

Redoxaktive vierfach Guanidinyl-substituierte Aromaten:

Synthese, Eigenschaften und Verwendung als Liganden in
zweikernigen Übergangsmetallkomplexen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Anastasia Peters
aus Alma-Ata (UdSSR)

2012

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2008 bis Februar 2012 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel
Prof. Dr. Gerald Linti

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 2012

Abstract

The new strong N-bases and electron donors 1,2,4,5-tetrakis(tetramethylguanidino)benzene (**1a**) and 1,2,4,5-tetrakis(*N,N'*-dimethylethyleneguanidino)benzene (**2a**) were synthesized. Substitution of the aromatic hydrogens in **1a** and **2a** by iodide (leading to **1b** and **2b**) and nitro groups (leading to **1c** and **2c**) afforded new redox-active ligands. Quantum chemical calculations and experimental investigations give insight into the effect substitution could have on the redox and basic properties of the six guanidine electron donors. The calculated $pK(\text{BH}^+)$ values of the corresponding acids are located in the region between 19.6 and 25.5. The structural changes upon protonation were studied and shown to affect the guanidino groups almost exclusively. The LUMO energy of the guanidines is substantially influenced by substitution. The half potentials for the first (two-electron) oxidation/reduction waves varied between -0.76 and -0.41 V relative to Fc/Fc^+ . The dications that result from two-electron oxidation can be described in all cases as a pair of bisguanidinoallyl cations connected by two C–C single bonds.

First binuclear complexes of Pt(II) have been synthesized with the ligands **1a**, **2a**, **1c**. The reactions of **1a** and **2a** with *cis*-[Pt(DMSO)₂Cl₂] proceeded to the dicationic complex [(**1a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]²⁺ and [(**2a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]²⁺. Reaction between Zeise's dimer (Pt₂(C₂H₄)₂Cl₄) and the ligands **1a**, **2a** and **1c** leads to formation of the complexes [(**1a**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂]²⁺, [(**2a**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂]²⁺ and [(**1c**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂]²⁺. Depending on the solvent different anions, Cl[−] or [Pt(L)Cl₃][−] (with L = DMSO or C₂H₄), are obtained in the complex product. In all cases two imino N atoms of adjacent guanidino groups bind to the Pt atom. The binuclear complex exhibits two isomers with either a *cis*- or a *trans*-type conformation of the Cl and DMSO/C₂H₄ ligands. From solution only the *trans*-type isomer crystallized. In addition binuclear Cu(I) complex of the ligand **1c** was synthesized and the redox chemistry of the [**1c**(CuI)₂] complex was studied.

The results presented here demonstrate that the properties of the guanidine electron donors could indeed be altered over a large range by substitution at the aromatic ring system. The possibility of tuning the properties adds to the interest in these compounds for organic electronics and as building blocks in polymeric networks and conducting coordination polymers.

Kurzzusammenfassung

Zwei neue redoxaktive Stickstoffbasen 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (**1a**) und 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethylethyleneguanidino)benzol (**2a**) wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit hergestellt. Durch Substitution der beiden verbliebenen aromatischen Protonen der Verbindungen **1a** und **2a** durch Iod bzw. Nitrogruppen wurden vier weitere Verbindungen **1b** und **2b** bzw. **1c** und **2c** erhalten. Quantenchemische Rechnungen und experimentelle Untersuchungen zeigen auf wie sich die Substitution auf die Redox Eigenschaften und die Basizität der sechs Guanidinverbindungen auswirkt. Die berechneten Säurekonstanten erstrecken sich in einem $pK(\text{BH}^+)$ -Wertebereich von 19.6 bis 25.5. Die strukturelle Untersuchung der protonierten Verbindungen zeigt im Wesentlichen eine Änderung der Bindungslängen der Guanidiningruppen. Die Energie des am tiefsten unbesetzten Orbitals wird durch die Substitution erheblich abgesenkt, so dass die HOMO-LUMO-Aufspaltung sinkt. Das macht sich unmittelbar an der roten Farbe der nitrierten Verbindungen **1c** und **2c** bemerkbar. Das Halbstufenpotential des Zweielektronenübergangs der sechs Guanidinbasen bezogen auf Fc/Fc^+ liegt zwischen -0.76 und -0.41 V. Ein weiterer reversibler Einelektronenübergang ist bei 0.68 - 0.79 V zu erkennen. Die nach einer chemischen Oxidation strukturell untersuchten Produkte lassen sich als zwei Bisguanidinoallyl-Einheiten, welche durch eine C-C-Einfachbindung zusammengehalten werden, beschreiben.

Erste dinukleare Pt(II)-Komplexe mit den Guanidinen **1a**, **2a** und **1c** wurden hergestellt. Die Reaktion zwischen **1a** bzw. **2a** mit *cis*-[Pt(DMSO)₂Cl₂] führt zu den dikationischen Komplexen [(**1a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]²⁺ bzw. [(**2a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]²⁺. Die Liganden **1a**, **2a** und **1c** reagieren mit Zeise-Dimer (Pt₂(C₂H₄)₂Cl₄) zu den entsprechenden Komplexen [(**1a**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂]²⁺, [(**2a**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂]²⁺ und [(**1c**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂]²⁺. Abhängig vom verwendeten Lösungsmittel entstehen Cl⁻ oder [Pt(L)Cl₃]⁻ (mit L = DMSO oder C₂H₄) als Anionen in den erhaltenen Verbindungen. In allen Fällen koordinieren beide Iminstickstoffatome der benachbarten Guanidineinheiten an das Platinatom. Die kationischen Komplexe liegen in Lösung, je nach Stellung der Chlorid- und DMSO/C₂H₄-Liganden, in einem Gleichgewicht zwischen zwei isomeren Formen *cis* und *trans* vor. Es wurden ausschließlich Komplexe des *trans*-Typ Isomers auskristallisiert. Abschließend wurde der Komplex [**1c**(CuI)₂] hergestellt und seine Reaktivität in Bezug auf verschiedene Oxidationsmittel untersucht.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass sowohl basische Eigenschaften als auch das Redoxverhalten der Guanidinbasen durch die Substitution der aromatischen Protonen in einem weiten Bereich verändert werden können.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Basen und ihre Eigenschaften.....	3
2.2	Protonenschwämme.....	8
2.3	Theoretische Untersuchungen der Basizität	12
2.4	Redoxaktive aminosubstituierte Aromaten	15
2.5	Komplexe mit chelatisierenden Guanidinliganden.....	21
3	Ergebnisse	25
3.1	Darstellung der Liganden	25
3.2	Basizität	48
3.3	Redoxreaktionen	63
3.4	Komplexierung von 1a und 2a mit Platin(II)	82
3.5	Komplexierung von 1c mit Kupfer(I).....	97
4	Zusammenfassung	102
5	Experimenteller Teil.....	106
5.1	Allgemeine Informationen.....	106
5.2	Herstellung der Liganden	109
5.2.1	Herstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (1a).....	109
5.2.2	Herstellung von 2,6-Bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)benzobisimidazol.....	110
5.2.3	Herstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(<i>N,N'</i> -dimethylethylenguanidino)- benzol (2a).....	111
5.2.4	Herstellung von 1b	112
5.2.5	Herstellung von 2b	113
5.2.6	Herstellung von 1c	114
5.2.7	Herstellung von 2c	115
5.3	Protonierungsreaktionen	117

