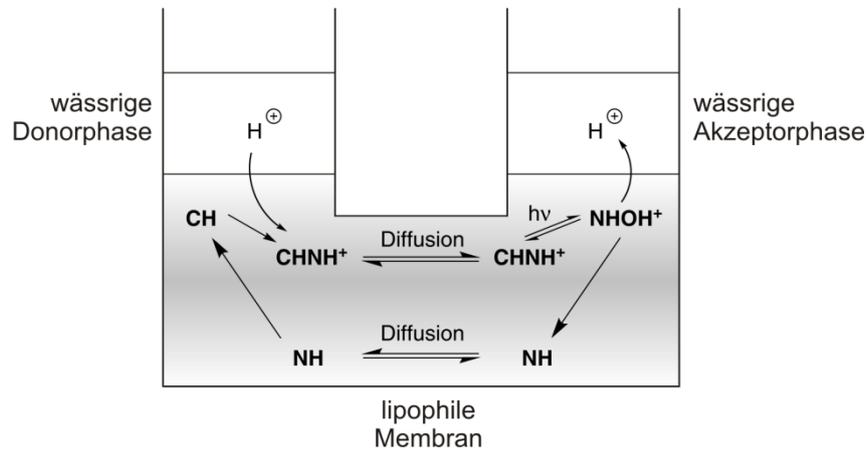
### 3.5 Einsatz von 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (7) in Membranen

Der Einsatz von Nitrobenzylpyridinen als photoschaltbare Säure für einen gerichteten Protonentransport ist in unterschiedlichen Modellsystemen denkbar. Das grundsätzliche Prinzip ist stets dasselbe und in Abb. 3.60 gezeigt. Die zu verwendende Membran kann jedoch variiert werden.<sup>[103-105]</sup> So kann eine Supported Liquid Membrane (SLM) zum Einsatz kommen. Hierbei handelt es sich um eine Polymerfolie, die im Inneren die photoschaltbare Säure enthält. Die Folie dient als trennende Membran zwischen einer wässrigen Protonendonator-Phase und einer wässrigen Protonenakzeptor-Phase (Abb. 3.60).



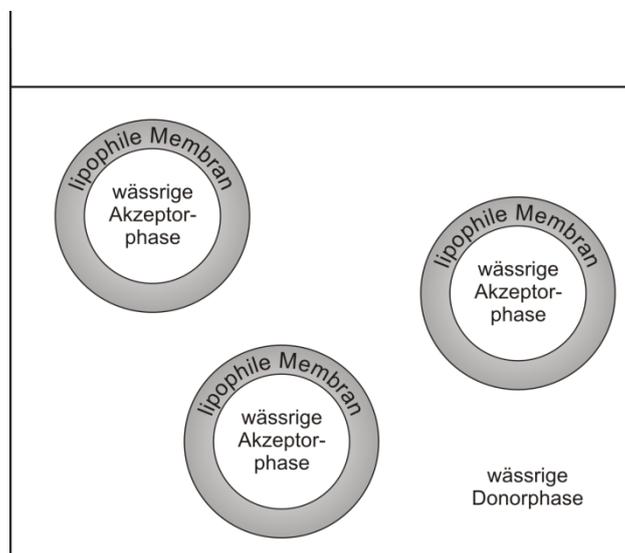
**Abb. 3.60:** Lichtgetriebener Protonentransport in einer Supported Liquid Membrane (SLM).

Ein weiteres Modellsystem kann in Form einer Bulk Liquid Membrane (BLM) realisiert werden. Der Aufbau ist dadurch gekennzeichnet, dass die photoschaltbare Säure in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, welches zwischen einer Akzeptor- und Donorphase als Membran dient (Abb. 3.61).



**Abb. 3.61:** Schematische Darstellung des lichtgetriebenen Protonentransports in einer Bulk Liquid Membrane (BLM).

Als Spezialfall der BLM kann die Emulsion Liquid Membrane (ELM) betrachtet werden. Im Unterschied zur BLM ist bei einer ELM das organische Lösungsmittel in der wässrigen Phase emulgiert (Abb. 3.62). Verwendet man Triacylglycerole oder Phosphoglycerole, so werden abhängig von der Präparationsmethode unilamellare Vesikel erhalten.<sup>[67, 106-108]</sup>



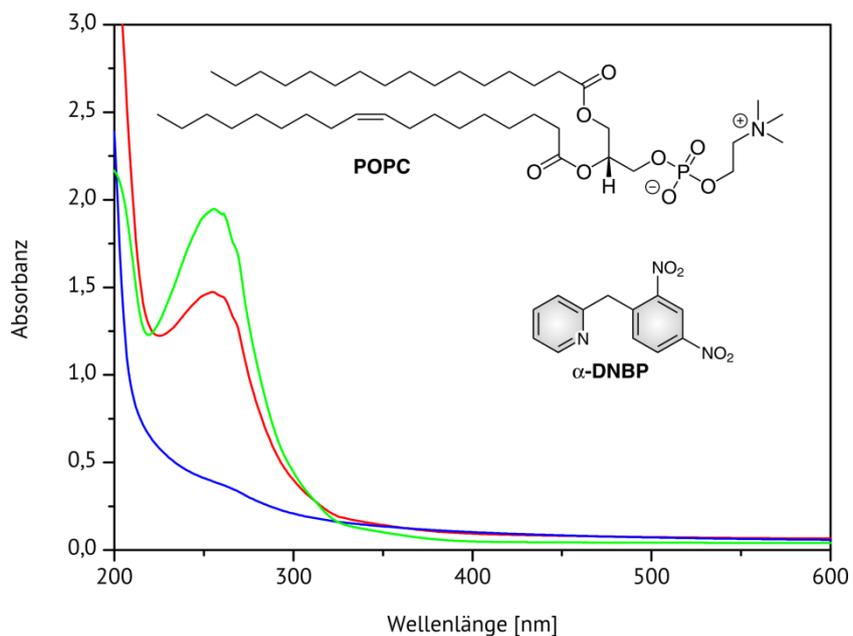
**Abb. 3.62:** Schematischer Aufbau einer Emulsion Liquid Membrane (ELM).

Erste Versuche zur Realisierung der lichtgetriebenen Protonenpumpe wurden mit den oben beschriebenen Aufbauten durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

Für die SLM wurde  $\alpha$ -DNBP **7** bzw.  $\gamma$ -DNBP **31** und  $\gamma$ -TNBP **59** in *o*-Nitrophenyloctylether (NPOE) gelöst und auf eine dünne Polypropylenfolie aufgetragen. Nach Trocknung der Polymerfolie i. Vak. sollte die photoinduzierte Tautomerie untersucht werden. Hierbei kam es jedoch durch das Belichten zur Zerstörung des Polymers durch dessen Auflösung. Zwar ist Polypropylen in den meisten Fällen säureresistent, jedoch gegenüber starken, oxidierenden Säuren bedingt beständig. Somit bedarf es säurebeständiger Polymere für die Realisierung der Protonenpumpe.

Eine Versuchsanordnung nach dem BLM Prinzip wurde zunächst in einem U-Rohr mit den Lösungsmitteln Wasser / Dichlormethan / Wasser durchgeführt. Vermutlich aufgrund der sehr kurzen Lebenszeit aller NH-Tautomere in Dichlormethan konnte kein Protonentransport beobachtet werden. Zur Verwirklichung einer Protonenpumpe nach dem BLM-Modell müssen zwei miteinander nicht mischbare Lösungsmittel gefunden werden, von denen die als Membran dienende Phase eine lange Lebenszeit des NH-Tautomers ermöglicht. Des Weiteren muss ein Protonendonator gefunden werden, der acide genug zur Protonierung der eingesetzten photoschaltbaren Säure ist. Dieser darf jedoch nur in der Donor- bzw. Akzeptorphase löslich sein.

Für eine Emulsion Liquid Membrane wurde  $\alpha$ -DNBP **7** in 100 nm große unilamellare Vesikel eingebettet. Hierzu wurde 1-Palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholin (POPC) (**66**) als Phospholipid verwendet. In Abb. 3.63 sind die Absorptionsspektren einer wässrigen  $\alpha$ -DNBP - Lösung, einer wässrigen Lösung bestehend aus reinen POPC - Vesikel und einer wässrigen Lösung aus POPC - Vesikel mit eingelagertem  $\alpha$ -DNBP **7** gezeigt. Eindeutig zu erkennen ist die Absorption des  $\alpha$ -DNBP **7** in den Vesikel was auf eine erfolgreiche Einlagerung von **7** in POPC zurückzuführen ist.

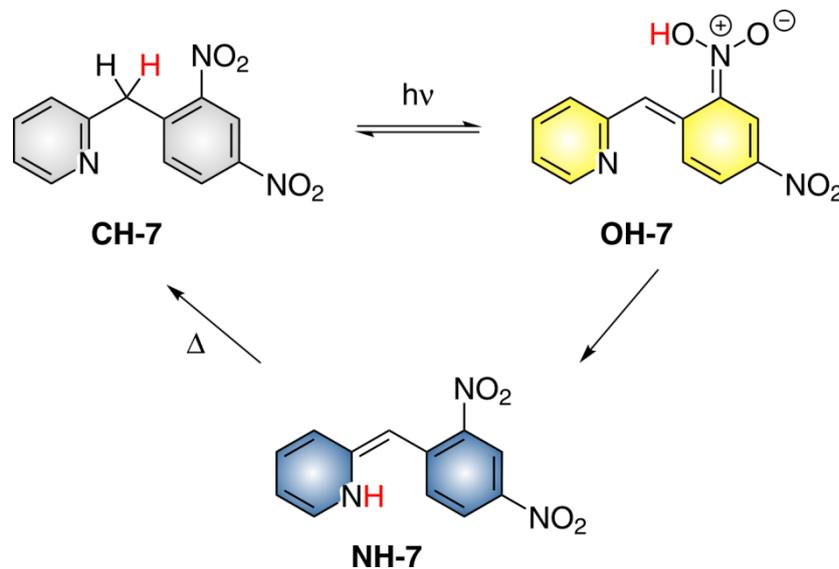


**Abb. 3.63:** Absorptionsspektren einer wässrigen Lösung aus reinen POPC - Vesikel (blau), einer wässrigen  $\alpha$ -DNBP - Lösung (grün) und einer wässrigen Lösung aus Vesikel mit eingelagertem  $\alpha$ -DNBP **7** (rot).

Nach erfolgreichem Einbau wurde die Schaltbarkeit von **10** untersucht. Allerdings findet im vorliegenden Fall keine Bildung des NH-Tautomers statt bzw. ist die NH-Form so kurzlebig, dass diese nicht bei den gegebenen Bedingungen UV/Vis-spektroskopisch detektiert werden konnte. Variation der verwendeten photoschaltbaren Säure und des eingesetzten Phospholipids sollten die Lebensdauer des NH-Tautomers steigern.

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Weiterentwicklung, Synthese und Untersuchung neuer photoschaltbarer Säuren. Die dargestellten Säuren sollen zukünftig als aktiver Protonencarrier oder als Komponente in lichtgetriebenen Protonenpumpen auf Rotaxanbasis in Membranen eingesetzt werden. Als Stamm- und Vergleichssystem der photoschaltbaren Säuren wurde das 1925 von Tschitschibabin entdeckte 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( $\alpha$ -DNBP) (**7**) verwendet.<sup>[51]</sup> Wird  $\alpha$ -DNBP **7** belichtet, entsteht durch intramolekularen Protonentransfer eine hoch acide und kurzlebige aci-Nitro-Form **OH-7**. Diese tautomerisiert innerhalb kürzester Zeit zum Enamin **NH-7** (Abb. 4.1).<sup>[52-56]</sup>



**Abb. 4.1:** Lichtinduzierter intramolekularer Protonentransfer im  $\alpha$ -DNBP **7**.

Die Bezeichnungen CH, OH und NH beziehen sich auf die Position des Protons.

Dieses System kann aufgrund einer zu geringen thermischen Lebensdauer der NH-Form jedoch nicht in lichtgetriebenen Protonenpumpen eingesetzt werden. Die thermische Halbwertszeit  $t_{1/2}$  der NH-Form beträgt bei Raumtemperatur in Ethanol 4.6 s.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden gezielt Derivatisierungen des Stammsystems zur Verlängerung der thermischen Halbwertszeit des NH-Tautomers durchgeführt. Hierbei wurden vier Konzepte verfolgt. Im Einzelnen waren es die zusätzliche Substitution des Nitroaromaten, das Einfügen eines Substituenten an der Methylen-Einheit, die Änderung des Substitutionsmusters am Heterocyclen und Verwendung verschiedener Heterocyclen. So konnte eine Vielzahl neuer photoschaltbarer Säuren dargestellt werden. Neben einer direkten Synthese der Dinitrobenzylpyridine durch Versetzen des entsprechenden Benzylpyridins mit Nitriersäure wurden zahlreiche dreifachsubstituierte Trinitro- und Dinitrofluorbenzylpyridine dargestellt (Abb. 4.2 und Abb. 4.3). Für Letztere wurde eine eigens publizierte Methode angewendet, bei der die Reaktionsbedingungen auf jede Komponente angepasst wurden.<sup>[36, 60, 87]</sup>

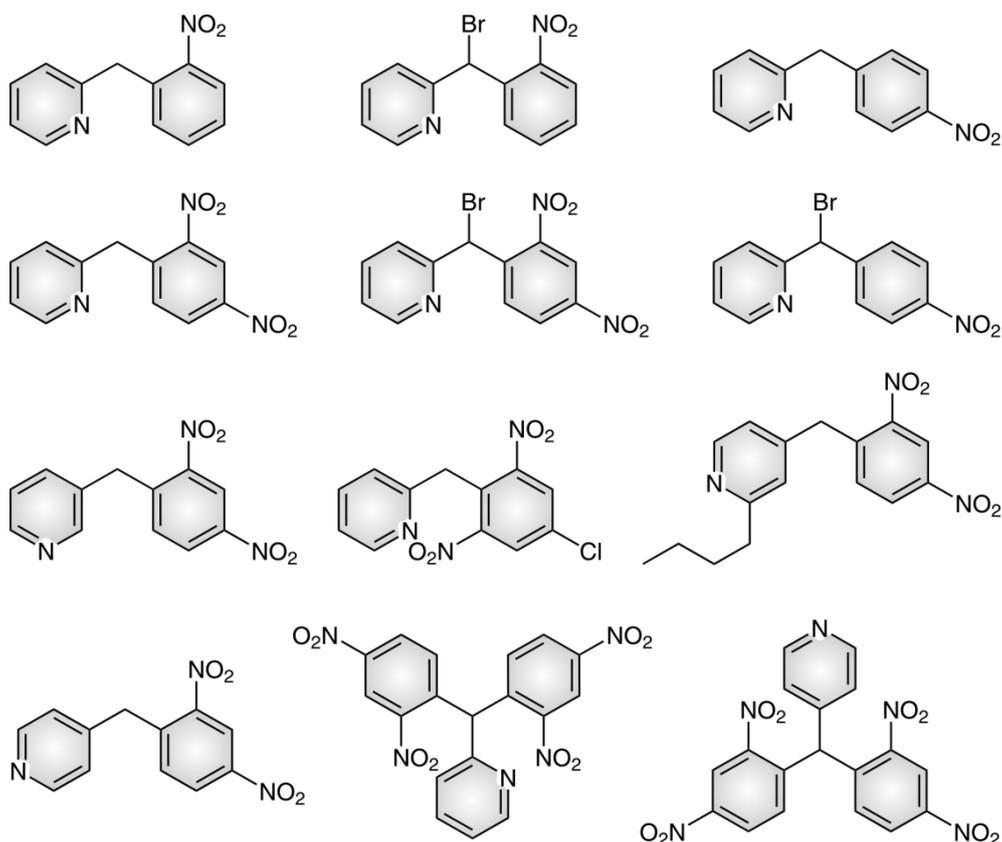
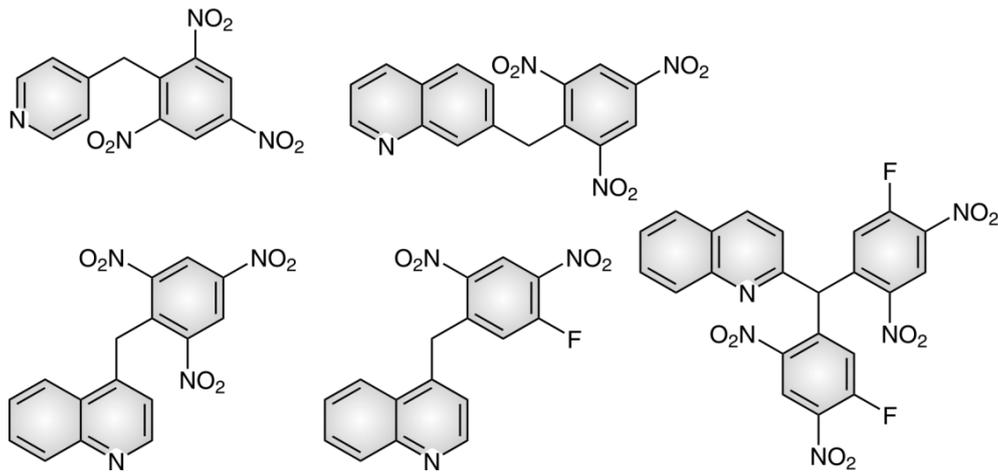


Abb. 4.2.: Erfolgreich dargestellte Mono- und Dinitriertebenzylpyridine

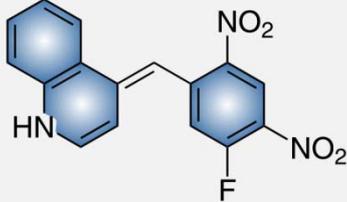
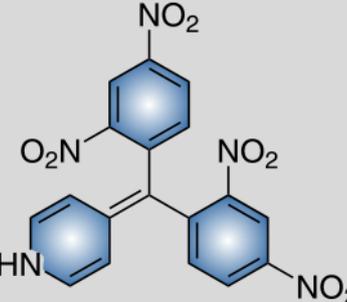
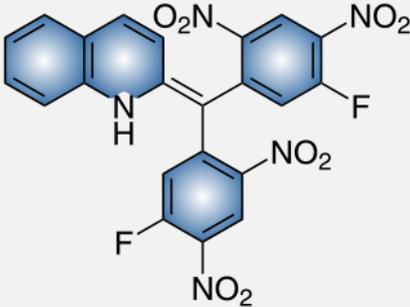


**Abb. 4.3:** Erfolgreich dargestellte dreifachsubstituierte Trinitro- und Dinitrofluorbenzylpyridine.

Nach erfolgter Synthese wurden die thermischen Halbwertszeiten des jeweiligen NH-Tautomers bestimmt und mit der Halbwertszeit des Stammsystems  $\alpha$ -DNBP **7** verglichen (Tab. 4-1).

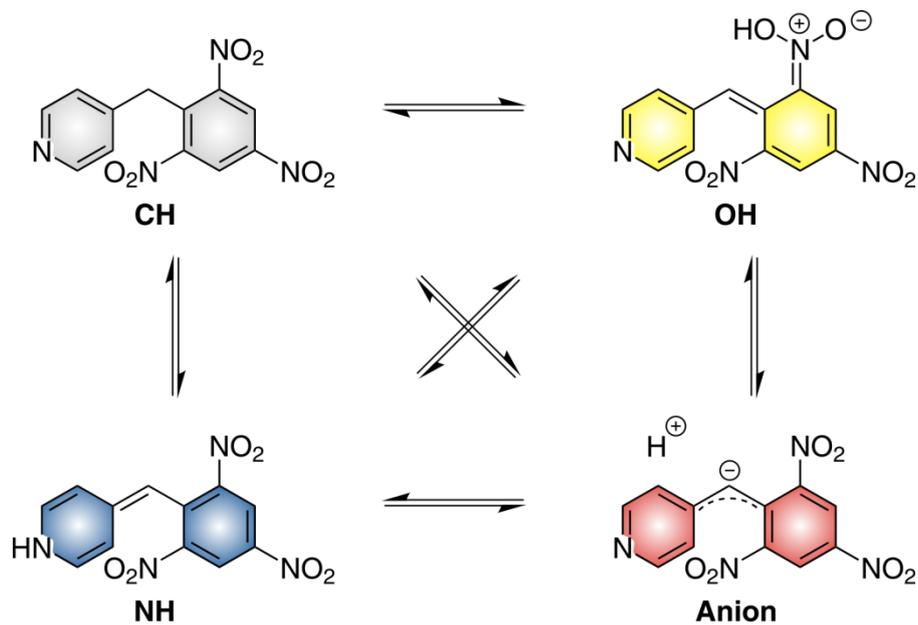
**Tab. 4-1:** Vergleich der thermischen Halbwertszeiten der neu synthetisierten photoschaltbaren Säuren mit dem Stammsystem  $\alpha$ -DNBP **7**.