5.3.1	Herstellung von 2,6-Bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)benzobisimidazol	
	Hydrochlorid	117
5.3.2	Vierfachprotonierung von 1a zu [1aH₄]Cl ₄	118
5.3.3	Zweifachprotonierung von 1a zu [1aH₂](PF ₆) ₂	119
5.3.4	Vierfachprotonierung von 2a zu [2aH₄]Cl ₄	120
5.3.5	Zweifachprotonierung von 2a zu [2aH₂](PF ₆) ₂	121
5.3.6	Protonierung von 1c mit HCl	122
5.4	Oxidationsreaktionen.....	123
5.4.1	Oxidation von 1a mit I ₂	123
5.4.2	Oxidation von 1a mit Br ₂	124
5.4.3	Substitution der Protonen am Ring durch Br ₂ bei 1a (Br ₃) ₂	124
5.4.4	Vierfach Protonierungen bei Bromierungsreaktionen	125
5.4.5	Zyklisierungsreaktionen bei Bromierung.....	126
5.4.6	Oxidation von 2a mit I ₂	128
5.4.7	Oxidation von 2a mit Luftsauerstoff.....	129
5.4.8	Substitution der Protonen am Ring durch I ₂ bei 1a (I ₃) ₂	130
5.4.9	Substitution der Protonen am Ring durch I ₂ bei 2a (I ₃) ₂	131
5.4.10	Oxidation von 1c mit I ₂	132
5.4.11	Oxidation von 2c mit I ₂	133
5.5	Komplexierung mit Pt(II)	134
5.5.1	Herstellung von [(1a)Pt ₂ (DMSO) ₂ Cl ₂][Pt(DMSO)Cl ₃] ₂	134
5.5.2	Herstellung von [(1a)Pt ₂ (DMSO) ₂ Cl ₂]Cl ₂	135
5.5.3	Herstellung von [(1a)Pt ₂ (C ₂ H ₄) ₂ Cl ₂][Pt(C ₂ H ₄)Cl ₃] ₂	136
5.5.4	Herstellung von [(1a)Pt ₂ (C ₂ H ₄) ₂ Cl ₂]Cl ₂	137
5.5.5	Herstellung von [(2a)Pt ₂ (DMSO) ₂ Cl ₂][Pt(DMSO)Cl ₃] ₂	138
5.5.6	Herstellung von [(2a)Pt ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂]Cl ₂	139
5.5.7	Herstellung von [(2a)Pt ₂ (C ₂ H ₄) ₂ Cl ₂]Cl ₂	140
5.5.8	Herstellung von [(1c)Pt ₂ (C ₂ H ₄) ₂][Pt(C ₂ H ₄)Cl ₃] ₂	141

5.6	Komplexierung von 1c mit CuI	142
6	Literaturverzeichnis.....	143
7	Anhang	150
7.1	Kristallographische Daten	150
7.2	Tabellen und Abbildungen	153
7.3	Publikationen	163
8	Danksagung.....	164

Verwendete Abkürzungen

ber.	berechnet
dma	Dimethylamin
DMAN	1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin
DMSO	Dimethylsulfoxid
btmgb	1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol
CV	zyklische Voltammetrie (<i>engl.: cyclovoltammetrie</i>)
δ	Chemische Verschiebung im NMR / ppm
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DFT	Dichtefunktional-Theorie (<i>engl.: density functional theory</i>)
EI ⁺	Elektronenstoßionisation
eq.	Äquivalente (<i>engl.: equivalents</i>)
ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB ⁺	Fast-Atom-Bombardement
GCE	Glaskohlenstoffelektrode (<i>engl.: glassy carbon electrode</i>)
gef.	gefunden
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- <i>a</i>]pyrimidin
IR	Infrarot
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
MTBD	7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>engl.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>)
PMG	1,1,2,3,3-Pentamethylguanidin
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
SCE	gesättigte Kalomelektrode (<i>engl.: saturated calomel electrode</i>)
SI	Internationales Einheitensystem
TDMAB	1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamono)benzol

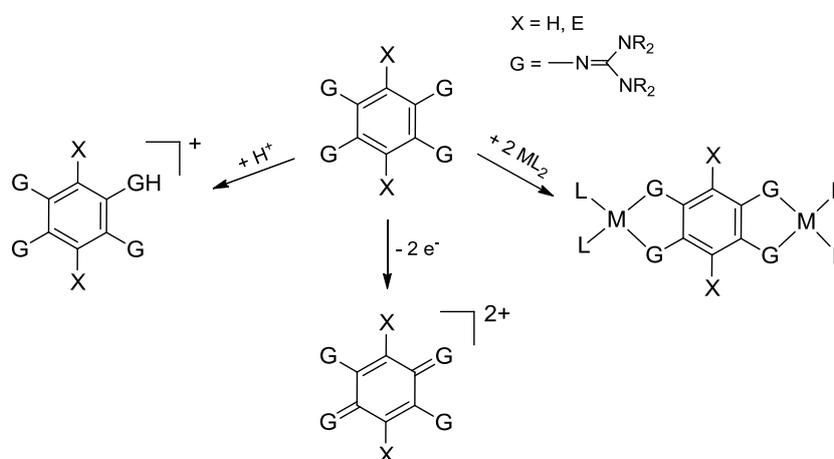
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
THF	Tetrahydrofuran
TMG	1,1,3,3-Tetramethylguanidin
TMGN	1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalin
TMPD	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- <i>para</i> -phenylendiamin
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
ttmgn	1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin
UV-Vis	Ultraviolett/Sichtbarer Bereich (<i>engl: ultraviolet/visible</i>)
ZPVE	Nullpunktsschwingungsenergie (<i>engl: zero-point vibrational energy</i>)

1 Einleitung und Motivation

Die Synthese neuer redoxaktiver organischer Moleküle nimmt immer stärker an Bedeutung zu. Viele chemische und biologische Systeme basieren auf der Übertragung von Elektronen. Die am Elektronentransport beteiligten Enzyme und Coenzyme der Atmungskette stellen beispielsweise Redoxsysteme dar. Die meisten in der chemischen Synthese eingesetzten Oxidations- bzw. Reduktionsmittel basieren auf Metallsalzen wie Ag^+ bzw. elektropositiven Metallen wie Kalium oder Natrium. Oft kommen auch Metallkomplexe wie PtCl_6^{2-} oder CoCp_2 zum Einsatz. Es sind jedoch auch neutrale organische Moleküle wie DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) oder TCNE (Tetracyanoethylen) als mildere Oxidationsmittel bzw. Hydrazin und Triethylamin als Reduktionsmittel bekannt.^[1] Der Vorteil solcher organischen Oxidations- bzw. Reduktionsmittel besteht darin, dass sie eine bessere Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln aufweisen und es möglich ist diese, im Vergleich zum Beispiel zu Natrium, bei der Reaktion in einem stöchiometrischen Maßstab einzusetzen. Darüber hinaus besitzen solche Verbindungen keine koordinierenden Metallionen wodurch Nebenreaktionen und schwierige Aufreinigung der Produkte vermieden werden können. Es zeigt sich, dass das 1-(3-1*H*-imidazol-1-yl)propyl-1*H*-imidazol, ein Derivat des Tetraaminoethylens, als selektives Reduktionsmittel in manchen Fällen hoch reaktive Reagenzien wie Alkalimetallsalze gut ersetzen kann.^[2] Große Beachtung erlangten redoxaktive organische Moleküle jedoch nicht nur durch ihren Einsatz in der organischen Synthese sondern auch aufgrund ihrer Verwendung als Bausteine zur Entwicklung elektrisch leitender Materialien. Das Molekül Tetrathiafulvalen (TTF) und dessen Derivate gehören zu der populärsten Verbindungen dieser Klasse und gelten als wichtige Bausteine für die Supramolekulare Chemie und zum Bau von chemischen Sensoren und molekularen Schaltern.^[3] Redoxaktive organische Moleküle sind darüber hinaus als Liganden für zahlreiche Metallkomplexe interessant.^[4] Solche Koordinationsverbindungen können bei katalytischen Reaktionen eingesetzt werden, in welchen der Ligand, im Gegensatz zu seiner Rolle in klassischen Metallkomplexen, aktiv in den Katalysezyklus eingreift.^[5] So können neue komplexe Redoxsysteme generiert werden, bei welchen während eines Katalyseprozesses sowohl das Metall und/oder der Ligand oxidiert bzw. reduziert werden können.^[6] Bei solchen Systemen sollte eine Reversibilität der Redoxreaktion bzw. Stabilität der oxidierten bzw. reduzierten Spezies und ihre Komplexbildung an das entsprechende Metall gewährleistet sein. Bei der Synthese geeigneter Liganden muss also neben der

Redox-eigenschaft ebenso der Lewis-Säure-Base-Charakter des Liganden berücksichtigt werden, da bei einer Umsetzung mit Metallsalzen das Koordinations- und Redox-Verhalten aber auch das Brønsted-Säure-Base-Verhalten in Konkurrenz zueinander stehen können.

Im Rahmen der hier vorgestellten Doktorarbeit sollten die in Schema 1 dargestellten Verbindungen synthetisiert werden. Die Einführung der vier Guanidino-Gruppen (G) am Benzol müsste entsprechend der aminosubstituierten Verbindung 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)-benzol^[7] in der Lage sein Elektronen reversibel abzugeben und dabei stabilen kationischen Verbindungen bilden. Guanidin und dessen Derivate stellen sowohl starke Brønsted-



Schema 1. Tetrakis(guanidino)benzol und seine Reaktivität.

als auch Lewis-Basen dar. Aufgrund ihrer Lewis-Basizität koordinieren diese Verbindungen leicht an zahlreiche Metalle der Haupt^[8]- und Nebengruppe^[9] und können unter Umständen ungewöhnliche Oxidationsstufen des Metallkations stabilisieren^[10]. Die gute Donoreigenschaft der Guanidine und ihrer Fähigkeit positive Ladung über die gesamte Guanidineinheit zu delocalisieren zeichnen diese als geeignete Substituenten zur Synthese redoxaktiver Liganden aus. Durch eine Abwandlung der Substituenten (R) an den Aminstickstoffatomen der Guanidineinheiten müsste sich die Nukleophilie der Verbindung leicht steuern lassen. Die Auswirkung auf die Basischen- bzw. die Redox-eigenschaften der Verbindung nach einer Substitution der verbliebenen Protonen durch ein Elektrophil (E) am Benzolfragment sollte ebenfalls analysiert werden. Erste dinukleare Metallkomplexe sollten im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und ihre Reaktivität untersucht werden.

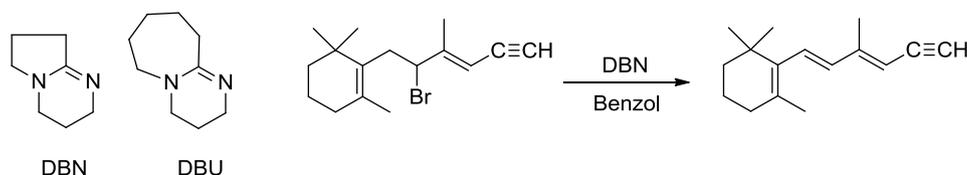
2 Kenntnisstand

2.1 Basen und ihre Eigenschaften

Die Säure-Base-Reaktion ist eine der wichtigsten Gleichgewichtsreaktionen in der Chemie, da sehr viele chemische Umsetzungen wie Koordination, Komplexierung, Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, oder ganz allgemein elektrophile und nukleophile Umwandlungen als Säure-Base-Reaktionen beschrieben werden können.^[11] Die heutzutage meist verwendeten Säure-Base-Theorien stammen von Brønsted-Lowry und Lewis.^[12,13] Nach der Theorie von Brønsted-Lowry werden Verbindungen, welche ein Proton abgeben als Säuren (Protonendonoren) und solche, die ein Proton aufnehmen als Basen (Protonenakzeptoren) bezeichnet. Die Reaktion zwischen einer Brønsted-Säure und einer Brønsted-Base besteht demnach in der Übertragung eines Protons von der Säure auf die Base. Bei diesen Gleichgewichtsreaktionen spielt dabei das Lösungsmittel eine entscheidende Rolle. Nach der Definition von Lewis bezeichnet man solche Verbindungen als Lewis-Säuren, die aufgrund unbesetzter Orbitale in der Valenzschale, ein Elektronenpaar anlagern können (Elektronenpaarakzeptoren), während Lewis-Basen Verbindungen darstellen welche ein freies Elektronenpaar zur Ausbildung einer dativen Bindung zur Verfügung stellen (Elektronenpaardonoren). Je nach Eignung wird eine der Theorien zur Betrachtung einer bestimmten Säure-Base-Reaktion hinzugezogen. Acidität und Basizität sind demnach relative Größen, da sie vom jeweiligen Reaktionspartner bzw. von dem Reaktionsmedium in dem sie ablaufen abhängen. Dieser Umstand erschwert eine allgemeingültige Aussage über die Vielzahl der heutzutage vorhandenen basischen Verbindungen und die Wahl einer für eine bestimmte Reaktion geeigneten Base. Aufgrund des vielfältigen Einsatzes von Basen in der synthetischen Chemie, z. B. als einfache Hilfsbasen^[14] oder bei Protonenübertragungs-^[15] und basenkatalysierten^[16] Reaktionen, geht die gezielte Entwicklung in Richtung starker nichtionischer (neutraler) Basen. Diese besitzen im Gegensatz zu ionischen Basen eine bessere Löslichkeit schon bei niedriger Temperatur in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und erlauben dadurch die Durchführung einer Reaktion unter milden Bedingungen. Darüber hinaus besitzen sie keine zur Koordination fähigen Metallkationen und üben selbst, bedingt durch ihre Größe, nur schwach koordinierenden Einfluss auf ihre Reaktionspartner aus. Aus diesen Gründen sind neutrale Basen für eine Vielzahl von Reaktionen von großem Nutzen.^[17]

Mit der Zeit hat sich der Begriff „Superbase“ im chemischen Wortgebrauch etabliert. Es gibt zahlreiche organische neutrale Moleküle wie z. B. 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (MTBD)^[18] die als „Superbase“ bezeichnet werden. Ebenso werden aus zwei verschiedenen Metallorganen aufgebaute Systeme, wie z. B. die Lochmann-Schlosser-Base (KO^tBu/LiBu)^[19,20], als „Superbase“ benannt. In seinem Artikel über „Unimetal Super Bases“^[21] definiert Paul Caubère den Begriff der „Superbase“ für ionische mehrkomponentige Systeme. Eine „Superbase“ entsteht folglich durch die Vereinigung von zwei oder mehreren Basen. Durch die Aggregation zu Dimeren, Tetrameren oder höheren Oligomeren entstandene neue basische Spezies besitzt dann andere neue Eigenschaften, als die Verbindungen aus denen sie aufgebaut wurde. Das Eigenschaftswort „super“ bezieht sich dabei nicht auf die thermodynamische und/oder kinetische Stärke dieser neu entstandenen Base im Vergleich zu einer anderen (z. B. Natriumhydroxid). Tsutomu Ishikawa weitet diese Definition von Caubère auf organische neutrale Basen aus.^[17a] Die organischen „Superbasen“ zeichnen sich nicht nur durch das Vorhandensein von zwei oder mehreren verschiedenen basischen Zentren in einem Molekül aus. Die erhöhte Basizität dieser Verbindungen beruht unter anderem auch auf der Fähigkeit die positive Ladung, welche durch die Aufnahme eines Protons entsteht, über zwei oder mehr Bindungen zu delokalisieren und somit die konjugierte Säure zu stabilisieren. Zu den neutralen organischen „Superbasen“ werden somit Stickstoffverbindungen wie Amidine und Guanidine sowie Stickstoff-Phosphorverbindungen wie Phosphazene, Guanidinophosphazene und Proazaphosphatrane gezählt.

Die bekanntesten Vertreter der Amidine stellen die Basen 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) dar (Schema 2).^[22] Mit $pK(BH^+)$ -Werten in Acetonitril von 23.79^[23] für DBN und 24.33^[23] für DBU liegen diese Basen um mehrere Größenordnungen über den neutralen Stickstoffbasen Pyridin ($pK(BH^+) = 12.53$ ^[24]) und Triethylamin ($pK(BH^+) = 18.82$ ^[24]).

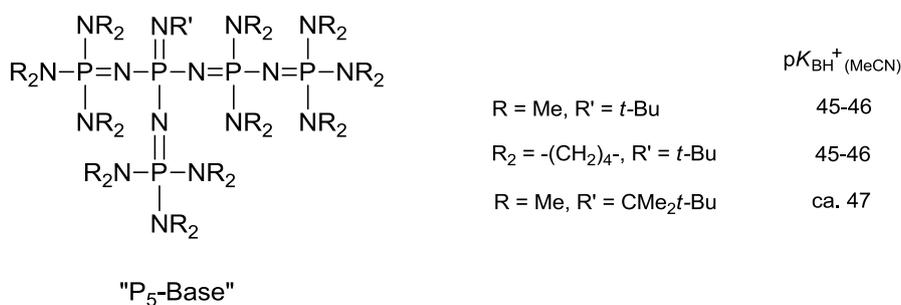


Schema 2. Amidine DBN und DBU und ihr Einsatz bei Dehydrohalogenierungs-Reaktionen.