Photoschaltbare Säure (NH-Form)	$t_{1/2}$	Vergleichsfaktor
<b>7</b>	109 min @ -78 °C 4.6 s @ Raumtemp.	1
<b>35</b>	200 min @ -78 °C	1,8

62		2 min @ Raumtemp.	26
39		100 min @ Raumtemp.	1304
63		270 min @ Raumtemp.	3521

Die thermische Halbwertszeit  $t_{1/2}$  der NH-Form konnte um mehr als das 3500-fache gesteigert werden. Somit sind Nitrobenzylpyridine zugänglich, die auch bei Raumtemperatur in Membranen eingesetzt werden könnten. Faktoren, die im Allgemeinen zur Erhöhung der thermischen Lebenszeit führen, sind eine  $\gamma$ -Substitution des Heterocycluses, eine Dreifachnitrierung des Phenylringes und bis-dinitrobenzyl substituierte Heterocyclen.

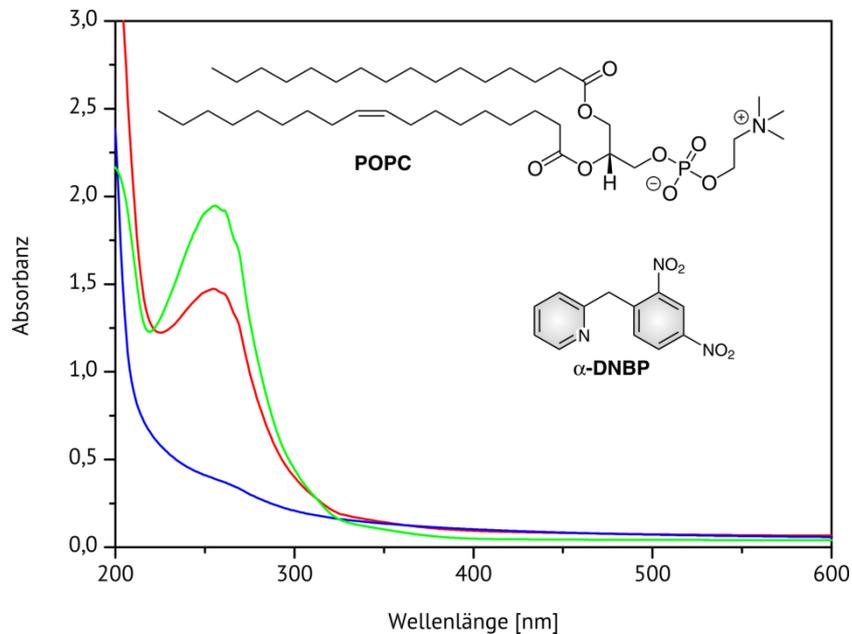
Einige der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten  $\alpha$ -DNBP Derivate zeigen eine charakteristische Blaufärbung des NH-Tautomers, jedoch war es teilweise nicht möglich, die Halbwertszeit zu bestimmen. Durch UV/Vis- und NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde die Ursache für dieses Verhalten gefunden. Nach der photochemischen Anregung der Ausgangsverbindung kommt es in Ethanol bzw. Methanol zur Bildung einer anionischen Form, welche eine Konkurrenzreaktion zur  $\text{CH} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{NH}$  Tautomerie darstellt (Abb. 4.4).



**Abb. 4.4:** Konkurrenzreaktion zwischen Bildung eines Anions und der  $\text{CH} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{NH}$  Tautomerie.

Durch die photochemische Bildung der anionischen Form und die anschließende Rückreaktion wird der pH-Wert der belichteten Lösung kontinuierlich verändert. Die Geschwindigkeit der thermischen Rückreaktion  $\text{NH} \rightarrow \text{CH}$  ist ihrerseits abhängig vom pH-Wert. Somit nimmt sie zu jedem Zeitpunkt der Reaktion einen anderen Wert an. Daher sind eine quantitative Analyse der Kinetik und eine sichere Aufklärung des Mechanismus erschwert.

Nach erfolgreich abgeschlossenen Untersuchungen des photochemischen Verhaltens der Nitrobenzylpyridine wurden erste Versuche unternommen, diese in Membranen einzubauen. So konnte das Stammsystem  $\alpha$ -DNBP **7** in Vesikel eingebaut und durch UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abb. 4.5).

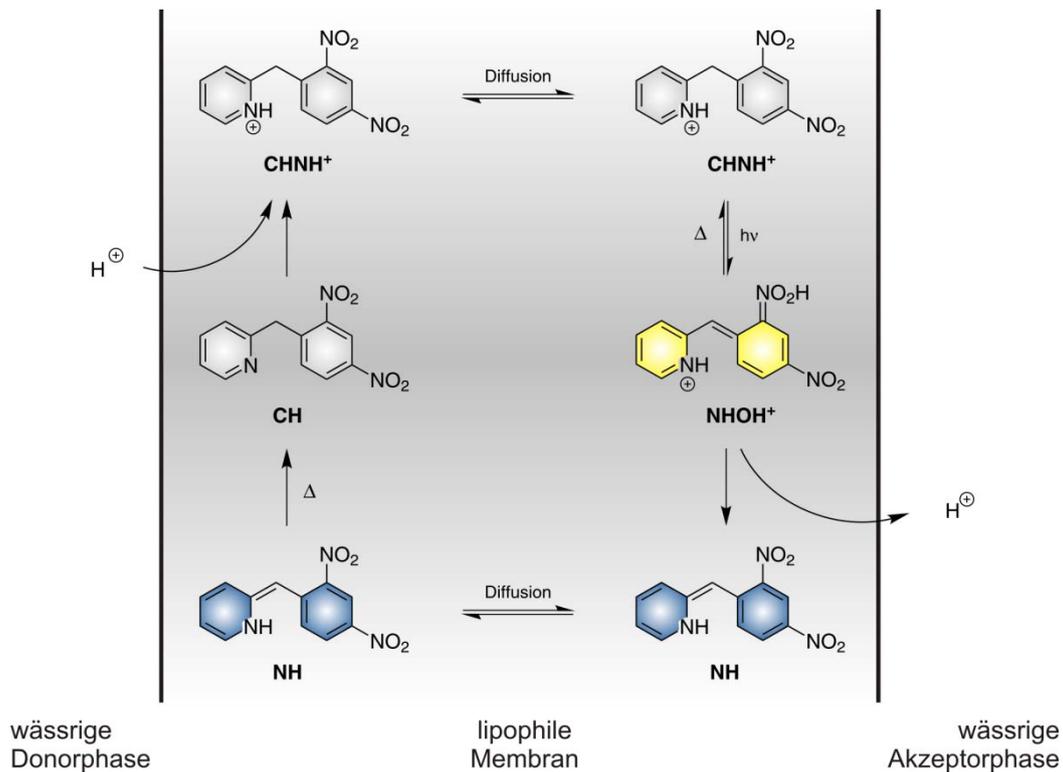


**Abb. 4.5:** : Absorptionsspektren einer wässrigen Lösung reiner Vesikel (blau), einer wässrigen  $\alpha$ -DNBP - Lösung (grün) und einer wässrigen Lösung aus Vesikel mit eingelagertem  $\alpha$ -DNBP **7** (rot).

Die Entstehung des NH-Tautomers von **7** konnte nach Belichtung der Vesikel nicht beobachtet werden. Hierzu sollte in zukünftigen Arbeiten die Kombination des Phospholipids und der photoschaltbaren Säure genauer untersucht werden.

Das Prinzip lichtgetriebener Protonenpumpen, welche Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein werden, ist in Abb. 4.6 und Abb. 4.7 gezeigt. Eine wässrige Donorphase (links in Abb. 4.6) wird durch eine lipophile Membran von einer wässrigen Akzeptorphase (rechts in Abb. 4.6) getrennt. Das Carriermolekül ist in der Membran gelöst und kann ein Proton aus der Donorphase aufnehmen. Durch Diffusion gelangt es zur Akzeptorphase und tautomerisiert dort unter Lichteinfluss zur hoch aciden OH-Form, was eine Abgabe des Protons an die Akzeptorphase zur Folge hat. Das so entstandene

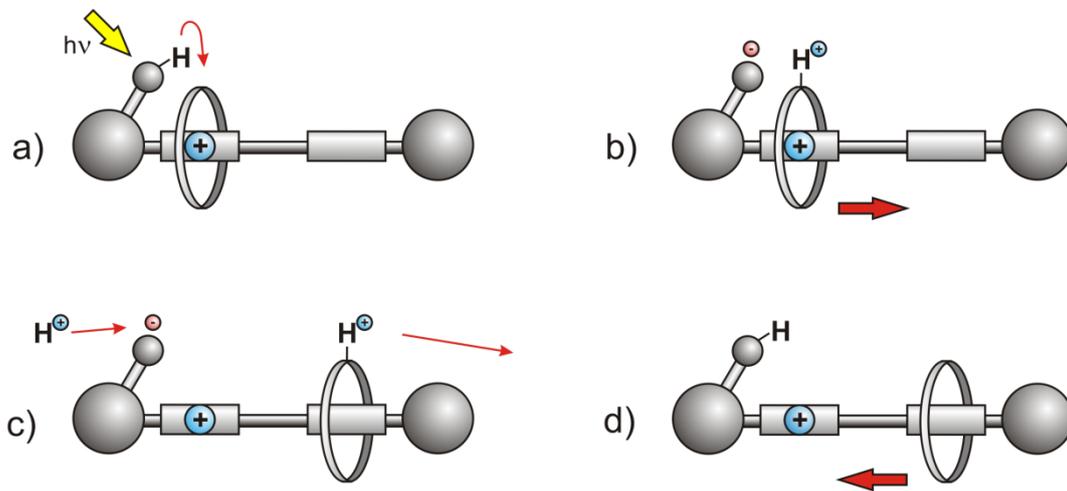
NH-Tautomer diffundiert zurück zur Akzeptorphase. Die thermische Rückreaktion liefert das CH-Tautomer und der Cyclus wird durch Aufnahme eines weiteren Protons wiederholt. Kommt es zu einer verfrühten Tautomerie der NH-Form zurück zur CH-Form, wird diese durch die Akzeptorphase protoniert. Das Resultat wäre der Rücktransport eines Protons.



**Abb. 4.6:** Funktionsprinzip einer lichtgetriebenen Protonenpumpe.

Soll eine lichtgetriebene Protonenpumpe auf Rotaxanbasis realisiert werden, wird dies durch das in Abb. 4.7 gezeigte Prinzip erreicht. Wird an einem Stopper des Rotaxans eine photoschaltbare Säure angebracht, so kann diese durch Belichtung den sich in räumlicher Nähe befindenden Makrocyclus protonieren (Abb. 1.6a). Aufgrund repulsiver elektrostatischer Wechselwirkungen begibt sich der Makrocyclus von der ersten zur zweiten Bindungsstelle (Abb. 1.6b) und kann dort das aufgenommene Proton abgeben (Abb. 1.6c). Die photoschaltbare Säure nimmt ein neues Proton auf und der Makrocyclus kehrt zu seiner Ausgangsposition zurück (Abb. 1.6d).

Durchspannt das Rotaxan die Wand einer Membran, so erreicht man einen gerichteten Transport von Protonen durch die Membran von einer Protonen-Donorphase zur Protonen-Akzeptorphase.



**Abb. 4.7:** Funktionsprinzip einer lichtgetriebenen Protonenpumpe auf Rotaxanbasis

Die Verwendung der Nitrobenzylpyridine in unterschiedlichen Membranarten und eine Verknüpfung einer geeigneter photoschaltbarer Säure mit einem Rotaxan sollten es in Zukunft ermöglichen, das Ziel einer lichtgetriebenen Protonenpumpe zu erreichen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben und wenn nicht anders angegeben ohne weitere Reinigung eingesetzt.

	Firma	Reinheit
Acridin	AlfaAesar	97 %
Ammoniumchlorid	Fluka	99 %
2-Benzylpyridin	Aldrich	98 %
3-Benzylpyridin	TCI	k.A.
4-Benzylpyridin	Acros	98 %
<i>n</i> -Butyllithium	Acros	2 M in Hexan
Cäsiumfluorid	Acros	99 %
Dibenzoylperoxid	ABCR	75 %
1,5-Difluoro-2,4-dinitrobenzol	AlfaAesar	97 %
Diphenyl-2-pyridylmethan	Acros	98 %
Diphenyl-4-pyridylmethan	Sigma	99 %
2-(4-Chlorbenzyl)pyridin	ABCR	97 %
2-(Chlormethyl)pyridin Hydrochlorid	AlfaAesar	98 %
Kaliumfluorid	Merck	99 %
Lithiumdiisopropylamid	Acros	2 M Heptan/Ethylbenzol
Magnesiumsulfat	Merck	98 %
Mangandioxid	Fluka	90 %
2-Methylchinolin	AlfaAesar	97 %
4-Methylchinolin	ABCR	99 %
7-Methylchinolin	TCI	97 %
1-Methylisochinolin	Sigma	97 %
3-Methylisochinolin	Acros	98 %

Methylithium	Acros	1.6 M in Diethylether
2-Methylpyridin	ABCR	98 %
3-Methylpyridin	ABCR	99 %
4-Methylpyridin	Acros	99 %
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Merck	99 %
Natriumcarbonat	Merck	99 %
Natriumhydrogencarbonat	Merck	99 %
Natriumhydroxid	Fluka	97 %
Natriumsulfat	Merck	99 %
Natrium- <i>tert</i> -butanolat	Merck	
Natriumthiosulfat	Fluka	98 %
Nitrobenzol	Fluka	99 %
1-Palmitoyl-2-oleoyl- <i>sn</i> -glycero-		
3-phosphocholine	Avanti Polar Lipids	> 99 %
Phosphorylchlorid	Merck	99 %
Pikrinsäure	Merck	50 % Wasser
Pyridin	Acros	99 %
Salpetersäure	Acros	99.5 %
Schwefelsäure	Merck	95 – 97 %
Triethylsilylchlorid	TCI	97 %
Trimethylsilylchlorid	ABCR	99 %

---

## 5.2 Verwendete Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden mit Ausnahme der deuterierten Lösungsmittel vor der Verwendung destillativ bei vermindertem Druck gereinigt.

Bei Verwendung trockener Lösungsmittel wurde durch mehrstündiges Erhitzen über dem angegebenen Trocknungsmitteldiesem sowie anschließende Destillation gereinigt.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel	Firma	Reinheit
Aceton		Biesterfeld	techn.
Acetonitril	Phosphorpentoxid	Merck	99 %
Benzol		Merck	99.5 %
Chlorbenzol		Acros	99+ %
Chloroform		Biesterfeld	reinst.
Cyclohexan		Biesterfeld	reinst.
Dichlormethan		Biesterfeld	reinst.
Diethylether	Kaliumhydroxid	Biesterfeld	≥ 90 %
Diethylether	Natrium	Biesterfeld	≥ 90 %
Dimethylsulfoxid		AlfaAeser	reinst.
1,4-Dioxan		Acros	99 %
Ethanol		Fa. Walther	reinst.
Etylacetat		Biesterfeld	techn.
Methanol		Fa. Walther	reinst.
<i>N,N</i> -Dimethylformamid		Fluka	99.8 %
<i>o</i> -Dichlorbenzol		Fluka	≥ 99 %
Petrolether (60-90 °C)		Biesterfeld	techn.
Tetrachlorkohlenstoff		Normapur	99 %
Tetrahydrofuran	Kaliumhydroxid	Acros	99 %
Tetrahydrofuran	Natrium	Acros	99 %
Triethylamin		Sigma	≥ 99 %
Toluol	Natrium	Biesterfeld	techn.

### 5.3 Verwendete Chromatographie Adsorbentien

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 0.04 - 0.063 mm) oder basisches Aluminiumoxid (pH = 9.5) der Fa. Fluka (Korngröße 0.05 - 0.15 mm) verwendet. Die Dünnschichtchromatographie wurde mit DC-Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F254) der Fa. Merck durchgeführt.

### 5.4 Verwendete Geräte

#### 5.4.1 Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Melting Point der Fa. Büchi bestimmt.

#### 5.4.2 IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit dem 1600 Series FT-IR-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer unter Verwendung einer Golden-Gate-Diamond ATR-Einheit A531-G aufgenommen. Die Abkürzungen w, m, s stehen für die Signalintensitäten schwach, medium, stark.

#### 5.4.3 Elementaranalysen

Soweit möglich wurden Elementaranalysen der Zielmoleküle durchgeführt. Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden quantitativ mit einem Euro EA 3000 der Fa. Euro Vector bestimmt.

#### 5.4.4 NMR-Spektren

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte, sofern nicht anders angegeben, bei 300 K. Tetramethylsilan (TMS) wurde als interner Standard in Chloroform verwendet. Die Abkürzungen s, d, t, und q beschreiben die beschreiben die Multiplizitätsmuster der H-Atome im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und stehen für Singulett, Dublett, Triplett und Quartett. Die Bezeichnungen  $C_p$ ,  $C_s$ ,  $C_t$  und  $C_q$  geben den Substitutionsgrad des Kohlenstoffatoms, primär, sekundär, tertiär oder quartär im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum an. Zur Zuordnung der Signale wurden mehrdimensionale NMR-Techniken verwendet (COSY, HSQC, HMBC).

Folgende Spektrometer wurden verwendet:

Bruker AC 200  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz)

Bruker ARX 300  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz)

Bruker DRX 500  $^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz)  
 $^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz)  
 $^{19}\text{F}$ -NMR (470.4 MHz)

Bruker AV 600  $^1\text{H}$ -NMR (600.1 MHz)  
 $^{13}\text{C}$ -NMR (150.9 MHz)

#### 5.4.5 Massenspektren

Die EI- und CI-Massenspektren wurden am Massenspektrometer MAT 8230 (EI, 70 eV) bzw. MAT 8200 (CI, Isobutan) der Fa. Finnigan aufgenommen. Die ESI-Massenspektren wurden am Elektrospray-Massenspektrometer Mariner TM der Fa. Applied Biosystems gemessen. Zur Aufnahme der MALDI-TOF-Spektren wurde das MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics (Beschleunigungsspannung 19 kV,

Wellenlänge des Ionisationslasers: 337 nm). Die GC-MS gekoppelte Massenanalyse erfolgte auf einem Gerät 5890 der Firma Hewlett Packard.

#### 5.4.6 UV/Vis-Spektren

Die UV/Vis-Spektren bei Raumtemperatur wurden mit dem Spektrometer Lambda 14 der Fa. Perkin Elmer in Quarzküvetten mit einer Dicke von 10 mm aufgenommen. Die Tieftemperaturmessungen wurden mit einer Tauchsonde der Firma Hellma (1 mm) über einen Lichtwellenleiter mit dem Gerät Varian Cary 5000 bei -78 °C (Aceton/Trockeneis) aufgenommen. Soweit nicht anders angegeben wurden alle Spektren in Ethanol aufgenommen.

#### 5.4.7 Röntgenkristallstrukturen

Die Röntgenstrukturen wurden auf einem Image Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE mit Molybdän- $K_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm SHELXS-97.

#### 5.4.8 Belichtung

Die Belichtungen wurden mit einem LED Power Pen der Fa. Dr. Hoenle UV-Technologie mit einer Wellenlänge von 365 nm ( $\pm$  5 nm) und einer Intensität von 3500 mW/cm<sup>2</sup> durchgeführt.

### 5.4.9 Leitfähigkeiten

Die Messungen der Leitfähigkeiten wurden mit einem Leitfähigkeits-Taschenmessgerät LF-330 der Fa. WTW durchgeführt.

### 5.4.10 pH-Werte

Die Messungen der pH-Werte wurde mit einem pH 330i Messgerät und einer pH-Einstabmesskette E56 der Fa. WTW durchgeführt.

### 5.4.11 Benennung

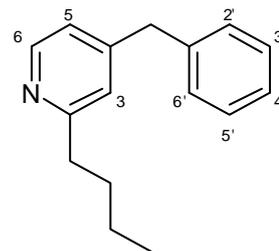
Der IUPAC - Nomenklatur entsprechend sollten die nachfolgenden Moleküle mit Phenylmethyl- an Stelle von Benzyl- benannt werden, der Literatur entsprechend und zur Vereinfachung wurde jedoch meist letzteres gewählt.

## 5.5 Synthesen

### 5.5.1 Synthese der Vorstufen photoschaltbarer Säuren

#### 5.5.1.1 2-Butyl-4-benzylpyridin (**34**)

12.8 mL (80.0 mmol) 4-Benzylpyridin (**33**) in 500 mL trockenem Toluol wurden unter Eiskühlung zügig mit 35.2 mL (88.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt, hierbei verfärbte sich die Lösung rot. Der Ansatz wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 200 mL Wasser entfärbte sich die rote Lösung. Die



Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde zwei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 50 g Mangandioxid auf Aktivkohle versetzt und 45 min bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wurde mit Magnesiumsulfat versetzt und 1 h bei Rumtemp. gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Petrolether/Triethylamin, 1:1:1,  $R_f = 0.78$ ).

**Ausb.:** 10.7 g (47.5 mmol, 59 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.39 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 7.32 – 7.28 (m, 2H,  $H-3', 5'$ ), 7.25 – 7.20 (m, 1H,  $H-4'$ ), 7.16 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $H-2', 6'$ ), 6.96 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 6.89 (dd,  $J = 5.1, 1.4$  Hz, 1H,  $H-5$ ), 3.92 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.77 – 2.68 (m, 2H,  $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.68 (dt,  $J = 15.4, 7.7$  Hz, 2H,  $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.37 (m, 2H,  $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 0.92 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 162.6 ( $\text{C}_q$ , C-2), 150.1 ( $\text{C}_t$ , C-6), 149.3 ( $\text{C}_q$ , C-4), 139.2 ( $\text{C}_q$ , C-1'), 129.0 ( $\text{C}_t$ , C-2',6'), 128.7 ( $\text{C}_t$ , C-3',5'), 126.6 ( $\text{C}_t$ , C-4'), 123.1 ( $\text{C}_t$ , C-3), 121.5 ( $\text{C}_t$ , C-5), 41.3 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 38.1 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 32.1 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

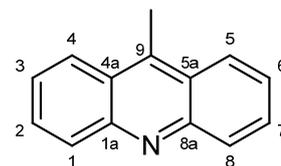
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 225.1 (2)  $[\text{M}]^+$ .