Aufgrund ihrer hohen Basizität und ihrer geringen Nukleophilie haben sich die Basen DBN und DBU bei Eliminierungsreaktionen von Halogenwasserstoff aus Halogeniden bewährt^[25] und werden in zahlreichen Reaktionen als Hilfsbase eingesetzt.^[26] Zu den starken

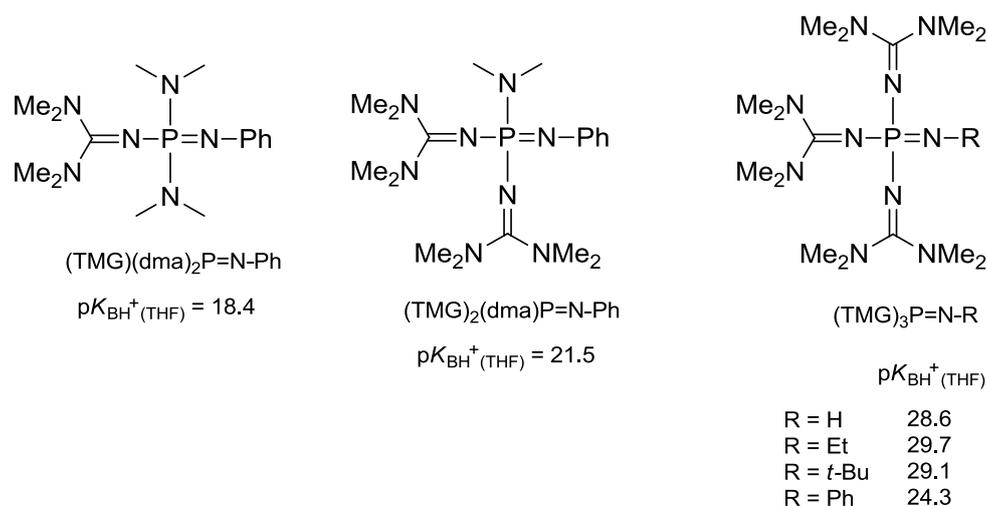
Verwendung in der präparativen Chemie.^[30,17a] Mit einem $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von 23.3^[31] in Acetonitril stellt TMG eine etwas schwächere Base im Vergleich zu DBU dar. Durch die Alkylierung des Imin-Stickstoffatoms des Tetramethylguanidins wird die Basizität zusätzlich gesteigert. Im Pentamethylguanidin^[32] (PMG) beträgt der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert 25.0 und liegt nun über dem des DBU. Die Arylierung verringert die Basizität stattdessen um einige $pK(\text{BH}^+)$ -Einheiten. Die $pK(\text{BH}^+)$ -Werte der Phenyl- bzw. Pyridinylsubstituierten Tetramethylguanidine liegen bei 20.6^[33a] für Tetramethylguanidinobenzol und 19.61^[33b] für 2-Tetramethylguanidinopyridin. Bei dem 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalin (TMGN) liegt der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert mit 25.1 in Acetonitril deutlich höher als bei den einfach guanidinosubstituierten Arylen. Das bizyklische Guanidin 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) (oder 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (hppH)) besitzt einen $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von 26.03 in Acetonitril und stellt somit die stärkste Guanidinbase dar. Durch die Methylierung am Aminostickstoffatom verringert sich die Basizität und der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert beträgt nun 25.49.

Zu den Stickstoff-Phosphor-Basen zählen die Phosphazene. Aus der Reaktion von dialkylaminosubstituierten tertiären Phosphan $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ mit Chloramin und anschließender Dehydrohalogenierung mit NaNH_2 in flüssigen Ammoniak gelangt man zu entsprechenden Iminophosphoranen (Monophosphazenen) $\text{HN}=\text{P}(\text{NR}_2)_3$.^[34] Die Phosphazenenbasen mit der allgemeinen Struktur $\text{R}'\text{N}=\text{P}(\text{NR}_2)_3$ decken einen breiten $pK(\text{BH}^+)$ -Werte-Bereich ($pK(\text{BH}^+) = 14\text{-}23$ in CH_3CN)^[24] ab, stellen jedoch etwas schwächere Basen als DBU dar. „Schwesinger-Basen“ zählen zu den bisher stärksten neutralen Basen. Die Polyaminophosphazene „P₅-Basen“ (Schema 5) besitzen $pK(\text{BH}^+)$ -Werte in Acetonitril zwischen 45-47.^[35] Das P₇-System konnte, vermutlich wegen seiner Empfindlichkeit gegenüber Oxidation, noch nicht in reiner Form isoliert werden und ist nicht stärker basisch als die vorgestellten „P₅-Basen“.^[35]



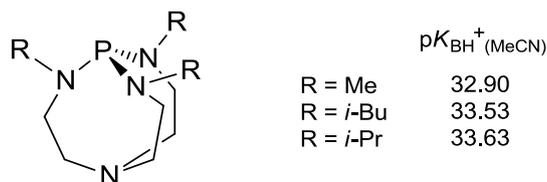
Schema 5. Schwesinger P₅-Basen und ihre $pK(\text{BH}^+)$ -Werte in Acetonitril.

Durch den formalen Austausch der Aminogruppen durch Tetramethylguanidino-Gruppen (oder dessen Derivate wie (1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)amin) in den Monophosphazenenbasen gelangt man zu den Guanidinophosphazenen. Damit erreicht man einen Basizitätsanstieg in der Gruppe der Guanidin- und Phosphazenenbasen.^[36] In Schema 6 sind die bereits synthetisierten Basen mit einem, zwei und drei Tetramethylguanidino-Substituenten dargestellt. Der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert der $(\text{Me})(\text{dma})_2\text{P}=\text{NPh}$ Base liegt bei 15.4^[36] in Tetrahydrofuran. Durch den Austausch der Methylgruppe durch eine Guanidingruppe erhöht sich der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert der neu entstandenen Base $(\text{TMG})(\text{dma})_2\text{P}=\text{NPh}$ auf 18.4. Die Basizität ist nun vergleichbar mit der von MTBD ($pK(\text{BH}^+) = 18.0$ ^[36] in THF, Schema 4). Weiterer Austausch der Dimethylaminsubstituenten führt zu Steigerung der Basizität, bei $(\text{TMG})_2(\text{dma})\text{P}=\text{NPh}$ steigt der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert in THF auf 21.5 (der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert in Acetonitril wurde zu 29.08 bestimmt) und bei der Tetrakisguanidinosubstituierten Base $(\text{TMG})_3\text{P}=\text{NPh}$ auf 24.3. Die höchste Basizität wurde bei der $(\text{TMG})_3\text{P}=\text{NEt}$ Base mit einem $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von 29.7 in THF bestimmt.



Schema 6. Guanidinophosphazene und ihre $pK(\text{BH}^+)$ -Werte in THF.

Zu den phosphorhaltigen Superbasen werden ebenfalls die zuerst von Verkade *et al.* hergestellten Proazaphosphatrane (zyklische Azaphosphane $\{\text{P}[\text{NR}(\text{CH}_2)_2]_3\text{N}\}$) gezählt.^[37] Die $pK(\text{BH}^+)$ -Werte der in Schema 7 dargestellten Basen betragen in Acetonitril, je nach Restgruppe am Stickstoffatom, 32.90 (R = Me) oder 33.63 (R = *i*-Pr). Ihre Basizität ist vergleichbar mit der Basizität von „Schwesinger-P₂-Basen“.^[38] Es wurde gezeigt dass $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2]_3\text{N}$ ^[37a] Azaphosphatran eine noch effizientere Base bei Dehydrohalogenierungsreaktionen im Vergleich zu DBU und DBN darstellt^[39] und beim Einsatz

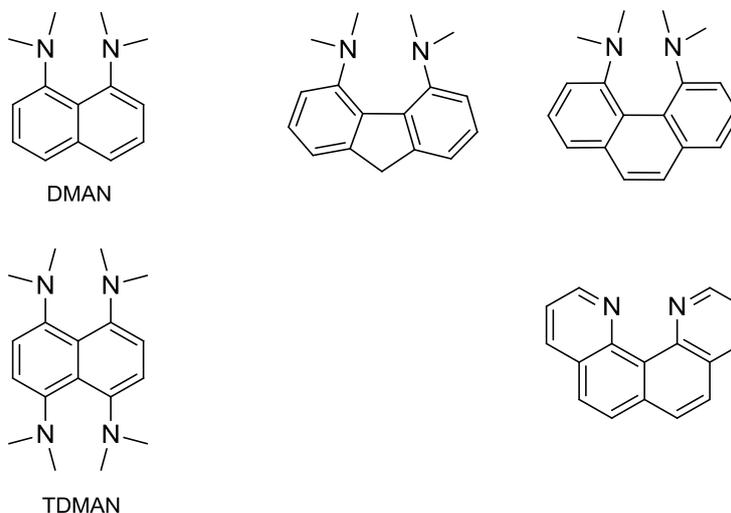


Schema 7. Proazaphosphatane mit der allgemeinen Struktur $P[NR(CH_2)_2]_3N$.

als Hilfsbase bei Pyrrol- und Oxazolsynthesen dem DBU ebenfalls überlegen ist.^[40] Proazaphosphatane werden ebenso als sperrige Liganden bei Palladium-katalysierten Stille-Kupplungsreaktionen verwendet.^[41]

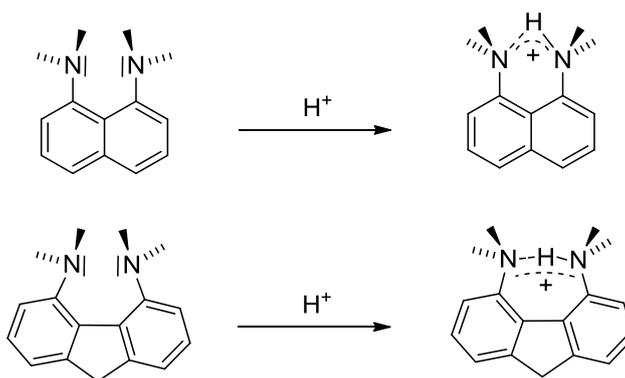
2.2 Protonenschwämme

Das 1968 von R. W. Alder *et al.*^[42] erstmals synthetisierte 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN) (Schema 8) zeigte eine unerwartet starke Basizität. Während die aromatischen Amine Anilin und 1,8-Diaminonaphthalin vergleichbar starke Basen darstellen, wurde für das 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin eine zehnmillionenfach höhere Basizitätskonstante im Vergleich zu *N,N*-Dimethylanilin bestimmt.^[43] Der Begriff „Proton Sponge“ („Protonenschwamm“) wurde dann von der Firma Aldrich Chemicals Co. als Handelsname für DMAN eingeführt.^[44] Seit dieser Zeit wurden zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen am DMAN und vergleichbaren Systemen durchgeführt und eine Vielzahl an Verbindungen unter der Bezeichnung „Protonenschwamm“ synthetisiert.^[43-45]



Schema 8. DMAN und weitere synthetisierte „Protonenschwamm“-Verbindungen.

Eine Gemeinsamkeit aller „Protonenschwamm“-Basen ist die Anwesenheit zweier Protonenakzeptor-Zentren im Molekül, im Allgemeinen sekundäre Amino-Gruppen, in einem Abstand zueinander, welcher die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke in der monoprotonierten Base begünstigt (Schema 9). Eine weitere Gemeinsamkeit ist die ausnehmend niedrige Protonen-Übertragungsgeschwindigkeit, welche den starken intramolekularen Wasserstoffbrücken und ihrer Abschirmung durch hydrophobe Gruppen zugeschrieben wird.^[43] Die hohe Basizität in DMAN kann zum Teil durch die im Molekül herrschende sterische Spannung, und ihre teilweise Aufhebung nach erfolgter Protonierung, erklärt werden. Die strukturelle Untersuchung von DMAN und des monoprotonierten Salzes zeigte eine eindeutige Entlastung des gespannten Systems. Durch die Ausbildung einer stabilen Wasserstoffbrücke werden die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in die Molekülebene gedreht. Dadurch verringert sich der N···N-Abstand im Kation von 279 pm auf 260 pm und das zuvor merklich verdrehte Naphthalin-Ringsystem wird etwas mehr geebnet.



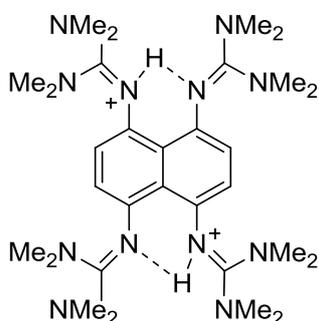
Schema 9. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

Über die Symmetrie der Wasserstoffbrücke können, aufgrund der schwerbestimmbaren Lage des Brückenprotons in Röntgenbeugungsexperimenten, keine Aussagen aus der Molekülstruktur getroffen werden. Im ¹H NMR im deuteriertem Dimethylsulfoxid erscheint das Signal für das Proton in der N···H···N-Brücke bei 18.31 ppm stark tieffeldverschoben. Dies spricht für eine stabile starke Wasserstoffbrücke. Erst röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen des monoprotonierten Salzes von DMAN geben Hinweise auf das Vorhandensein einer unsymmetrischen Wasserstoffbrücke.^[43]

Der Austausch des Naphthalingerüsts in DMAN durch z. B. Fluoren oder Phenanthren (Schema 8) sollte zu einer größeren Destabilisierung der Base führen und gleichzeitig die Ausbildung linearer Wasserstoffbrücken im protonierten Kation ermöglichen.^[46] Es zeigte sich, dass der erhöhte destabilisierende Effekt der einsamen Elektronenpaare und der

abnehmende N···N-Abstand nur für Fluorenderivate zu einem Basizitätsanstieg führen. Erwartungsgemäß kam es hier zur Ausbildung einer starken Wasserstoffbrückenbindung ($^1\text{H NMR}$ (DMSO) $\delta = 18.25$ ppm (NH)) mit dem resultierenden N···N-Abstand von 262.6 pm. Der kürzeste N···N-Abstand wurde allerdings bei dem monoprotonierten Phenanthrenderivat 4,5-Bis(dimethylamino)phenanthren mit 254.4 pm gefunden. Jedoch stellt diese Verbindung mit einem $\text{p}K(\text{BH}^+)$ -Wert von 11.5 in DMSO/Wasser-Lösungen eine schwächere Base als DMAN ($\text{p}K(\text{BH}^+) = 12.1$) oder 4,5-Bis(diethylamino)-9,9-diethylfluoren ($\text{p}K(\text{BH}^+) = 13.6$) dar.^[43] Eine Erklärung für den Basizitätsunterschied könnte die hydrophobe Abschirmung durch die Alkylsubstituenten beinhalten. Die Dimethylaminogruppen im Molekül sind dabei so angeordnet dass sie die Wasserstoffbrücke nicht mehr vollständig abschirmen und so eine leichtere Deprotonierung erlauben.

Durch den formalen Austausch der Dimethylaminosubstituenten im DMAN durch Tetramethylguanidinogruppen erhält man das zuvor bereits erwähnte 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalin (TMGN)^[31] (Schema 4). Der $\text{p}K(\text{BH}^+)$ -Wert in Acetonitril beträgt 25.1 und liegt somit höher im Vergleich zu DMAN ($\text{p}K(\text{BH}^+) = 18.2$ in MeCN). Die Protonierung führt zur Bildung einer nichtlinearen und unsymmetrischen Wasserstoffbrücke.

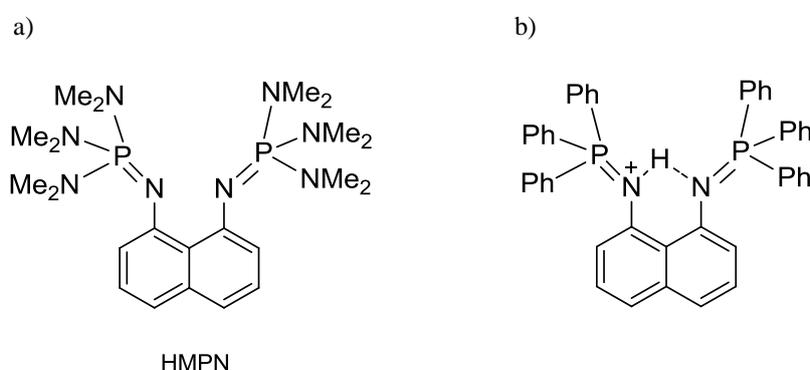


Schema 10. Zweifach protonierte 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin-Kation.