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 226.2 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

<b>EA:</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}$	ber.:	N 6.22 %	C 85.28 %	H 8.50 %
		gef.:	N 6.18 %	C 85.67 %	H 8.62 %

### 5.5.1.2 9-Methylacridin (68)

5.00 g (27.9 mmol) Acridin (**67**) wurden in 150 mL trockenem Toluol gelöst. Unter Schutzgas und Eiskühlung wurden 18.8 mL (30.0 mmol) Methyllithium (1.6 M in Diethylether) zugüg



hinzugefügt. Die Kühlung wurde entfernt und die tiefrote Lösung wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurden 150 mL Wasser hinzugefügt, hierbei färbte sich die Lösung orange. Es wurde für weitere 15 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 20 g Mangandioxid versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Diethylether/Cyclohexan, 1:3,  $R_f$  = 0.01).

**Ausb.:** 1.04 g (5.38 mmol, 19 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.27 - 8.23 (m, 4H, *H*-1,4,8,5), 7.79 - 7.75 (m, 2H, *H*-2,7), 7.57 (ddd, *J* = 8.7, 6.5, 1.2 Hz, 2H, *H*-3,6), 3.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

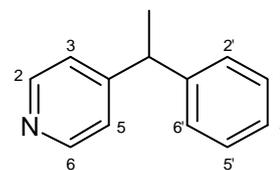
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.4 ( $\text{C}_q$ , C-1a,8a), 136.0 ( $\text{C}_q$ , C-9), 130.3 ( $\text{C}_t$ , C-1,8), 129.8 ( $\text{C}_t$ , C-2,7), 125.7 ( $\text{C}_q$ , C-4a,5a), 125.4 ( $\text{C}_s$ , C-3,6), 124.5 ( $\text{C}_s$ , C-4,5), 13.6 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_3$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 193.1 (100)  $[\text{M}]^+$ , 179.0 (19)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ .

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 194.1 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 180.0 (12)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ .

### 5.5.1.3 4-(1-Phenylethyl)pyridin (69)

12.8 mL (80.0 mmol) 4-Benzylpyridin (**33**) in 500 mL trockenem Toluol wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C zügig mit 53.4 mL (85.5 mmol) Methyllithium (1.6 M in Diethylether) versetzt. Der Ansatz wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden vorsichtig unter Eiskühlung 200 mL Wasser hinzugefügt. Hierbei entfärbte sich die rote Lösung. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde zwei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 50 g Mangandioxid auf Aktivkohle versetzt und 45 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Magnesiumsulfat wurde die Suspension weitere 60 min gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Petrolether/Triethylamin, 7:7:3,  $R_f$  = 0.4).



**Ausb.:** 5.20 g (28.4 mmol, 36 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.46 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 2H,  $H_{2,6}$ ), 7.29 – 7.24 (m, 2H,  $H_{3',5'}$ ), 7.18 – 7.14 (m, 3H,  $H_{2',4',6'}$ ), 7.08 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 2H,  $H_{3,5}$ ), 4.06 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 1H,  $\text{CH}$ ), 1.59 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

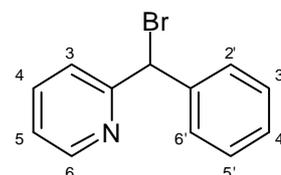
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 155.0 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-4}$ ), 149.8 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-2,6}$ ), 144.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-1'}$ ), 128.6 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-3',5'}$ ), 127.6 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-2',6'}$ ), 126.6 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-4'}$ ), 122.9 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-3,5}$ ), 44.2 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{CH}$ ), 21.0 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 183.1 (63)  $[\text{M}]^+$ , 168.1 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 105.0 (20)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_4\text{N}]^+$ .

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 184.1 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

#### 5.5.1.4 2-((Bromphenyl)methyl)pyridin (25)

Zu 15.0 g (89.2 mmol) 2-Benzylpyridin (**16**) in 100 mL Tetrachlorkohlenstoff wurden 17.0 g (95.5 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10.0 mg (41.3  $\mu\text{mol}$ ) Dibenzoylperoxid hinzugegeben. Die Lösung wurde 6 h zum Rückfluss erhitzt und hierbei mit einer



80 W UV-Breitbandlampe belichtet. Die Lösung wurde mit einer wässr. ges. Natriumthiosulfat Lösung gewaschen, die Phasen getrennt und die org. Phase mit Chloroform gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan/Cyclohexan, 5:1,  $R_f$  = 0.37).

**Ausb.:** 2.05 g (8.26 mmol, 9 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.62 – 8.60 (m, 1H, *H*-6), 7.67 (td,  $J$  = 7.7, 1.8 Hz, 1H, *H*-4), 7.58 (dd,  $J$  = 8.0, 2.3 Hz, 2H, *H*-2',6'), 7.55 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, *H*-3), 7.36 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, *H*-3',5'), 7.32 – 7.28 (m, 1H, *H*-4'), 7.18 (dd,  $J$  = 7.5, 4.8 Hz, 1H, *H*-2), 6.31 (s, 1H, *CHBr*).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 159.6 ( $\text{C}_q$ , *C*-2), 149.3 ( $\text{C}_t$ , *C*-6), 147.7 ( $\text{C}_t$ , *C*-5), 137.1 ( $\text{C}_t$ , *C*-4), 133.7 ( $\text{C}_t$ , *C*-1'), 128.6 ( $\text{C}_t$ , *C*-3',5'), 128.4 ( $\text{C}_t$ , *C*-2',6'), 122.9 ( $\text{C}_t$ , *C*-3), 122.8 ( $\text{C}_t$ , *C*-4'), 55.1 ( $\text{C}_s$ , *CHBr*).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 247.1 (100) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>.

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 248.1 (76) [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>.

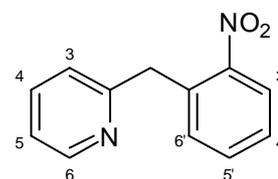
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3045 (w), 3005 (w), 1585 (m), 1571 (m), 1493 (m), 1466 (m), 1454 (m), 1431 (s), 1276 (m), 1200 (m), 1150 (m), 993 (m), 776 (m), 755 (m), 741 (s), 689 (s), 635 (s), 616 (m), 606 (s), 584 (s).

<b>EA:</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrN}$	ber.:	N 5.65 %	C 58.09 %	H 4.06 %
		gef.:	N 5.71 %	C 60.15 %	H 4.04 %

## 5.5.2 Synthese der mononitrierten Benzylpyridine

### 5.5.2.1 2-(2-Nitrobenzyl)pyridin (**14**)<sup>[63]</sup>

2-(Chlormethyl)pyridin Hydrochlorid wurde mit einer wässr. 5 % Natriumhydroxid Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die wässr. Phase wurde mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zu einer



Suspension aus 10.2 g (106 mmol) Natrium-*tert*-butoxid in 50 mL trockenem Dimethylsulfoxid wurden unter starkem Rühren tropfenweise 5.00 g (30.4 mmol) 2-(Chlormethyl)pyridin (**12**) und 4.11 g (3.40 mL, 33.4 mmol) Nitrobenzol (**13**) hinzugefügt. Die Lösung wurde unter Schutzgas 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit einer ges. Ammoniumchlorid Lösung versetzt. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Man erhielt eine braune viskose Flüssigkeit. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Ethylacetat/Cyclohexan, 1:1,  $R_f = 0.41$ ).

**Ausb.:** 1.75 g (8.21 mmol, 27 %).

**Lit.**<sup>[63]</sup>: 26 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 8.48 (dd,  $J = 4.8, 0.6$  Hz, 1H, *H*-6), 7.94 (dd,  $J = 8.1, 1.1$  Hz, 1H, *H*-3'), 7.58 (td,  $J = 7.7, 1.8$  Hz, 1H, *H*-5'), 7.53 (td,  $J = 7.6, 1.2$  Hz, 1H, *H*-4), 7.40 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, *H*-4'), 7.39 – 7.35 (m, 1H, *H*-3), 7.16 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, *H*-6'), 7.10 (dd,  $J = 7.2, 5.2$  Hz, 1H, *H*-5), 4.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

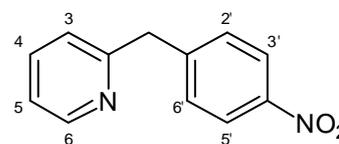
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 158.6 (C<sub>t</sub>, C-2), 149.3 (C<sub>t</sub>, C-6), 136.4 (C<sub>t</sub>, C-5'), 134.0 (C<sub>q</sub>, C-1'), 133.1 (C<sub>t</sub>, C-4'), 133.0 (C<sub>t</sub>, C-4), 127.7 (C<sub>t</sub>, C-3), 124.8 (C<sub>q</sub>, C-3'), 123.3 (C<sub>t</sub>, C-6'), 121.6 (C<sub>t</sub>, C-5), 41.1 (C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 214.1 (42)  $[M]^+$ , 168.1 (77)  $[M-NO_2]^+$ .

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 215.1 (100)  $[M+H]^+$ .

### 5.5.2.2 2-(4-Nitrobenzyl)pyridin (**15**)<sup>[63]</sup>

2-(Chlormethyl)pyridin Hydrochlorid wurde mit einer wässr. 5 % Natriumhydroxid Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die wässr. Phase wurde mit Diethylether extrahiert, über



Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zu einer Suspension aus 9.60 g (99.9 mmol) Natrium-*tert*-butoxid in 100 mL trockenem Dimethylsulfoxid wurden unter starkem Rühren tropfenweise 5.00 g (30.4 mmol) 2-(Chlormethyl)pyridin (**12**) und 4.11 g (3.40 mL, 33.4 mmol) Nitrobenzol (**13**) hinzugefügt. Die Lösung wurde unter Schutzgas 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit einer ges. Ammoniumchlorid Lösung versetzt. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Man erhielt eine braune viskose Flüssigkeit. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Ethylacetat/Cyclohexan, 1:1,  $R_f$  = 0.36).

**Ausb.:** 733 mg (3.42 mmol, 11 %).

**Lit.** <sup>[63]</sup>: 40 %.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.56 (dd,  $J$  = 4.8, 0.7 Hz, 1H, *H*-6), 8.15 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H, *H*-3',5'), 7.63 (td,  $J$  = 7.7, 1.8 Hz, 1H, *H*-4), 7.43 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H, *H*-2',6'), 7.18 - 7.14 (m, 2H, *H*-3,5), 4.25 (s, 2H,  $CH_2$ ).

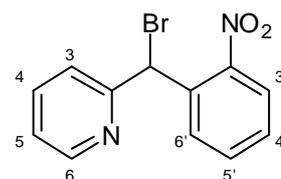
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 159.0 ( $\text{C}_q$ , C-2), 149.8 ( $\text{C}_t$ , C-6), 147.2 ( $\text{C}_q$ , C-4'), 146.7 ( $\text{C}_q$ , C-1'), 136.9 ( $\text{C}_t$ , C-4), 129.8 ( $\text{C}_q$ , C-2',6'), 123.8 ( $\text{C}_t$ , C-3',5'), 123.3 ( $\text{C}_t$ , C-3), 121.8 ( $\text{C}_t$ , C-5), 44.3 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 214.1 (42)  $[\text{M}]^+$ , 168.1 (77)  $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ .

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 215.1 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 5.5.2.3 2-(Brom(2-nitrobenzyl)pyridin (21)

Zu 557 mg (2.30 mmol) 2-(2-Nitrobenzyl)pyridin (**14**) in 25 mL Tetrachlorkohlenstoff wurden 460 mg (2.30 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10.0 mg (41.3  $\mu\text{mol}$ ) Dibenzoylperoxid hinzugegeben. Die Lösung wurde 12 h zum Rückfluss erhitzt.



Anschließend wurden weitere 46.0 mg (230  $\mu\text{mol}$ ) *N*-Bromsuccinimid und 1.00 mg (4.13  $\mu\text{mol}$ ) Dibenzoylperoxid hinzugegeben. Die Lösung wurde 2 h zum Rückfluss erhitzt, mit einer ges. wässr. Natriumthiosulfat Lösung gewaschen, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Chloroform gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Cyclohexan, 3:1,  $R_f$  = 0.79).

**Ausb.:** 162 mg (0.553 mmol, 24 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.58 - 8.56 (m, 1H, H-6), 8.14 (dd,  $J$  = 7.9, 1.1 Hz, 1H, H-3'), 7.89 (dd,  $J$  = 8.2, 1.2 Hz, 1H, H-6'), 7.69 (td,  $J$  = 7.7, 1.8 Hz, 1H, H-4), 7.64 (td,  $J$  = 8.0, 1.2 Hz, 1H, H-4'), 7.54 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, H-3), 7.43 (td,  $J$  = 7.8, 1.2 Hz, 1H, H-5'), 7.18 (dd,  $J$  = 7.5, 4.9 Hz, 1H, H-5), 6.97 (s, 1H, C#HBr).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 157.0 ( $\text{C}_q$ , C-2), 149.6 ( $\text{C}_t$ , C-6), 147.7 ( $\text{C}_q$ , C-2'), 137.2 ( $\text{C}_q$ , C-4), 134.1 ( $\text{C}_q$ , C-1'), 133.7 ( $\text{C}_t$ , C-5), 133.3 ( $\text{C}_q$ , C-4'), 129.2 ( $\text{C}_t$ , C-5'), 124.5 ( $\text{C}_t$ , C-6'), 123.2 ( $\text{C}_t$ , C-3'), 123.1 ( $\text{C}_t$ , C-3), 48.3 ( $\text{C}_s$ , CHBr).

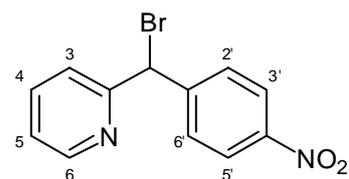
**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 293.1 (76), 295.0 (78)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3052 (w), 2853 (w), 1953 (w), 1685 (m), 1604 (w), 1586 (m), 1572 (m), 1519 (s), 1466 (m), 1433 (m), 1346 (s), 1308 (s), 1286 (m), 1242 (m), 1144 (m), 994 (m), 938 (m), 846 (m), 786 (m), 781 (m), 739 (s), 707 (s), 669 (s), 634 (s), 616 (s).

**EA:**  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_2$  ber.: N 9.56 % C 49.17 % H 3.09 %  
 gef.: N 9.16 % C 49.96 % H 3.08 %

#### 5.5.2.4 2-(Brom(4-nitrobenzyl)pyridin (23)

Eine Lösung aus 733 mg (3.42 mmol) 2-(4-Nitrobenzyl)pyridin (**15**) und 609 mg (3.42 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 10.0 mg (41.3  $\mu\text{mol}$ )



Dibenzoylperoxid versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 50 mL ges. wässr. Natriumthiosulfat Lösung abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan/Cyclohexan, 2:1,  $R_f$  = 0.42).

**Ausb.:** 472 mg (161  $\mu\text{mol}$ , 65 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.61 (dd,  $J = 4.0, 0.8$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 8.21 – 8.18 (m, 2H,  $H-H-3',5'$ ), 7.75 – 7.72 (m, 3H,  $H-4, 2',6'$ ), 7.57 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 7.26 – 7.23 (m, 1H,  $H-5$ ), 6.26 (s, 1H,  $\text{CHBr}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 158.2 ( $\text{C}_q, C-1$ ), 149.7 ( $\text{C}_q, C-4'$ ), 149.6 ( $\text{C}_t, C-6$ ), 147.1 ( $\text{C}_q, C-1'$ ), 137.4 ( $\text{C}_t, C-4$ ), 128.9 ( $\text{C}_t, C-2',6'$ ), 123.8 ( $\text{C}_t, C-3',5'$ ), 122.9 ( $\text{C}_t, C-5$ ), 122.1 ( $\text{C}_t, C-3$ ), 52.5 ( $\text{C}_p, \text{CHBr}$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 293.1 (6)  $[\text{M}]^+$ , 291.1 (6)  $[\text{M}]^+$ , 213.1 (100)  $[\text{M-Br}]^+$ , 167.1 (78)  $[\text{M-Br-NO}_2]^+$ .

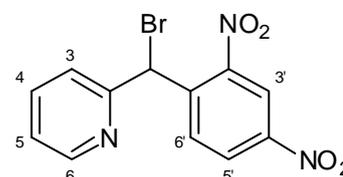
**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 293.1 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 295.1 (94)  $[\text{M+H}]^+$ .

<b>EA:</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_2$	ber.:	N 9.56 %	C 49.17 %	H 3.09 %
		gef.:	N 9.19 %	C 50.15 %	H 3.08 %

### 5.5.3 Synthese der Dinitriertenbenzylpyridine

#### 5.5.3.1 2-(Brom(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin (19)<sup>[64]</sup>

Zu 2.00 g (7.72 mmol) 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (7) in 20 mL Tetrachlorkohlenstoff wurden 1.38 mg (7.72 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10.0 mg (41.3  $\mu\text{mol}$ )



Dibenzoylperoxid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt und erneut mit 1.97 g (11.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid sowie 1.00 mg (4.13  $\mu\text{mol}$ ) Dibenzoylperoxid versetzt und weitere 2 h erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde

säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent Chloroform,  $R_f = 0.31$ ) gereinigt. Es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 2.19 g (6.48 mmol, 84 %)

**Lit.:** 51 %.

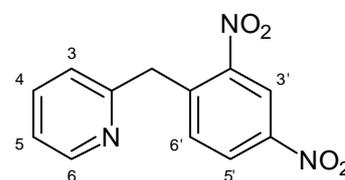
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.77 (t,  $J = 1.4$  Hz, 1H,  $H-3'$ ), 8.53 (ddd,  $J = 4.8, 1.8, 0.9$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 8.48 (d,  $J = 1.4$  Hz, 2H,  $H-5',6'$ ), 7.81 - 7.71 (m, 1H,  $H-4$ ), 7.62 (dt,  $J = 7.9, 0.9$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 7.24 (ddd,  $J = 7.5, 4.8, 1.2$  Hz, 1H,  $H-5$ ), 6.95 (s, 1H,  $\text{CHBr}$ ).

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 337.9 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 5.5.3.2 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**7**)<sup>[54]</sup>

Zu 6.20 mL (148 mmol) 100 % Salpetersäure wurden unter Eiskühlung 8.70 mL (162 mmol) konz. Schwefelsäure hinzugefügt.

5.00 mL (31.0 mmol) 2-Benzylpyridin (**16**) in 5 mL konz.



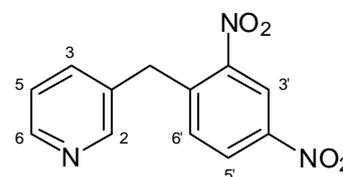
Schwefelsäure wurden vorsichtig unter Eiskühlung mit der zuvor frisch hergestellt Nitriersäure versetzt. Die Temperatur wurde hierbei zwischen 5 und 15 °C gehalten. Der Ansatz wurde anschließend 3 h bei 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Mischung auf Eis gegeben und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Die vereinigten Feststoffe wurden aus Ethanol umkristallisiert und anschließend Säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Eluent: Ethylacetat/Cyclohexan, 1:1,  $R_f = 0.6$ ).

**Ausb.:** 4.40 g (17.0 mmol, 55 %) **Lit.<sup>[51]</sup>:** 70 %.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.27 – 8.23 (m, 3H, *H*-6,3',5'), 7.79 – 7.75 (m, 2H, *H*-4,6'), 7.57 (ddd, *J* = 8.7, 6.5, 1.2 Hz, 2H, *H*-3,5), 3.15 (s, 3H, CH<sub>2</sub>).

### 5.5.3.3 3-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (30)

Zur Herstellung der Nitriersäure wurden unter Eiskühlung 6.20 mL (148 mmol) 100 % Salpetersäure mit 8.70 mL (162 mmol) konz. Schwefelsäure versetzt.



In einem 25 mL Dreihalskolben wurden 2.00 g (11.8 mmol)

3-Benzylpyridin (**32**) mit 2 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Anschließend wurde unter Eiskühlung tropfenweise Nitriersäure zugefügt, sodass die Temperatur 10 °C nicht überschritt. Nach Zugabe der Nitriersäure wurde der Reaktionsansatz 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen wobei nach 15 min ein weiß-gelber Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abgesaugt, die wässr. Phase wurde mit Natriumcarbonat basifiziert und mit Dichlormethan gewaschen. Der zuvor abgesaugte Feststoff wurde in der org. Phase gelöst und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen gelben Feststoff der aus Ethanol umkristallisiert wurde.