Der nichtbindende Abstand der beiden Stickstoffatome beträgt 259.3 pm nach der erfolgten Monoprotonierung. TMGN besitzt darüber hinaus höhere Protonenübertragungsgeschwindigkeiten und stellt somit eine thermodynamisch stärkere als auch kinetisch aktivere Base dar. Die Einführung von zwei weiteren Guanidinosubstituenten im TMGN führt zu 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn).^[47] Dieses stellt wie auch 1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin (TDMAN Schema 8) eine doppelte „Protonenschwamm“-Verbindung dar (Schema 10). Die Base kann mit Ammoniumhexafluorophosphat zweifach protoniert werden. Wie bei TMGN bilden sich unsymmetrische Brückenbindungen aus und der N···N-Abstand verringert sich um fast 7 pm

mehr im Vergleich zu TMGN. Dieser beträgt nach der Protonierung 252.3 pm bzw. 252.5 pm. Im ^1H NMR in deuteriertem Acetonitril erscheint das Signal für das Proton in der $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Brücke bei 14.45 ppm weniger stark tieffeldverschoben im Vergleich mit DMAN. Die große thermodynamische Basizität der Guanidin „Protonenschwamm“-Verbindungen kann als eine Mischung aus der Resonanzstabilisierung im Guanidiniumkation und den Protonenschwamm Eigenschaften solcher DMAN-Systeme verstanden werden. In den durchgeführten theoretischen Untersuchungen von TMGN, 4,5-Bis(tetramethylguanidino)-fluoren und 4,5-Bis(tetramethylguanidino)phenanthren wird diese Annahme bestätigt. Die hohe Basizität resultiert demnach aus der großen Protonenaffinität der methylierten Guanidin-Gruppen welche durch starke intramolekulare Wasserstoffbrücken noch zusätzlich erhöht wird. Ebenso spielen die destabilisierenden nichtbindenden Wechselwirkungen in der freien Base eine Rolle. Für das 4,5-Bis(tetramethylguanidino)phenanthren wird somit die höchste Basizität in den bisguanidinofunktionalisierten „Protonenschwämmen“ erwartet.^[45g,48]

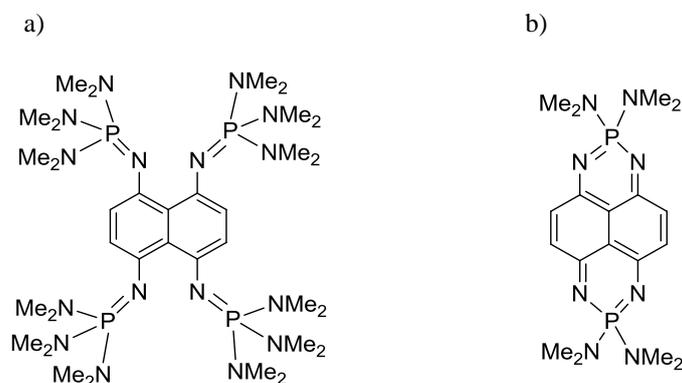
Die zurzeit stärkste „Protonenschwamm“-Verbindung stellt das in Schema 11a abgebildete 1,8-Bis(hexamethyltriaminophosphazenylnaphthalin (HMPN) dar.^[49] Durch einen Austausch der Guanidingruppen im TMGN durch $(\text{NMe}_2)_3\text{P}=\text{N}$ -Fragmente entsteht eine starke Base mit einem $\text{pK}(\text{BH}^+)$ -Wert von 29.9 in Acetonitril. Die Monoprotonierung mit



Schema 11. „Protonenschwamm“-Verbindungen mit a) $(\text{NMe}_2)_3\text{P}=\text{N}$ - und b) $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{N}$ -Substituenten.

Ammoniumhexafluorophosphat führt zu einer unsymmetrischen Wasserstoffbrückenbindung im dabei entstehenden Kation. Der nichtbindende $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand verringert sich von 282.3 pm auf 256.8 pm. Unter stark basischen ($\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$) oder sauren ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$) Bedingungen ist HMPN unbeständig und zerfällt in mehrere Produkte. Die Darstellung des in Schema 11b gezeigten $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{N}$ -substituierten „Protonenschwammes“ lieferte nur monoprotonierte Salze.^[50] Die freie Base konnte aus Gründen der Unbeständigkeit nicht isoliert werden.^[51]

Die Darstellung des doppelten „Protonenschwamms“ 1,4,5,8-Tetrakis(hexamethyltriaminophosphazenylnaphthalin (Schema 12a) gelang womöglich aus den gleichen Gründen nicht. 1,6-Bis(dimethylamino)-2,5,7,10-tetraazo-1,6 λ^5 -diphosphapyren (Schema 12b) konnte als eines der Zerfallsprodukte der Reaktion isoliert und charakterisiert werden und besitzt interessante optische Eigenschaften.^[52]



Schema 12. a) 1,4,5,8-Tetrakis(hexamethyltriaminophosphazenylnaphthalin. b) 1,6-Bis(dimethylamino)-2,5,7,10-tetraazo-1,6 λ^5 -diphosphapyren.

2.3 Theoretische Untersuchungen der Basizität

Eine fundamentale Größe zur Beschreibung der spezifischen Basizität einer Spezies (B) ist die Gasphasen-Protonenaffinität (PA). Diese ist meist definiert als das Negative der Enthalpieänderung (bei Normalbedingungen meist 298 K), die bei folgender Gasphasen-Reaktion frei wird:



Die Änderung der freien Enthalpie (Gibbs-Energie) $\Delta G_{(g)}(BH^+)$ ist die sogenannte Gasphasen Basizität (GB). Die Kenntnis der Protonenaffinität trägt zum besseren Verständnis zahlreicher chemischer Prozesse, welche unter Beteiligung basischer (nukleophiler) Moleküle ablaufen, wie Protonenübertragungs- oder elektrophilen Substitutionsreaktionen bei. Die Protonenaffinität kann experimentell ermittelt oder quantenchemisch berechnet werden. Eine Vielzahl der experimentell bestimmten PA-Werte basiert auf der Messung der Gleichgewichtskonstanten von Gasphasen Protonenübertragungs-Reaktionen:^[53]



$$-RT \ln K_{eq} = \Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S \quad (\text{Gl.3})$$

$$K_{eq} = \frac{[SH^+]}{[BH^+]} \cdot \frac{[B]}{[S]} \quad (\text{Gl.4})$$

Die Ermittlung der im Gleichgewicht vorhandenen Ionenkonzentrationen von SH^+ und BH^+ in einer Mischung der bekannten Zusammensetzung der beiden Stoffe S und B führt zu der Gleichgewichtskonstante K_{eq} . Daraus kann direkt die Größe der freien Enthalpieänderung $\Delta_R G$ berechnet werden und man erhält somit die relative Gasphasenbasizität der beiden Stoffe S und B . Für den Fall, dass auch der Wert der Entropieänderung $\Delta_R S$ der Reaktion bekannt oder bestimmbar ist, erhält man den Wert der Enthalpieänderung und somit die relative Protonenaffinität der beiden eingesetzten Verbindungen.

Absolute Protonenaffinitäten (APA) sind experimentell schwer zugänglich. Für diesen Fall muss die Bildungsenthalpie der beiden als Standard benutzten Spezies SH^+ und S unabhängig voneinander zugänglich sein. Die meisten in der Literatur angegebenen absoluten Protonenaffinitäten variieren deshalb je nach verwendetem Standard. Die einfachste quantenchemische Berechnung der absoluten Protonenaffinitäten mit *ab initio*-Methoden kann nach dem folgenden Verfahren durchgeführt werden:

$$APA(B) = -\Delta_r H_{298} = H_{298}(B) + H_{298}(H^+) - H_{298}(BH^+) \quad (\text{Gl.5})$$

Die Gleichung 5 beinhaltet die Änderung der elektronischen Gesamtenergie, der Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE), der thermischen Energie ($E_{rot} + E_{vib} + E_{trans}$) bei einer Temperaturänderung von 0 auf 298.15 K und dem Energiebeitrag von $-0.592 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ aus der geleisteten Arbeit ($\Delta(pV) = -RT$ bei 298.15 K). Für das H^+ ist nur der Translationsanteil der inneren Energie (E_{trans}) ungleich Null und beträgt $3/2 RT = 0.889 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 298.15 K. Somit ist $H_{298}(H^+) = 5/2 \cdot RT$ mit $1.491 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[54] Grob angenähert können die Protonenaffinitäten auch auf folgende Weise berechnet werden:

$$APA(B) = \Delta E_{el} + \Delta ZPVE \quad (\text{Gl.6})$$

$$\Delta E_{el} = E(B) - E(BH^+) \quad (\text{Gl.7})$$

$$\Delta ZPVE = ZPVE(B) - ZPVE(BH^+) \quad (\text{Gl.8})$$

Wobei ΔE_{el} die Differenz der elektronischen Energie der Base B und der konjugierten Säure BH^+ und $\Delta ZPVE$ die Differenz ihrer Nullpunktschwingungsenergien ist.^[48] Es wurden zahlreiche theoretische Untersuchungen an bereits synthetisierten und den hypothetisch denkbaren Basen mit quantenmechanischen Methoden durchgeführt.^[55] Maksić und Kovačević stellten eine Gleichung auf mit deren Hilfe die $pK(BH^+)$ -Werte für guanidinosubstituierte Basen gut abgeschätzt werden können. Die Darstellung der berechneten Protonenaffinitäten in Acetonitril, $PA(\text{CH}_3\text{CN})$, wurden dabei gegen die

experimentell bereits bekannten $pK(BH^+)$ -Werte verschiedener starker Stickstoff-Basen aufgetragen und die folgende empirische lineare Beziehung aufgestellt:^[56]

$$pK(BH^+)_{theor.} = 0.4953 \cdot PA(CH_3CN) - 119.7 \quad (Gl.9)$$

In Tabelle 1 sind die theoretisch berechneten den experimentell ermittelten $pK(BH^+)$ -Werte gegenübergestellt. Wie an $\Delta pK(BH^+)$, der Differenz zwischen den berechneten und den experimentellen $pK(BH^+)$ -Werten, erkennbar, stimmen die beiden Werte weitestgehend gut überein. Am stärksten, um 1.7 $pK(BH^+)$ -Einheiten, weichen die Werte für DMAN voneinander ab. Der Grund des zu hoch berechneten $pK(BH^+)$ -Wertes könnte an der starken

Tabelle 1. Gegenüberstellung der theoretisch berechneten und experimentell ermittelten pK_{BH^+} -Werte einiger neutraler Stickstoff-Basen in Acetonitril.

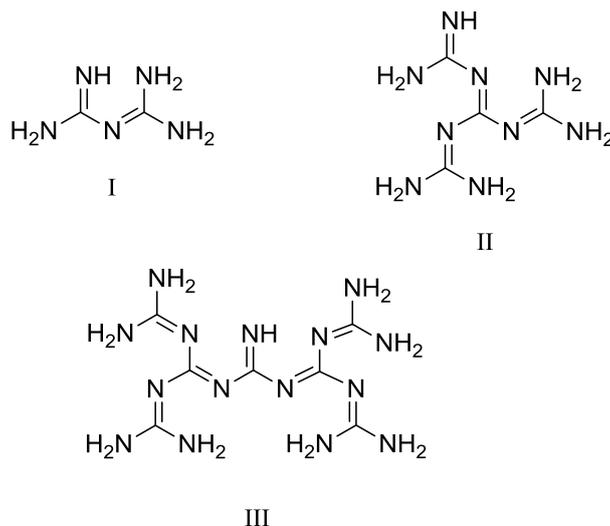
Base	pK_{BH^+} (theor.)	pK_{BH^+} (exp.)	ΔpK_{BH^+}
DMAN ^[45g]	19.9	18.2	1.7
TMG ^[56]	23.7	23.3	0.4
PMG ^[56]	24.4	25.0	-0.6
TBD ^[56]	26.2	26.03	0.17
MTBD ^[56]	25.7	25.49	0.21
1-(Tetramethylguanidino)- naphthalin ^[45g]	20.5	–	–
TMGN ^{†[45g]}	25.4	25.1±0.2	0.3
TMEGN ^{†[a]}	23.0/22.4	–	–
Tetramethylguanidino- benzol ^[45g]	21.1	20.6	0.5
1,2-Bis(tetramethylguanidino)- benzol (btmgb) ^[48]	24.0	–	–
I ^[56]	22.9	–	–
II ^[56]	31.3	–	–
III ^[56]	33.5	–	–

[a] 1,8-Bis(dimethylethylenguanidino)naphthalin^[57]

Abschirmung des Protons durch die Methylsubstituenten im DMAN-Kation liegen. Das könnte bedeuten, dass für alle Basen bei denen eine teilweise oder vollständige Abschirmung des Protons durch die Substituenten vorliegt, zu hohe $pK(BH^+)$ -Werte berechnet werden.^[55b]

Der theoretische $pK(BH^+)$ -Wert für TMGN von 25.4 stimmt dagegen sehr gut mit dem experimentell ermittelten von 25.1±0.2 überein. Das Ersetzen der Tetramethylguanidiningruppen durch die über die Aminostickstoffe verbrückten Dimethylethylenguanidiningruppen führt zu einer Minderung des $pK(BH^+)$ -Wertes. Dieser beträgt für das 1,8-Bis(dimethylethylenguanidino)naphthalin (TMEGN), je nach Orientierung der Guanidinosubstituenten, 23.0 für das syn- und 22.4 für anti Isomer.^[57] Das TMGN ist um 1.4 $pK(BH^+)$ -Einheiten stärker basisch als 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol. Obwohl das

monosubstituierte Tetramethylguanidinobenzol basischer als das 1-(Tetramethylguanidino)naphthalin ist, lässt die Einführung einer zweiten Tetramethylguanidingruppe die Basizität im TMGN stärker ansteigen als die Einführung einer zweiten Guanidineinheit im Tetramethylguanidinobenzol. Ein Grund für dieses Verhalten liegt darin, dass das protonierte 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol nicht in der Lage ist starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.



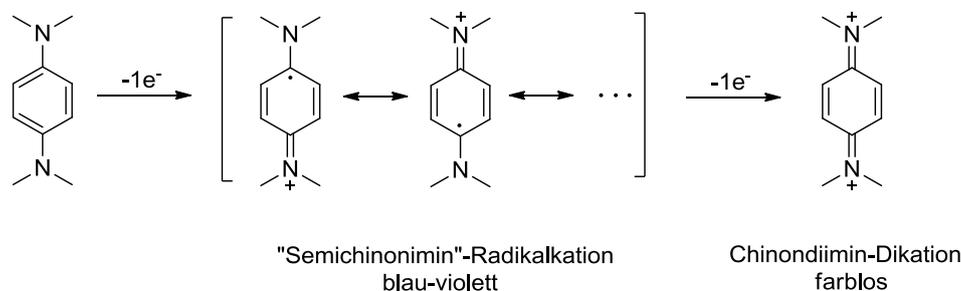
Schema 13. Biguanidin und weitere potentiell starke Basen.

Die Erhöhung der Resonanzstabilisierung in der protonierten Base führt zu Erhöhung ihrer Basizität. Der formale Austausch einer der beiden Aminogruppen im Guanidin durch ein $\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ Fragment führt zu der Base I (Schema 13). Aufgrund der besseren Delokalisation der π -Elektronen erhöht sich der APA-Wert des Biguanidins I in der Gasphase um 7 kcal/mol gegenüber Guanidin.^[58] Durch weiteren Austausch der Aminogruppen gelangt man zu stark basischen trimeren- und pentameren-Guanidinen II und III. In diesen Verbindungen sind formal die einzelnen Guanidine über Kohlenstoffatome miteinander verknüpft. Das pentamere-Guanidin III mit einem $\text{p}K(\text{BH}^+)$ -Wert von 33.5 liegt im Bereich der zyklischen Azaphosphine $\{\text{P}[\text{NR}(\text{CH}_2)_2]_3\text{N}\}$ (Schema 7).

2.4 Redoxaktive aminosubstituierte Aromaten

N,N,N',N'-Tetramethyl-*para*-phenylendiamin (TMPD) wurde von Hofmann 1863 erstmals dargestellt und später von C. Wurster und E. Schobig auf sein Verhalten gegenüber oxidierenden Substanzen näher untersucht (Schema 14).^[59] Die unter dem Namen „Wurster-

Blau“ bekannten $\text{TMPD}^{\bullet+}$ -Salze und ihre Derivate erwecken noch heute ein breites Interesse in der Chemie.^[60] TMPD kann in organischen Lösungsmitteln chemisch und elektrochemisch zu einem Radikalkation und anschließend durch Abgabe von einem weiteren Elektron zu einem Dikation oxidiert werden. Im Radikalkation ist die positive Ladung über die beiden



Schema 14. Oxidation von N,N,N',N' -Tetramethyl-*para*-phenylenediamin (TMPD) in zwei Einelektronenschritten.