**Ausb.:** 2.54 g (9.82 mmol, 83 %).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  (ppm) = 8.95 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, *H*-3'), 8.79 (dd, *J* = 1.4, 0.7 Hz, 1H, *H*-2), 8.76 (dd, *J* = 5.6, 0.6 Hz, 1H, *H*-6), 8.59 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 1H, *H*-5'), 8.44 – 8.40 (m, 1H, *H*-6'), 8.00 (ddd, *J* = 8.1, 5.7, 0.5 Hz, 1H, *H*-5), 7.92 – 7.89 (m, 1H, *H*-4), 4.70 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD):**  $\delta$  (ppm) = 150.5 (C<sub>q</sub>, C-2'), 148.9 (C<sub>q</sub>, C-4'), 146.9 (C<sub>t</sub>, C-6'), 143.9 (C<sub>t</sub>, C-2), 142.3 (C<sub>t</sub>, C-6), 140.4 (C<sub>q</sub>, C-3), 139.8 (C<sub>q</sub>, C-1'), 135.9 (C<sub>t</sub>, C-4), 128.9 (C<sub>t</sub>, C-5'), 127.8 (C<sub>t</sub>, C-5), 121.9 (C<sub>t</sub>, C-3'), 36.5 (C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>).

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 259.0 (37) [M]<sup>+</sup>, 242.1 (59) [M-OH]<sup>+</sup>.

**MS (CI, pos. Isobutan):** m/z (%) = 260.1 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

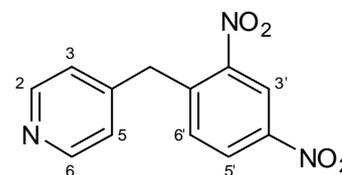
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3133 (w), 3063 (w), 3047 (w), 2551 (w), 2151 (w), 2015 (w), 1609 (m), 1534 (s), 1470 (m), 1443 (m), 1415 (s), 1340 (s), 1291 (s), 1149 (m), 1126 (m), 1062 (m), 1034 (m), 1019 (m), 902 (s), 869 (m), 825 (s), 785 (m), 717 (s), 679 (s), 651 (m), 594 (s).

<b>EA:</b>	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NSi <sub>2</sub>	ber.:	N 16.21 %	C 55.60 %	H 3.50 %
		gef.:	N 16.67 %	C 44.73 %	H 2.89 %

**Smp.:** 146 °C (Zersetzung).

#### 5.5.3.4 4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (**31**)

Zu 6.20 mL (148 mmol) 100 % Salpetersäure wurden unter Eiskühlung 8.70 mL (162 mmol) konz. Schwefelsäure hinzugefügt.



Die frisch hergestellte Nitriersäure wurde vorsichtig zu 5.00 mL (31.0 mmol) 4-Benzylpyridin (**33**) hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur wurde hierbei zwischen 0 und 10 °C gehalten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung auf Eis gegeben

und solange mit Natriumcarbonat versetzt, bis der pH-Wert 7 unterschritten. Der Ansatz wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Man erhielt eine gelbe viskose Flüssigkeit. Die Aufreinigung erfolgte an Kieselgel (Eluent: Ethylacetat/Cyclohexan/Triethylamin, 4:2:1,  $R_f = 0.41$ ).

**Ausb.:** 5.78 g (22.3 mmol, 72 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.85 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H,  $H-3'$ ), 8.55 (dd,  $J = 4.4, 1.6$  Hz, 2H,  $H-2,6$ ), 8.43 (dd,  $J = 8.5, 2.4$  Hz, 1H,  $H-5'$ ), 7.56 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H,  $H-6'$ ), 7.08 (dd,  $J = 4.5, 1.6$  Hz, 2H,  $H-3,5$ ), 4.42 (s,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 150.4 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-2,6}$ ), 149.1 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-4}$ ), 147.0 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-2}'$ ), 145.9 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-4}'$ ), 140.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-1}'$ ), 133.9 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-6}'$ ), 127.4 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-5}'$ ), 123.9 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-3,5}$ ), 120.7 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-3}'$ ), 37.9 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 259.0 (22)  $[\text{M}]^+$ , 242.1 (100)  $[\text{M-OH}]^+$ .

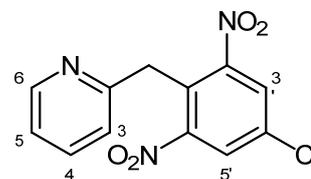
**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 260.1 (100)  $[\text{M+H}]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3104 (w), 3031 (w), 2872 (w), 1597 (s), 1527 (s), 1415 (m), 1342 (s), 1219 (w), 1147 (w), 1121 (w), 1065 (m), 995 (w), 914 (m), 834 (s), 786 (s), 729 (m).

<b>EA:</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$	ber.:	N 16.21 %	C 55.60 %	H 3.50 %
		gef.:	N 16.24 %	C 56.24 %	H 3.51 %

### 5.5.3.5 2-(4'-Chlor-2',6'-dinitrobenzyl)pyridin (**18**)

Zur Herstellung der Nitriersäure wurden unter Eiskühlung 6.20 mL (148 mmol) 100 % Salpetersäure mit 8.70 mL (162 mmol) konz. Schwefelsäure versetzt.



Zu 5.00 g (24.5 mmol) 2-(4'-Chlorbenzyl)pyridin (**17**) in 5 mL

konz. Schwefelsäure wurde die zuvor hergestellte Nitriersäure hinzugefügt. Die Temperatur wurde hierbei zwischen 0 und 15 °C gehalten. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 3 h bei 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mL Wasser hinzugefügt. Hierbei fiel ein gelber Feststoff aus. Die Suspension wurde mit Natriumcarbonat basifiziert. Anschließend wurden 100 mL Dichlormethan hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde zwei Mal mit Dichlormethan gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die anschließende Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1,  $R_f = 0.4$ ) führte zum gewünschten Produkt. Man erhielt einen weiß-gelben Feststoff.

**Ausb.:** 4.10 g (13.9 mmol, 57 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.57 (dd,  $J = 5.5, 1.8$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 7.94 (s, 2H,  $H-3',5'$ ), 7.69 (td,  $J = 7.7, 1.8$  Hz, 1H,  $H-4$ ), 7.24 – 7.21 (m, 2H,  $H-3,5$ ), 4.24 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 156.9 ( $\text{C}_q$ ,  $C-2$ ), 150.1 ( $\text{C}_t$ ,  $C-6$ ), 149.4 ( $\text{C}_q$ ,  $C-2',6'$ ), 141.4 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4'$ ), 137.3 ( $\text{C}_t$ ,  $C-4$ ), 128.3 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3',5'$ ), 123.3 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3$ ), 122.5 ( $\text{C}_t$ ,  $C-5$ ), 118.2 ( $\text{C}_q$ ,  $C-1'$ ), 43.0 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 292.0 (100)  $[\text{M}]^+$ , 246.0 (70)  $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ , 200.0 (69)  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+$ .

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 294.0 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3087 (w), 2989 (w), 1590 (m), 1533 (s), 1474 (m), 1435 (s), 1345 (s), 1141 (m), 1092 (m), 1065 (m), 995 (m), 949 (m), 909 (m), 811 (m), 774 (s), 749 (s), 722 (s), 652 (s), 625 (m), 551 (w), 503 (s).

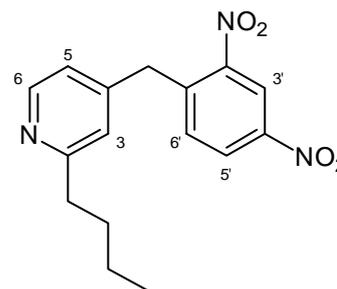
**EA:** C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ber.: N 14.31 % C 49.08 % H 2.75 %  
gef.: N 14.02 % C 48.96 % H 2.66 %

**Smp:** 85 °C.

### 5.5.3.6 2-Butyl-4-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin (35)

Zur Herstellung der Nitriersäure wurden 6.20 mL (148 mmol) 100 % Salpetersäure unter Eiskühlung mit 8.70 mL (162 mmol) konz. Schwefelsäure versetzt.

Die frisch hergestellte Nitriersäure wurde unter Eiskühlung zu einer Mischung aus 2.42 g (10.7 mmol) 4-Benzyl-2-butylpyridin (**34**) in 3 mL konz. Schwefelsäure tropfenweise hinzugefügt, sodass die Temperatur 10 °C nicht überschritt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 3 h bei 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde diese auf Eis gegeben, hierbei fiel ein gelber Niederschlag aus. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit einer ges. wässr. Natriumhydrogencarbonat Lösung versetzt und 10 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit Dichlormethan extrahiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin, 7:7:3,  $R_f$  = 0.71).



**Ausb.:** 2.84 g (8.99 mmol, 84 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 8.84 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H,  $H$ -3'), 8.45 (d,  $J$  = 5.1 Hz, 1H,  $H$ -6), 8.41 (dd,  $J$  = 8.5, 2.4 Hz, 1H,  $H$ -5'), 7.52 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H,  $H$ -3), 6.92 (s, 1H,  $H$ -3), 6.86 (dd,  $J$  = 5.1, 1.6 Hz, 1H,  $H$ -5), 4.37 (s, 2H,  $CH_2$ ), 2.77 – 2.72 (m, 2H, Ar- $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_3$ ), 1.70 – 1.65 (m, 2H, Ar- $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_3$ ), 1.36 (m, 2H, Ar- $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_3$ ), 0.92 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H, Ar- $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 163.4 ( $C_q$ ,  $C$ -2), 149.6 ( $C_t$ ,  $C$ -6), 149.1 ( $C_q$ ,  $C$ -2'), 146.9 ( $C_q$ ,  $C$ -4'), 146.0 ( $C_q$ ,  $C$ -4), 140.7 ( $C_q$ ,  $C$ -1'), 133.8 ( $C_t$ ,  $C$ -6'), 127.3 ( $C_t$ ,  $C$ -5'), 122.9 ( $C_t$ ,  $C$ -3), 121.2 ( $C_t$ ,  $C$ -5), 120.6 ( $C_t$ ,  $C$ -3'), 38.0 ( $C_s$ ,  $CH_2$ ), 37.9 ( $C_s$ , Ar- $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_3$ ), 31.9 ( $C_s$ , Ar- $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_3$ ), 22.4 ( $C_s$ , Ar- $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_3$ ), 13.9 ( $C_p$ , Ar- $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_3$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 315.2 (3) [M]<sup>+</sup>.

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 316.2 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3102 (w), 2958 (w), 2928 (w), 2860 (w), 1600 (s), 1530 (s), 1412 (m), 1342 (s), 1062 (m), 913 (m), 834 (s), 801 (m), 730 (m).

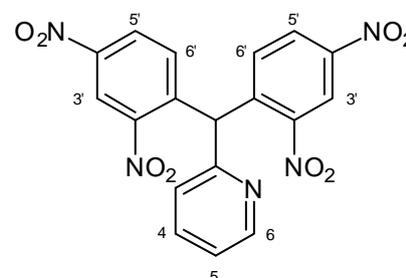
**EA:** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ber.: N 13.33 % C 60.94 % H 5.43 %  
gef.: N 12.86 % C 61.57 % H 5.45 %

## 5.5.4 Synthese der Bis-dinitriertenbenzylpyridine

### 5.5.4.1 2-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin (38)

Zur Herstellung der Nitriersäure wurden unter Eiskühlung 6.20 mL (148 mmol) 100 % Salpetersäure mit 8.70 mL (162 mmol) konz. Schwefelsäure versetzt.

Unter Eiskühlung wurden 1.30 g (5.30 mmol) 2-(Diphenylmethyl)pyridin (36) in 2.00 mL konz.



Schwefelsäure vorgelegt, mit der zuvor frisch hergestellten Nitriersäure versetzt und 4 d bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und anschließend in Aceton gelöst. Das Filtrat wurde mit Natriumhydroxid Lösung basifiziert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mehrfach säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Säulenchromatographie 1 (Dichlormethan/Triethylamin, 10:1,  $R_f = 0.6$ ), Säulenchromatographie 2 (Diethylether/Cyclohexan, 1:1,  $R_f = 0.3$ ), Säulenchromatographie 3 (Chloroform/Cyclohexan/Triethylamin, 10:10:1,  $R_f = 0.2$ ). Anschließend wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein rot-brauner Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 258 mg (606  $\mu$ mol, 11 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.88 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H,  $H-3'$ ), 8.57 - 8.56 (m, 1H,  $H-6$ ), 8.38 (dd,  $J = 8.7, 2.4$  Hz, 2H,  $H-5'$ ), 7.77 (td,  $J = 7.8, 7.6, 1.8$  Hz, 1H,  $H-4$ ), 7.50 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H,  $H-6'$ ), 7.38 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 7.30 (ddd,  $J = 7.6, 4.9, 1.0$  Hz, 1H,  $H-5$ ), 7.03 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 156.8 ( $\text{C}_q$ , C-2), 149.8 ( $\text{C}_t$ , C-6), 148.8 ( $\text{C}_q$ , C-2'), 147.3 ( $\text{C}_q$ , C-4'), 141.6 ( $\text{C}_q$ , C-1'), 137.9 ( $\text{C}_t$ , C-4), 133.3 ( $\text{C}_t$ , C-6'), 127.1 ( $\text{C}_t$ , C-5'), 125.6 ( $\text{C}_t$ , C-5), 123.3 ( $\text{C}_t$ , C-3), 120.9 ( $\text{C}_t$ , C-3'), 49.5 ( $\text{C}_t$ , CH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3100 (w), 1589 (m), 1521 (s), 1434 (m), 1342 (s), 1150 (m), 1063 (m), 996 (m), 904 (m), 834 (s), 779 (m), 742 (s), 730 (s).

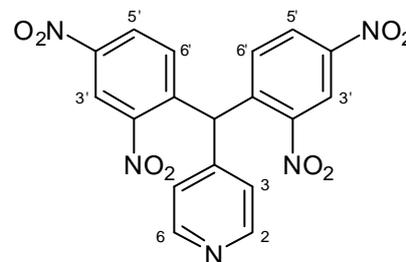
MS (Maldi, Matrix CICC):  $m/z$  (Intensität) = 426.2 (3843)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

EA:  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_8$  ber.: N: 16.47 % C: 50.83 % H: 2.61 %  
gef.: N: 13.47 % C: 48.33 % H: 3.06 %

#### 5.5.4.2 4-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin (39)

5.10 mL konz. Schwefelsäure wurden zu eisgekühlten 3.60 mL 100 % Salpetersäure hinzugefügt.

Zu 2.00 g (8.15 mmol) Diphenyl-4-pyridinmethan (**37**) in 2 mL konz. Schwefelsäure wurden unter Eiskühlung 8.70 mL Nitriersäure hinzugefügt. Die Temperatur wurde



hierbei unter 15 °C gehalten. Anschließend wurde der Ansatz 5 d bei 80 °C erwärmt. Nach Abkühlen der Reaktion wurde das Rohprodukt auf Eiswasser gegossen, wobei ein weiß-gelber Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abgesaugt und in Dichlormethan gelöst. Die wässr. Phase wurden zwei Mal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Aceton, 2:1,  $R_f$  = 0.05) gereinigt. Man erhielt einen weiß-gelben Feststoff.

**Ausb.:** 1.38 g (3.28 mmol, 40 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 8.96 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 2H,  $H-3'$ ), 8.66 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 2H,  $H-2,6$ ), 8.42 (dd,  $J$  = 8.6, 2.3 Hz, 2H,  $H-5'$ ), 7.24 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H,  $H-6'$ ), 7.04 (s, 1H, CH), 6.99 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 2H,  $H-3,5$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 151.0 (C<sub>t</sub>, C-2,6), 148.8 (C<sub>q</sub>, C-4), 147.6 (C<sub>q</sub>, C-2'), 146.7 (C<sub>q</sub>, C-4'), 140.8 (C<sub>q</sub>, C-1'), 132.5 (C<sub>t</sub>, C-6'), 127.5 (C<sub>t</sub>, C-5'), 124.2 (C<sub>t</sub>, C-3'), 121.6 (C<sub>t</sub>, C-3,5), 47.6 (C<sub>t</sub>, CH).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 425.0 (11) [M]<sup>+</sup>, 258.1 (100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**MS (CI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 426.1 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 347.1 (39). [M-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>.

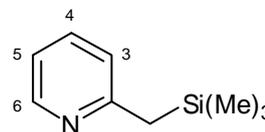
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3100 (w), 2879 (w), 1603 (m), 1531 (s), 1412 (w), 1345 (s), 1064 (w), 908 (w), 835 (m), 742 (m).

<b>EA:</b>	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	ber.:	N 16.47 %	C 50.83 %	H 2.61 %
		gef.:	N 15.92 %	C 50.88 %	H 2.02 %

### 5.5.5 Synthese der Trimethylsilylmethylpyridine

#### 5.5.5.1 2-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin (49)

2.40 g (25.8 mmol) 2-Methylpyridin (48) in 120 mL trockenem Tetrahydrofuran wurden unter Eiskühlung mit 38.6 mL (77.4 mmol) Lithiumdiisopropylamid (2 M in Tetrahydrofuran/Heptan/Ethylbromid) versetzt. Anschließend wurden 3.29 mL (25.8 mmol) Trimethylsilylchlorid hinzugefügt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung durch Zugabe von 120 mL Wasser abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt, die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, deaktiviert mit Cyclohexan/Triethylamin, 5:1, Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin, 50:5:1,  $R_f$ : 0.70).



**Ausb.:** 3.01 g (18.2 mmol, 60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.39 (dd,  $J$  = 1.4, 4.2 Hz, 1H,  $H_6$ ), 7.44 - 7.38 (m, 1H,  $H_4$ ), 6.89 (m, 2H,  $H_{3,5}$ ), 2.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.01 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 160.7 ( $\text{C}_q$ ,  $C_2$ ), 148.4 ( $\text{C}_t$ ,  $C_6$ ), 135.1 ( $\text{C}_t$ ,  $C_4$ ), 121.5 ( $\text{C}_t$ ,  $C_3$ ), 118.5 ( $\text{C}_t$ ,  $C_5$ ), 29.7 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), -2.24 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ).

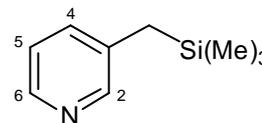
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 165.2 (27)  $[\text{M}]^+$ , 150.1 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 120.1 (8)  $[\text{M}-(\text{CH}_3)_3]^+$ .

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 166.2 (58)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 150.1 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2956 (m), 2356 (w), 1583 (m), 1561 (m), 1493 (w), 1462 (m), 1426 (m), 1302 (w), 1245 (s), 1145 (m), 1032 (m), 843 (s), 744 (m), 696 (m), 629 (m), 533 (m), 494 (s), 453 (m).

### 5.5.5.2 3-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin (50)

Zu einer Lösung aus 1.50 g (16.1 mmol) 3-Methylpyridin (**70**) in 150 mL trockenem Tetrahydrofuran wurden unter Eiskühlung zügig 24.2 mL (48.3 mmol) Lithiumdiisopropylamid (2 M in THF/Heptan/



Ethylbenzol) hinzugefügt. Die Kühlung wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 2.46 mL (19.3 mmol) Trimethylsilylchlorid hinzugefügt und der Ansatz weitere 30 min. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde durch Zugabe von 100 mL Wasser die Reaktion abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin, 10:2:1,  $R_f = 0.78$ ).

**Ausb.:** 1.70 g (10.3 mmol, 64 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.25 (dd,  $J = 4.7, 1.2$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 8.22 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H,  $H-2$ ), 7.24 – 7.21 (m, 1H,  $H-4$ ), 7.05 (dd,  $J = 7.7, 4.8$  Hz, 1H,  $H-5$ ), 1.97 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), -0.07 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

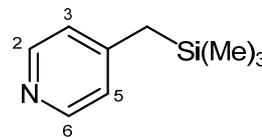
**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 149.0 ( $\text{C}_t$ ,  $C-2$ ), 145.3 ( $\text{C}_t$ ,  $C-6$ ), 135.9 ( $\text{C}_q$ ,  $C-3$ ), 134.9 ( $\text{C}_t$ ,  $C-4$ ), 122.9 ( $\text{C}_t$ ,  $C-5$ ), 23.7 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), -2.2 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 165.0 (100)  $[\text{M}]^+$ , 150.0 (21)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ .

**MS (CI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 166.0 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 5.5.5.3 4-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin (51)

2.80 g (30.0 mmol) 4-Picolin (**71**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 120 mL trockenem Tetrahydrofuran auf 0 °C abgekühlt und mit 44.0 mL (90.0 mmol) Lithiumdiisopropylamid (2 M in Tetrahydrofuran/ Heptan/Ethylbenzol) versetzt. Die Kühlung wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 3.86 mL (30.3 mmol) Trimethylsilylchlorid hinzugefügt und der Ansatz für 30 min bei Raumtemp. gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurden unter Eiskühlung 150 mL Wasser hinzugefügt und weitere 15 min. bei Raumtemp. gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase zwei Mal mit jeweils 25 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Eluent: Cyclohexan/ Dichlormethan/ Triethylamin, 10:2:1,  $R_f = 0.54$ ).



**Ausb.:** 4.48 g (27.1 mmol, 90 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.34 (dd,  $J = 4.5, 1.6$  Hz, 2H,  $H_{2,6}$ ), 6.86 (dd,  $J = 4.4, 1.6$  Hz, 2H,  $H_{3,5}$ ), 2.05 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), -0.04 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 150.1 ( $\text{C}_q$ , C-4), 149.4 ( $\text{C}_t$ , C-2,6), 123.2 ( $\text{C}_t$ , C-3,5), 27.5 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), -2.15 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ).

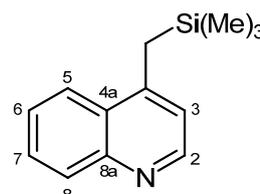
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3069 (w), 2960 (w), 2233 (w), 1606 (m), 1414 (w), 1251 (s), 1056 (m), 909 (s), 798 (s), 730 (s), 646 (m).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 165.1 (100)  $[\text{M}]^+$ , 150.1 (30)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ .

MS (CI, pos. Isobutan):  $m/z$  (%) = 166.1 (100)  $[M+H]^+$ .

#### 5.5.5.4 4-((Trimethylsilyl)methyl)chinolin (53)

Zu 5.00 g (34.9 mmol) 4-Methylchinolin (72) in 120 mL trockenem Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung 52.4 mL (104 mmol) Lithiumdiisopropylamid (2 M in Tetrahydrofuran/ Heptan/Ethylbenzol) hinzugefügt. Die Kühlung wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 15.3 mL (120 mmol) Trimethylsilylchlorid hinzugefügt und weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung durch Zugabe von 100 mL Wasser abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt, die wässr. Phase mit Dichlormethan gewaschen und die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene gelbe, viskose Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin, 10:1:1,  $R_f$  = 0.61) gereinigt.



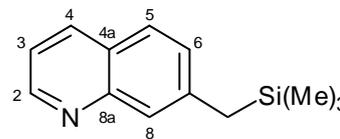
**Ausb.:** 7.10 g (32.9 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.69 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 1H,  $H-2$ ), 8.08 (dd,  $J$  = 8.5, 0.7 Hz, 1H,  $H-8$ ), 7.90 (dd,  $J$  = 8.5, 0.9 Hz, 1H,  $H-5$ ), 7.64 (ddd,  $J$  = 8.3, 6.8, 1.4 Hz, 1H,  $H-7$ ), 7.47 (ddd,  $J$  = 8.3, 6.8, 1.3 Hz, 1H,  $H-6$ ), 7.01 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 1H,  $H-3$ ), 2.56 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), -0.02 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 149.6 ( $\text{C}_t$ ,  $C-2$ ), 148.3 ( $\text{C}_q$ ,  $C-8a$ ), 148.1 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4$ ), 130.0 ( $\text{C}_t$ ,  $C-8$ ), 128.9 ( $\text{C}_t$ ,  $C-7$ ), 127.5 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4a$ ), 125.5 ( $\text{C}_t$ ,  $C-6$ ), 124.3 ( $\text{C}_t$ ,  $C-5$ ), 120.4 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3$ ), 23.7 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), -1.36 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ).

## 5.5.5.5 7-((Trimethylsilyl)methyl)chinolin (54)

3.03 g (21.2 mmol) 7-Methylchinolin (73) in 150 mL trockenem THF wurden unter Stickstoffmosphäre bei -78 °C mit 31.4 mL (62.9 mmol) Lithiumdiisopropylamid (2 M in



Tetrahydrofuran/Heptan/Ethylbromid) versetzt. Die Lösung wurde 1 h bei -78 °C gerührt und anschließend mit 2.67 mL (21.2 mmol) Trimethylsilylchlorid versetzt. Die Kühlung wurde entfernt und weitere 30 min gerührt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung durch Zugabe von 150 mL Wasser abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase zwei Mal mit jeweils 100 mL Tetrahydrofuran extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 100 mL ges. wässr. Natriumchlorid Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluent: Dichlormethan/Ethylacetat, 2:1,  $R_f = 0.41$ ).

**Ausb.:** 1.65 g (7.67 mmol, 36 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.84 (dd,  $J = 4.2, 1.6$  Hz, 1H,  $H-2$ ), 8.08 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H,  $H-4$ ), 7.70 (s, 1H,  $H-8$ ), 7.66 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H,  $H-5$ ), 7.28 (dd,  $J = 8.2, 4.2$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 7.22 (dd,  $J = 8.3, 1.6$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 2.32 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.03 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 150.43 ( $\text{C}_t$ ,  $C-2$ ), 148.79 ( $\text{C}_q$ ,  $C-8a$ ), 143.01 ( $\text{C}_q$ ,  $C-7$ ), 135.83 ( $\text{C}_t$ ,  $C-4$ ), 128.67 ( $\text{C}_t$ ,  $C-6$ ), 127.35 ( $\text{C}_t$ ,  $C-5$ ), 126.70 ( $\text{C}_t$ ,  $C-8$ ), 125.72 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4a$ ), 119.85 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3$ ), 27.97 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ).

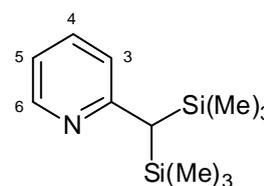
**GC-MS (EI, 70 eV):**  $R_t = 6.54$  (m/z = 215  $[\text{M}]^+$ , 200  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 73  $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$ ) min.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3050 (w), 2954 (m), 2897 (w), 1623 (m), 1501 (m), 1248 (s), 1162 (m), 1145 (m), 845 (ss), 773 (s), 696 (m), 651 (m), 631 (m).

<b>EA:</b>	$C_{13}H_{17}NSi$	ber.:	N 6.50 %	C 72.50 %	H 7.96 %
		gef.:	N 6.60 %	C 72.03 %	H 8.01 %

### 5.5.5.6 2-(Bis(trimethylsilyl)methyl)pyridin (52)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden (1.90 g, 20.4 mmol) 2-Methylpyridin (**48**) in 50 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Eiskühlung mit 30.0 mL (60.0 mmol) Lithiumdiisopropylamid (2 M in Tetrahydrofuran/Heptan/Ethylbenzol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit 3.10 mL (24.3 mmol) Trimethylsilylchlorid versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Erneut wurden 3.10 mL (24.3 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben und weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 mL Wasser wurden die Phasen mit Hilfe von ges. wässr. Natriumchlorid Lösung getrennt. Die wässr. Phase wurde mit Tetrahydrofuran extrahiert und die vereinigten org. Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan,  $R_f = 0.1$ ) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.



**Ausb.:** 2.80 g (11.8 mmol, 59 %).

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.38 (ddd,  $J = 7.9, 1.9, 0.9$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 7.40 (td,  $J = 7.7, 1.9$  Hz, 1H,  $H-4$ ), 6.86 (ddd,  $J = 7.4, 4.9, 1.1$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 6.84 (dt,  $J = 7.9, 1.0$  Hz, 1H,  $H-5$ ), 1.86 (s, 1H,  $CH$ ), 0.02 (s, 18H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 164.3 ( $C_q$ ,  $C-2$ ), 149.1 ( $C_t$ ,  $C-6$ ), 135.5 ( $C_t$ ,  $C-4$ ), 122.8 ( $C_t$ ,  $C-5$ ), 118.4 ( $C_t$ ,  $C-3$ ), 33.5 ( $C_t$ ,  $CH$ ), 0.25 ( $C_p$ ,  $CH_3$ ).

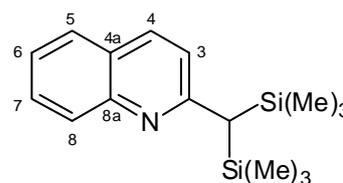
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3073 (w), 2953 (m), 2899 (w), 1584 (s), 1562 (m), 1464 (m), 1426 (s), 1304 (m), 1246 (s), 1152 (w), 1086 (w), 1033 (s), 990 (m), 868 (s), 826 (s), 775 (s), 743 (s), 687 (s), 662 (m).

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 237.0 (34) [M]<sup>+</sup>, 222.9 (21) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**MS (CI, pos. Isobutan):** m/z (%) = 238.0 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 221.9 (25) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

#### 5.5.5.7 2-(Bis(trimethylsilyl)methyl)chinolin (57)

Eine Lösung aus 0.95 mL (7.00 mmol) 2-Methylchinolin (**74**) in 25 mL trockenem Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C abgekühlt und zügig mit 10.5 mL (21.0 mmol) Lithiumdiisopropylamid (2 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) versetzt. Die Kühlung wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 1.06 mL (8.40 mmol) Trimethylchlorsilan zugetropft und für 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden weitere 440 µL (3.50 mmol) Trimethylchlorsilan zugetropft und weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung durch Zugabe des gleichen Volumens Wasser abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase zwei Mal mit Tetrahydrofuran extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. Natriumchlorid Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel filtriert (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan/Triethylamin, 3:1:1,  $R_f = 0.48$ ). Das gewünschte Produkt konnte nicht in hoher Reinheit erhalten werden und wurde aufgrund der Instabilität als Rohprodukt für die Folgereaktion eingesetzt.



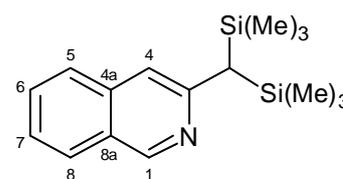
**Ausb.:** 560 mg (1.90 mmol, 27 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.97 (d, 1 H,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, *H*-3), 7.93 - 7.66 (m, 3H, *H*-5, *H*-7, *H*-8), 7.42 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, *H*-6), 7.19 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, *H*-4), 2.67 (s, 1H, *CH*), 0.07 (s, 18H, *CH*<sub>3</sub>).

**GC-MS (EI, 70 eV):**  $R_t$  = 8 ( $m/z$  = 286.2 [*M*-H]<sup>+</sup>, 272.1 [*M*-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 73.0 [C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>Si]<sup>+</sup>) min.

### 5.5.5.8 3-(Bis(trimethylsilyl)methyl)isochinolin (56)

Unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung wurden 1.00 g (6.98 mmol) 3-Methylisochinolin (**75**) in 40 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Rühren wurden 10.6 mL (21.2 mmol) Lithiumdiisopropylamid (2 M in



Tetrahydrofuran/Heptan/Ethylbenzol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 1.00 mL (7.86 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Erneut wurden 1.00 mL (7.86 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben und weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 30 mL Wasser zugegeben und die Phasen mit Hilfe von ges. wässr. Natriumchlorid Lösung getrennt. Die wässr. Phase wurde mit Tetrahydrofuran extrahiert und die vereinigten org. Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1,  $R_f$  = 0.7) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

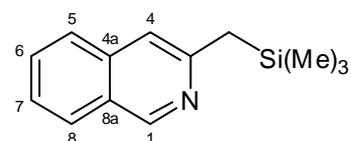
**Ausb.:** 40.4 mg (140  $\mu$ mol, 2 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.11 (s, 1H, *H*-1), 7.87 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, *H*-8), 7.67 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, *H*-5), 7.63 - 7.51 (m, 1H, *H*-6), 7.43 (ddd,  $J$  = 8.1, 6.6, 1.5 Hz, 1H, *H*-7), 7.25 (s, 1H, *H*-4), 2.02 (s, 1H, *CH*), 0.08 (s, 18H, *CH*<sub>3</sub>)

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 287.1 (72) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>, 272.0 (100) [ $\text{M-CH}_3$ ]<sup>+</sup>, 214.0 (10) [ $\text{M-C}_3\text{H}_9\text{Si}$ ]<sup>+</sup>.

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 288.0 (100) [ $\text{M+H}$ ]<sup>+</sup>, 272.0 (21) [ $\text{M-CH}_3$ ]<sup>+</sup>.

Als Nebenprodukt wurde 3-((Trimethylsilyl)methyl)-isochinolin (**55**) als gelbes Öl ( $R_f$  = 0.6) mit einer Ausbeute von 34.9 mg (162  $\mu\text{mol}$ , 3 %) erhalten.



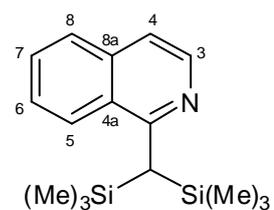
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.12 (s, 1H, *H*-1), 7.87 (dd,  $J$  = 8.2, 0.8 Hz, 1H, *H*-5), 7.67 (dd,  $J$  = 8.3, 0.6 Hz, 1H, *H*-8), 7.59 (ddd,  $J$  = 8.2, 6.8, 1.2 Hz, 1H, *H*-7), 7.45 (ddd,  $J$  = 8.1, 6.8, 1.1 Hz, 1H, *H*-6), 7.28 (s, 1H, *H*-4), 2.49 (s, 2H, *CH*), 0.04 (s, 9H, *CH*<sub>3</sub>).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 214.9 (58) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>, 200.0 (100) [ $\text{M-CH}_3$ ]<sup>+</sup>.

**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 216.0 (100) [ $\text{M+H}$ ]<sup>+</sup>, 200.0 (14) [ $\text{M-CH}_3$ ]<sup>+</sup>.

#### 5.5.5.9 1-(Bis(trimethylsilyl)methyl)isochinolin (**58**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden (727 mg, 5.08 mmol) 1-Methylisochinolin (**76**) in 30 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Es wurden 7.70 mL (15.4 mmol) Lithiumdiisopropylamid (2 M in Tetrahydrofuran/



Heptan/Ethylbenzol) zugegeben und 1 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurden

800  $\mu\text{L}$  (6.29 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben und 30 min bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Erneut wurden 800  $\mu\text{L}$  (6.29 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben und 30 min bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Es wurden 80 mL Wasser zugegeben und die Phasen mit Hilfe von ges. wässr. Natriumchlorid Lösung getrennt. Die wässr. Phase wurde mit Tetrahydrofuran extrahiert und die vereinigten org. Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zwei Mal säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Säulenchromatographie 1 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1,  $R_f = 0.7$ ), Säulenchromatographie 2 (Cyclohexan/Chloroform, 1:1)  $R_f = 0.7$ ). Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

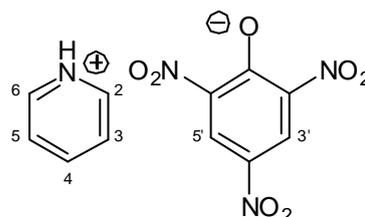
**Ausb.:** 173 mg (602  $\mu\text{mol}$ , 12 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.37 (d,  $J = 5.7$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 7.82 (dd,  $J = 8.3, 1.3$  Hz, 1H,  $H-8$ ), 7.74 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H,  $H-5$ ), 7.60 (ddd,  $J = 8.2, 7.0, 1.2$  Hz, 1H,  $H-7$ ), 7.54 - 7.47 (m, 1H,  $H-6$ ), 7.31 - 7.27 (m, 1H,  $H-4$ ), 2.74 (s, 1H,  $\text{CH}$ ), 0.06 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

## 5.5.6 Synthese der Trinitrobenzole

### 5.5.6.1 Pyridinpikrat (45)<sup>[92]</sup>

Eine Suspension aus 17.2 g (17.6 mL, 217 mmol) Pyridin und 100 g (218 mmol) Pikrinsäure (50 gew. % Wasser) (**44**) wurde 30 min in 750 mL Ethanol zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.



**Ausb.:** 59.0 g (191 mmol, 88 %)

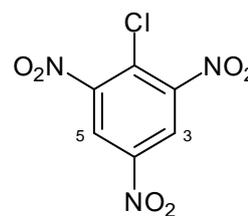
**Lit.**<sup>[92]</sup>: 99 %.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.96 (s, 2H, *H*-3',5'), 8.85 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, *H*-2,6), 8.30 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H, *H*-4), 7.87 – 7.83 (m, 2H, *H*-3,5).

**Smp.:** 196 °C.

### 5.5.6.2 2,4,6-Trinitrochlorbezol (Pikrylchlorid) (46)<sup>[93, 94]</sup>

Eine Suspension aus 59.0 g (191 mmol) Pyridinpicrat (**45**) in 150 mL trockenem Toluol wurde unter Stickstoffatmosphäre mit 43.9 g (26.1 mL, 286 mmol) Phosphorylchlorid versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden vorsichtig 20 mL Wasser hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert.



**Ausb.:** 41.2 g (166 mmol, 87 %)

**Lit.**<sup>[93, 94]</sup>: 60 – 91 %.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.85 (s, 2H, *H*-3,5).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 149.5 (C<sub>q</sub>, C-2,6), 145.7 (C<sub>t</sub>, C-4), 127.4 (C<sub>q</sub>, C-1), 122.6 (C<sub>t</sub>, C-3,5).

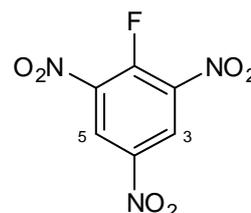
**MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 246.8 (77) [M]<sup>+</sup>, 108.9 (100) [M-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**MS (CI, pos. Isobutan):** *m/z* (%) = 247.9 (91) [M+H]<sup>+</sup>.

Smp.: 81 °C.

### 5.5.6.3 2,4,6-Trinitrofluorbenzol (Pikrylfluorid) (43)

Kaliumfluorid wurde 5 h über einer Bunsenbrennerflamme getrocknet. Zu 2.30 g (9.29 mmol) Pikrylchlorid (**46**) wurden 0.540 g (9.29 mmol) trockenes Kaliumfluorid hinzugegeben und die Feststoffe wurden 5 h bei 185 °C erwärmt. Nach Abkühlen der Schmelze wurde in 50 mL trockenem Toluol aufgenommen und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.



**Ausb.:** 2.12 g (9.19 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.19 (d,  $J$  = 5.56 Hz, 2H,  $H$ -3,5).

$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -113.2 (s).

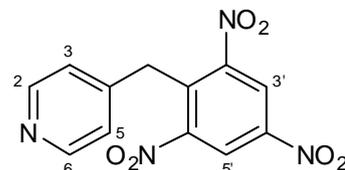
## 5.5.7 Synthese der trinitro Benzylpyridine

### 5.5.7.1 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)pyridin (59)

Eine Suspension aus 6.10 g (26.6 mmol) Pikrylfluorid (**43**)

und 4.04 g (26.6 mmol) Cäsiumfluorid in trockenem

Tetrahydrofuran wurde zum Rückfluss erwärmt. Beim



Erreichen der Siedetemperatur wurden 4.40 g (26.6 mmol) 4-((Trimethylsilyl)methyl)-

pyridin (**51**) hinzugefügt und weitere 4 h zum Rückfluss erwärmt. Zum Abbruch der

Reaktion wurden 100 mL Wasser hinzugefügt. Die Phasen wurden mit Hilfe einer ges.

wässr. Natriumchlorid Lösung getrennt, die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet

und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Aufgrund der Vielzahl an Nebenprodukten

wurden mehrere säulenchromatographische Aufreinigungsschritte durchgeführt. Schritt

1: Kieselgel, Eluent: Dichlormethan, erste, tiefblaue Fraktion abgetrennt und verworfen.

Schritt 2: Kieselgel, Eluent: Dichlormethan/Ethylacetat, 1:1,  $R_f = 0.71$ , Fraktion

bestehend aus Pikrinsäure und Produkt. Schritt 3: Kieselgel, Eluent:

Dichlormethan/Ethylacetat, 2:1,  $R_f = 0.41$ .

**Ausb.:** 1.70 g (5.60 mmol, 21 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.90 (s, 2H,  $H-3',5'$ ), 8.54 (d,  $J = 6.3$  Hz, 2H,  $H-2,6$ ), 6.98 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H,  $H-3,5$ ), 4.51 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 151.7 ( $\text{C}_q$ ,  $C-2',6'$ ), 150.3 ( $\text{C}_t$ ,  $C-2,6$ ), 146.8 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4$ ), 143.9 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4'$ ), 133.3 ( $\text{C}_q$ ,  $C-1'$ ), 123.4 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3,5$ ), 122.8 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3',5'$ ), 32.7 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3381 (m), 3081 (w), 2977 (w), 1598 (m), 1536 (s), 1441 (m), 1416 (m), 1345 (s), 1223 (m), 1073 (m), 999 (m), 937 (m), 891 (m), 798 (s), 771 (m), 735 (s), 712 (s).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 304.0 (31)  $[M]^+$ , 258.0 (3)  $[M-NO_2]^+$ , 211.1 (23)  $[M-C_6H_6N]^+$ , 226.0 (10)  $[M-C_5H_4N]^+$ .

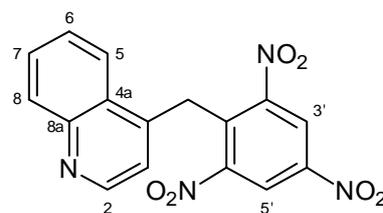
**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 305.1 (100)  $[M+H]^+$ .

**EA:**  $C_{12}H_8N_4O_6$  ber.: N 18.42 % C 47.38 % H 2.65 %  
gef.: N 16.07 % C 39.03 % H 3.23 %

**Smp.:** 138 °C (Zersetzung).

#### 5.5.7.2 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin (60)

Eine Lösung aus 8.06 g (34.9 mmol) Pikrylfluorid (**43**) wurden in 150 mL trockenem Tetrahydrofuran wurden mit 5.30 g (34.9 mmol) Cäsiumfluorid versetzt und das Gemisch bis zum Rückfluss erhitzt. Nach Erreichen der



Siedetemperatur wurden 7.10 g (34.9 mmol) 4-((Trimethylsilyl)methyl)chinolin (**53**) hinzugefügt und der Ansatz wurde weitere 3 h zum Rückfluss erhitzt. Zum Abbruch der Reaktion wurden nach Abkühlen des Reaktionsgemisches 100 mL Wasser hinzugefügt. Anschließend wurden die Phasen mit Hilfe einer ges. wässr. Natriumchlorid- und einer ges. wässr. Natriumhydrogencarbonat Lösung getrennt. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte in zwei Schritten. 1. Schritt: Filtration über Kieselgel (Eluent: Dichlormethan). 2. Schritt: Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluent: Ethylacetat/Dichlormethan, 1:1,  $R_f = 0.3$ ).

**Ausb.:** 420 mg (11.8 mmol, 34 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.99 (s, 2H,  $H-3',5'$ ), 8.72 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H,  $H-2$ ), 8.18 (dd,  $J = 8.5, 0.7$  Hz, 1H,  $H-8$ ), 8.02 (dd,  $J = 8.4, 0.7$  Hz, 1H,  $H-5$ ), 7.80 (ddd,  $J = 8.4, 6.9, 1.3$  Hz, 1H,  $H-7$ ), 7.68 (ddd,  $J = 8.3, 6.9, 1.2$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 6.56 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 4.98 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 151.9 ( $\text{C}_q$ ,  $C-2',6'$ ), 149.9 ( $\text{C}_t$ ,  $C-2$ ), 148.2 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4'$ ), 147.0 ( $\text{C}_q$ ,  $C-8a$ ), 141.5 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4$ ), 133.9 ( $\text{C}_q$ ,  $C-1'$ ), 130.6 ( $\text{C}_t$ ,  $C-8$ ), 129.9 ( $\text{C}_t$ ,  $C-7$ ), 127.5 ( $\text{C}_t$ ,  $C-6$ ), 126.4 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4a$ ), 123.0 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3',5'$ ), 122.4 ( $\text{C}_t$ ,  $C-5$ ), 118.9 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3$ ), 30.2 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 353.9 (100)  $[\text{M}]^+$ , 258.0 (3)  $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ , 211.1 (23)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6\text{N}]^+$ , 226.0 (10)  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^+$ .

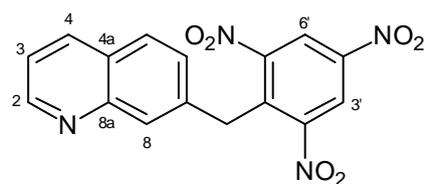
**MS (CI, pos. Isobutan):**  $m/z$  (%) = 354.9 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3095 (w), 3045 (w), 2960 (w), 2923 (w), 1607 (w), 1593 (w), 1539 (m), 1346 (m), 1239 (w), 1167 (w), 1090 (w), 931 (w), 919 (w), 902 (w), 846 (m), 719 (m), 694 (w).

**EA:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$  ber.: N 15.81 % C 54.24 % H 2.85 %  
gef.: N 15.73 % C 54.15 % H 2.78 %

### 5.5.7.3 7-(2',4',6'-Trinitrobenzylmethyl)chinolin (61)

2.71 g (11.7 mmol) 2,4,6-Trinitrofluorbenzol (**43**) und 1.50 g (9.87 mmol) Cäsiumfluorid wurden in trockenem Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Zu der siedenden Lösung wurden 0.580 g (2.69 mmol) 7-(Trimethylsilylmethyl)chinolin (**54**) hinzugegeben und 17 h unter



Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 150 mL Wasser abgebrochen und die Phasen mit Hilfe einer ges. wässr. Natriumchlorid Lösung getrennt. Die wässr. Phase wurde zwei Mal mit jeweils 100 mL Tetrahydrofuran extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluent: Dichlormethan/Ethylacetat, 2:1,  $R_f = 0.52$  und Cyclohexan/Dichlormethan/Ethylacetat, 2:2:1,  $R_f = 0.13$ ).

**Ausb.:** 110 mg (0.31 mmol, 4 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.87 (s, 2H,  $H-3',5'$ ), 8.86 (dd,  $J = 4.3, 1.7$  Hz, 1H,  $H-2$ ), 8.14 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H,  $H-4$ ), 7.79 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H,  $H-5$ ), 7.58 (s, 1H,  $H-8$ ), 7.40 (dd,  $J = 8.3, 4.2$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 7.35 (dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 4.74 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 151.76 ( $\text{C}_q$ ,  $C-1'$ ), 150.90 ( $\text{C}_t$ ,  $C-2$ ), 147.96 ( $\text{C}_q$ ,  $C-8a$ ), 146.52 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4'$ ), 136.83 ( $\text{C}_q$ ,  $C-7$ ), 135.89 ( $\text{C}_t$ ,  $C-4$ ), 134.81 ( $\text{C}_q$ ,  $C-2'$ ), 128.55 ( $\text{C}_t$ ,  $C-5$ ), 128.14 ( $\text{C}_t$ ,  $C-8$ ), 127.32 ( $\text{C}_t$ ,  $C-6$ )\*, 127.30 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4a$ )\*, 122.57 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3',5'$ ), 121.41 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3$ ), 33.34 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ).  
\* Zuordnung evtl. vertauscht

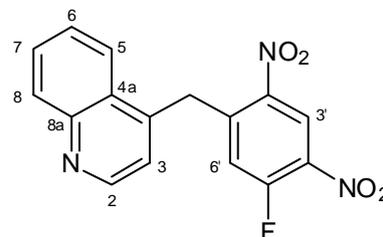
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 353.9 (44)  $[\text{M}]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3101 (m), 2920 (m), 2851 (w), 1606 (s), 1538 (ss), 1341 (ss), 1082 (w), 901 (m), 719 (s), 616 (w), 478 (w).

## 5.5.8 Synthese der Dinitrofluorbenzylpyridine

### 5.5.8.1 4-(5'-Fluor-2',4'-dinitrobenzyl)chinolin (62)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.42 g (6.90 mmol) 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol (**47**) und 1.05 g (6.90 mmol) Cäsiumfluorid vorgelegt und in 120 mL trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Nach Erreichen der Siedetemperatur wurde die Lösung mit 1.36 g (6.30 mmol)



4-((Trimethylsilyl)methyl)chinolin (**53**) versetzt und 4 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe des gleichen Volumens Wasser abgebrochen. Die Phasen wurden unter Zuhilfenahme einer ges. wässr. Natriumchlorid Lösung getrennt und die wäss. Phase zwei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluent: Essigsäureethylester/ Dichlormethan, 1:1,  $R_f = 0.66$ ) gereinigt. Es wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 367 mg (1.12 mmol, 18 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.91 (s, 1H,  $H-3'$ ), 8.89 (d,  $J = 4.3$  Hz, 1H,  $H-2$ ), 8.21 (dd,  $J = 8.2, 1.3$  Hz, 1H,  $H-8$ ), 7.81 - 7.76 (m, 2H,  $H-5,7$ ), 7.59 (ddd,  $J = 8.7, 7.1, 1.3$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 7.10 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 6.95 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1H,  $H-6'$ ), 4.88 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 158.2 ( $\text{C}_q$ ,  $C-2'$ ), 156.0 ( $\text{C}_q$ ,  $C-1'$ ), 150.3 ( $\text{C}_t$ ,  $C-2$ ), 148.5 ( $\text{C}_q$ ,  $C-8a$ ), 144.1 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4'$ ), 143.2 ( $\text{C}_q$ ,  $C-5'$ ), 141.9 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4$ ), 130.7 ( $\text{C}_t$ ,  $C-8$ ), 130.0 ( $\text{C}_t$ ,  $C-7$ ), 127.7 ( $\text{C}_t$ ,  $C-6$ ), 126.8 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4a$ ), 124.2 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3'$ ), 122.9 ( $\text{C}_t$ ,  $C-5$ ), 122.0 ( $\text{C}_t$ ,  $C-6'$ ), 121.8 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3$ ), 35.2 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 327.1 (93)  $[\text{M}]^+$ , 264.1 (100)  $[\text{M}-\text{FNO}_2]^+$ , 235.1 (55)  $[\text{M}-\text{N}_2\text{O}_4]^+$ .

**MS (CI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 328.1 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

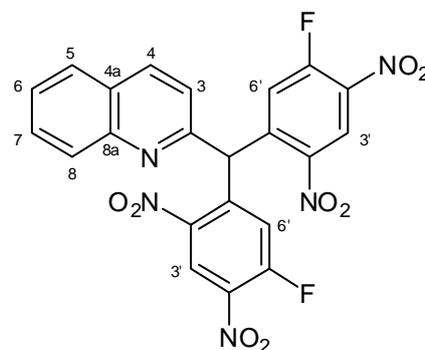
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3064 (w), 1595 (s), 1530 (s), 1450 (m), 1343 (s), 1280 (s), 1042 (m), 1038 (m), 912 (m), 833 (s), 741 (s), 705 (s), 603 (m).

**EA:** C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ber.: N 12.84 % C 58.72 % H 3.08 %  
gef.: N 11.95 % C 57.94 % H 3.47 %

### 5.5.9 Synthese der Bis-dinitrofluorbenzylpyridine

#### 5.5.9.1 2-(Bis(5'-fluor-2',4'-dinitrobenzyl)chinolin (63)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 580 mg (2.86 mmol) 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol (**47**) und 430 mg (2.86 mmol) Cäsiumfluorid vorgelegt und in 60 mL trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Nach Erreichen der Siedetemperatur wurde die Lösung mit 560 mg (1.90 mmol) 2-(Bis(trimethylsilyl)methyl)-



chinolin (**57**) versetzt und 4 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe des gleichen Volumens Wasser abgebrochen. Die Phasen wurden unter Zuhilfenahme von ges. wässr. Natriumchlorid Lösung getrennt und die wässr. Phase zwei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Essigsäureethylester/Chloroform, 2:1:1,  $R_f = 0.49$ ) gereinigt. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 90.0 mg (17.6  $\mu\text{mol}$ , 3 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.83 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H,  $H-3'$ ), 8.27 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 7.95 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H,  $H-8$ ), 7.88 (dd,  $J = 8.3, 0.9$  Hz, 1H,  $H-5$ ), 7.76 (ddd,  $J = 8.4, 6.9, 1.4$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 7.63 (ddd,  $J = 8.6, 7.0, 1.0$  Hz, 1H,  $H-7$ ), 7.47 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H,  $H-4$ ), 7.31 (d,  $J = 11.1$  Hz, 2H,  $H-6'$ ), 7.26 (s, 1H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 161.9 (Cq, C-2), 155.8 (Cq, C-5'), 144.5 (Cq, C-2'), 143.4 (Cq, C-8a), 143.3 (Cq, C-1'), 138.5 (Ct, C-3), 135.9 (Cq, C-4'), 130.3 (Ct, C-6), 129.3 (Ct, C-8), 127.9 (Ct, C-7), 127.7 (Ct, C-5), 127.2 (Cq, C-4a), 124.4 (Ct, C-3'), 122.4 (Ct, C-6'), 122.3 (Ct, C-4), 50.0 (Ct, CH).

GC-MS (EI, 70eV):  $R_t = 41.56$  ( $m/z = 511$   $[M]^+$ ,  $510$   $[M-H]^+$ ) min.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 511.1 (4)  $[M]^+$ , 465.1 (100)  $[M-NO_2]^+$ , 128.0 (78)  $[C_9H_6N]^+$ .

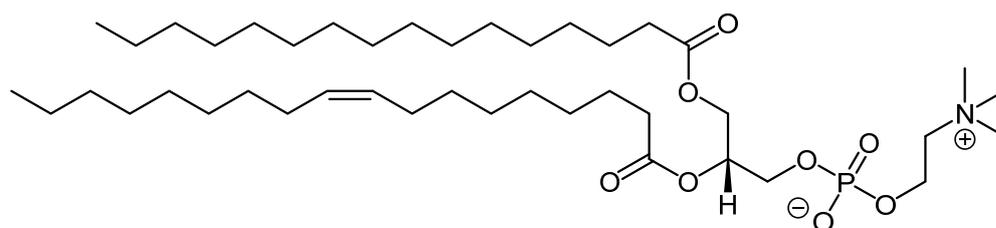
MS (CI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 512.1 (100)  $[M+H]^+$ .

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3068 (w), 2959 (w), 2923 (w), 1599 (s), 1530 (s), 1503 (m), 1402 (m), 1339 (s), 1259 (s), 1088 (m), 1022 (m), 911 (m), 870 (m), 833 (s), 799 (m), 781 (m), 740 (m), 710 (m).

EA:	$C_{12}H_{19}N_3O_4$	ber.:	N 13.70 %	C 51.67 %	H 2.17 %
		gef.:	N 11.59 %	C 54.48 %	H 3.26 %

## 5.5.10 Synthese der Vesikel

### 5.5.10.1 1-Palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholin - Vesikel



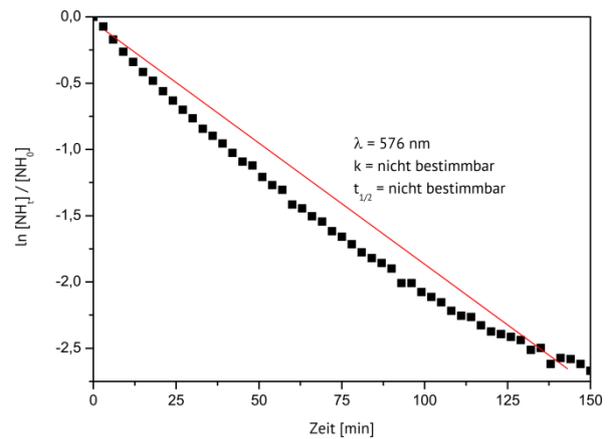
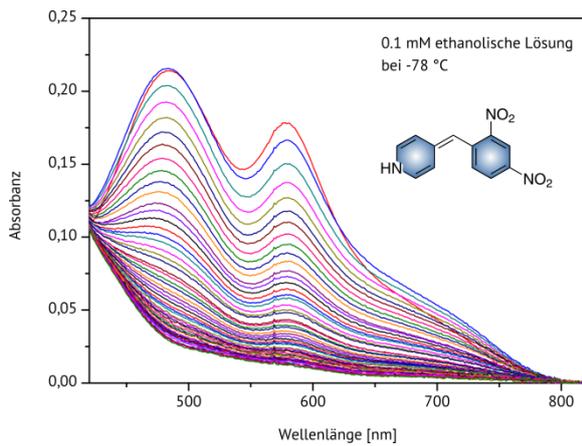
Zur Herstellung der Lipidlösung wurden 25.0 mg (32.9  $\mu$ mol) 1-Palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholin (**66**) (POPC) in 10 mL Chloroform gelöst. Anschließend wurden in einem 10 mL Rundkolben 500  $\mu$ L der frisch hergestellten 0.8  $\mu$ M Lipidlösung mit 590  $\mu$ L einer 0.31 M  $\alpha$ -DNBP **7** Chloroform-Lösung versetzt. Zur besseren Benetzung des Rundkolbens wurden weitere 5 mL Chloroform hinzugefügt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Anschließend wurden 2 mL Wasser hinzugefügt und die Lösung bei 40 °C

1 h erwärmt. Man erhielt eine trübe, weiße Lösung. Die Lösung wurde extrudiert (Porengröße: 100 nm) und man erhielt eine klare Lösung.

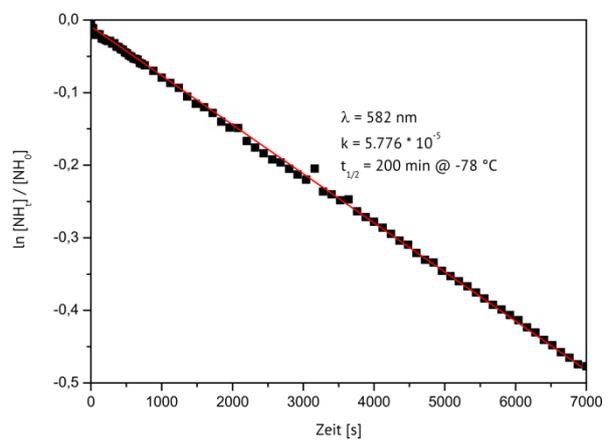
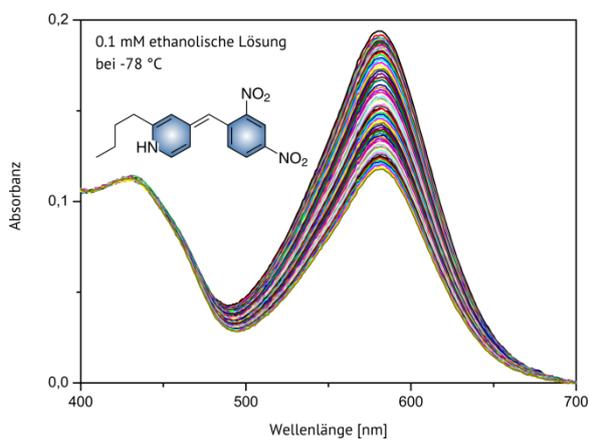
## 6 Anhang

### 6.1 UV/Vis-Spektren der NH-Form

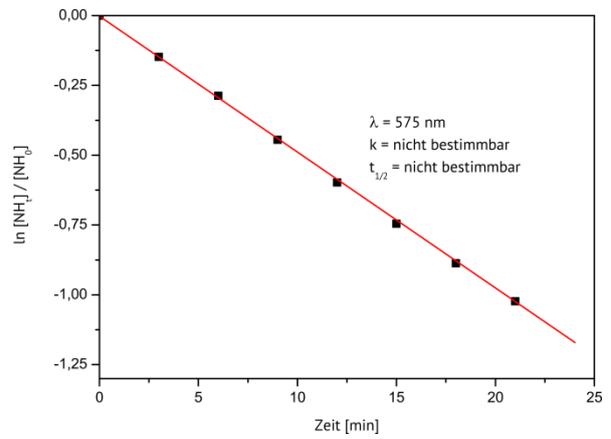
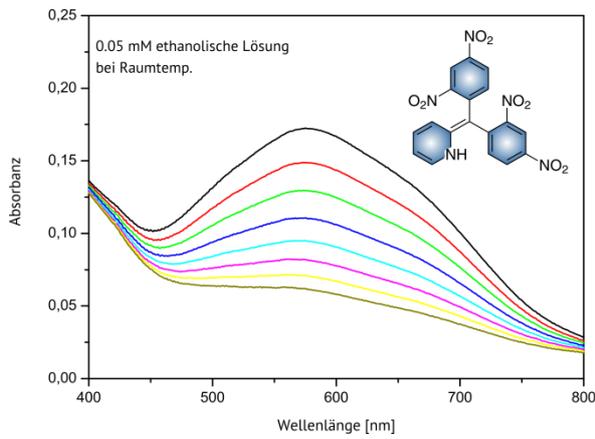
#### 6.1.1 4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin ( $\gamma$ -DNBP) (31)



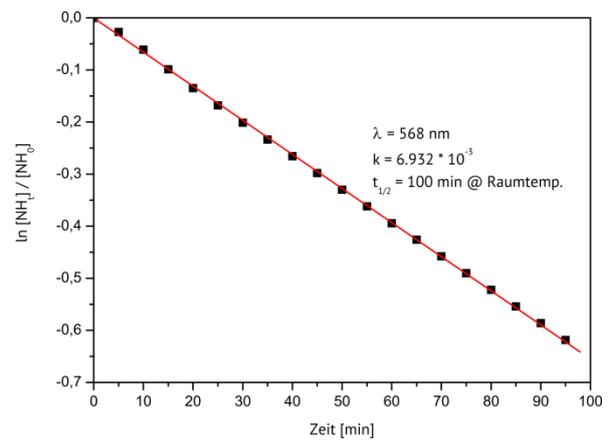
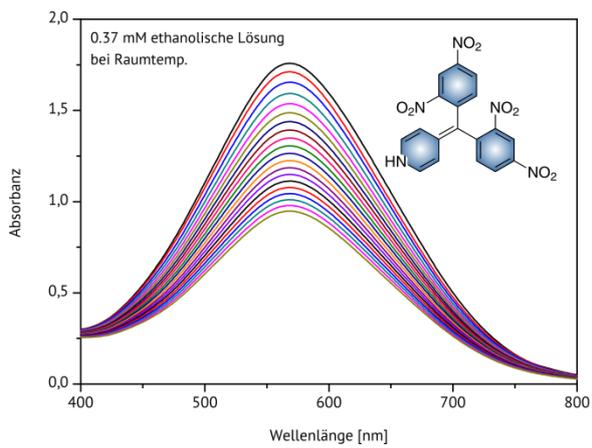
#### 6.1.2 2-Butyl-4-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (35)



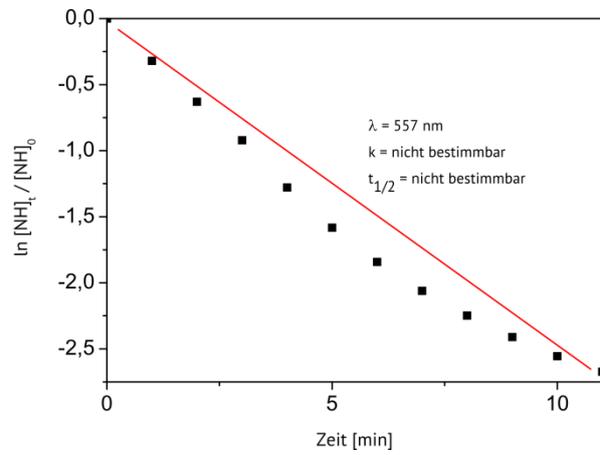
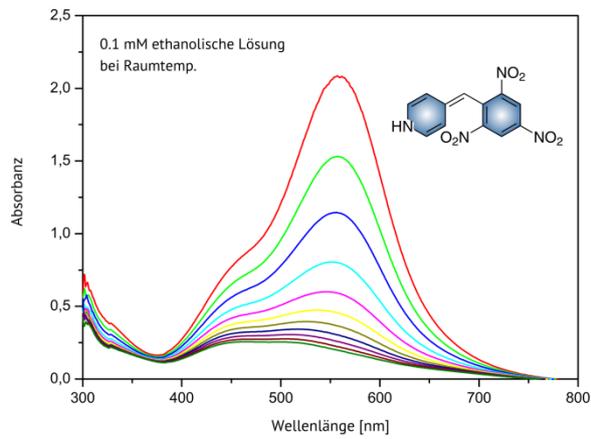
### 6.1.3 2-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin (Bis- $\alpha$ -DNBP) (38)



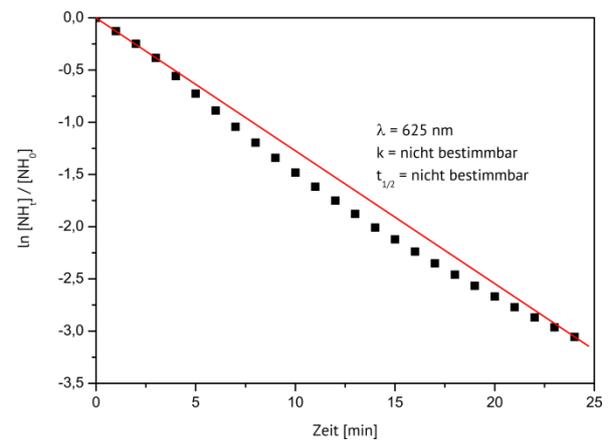
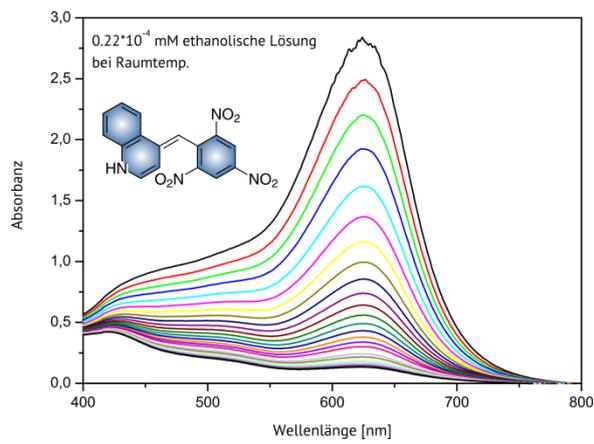
### 6.1.4 4-(Bis(2',4'-dinitrobenzyl)pyridin (Bis- $\gamma$ -DNBP) (39)



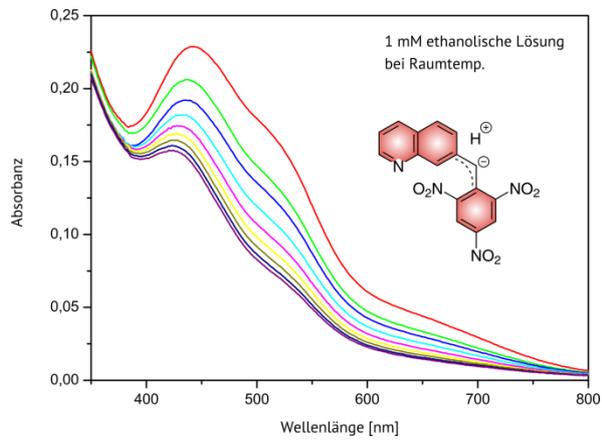
### 6.1.5 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)pyridin ( $\gamma$ -TNBP) (59)



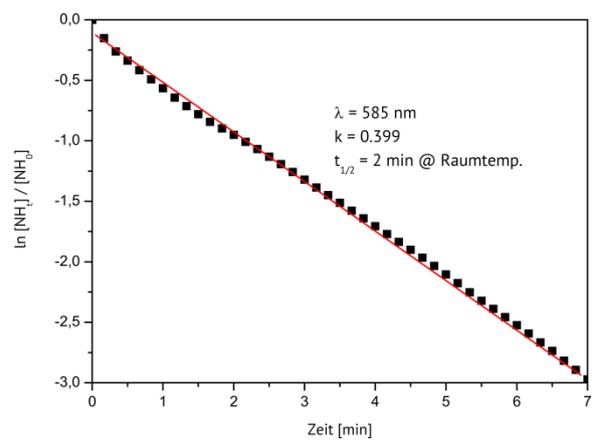
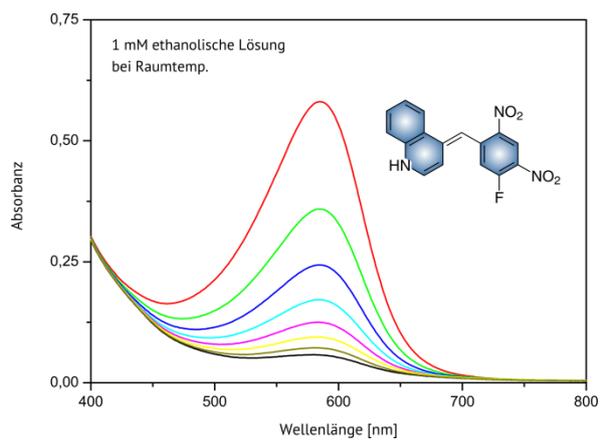
### 6.1.6 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin ( $\gamma$ -TNBC) (60)



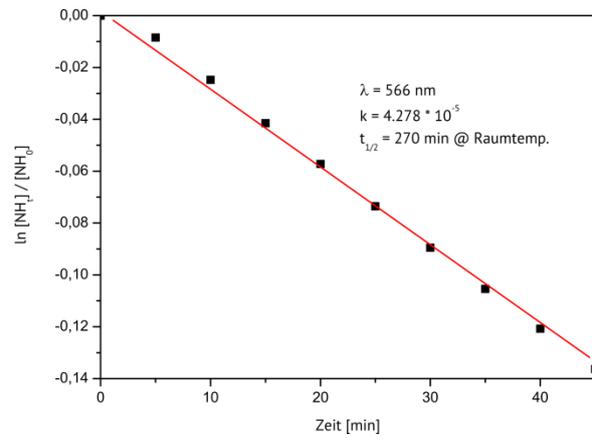
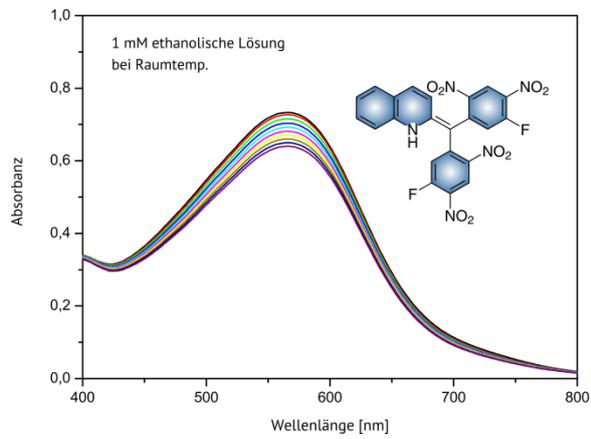
### 6.1.7 7-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin (7-TNBC) (61)



### 6.1.8 4-(5'-Fluor-2',4'-dinitrobenzyl)chinolin (62)



## 6.1.9 2-(Bis(5'-fluor-2',4'-dinitrobenzyl)chinolin (63)



## 6.2 Röntgenstrukturanalysen

### 6.2.1 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)chinolin (60)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges78.

Identification code	herges78	
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	
Formula weight	354.28	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 14.8688(7) Å	α = 90°.
	b = 6.0918(2) Å	β = 103.441(4)°.
	c = 17.6677(8) Å	γ = 90°.
Volume	1556.47(11) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.512 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.119 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	728	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.37 to 28.00°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -7 ≤ k ≤ 8, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	22491	
Independent reflections	3735 [R(int) = 0.0278]	
Completeness to theta = 28.00°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3735 / 0 / 236	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.078	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1180	
R indices (all data)	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1234	
Extinction coefficient	0.023(5)	
Largest diff. peak and hole	0.199 and -0.199 e.Å <sup>-3</sup>	
Comments:		

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned

with idealized geometry and refined isotropic with  $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{iso}}(\text{C})$  using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

$U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	7758(1)	8336(2)	4987(1)	45(1)
C(2)	7466(1)	6622(3)	5402(1)	48(1)
C(3)	7880(1)	6065(2)	6160(1)	48(1)
C(4)	8616(1)	7329(2)	6533(1)	43(1)
C(5)	8953(1)	9043(2)	6177(1)	45(1)
C(6)	8527(1)	9467(2)	5410(1)	44(1)
N(1)	6668(1)	5250(3)	5030(1)	65(1)
O(1)	5975(1)	6174(3)	4664(1)	92(1)
O(2)	6752(1)	3269(3)	5117(1)	96(1)
N(2)	9062(1)	6841(2)	7349(1)	48(1)
O(3)	8700(1)	5492(2)	7683(1)	64(1)
O(4)	9763(1)	7835(2)	7647(1)	74(1)
N(3)	8956(1)	11229(2)	5046(1)	53(1)
O(5)	9131(1)	12946(2)	5399(1)	76(1)
O(6)	9136(1)	10829(2)	4419(1)	72(1)
C(7)	7268(1)	8937(3)	4160(1)	52(1)
C(8)	7331(1)	7210(2)	3560(1)	44(1)
C(9)	8006(1)	5648(3)	3682(1)	51(1)
C(10)	8050(1)	4130(3)	3093(1)	58(1)
N(4)	7460(1)	4041(2)	2414(1)	59(1)
C(11)	6775(1)	5590(3)	2273(1)	50(1)
C(12)	6138(1)	5555(3)	1539(1)	63(1)
C(13)	5474(1)	7114(4)	1348(1)	71(1)
C(14)	5405(1)	8771(4)	1874(1)	74(1)
C(15)	5995(1)	8838(3)	2595(1)	62(1)
C(16)	6690(1)	7241(2)	2819(1)	45(1)

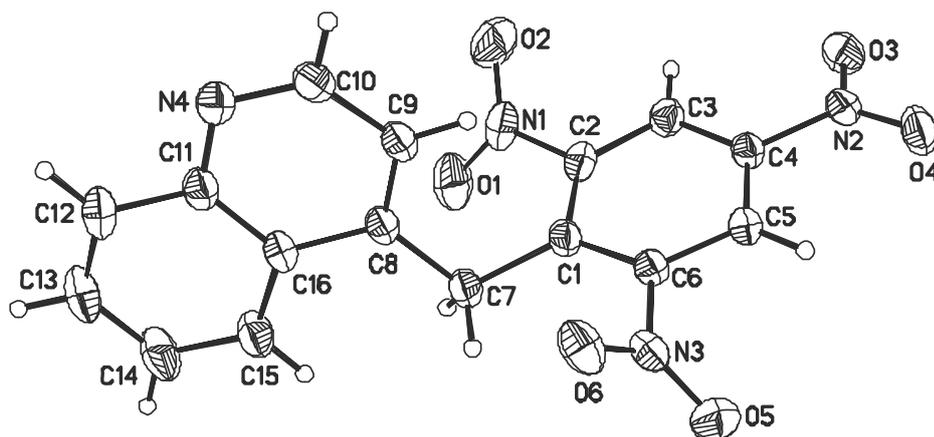


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(6)	1.393(2)	N(3)-O(5)	1.2146(18)
C(1)-C(2)	1.402(2)	N(3)-O(6)	1.2225(17)
C(1)-C(7)	1.5176(18)	C(7)-C(8)	1.512(2)
C(2)-C(3)	1.3806(19)	C(8)-C(9)	1.363(2)
C(2)-N(1)	1.475(2)	C(8)-C(16)	1.4291(17)
C(3)-C(4)	1.375(2)	C(9)-C(10)	1.405(2)
C(4)-C(5)	1.373(2)	C(10)-N(4)	1.312(2)
C(4)-N(2)	1.4700(16)	N(4)-C(11)	1.368(2)
C(5)-C(6)	1.3807(18)	C(11)-C(12)	1.418(2)
C(6)-N(3)	1.4706(19)	C(11)-C(16)	1.419(2)
N(1)-O(1)	1.219(2)	C(12)-C(13)	1.355(3)
N(1)-O(2)	1.219(2)	C(13)-C(14)	1.392(3)
N(2)-O(3)	1.2078(16)	C(14)-C(15)	1.370(2)
N(2)-O(4)	1.2152(17)	C(15)-C(16)	1.408(2)
C(6)-C(1)-C(2)	113.76(12)	O(5)-N(3)-O(6)	124.76(15)
C(6)-C(1)-C(7)	123.17(14)	O(5)-N(3)-C(6)	117.87(13)
C(2)-C(1)-C(7)	123.05(13)	O(6)-N(3)-C(6)	117.33(13)
C(3)-C(2)-C(1)	124.63(13)	C(8)-C(7)-C(1)	114.42(12)
C(3)-C(2)-N(1)	115.12(14)	C(9)-C(8)-C(16)	117.70(13)
C(1)-C(2)-N(1)	120.25(13)	C(9)-C(8)-C(7)	122.50(12)

C(4)-C(3)-C(2)	116.94(14)	C(16)-C(8)-C(7)	119.74(12)
C(5)-C(4)-C(3)	122.79(12)	C(8)-C(9)-C(10)	120.06(13)
C(5)-C(4)-N(2)	118.29(12)	N(4)-C(10)-C(9)	124.62(15)
C(3)-C(4)-N(2)	118.93(13)	C(10)-N(4)-C(11)	116.67(13)
C(4)-C(5)-C(6)	117.32(13)	N(4)-C(11)-C(12)	117.83(15)
C(5)-C(6)-C(1)	124.49(14)	N(4)-C(11)-C(16)	123.07(13)
C(5)-C(6)-N(3)	114.74(12)	C(12)-C(11)-C(16)	119.09(15)
C(1)-C(6)-N(3)	120.77(12)	C(13)-C(12)-C(11)	120.69(16)
O(1)-N(1)-O(2)	124.96(17)	C(12)-C(13)-C(14)	120.34(15)
O(1)-N(1)-C(2)	117.90(16)	C(15)-C(14)-C(13)	120.80(17)
O(2)-N(1)-C(2)	117.14(16)	C(14)-C(15)-C(16)	120.69(16)
O(3)-N(2)-O(4)	124.17(12)	C(15)-C(16)-C(11)	118.35(13)
O(3)-N(2)-C(4)	117.79(12)	C(15)-C(16)-C(8)	123.83(14)
O(4)-N(2)-C(4)	118.04(12)	C(11)-C(16)-C(8)	117.80(13)

### 6.2.2 4-(2',4',6'-Trinitrobenzyl)pyridin (59)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges84.

Identification code	herges84	
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	
Formula weight	304.22	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 5.7297(3) Å	α = 90°.
	b = 14.1094(7) Å	β = 90°.
	c = 15.9029(11) Å	γ = 90°.
Volume	1285.63(13) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.572 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.130 mm <sup>-1</sup>	

F(000)	624
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.56 to 28.07°.
Index ranges	-7<=h<=7, -18<=k<=16, -21<=l<=21
Reflections collected	11569
Independent reflections	1818 [R(int) = 0.0559]
Completeness to theta = 28.07°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1818 / 0 / 200
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0917
R indices (all data)	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0953
Absolute structure parameter	-0.1(13)
Extinction coefficient	0.078(7)
Largest diff. peak and hole	0.186 and -0.158 e.Å <sup>-3</sup>

#### Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with  $U_{eq}(H) = 1.2 \cdot U_{iso}(C)$  using a riding model. The absolute structure cannot be determined and therefore, Friedel opposites were merged in the refinement.

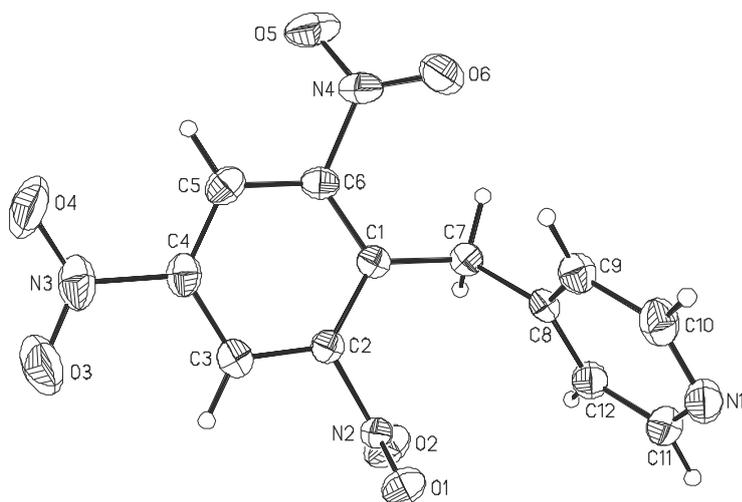


Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

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

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3868(3)	6507(1)	3189(1)	22(1)
C(2)	5569(3)	5796(1)	3161(1)	23(1)
C(3)	6007(4)	5139(1)	3787(1)	27(1)
C(4)	4568(4)	5178(1)	4482(1)	29(1)
C(5)	2858(4)	5858(2)	4578(1)	30(1)
C(6)	2609(3)	6521(1)	3942(1)	25(1)
C(7)	3423(3)	7138(1)	2435(1)	24(1)
C(8)	5480(4)	7761(1)	2208(1)	24(1)
C(9)	6357(4)	8430(1)	2769(1)	29(1)
C(10)	8247(4)	8984(2)	2533(1)	35(1)
N(1)	9333(4)	8908(1)	1792(1)	37(1)
C(11)	8479(4)	8260(2)	1255(1)	36(1)
C(12)	6572(4)	7689(1)	1429(1)	31(1)
N(2)	7068(3)	5716(1)	2413(1)	27(1)
O(1)	9096(3)	5973(1)	2493(1)	40(1)
O(2)	6210(3)	5403(1)	1768(1)	45(1)
N(3)	4828(4)	4437(1)	5132(1)	42(1)
O(3)	6450(4)	3890(1)	5061(1)	60(1)
O(4)	3356(4)	4404(2)	5687(1)	63(1)
N(4)	870(3)	7274(1)	4105(1)	32(1)
O(5)	-978(3)	7041(2)	4438(1)	50(1)
O(6)	1397(3)	8089(1)	3922(1)	42(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

C(1)-C(6)	1.399(3)	C(8)-C(9)	1.392(3)
C(1)-C(2)	1.399(3)	C(9)-C(10)	1.387(3)
C(1)-C(7)	1.516(3)	C(10)-N(1)	1.336(3)
C(2)-C(3)	1.382(3)	N(1)-C(11)	1.343(3)
C(2)-N(2)	1.472(2)	C(11)-C(12)	1.386(3)
C(3)-C(4)	1.380(3)	N(2)-O(2)	1.221(2)
C(4)-C(5)	1.380(3)	N(2)-O(1)	1.223(2)
C(4)-N(3)	1.478(3)	N(3)-O(3)	1.213(3)

C(5)-C(6)	1.385(3)	N(3)-O(4)	1.221(3)
C(6)-N(4)	1.480(3)	N(4)-O(6)	1.224(3)
C(7)-C(8)	1.514(3)	N(4)-O(5)	1.228(3)
C(8)-C(12)	1.390(3)	C(12)-C(8)-C(7)	121.34(17)
C(6)-C(1)-C(2)	113.35(16)	C(9)-C(8)-C(7)	121.42(17)
C(6)-C(1)-C(7)	125.62(16)	C(10)-C(9)-C(8)	119.33(19)
C(2)-C(1)-C(7)	120.93(16)	N(1)-C(10)-C(9)	123.9(2)
C(3)-C(2)-C(1)	125.74(18)	C(10)-N(1)-C(11)	116.42(19)
C(3)-C(2)-N(2)	115.14(16)	N(1)-C(11)-C(12)	123.7(2)
C(1)-C(2)-N(2)	119.12(16)	C(11)-C(12)-C(8)	119.37(19)
C(4)-C(3)-C(2)	116.22(18)	O(2)-N(2)-O(1)	125.26(18)
C(5)-C(4)-C(3)	122.71(18)	O(2)-N(2)-C(2)	118.15(16)
C(5)-C(4)-N(3)	119.05(19)	O(1)-N(2)-C(2)	116.59(17)
C(3)-C(4)-N(3)	118.20(19)	O(3)-N(3)-O(4)	125.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)	117.48(18)	O(3)-N(3)-C(4)	117.4(2)
C(5)-C(6)-C(1)	124.26(18)	O(4)-N(3)-C(4)	117.6(2)
C(5)-C(6)-N(4)	115.24(17)	O(6)-N(4)-O(5)	124.5(2)
C(1)-C(6)-N(4)	120.50(16)	O(6)-N(4)-C(6)	117.82(18)
C(8)-C(7)-C(1)	113.53(15)	O(5)-N(4)-C(6)	117.64(19)
C(12)-C(8)-C(9)	117.24(19)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic

displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	19(1)	22(1)	25(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(2)	20(1)	22(1)	26(1)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
C(3)	27(1)	25(1)	29(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
C(4)	35(1)	29(1)	23(1)	2(1)	-6(1)	-3(1)

C(5)	32(1)	37(1)	22(1)	-3(1)	2(1)	-4(1)
C(6)	23(1)	28(1)	25(1)	-5(1)	-1(1)	1(1)
C(7)	24(1)	25(1)	24(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
C(8)	26(1)	19(1)	26(1)	2(1)	0(1)	4(1)
C(9)	32(1)	27(1)	28(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
C(10)	35(1)	29(1)	41(1)	2(1)	-5(1)	-5(1)
N(1)	32(1)	31(1)	47(1)	10(1)	1(1)	-1(1)
C(11)	37(1)	35(1)	37(1)	9(1)	8(1)	3(1)
C(12)	38(1)	28(1)	28(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
N(2)	24(1)	21(1)	34(1)	2(1)	7(1)	1(1)
O(1)	20(1)	44(1)	57(1)	8(1)	8(1)	-3(1)
O(2)	50(1)	49(1)	35(1)	-11(1)	12(1)	-12(1)
N(3)	59(1)	38(1)	28(1)	7(1)	-10(1)	-2(1)
O(3)	86(2)	51(1)	43(1)	13(1)	-11(1)	23(1)
O(4)	79(2)	74(1)	36(1)	25(1)	9(1)	-4(1)
N(4)	29(1)	40(1)	28(1)	-8(1)	2(1)	8(1)
O(5)	34(1)	63(1)	55(1)	-13(1)	17(1)	2(1)
O(6)	49(1)	34(1)	43(1)	-2(1)	3(1)	12(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	7228	4687	3741	32
H(5)	1887	5871	5063	36
H(7A)	3027	6736	1945	29
H(7B)	2057	7547	2555	29
H(9)	5668	8506	3308	34
H(10)	8803	9443	2920	42
H(11)	9226	8189	725	43
H(12)	6015	7253	1021	37

### 6.2.3 3-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin Hydronitrat (30)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges89.

Identification code	herges89	
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	
Formula weight	322.24	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 10.0423(6) Å	α = 90°.
	b = 5.9085(3) Å	β = 102.456(7)°.
	c = 23.2649(15) Å	γ = 90°.
Volume	1347.93(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.588 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.134 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	664	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.43 to 26.00°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k ≤ 7, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	10503	
Independent reflections	2586 [R(int) = 0.0415]	
Completeness to theta = 26.00°	97.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2586 / 0 / 209	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1043	
R indices (all data)	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1114	
Extinction coefficient	0.071(8)	
Largest diff. peak and hole	0.220 and -0.200 e.Å <sup>-3</sup>	

#### Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H and N-H H atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined isotropic with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C,N})$  using a riding model.

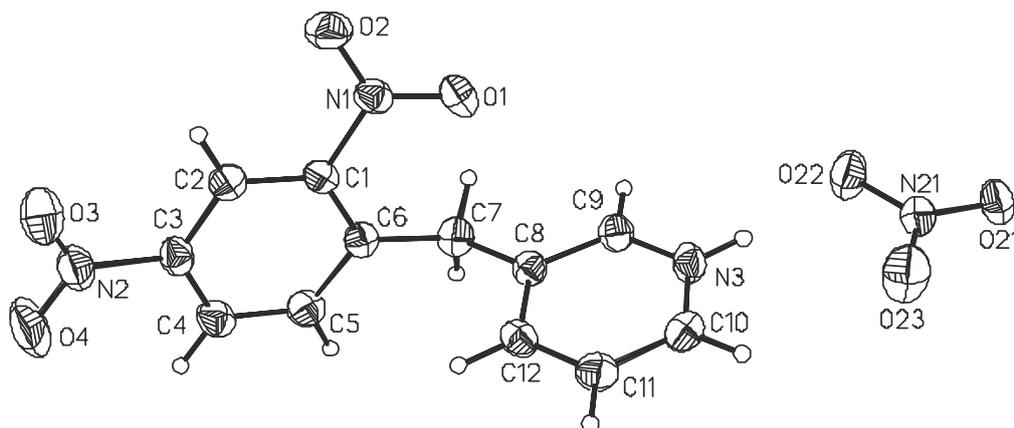


Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

$U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	5339(1)	2427(2)	6980(1)	29(1)
O(1)	4248(1)	1774(2)	6686(1)	44(1)
O(2)	5952(1)	1439(2)	7423(1)	41(1)
N(2)	8643(2)	8427(2)	7543(1)	40(1)
O(3)	8837(2)	7660(2)	8037(1)	51(1)
O(4)	9256(2)	10049(3)	7409(1)	75(1)
C(1)	5952(2)	4500(2)	6797(1)	25(1)
C(2)	7008(2)	5402(2)	7217(1)	28(1)
C(3)	7599(2)	7373(3)	7080(1)	30(1)
C(4)	7200(2)	8415(3)	6537(1)	33(1)
C(5)	6149(2)	7451(3)	6126(1)	32(1)
C(6)	5479(2)	5475(2)	6241(1)	26(1)
C(7)	4336(2)	4592(3)	5762(1)	32(1)
C(8)	2923(2)	5091(2)	5857(1)	27(1)
C(9)	1870(2)	3603(3)	5639(1)	30(1)
N(3)	594(1)	4063(2)	5691(1)	32(1)
C(10)	263(2)	5945(3)	5947(1)	34(1)
C(11)	1265(2)	7484(3)	6171(1)	35(1)
C(12)	2595(2)	7058(3)	6128(1)	32(1)
N(21)	-2425(1)	1505(2)	5273(1)	31(1)
O(21)	-3441(1)	532(2)	4984(1)	42(1)
O(22)	-1251(1)	743(2)	5267(1)	49(1)
O(23)	-2525(2)	3233(3)	5561(1)	55(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for herges89.

N(1)-O(1)	1.2220(18)	C(4)-C(5)	1.385(2)
N(1)-O(2)	1.2287(17)	C(5)-C(6)	1.402(2)
N(1)-C(1)	1.4734(18)	C(6)-C(7)	1.511(2)
N(2)-O(3)	1.212(2)	C(7)-C(8)	1.512(2)
N(2)-O(4)	1.216(2)	C(8)-C(9)	1.384(2)
N(2)-C(3)	1.469(2)	C(8)-C(12)	1.396(2)
C(1)-C(2)	1.383(2)	C(9)-N(3)	1.341(2)
C(1)-C(6)	1.402(2)	N(3)-C(10)	1.336(2)
C(2)-C(3)	1.375(2)	C(10)-C(11)	1.373(2)
C(3)-C(4)	1.386(2)	C(11)-C(12)	1.384(2)
O(1)-N(1)-O(2)	123.07(13)	C(4)-C(5)-C(6)	122.36(14)
O(1)-N(1)-C(1)	118.78(12)	C(1)-C(6)-C(5)	116.01(13)
O(2)-N(1)-C(1)	118.15(13)	C(1)-C(6)-C(7)	126.30(13)
O(3)-N(2)-O(4)	123.52(16)	C(5)-C(6)-C(7)	117.69(13)
O(3)-N(2)-C(3)	118.67(14)	C(6)-C(7)-C(8)	114.35(12)
O(4)-N(2)-C(3)	117.80(15)	C(9)-C(8)-C(12)	117.33(15)
C(2)-C(1)-C(6)	123.21(13)	C(9)-C(8)-C(7)	119.27(13)
C(2)-C(1)-N(1)	114.94(12)	C(12)-C(8)-C(7)	123.31(14)
C(6)-C(1)-N(1)	121.84(13)	N(3)-C(9)-C(8)	120.47(14)
C(3)-C(2)-C(1)	117.86(14)	C(10)-N(3)-C(9)	122.89(14)
C(2)-C(3)-C(4)	122.18(14)	N(3)-C(10)-C(11)	119.26(15)
C(2)-C(3)-N(2)	117.73(14)	C(10)-C(11)-C(12)	119.42(15)
C(4)-C(3)-N(2)	120.03(14)	C(11)-C(12)-C(8)	120.64(15)
C(5)-C(4)-C(3)	118.34(14)	N(21)-O(22)	1.2643(18)
N(21)-O(21)	1.2355(17)	O(21)-N(21)-O(22)	119.41(13)
N(21)-O(23)	1.2375(18)	O(23)-N(21)-O(22)	118.92(13)
O(21)-N(21)-O(23)	121.65(14)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for herges87. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	30(1)	25(1)	35(1)	0(1)	12(1)	1(1)
O(1)	39(1)	36(1)	54(1)	1(1)	3(1)	-14(1)
O(2)	43(1)	36(1)	44(1)	11(1)	10(1)	1(1)
N(2)	30(1)	38(1)	51(1)	-9(1)	6(1)	-6(1)
O(3)	51(1)	60(1)	37(1)	-14(1)	3(1)	-10(1)
O(4)	65(1)	67(1)	83(1)	8(1)	-9(1)	-42(1)
C(1)	24(1)	23(1)	31(1)	-2(1)	12(1)	0(1)
C(2)	26(1)	29(1)	30(1)	-2(1)	9(1)	3(1)
C(3)	23(1)	31(1)	36(1)	-6(1)	8(1)	-3(1)
C(4)	30(1)	30(1)	43(1)	1(1)	15(1)	-3(1)
C(5)	31(1)	34(1)	33(1)	4(1)	11(1)	0(1)
C(6)	24(1)	30(1)	28(1)	-3(1)	10(1)	2(1)
C(7)	32(1)	37(1)	28(1)	-6(1)	8(1)	-1(1)
C(8)	28(1)	29(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(9)	32(1)	30(1)	26(1)	-4(1)	3(1)	-2(1)
N(3)	28(1)	36(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	-5(1)
C(10)	28(1)	38(1)	35(1)	2(1)	5(1)	4(1)
C(11)	37(1)	30(1)	39(1)	-4(1)	8(1)	3(1)
C(12)	34(1)	28(1)	33(1)	-4(1)	6(1)	-4(1)
N(21)	28(1)	35(1)	30(1)	-1(1)	7(1)	-3(1)
O(21)	30(1)	44(1)	49(1)	-1(1)	3(1)	-12(1)
O(22)	27(1)	46(1)	71(1)	-21(1)	4(1)	2(1)
O(23)	44(1)	60(1)	63(1)	-31(1)	14(1)	3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7315	4682	7587	34
H(4)	7637	9757	6448	40
H(5)	5871	8154	5752	38
H(7A)	4439	2933	5731	38
H(7B)	4425	5265	5382	38
H(9)	2053	2246	5450	36
H(1N3)	-55	3082	5551	38
H(10)	-655	6215	5973	41
H(11)	1046	8830	6355	43
H(12)	3292	8115	6285	38

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Hochacha, N. Somero, *Strategien biochemischer Anpassung*, Thieme, Stuttgart, **1980**.
- [2] G. Wagner, *Biologie in unserer Zeit* **1979**, *9*, 171-179.
- [3] E. Gouaux, *Structure* **1998**, *6*, 5-10.
- [4] H. Luecke, B. Schobert, H.-T. Richter, J.-P. Cartailler, J. K. Lanyi, *Science* **1999**, *286*, 255-260.
- [5] H. Luecke, H.-T. Richter, J. K. Lanyi, *Science* **1998**, *280*, 1934-1937.
- [6] G. Varo, J. K. Lanyi, *Biochemistry* **1990**, *29*, 2241-2250.
- [7] S. O. Smith, A. B. Myers, J. A. Pardo, C. Winkel, P. P. J. Mulder, J. Lugtenburg, R. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 2055-2059.
- [8] J. Hofrichter, E. R. Henry, R. H. Lozier, *Biophys. J.* **1989**, *56*, 695-706.
- [9] F. Hucho, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1600-1601.
- [10] F. Hucho, *Angew. Chem. (Int. ed.)* **1998**, *37*, 1518-1519.
- [11] C. R. Woese, *Sci. Am.* **1981**, *244*, 94-106.
- [12] G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-U. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, *385*, 239-241.
- [13] R. Govindjee, S. P. Balashov, T. G. Ebrey, *Biophys. J.* **1990**, *58*, 597-608.
- [14] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435-461.
- [15] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198-205.
- [16] D. Gust, T. A. Moore, *Science* **1989**, *244*, 35-41.
- [17] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S.-J. Lee, E. Bittersmann, D. K. Luttrull, A. A. Rehms, J. M. DeGraziano, X. C. Ma, F. Gao, R. E. Belford, T. T. Trier, *Science* **1990**, *248*, 199-201.
- [18] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, A. N. Macpherson, A. Lopez, J. M. DeGraziano, I. Gouni, E. Bittersmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11141-11152.
- [19] M. Bixon, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 449-455.
- [20] K. Maruyama, A. Osuka, N. Mataga, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 867-872.

- [21] F. Rabanal, W. F. DeGrado, P. L. Dutton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 473-474.
- [22] I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723-5724.
- [23] G. Schill, H. Zollenkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53-74.
- [24] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131-5133.
- [25] P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1124-1128.
- [26] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133-137.
- [27] J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611-619.
- [28] S. Altobello, K. Nikitin, J. K. Stolarczyk, E. Lestini, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1107-1116.
- [29] K. Nikitin, E. Lestini, J. K. Stolarczyk, H. Müller-Bunz, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1117-1128.
- [30] W. Zhou, J. Li, X. He, C. Li, J. Lv, Y. Li, S. Wang, H. Liu, D. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 754-763.
- [31] N.-C. Chen, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-H. Chiu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2904-2908.
- [32] A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel, *Science* **2001**, *291*, 2124-2128.
- [33] W. Zhou, D. Chen, J. Li, J. Xu, J. Lv, H. Liu, Y. Li, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3929-3932.
- [34] S. Silvi, A. Arduini, A. Pochini, A. Secci, M. Tomasulo, F. M. Raymo, M. Barconici, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13378-13379.
- [35] W. Abraham, K. Buck, M. Orda-Zagadzaj, S. Schmidt-Schäffer, U.-W. Grummt, *Chem. Commun.* **2007**, *29*, 3094-3096.
- [36] C. Goeschen, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2009**.
- [37] M. Zindler, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.
- [38] B. Hartkopf, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
- [39] T. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, *54*, 45-46.
- [40] J.-P. Malval, S. Suzuki, F. Morlet-Savary, X. Allonas, J.-P. Fouassier, S. Takahara, T. Yamaoka, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3879-3885.

- [41] R. Herges, W. Reif, *Liebigs Ann* **1996**, 761-768.
- [42] P. Haberfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6177-6178.
- [43] S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 2359-2366.
- [44] Y. Odo, K. Matsuda, M. Irie, *Chem.--Eur. J.* **2006**, *12*, 4283-4288.
- [45] J. Yoshino, N. Kano, T. Kawashima, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7774-7781.
- [46] T. Matsuhira, K. Tsuchihashi, H. Yamamoto, T. Okamura, N. Ueyama, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3118-3126.
- [47] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, S. Flavian, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1964**, 2041-2051.
- [48] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639-665.
- [49] H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3404-3418.
- [50] M. Schwörer, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1441-1458.
- [51] A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi, S. W. Benewolenskaja, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 1580-1587.
- [52] E. Klemm, D. Klemm, *J. Prakt. Chem.* **1979**, *321*, 407-414.
- [53] A. Corval, K. Kuldová, Y. Eichen, Z. Pikramenou, J. M. Lehn, H. P. Trommsdorff, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19315-19320.
- [54] H. Takahashi, S. Zirukawa, S. Suzuki, Y. Torii, H. Isaka, *J. Mol. Struct.* **1986**, *146*, 91-99.
- [55] K. Yokoyama, T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *85*, 175-178.
- [56] P. Naumov, A. Sekine, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8540-8541.
- [57] Y. Eichen, J.-M. Lehn, M. Scherl, D. Haarer, R. Casalegno, A. Corval, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 713-714.
- [58] W. C. Clark, G. F. Lothian, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1790-1796.
- [59] C. Goeschen, R. Herges, J. Richter, B. Tokarczyk, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 1909-1922.
- [60] A. Frej, C. Goeschen, C. Näther, U. Lüning, R. Herges, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 1093-1098.

- [61] R. Hardwick, H. S. Mosher, P. Passailaigue, *Trans. Faraday Soc.* **1960**, *56*, 44-50.
- [62] P. Naumov, Y. Ohashi, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 865-875.
- [63] S. Florio, P. Lorusso, R. Luisi, C. Granito, L. Ronzini, L. Troisi, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *10*, 2118-2124.
- [64] D. Klemm, E. Klemm, S. Winkelmann, H. H. Hörhold, *J. prakt. Chem.* **1975**, *317*, 761-770.
- [65] N. N. Vorozhtsov, G. G. Yakobson, *Zh. Obshch. Khim.* **1961**, *31*, 3705-3708.
- [66] J. A. Miller, M. J. Nunn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 416-420.
- [67] P. S. Bhadury, S. K. Raza, D. K. Jaiswal, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 115-117.
- [68] F. Leroux, L. Garamszegi, M. Schlosser, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *117*, 177-180.
- [69] C. H. Robinson, L. E. Finckenor, R. Tiberi, M. Eisler, R. Neri, A. Watnick, P. L. Pekixan, P. Holroyd, W. Charney, E. P. Olivet, *Contrib. Res. Div. Schering Corp.* **1960**, *82*, 4611-4615.
- [70] C. M. Wang, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2016-2018.
- [71] M. A. Tius, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6605-6634.
- [72] P. T. Nyffeler, S. G. Durón, M. D. Burkart, S. P. Vincent, C. H. Wong, *Angew. Chem.* **2004**, *117*, 196-217; P. T. Nyffeler, S. G. Durón, M. D. Burkart, S. P. Vincent, C. H. Wong, *Angew. Chem. (Int. ed.)* **2004**, *44*, 192-212.
- [73] D. H. R. Barton, L. S. Godinho, R. H. Hesse, M. M. Pechet, *Chem. Comm.* **1968**, 804-806.
- [74] E. R. Hardwick, D. Ben Hur, H. S. Mosher, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 904-909.
- [75] C. Metallinos, F. B. Barrett, Y. Wang, S. Xu, N. J. Taylor, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11145-11157.
- [76] R. C. Dorey, W. R. Carper, *J. Chem. Eng. Data* **1984**, *29*, 93-97.
- [77] W. H. Dennis, D. H. Rosenblatt, W. G. Blucher, C. L. Coon, *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 202-203.
- [78] G. Bartoli, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 109-115.
- [79] F. Kienzle, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 449-452.
- [80] H. Gilman, R. McCracken, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1052-1061.

- [81] D. N. Kursanov, P. A. Solodkov, *Zh. Obshch. Khim., Ser A* **1935**, *5*, 1487.
- [82] Y. Yost, H. R. Gutmann, C. C. Muscoplat, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2119-2122.
- [83] G. Bartoli, G. Rosini, *Synthesis* **1976**, 270-271.
- [84] T. Severin, R. Schmitz, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3081-3084.
- [85] D. A. Widdowson, R. Wilhelm, *Chem. Commun.* **2003**, 578-579.
- [86] G. A. Artamkina, S. V. Kovalenko, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 139-150.
- [87] A. Frej, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2009**.
- [88] S. J. Kuhn, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4564-4571.
- [89] R. E. Parker, T. O. Read, *J. Chem. Soc.* **1962**, 9-18.
- [90] M. L. Sinnott, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 966 ff.
- [91] J. M. Dust, R. A. Mandeville, *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, *24*, 55-57.
- [92] K. Schwetlick, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2004**, 968ff.
- [93] R. A. Mandeville, J. M. Dust, E. Buncel, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, *9*, 515-528.
- [94] E. Y. Spencer, G. F. Wright, *Can. J. Res. B* **1946**, *24*, 200-207.
- [95] M. R. Crampton, A. B. Davis, C. Greenhalgh, J. A. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 675-681.
- [96] J. P. W. Eggert, J. Harrowfield, U. Lüning, B. W. Skelton, A. H. White, F. Löffler, S. Konrad, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1348-1353.
- [97] T. Konakahara, Y. Takagi, *Heterocycles* **1980**, 393-396.
- [98] T. Ottersen, K. Seff, *Acta Crystallogr B* **1974**, *30*, 955-959.
- [99] H. S. Mosher, C. Souers, R. Hardwick, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1888-1889.
- [100] D. Klemm, E. Klemm, *J. prakt. Chem.* **1977**, *319*, 617-654.
- [101] J. D. Margerum, L. J. Miller, E. Saito, R. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2434-2438.
- [102] J. A. Manso, M. T. Pérez-Prior, M. P. García-Santos, E. Calle, J. Casado, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 932-938.
- [103] J. A. Jönsson, L. Mathiasson, *J. Sep. Sci.* **2001**, *24*, 495-507.

- [104] L. A. J. Chrisstoffels, W. Struijk, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, *1*, 1617-1622.
- [105] R. M. Izatt, J. D. Lamb, R. L. Bruening, *Separ. Sci. Technol.* **1988**, 1645-1658.
- [106] M. I. Angelova, D. S. Dimitrov, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1986**, *81*, 303-311.
- [107] S. R. Kirchner, A. Ohlinger, T. Pfeiffer, A. S. Urban, F. D. Stefani, A. Deak, A. A. Lutich, J. Feldmann, *J. Biophoton* **2012**, *5*, 40-46.
- [108] S. Matosevic, B. M. Paegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2798-2800.

## 8 Ausklapptafel

## Häufig betrachtete photoschaltbare Säuren