Stickstoffatome verteilt. Die C-C-Bindungsabstände im Sechsring des Radikalkations im Iodid-Salz^[61] betragen 136.1(8) und 142.2(5) pm (C-C-Bindungsabstände im TMPD liegen zwischen 138.2(11) und 140.2(10) pm)^[62]. Die C₆-N-Bindungslängen verkürzen sich von 142.0(10) und 140.7(10) pm im neutralen TMPD auf 134.4(6) pm im Radikalkation. Die Summe der drei C-N-C-Winkel beträgt nach Oxidation 359.9°. Im Vergleich zu TMPD ($\Sigma \angle = 352.2^\circ$) liegt der Stickstoff im Radikalkation trigonal-planar koordiniert vor. Aufgrund der im $\text{TMPD}^{\bullet+}$ vorliegenden Bindungswinkel und -längen kann das Radikalkation gut mit den beiden mesomeren „Semichinonimin“-Grenzstrukturen im Schema 14 beschrieben werden. Durch die Abgabe eines zweiten Elektrons entsteht das Chinodiimin-Dikation TMPD^{2+} . In Lösung sind die TMPD^{2+} -Salze nur mäßig stabil und in Anwesenheit von neutralem TMPD kommt es zu einer Komproportionierung zu $\text{TMPD}^{\bullet+}$. Das Perchloratsalz des Dikations ist als Feststoff unter Luftabschluss stabil. In Aceton- und Alkohollösungen hingegen wird es sofort zu $\text{TMPD}^{\bullet+}$ reduziert.^[63] Die Reduktion in Lösung kann durch Zusatz von Oxidationsmitteln wie z. B. AgBF_4 unterdrückt werden.^[64] In basischen und sauren wässrigen Lösungen kommt es zur Abspaltung der Aminosubstituenten und zur Bildung von Chinonen.^[65] Das Zyklovoltammogramm (Abbildung 1) von TMPD zeigt zwei separate Einelektronenübergänge. Im Peak 1 wird TMPD zu $\text{TMPD}^{\bullet+}$ reversibel oxidiert und im Peak 2 findet die Abgabe eines weiteren Elektrons statt, sodass TMPD^{2+} entsteht. Die mit Hilfe der Zyklovoltammetrie bestimmten Standardpotentiale (Abbildung 1) liegen bei -0.286 V für $\text{TMPD}/\text{TMPD}^{\bullet+}$ (E°_1) und bei 0.309 V für $\text{TMPD}^{\bullet+}/\text{TMPD}^{2+}$ (E°_2).^[66]

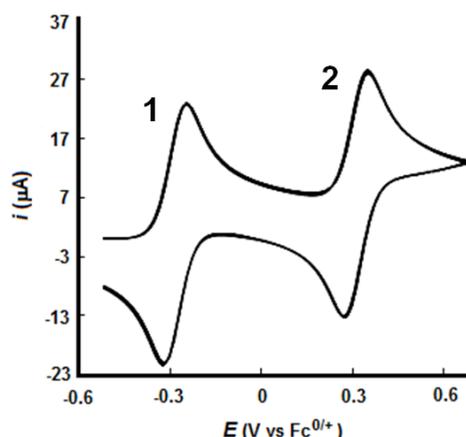
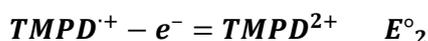
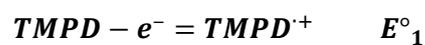
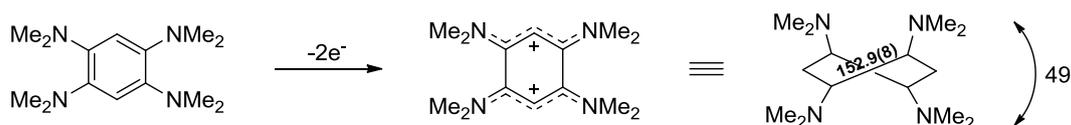


Abbildung 1. Zyklovoltammogramm von TMPD in CH_3CN (NBu_4PF_6 -Leitsalz bei $v = 1000$ mV/s). Alle Potentialwerte bezogen auf Fc/Fc^+ .^[66]

Die formale Einführung zweier weiterer Dimethylaminogruppen in TMPD führt zu 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol (TDMAB) (Schema 15).^[7] Trotz der räumlichen Nachbarschaft der Dimethylaminogruppen besitzt TDMAB nicht die typischen Eigenschaften der „Protonenschwamm“-Verbindungen.^[43,67] Es zeichnet sich jedoch durch seine Bereitschaft in einer Redoxreaktion leicht zwei Elektronen abgeben zu können aus. Bei einer Reaktion mit Oxidationsmitteln wie Iod, Brom oder auch Luftsauerstoff entsteht das zweifach positive TDMAB^{2+} -Kation. Durch den Verlust der zwei Elektronen ist der Sechsring im TDMAB^{2+} -Kation nicht mehr planar. Die C-C-Bindungslänge zwischen den aminosubstituierten, benachbarten C_6 -Ringkohlenstoffatomen entspricht mit 152.9(8) pm annähernd einer Einfachbindung. Die anderen C-C-Bindungen liegen zwischen



Schema 15. Zweifachoxidation von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol (TDMAB).

einer Einfach- und einer Doppelbindung. Die $\text{C}_{\text{Ring}}\text{-N}$ -Abstände sind im Vergleich zu denen im neutralen TDMAB verkürzt. Es ergeben sich somit zwei aneinander gebundene $\text{N-C}_3\text{-N}$ -Einheiten mit delokalisierten Doppelbindungen des Polymethin-Typs. Der Sechsring liegt in einer Twist-Anordnung vor (Schema 15), was zu einer weitgehend spannungsfreien Struktur führt. Im Zyklovoltammogramm von TDMAB (Abbildung 2) entspricht das erste aufgenommene Signal ($E^{1(2)}_{\text{ox}} = -0.266$ V) einem Zweielektronenübergang. Das Signal 3 ($E^3_{\text{ox}} = 1.266$ V) ist dann ein Einelektronenübergang bei dem TDMAB^{2+} zu TDMAB^{3+}

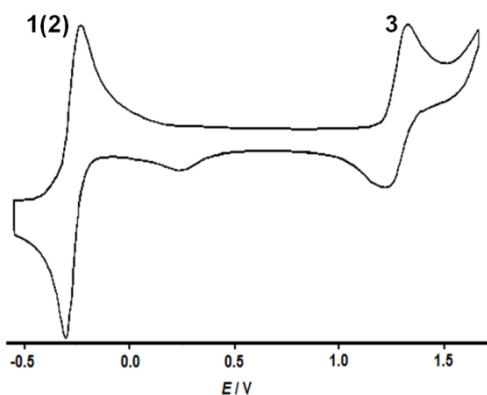
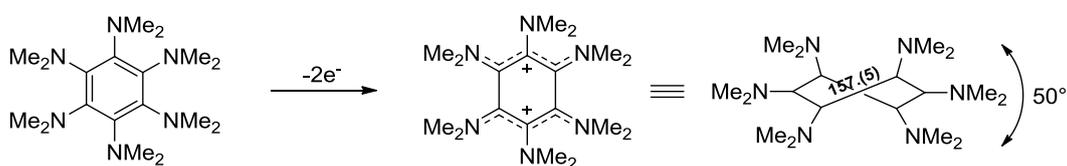


Abbildung 2. Zyklovoltammogramm von TDMAB in CH_3CN (NBu_4ClO_4 -Leitsalz bei $v = 220 \text{ mV/s}$). Alle Potentialwerte bezogen auf Fc/Fc^+ .^[67]

oxidiert wird.^[67] Unter diesen Bedingungen konnten keine getrennten Einelektronenübergänge im Fall des ersten Peaks aufgenommen werden. Die Potentialdifferenz ($\Delta E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$) der einzelnen Einelektronenübergänge ist in diesem Fall zu gering. Es kommt zu einer sog. „Potentialkompression“, sodass nur ein Peak für die Abgabe der beiden Elektronen aufgenommen wird. In manchen Fällen kann es auch zu „invertierten Potentialen“ kommen, sodass die Abgabe des zweiten Elektrons leichter ist als die des Ersten. Das Radikalkation ist in diesem Fall nicht stabil und disproportioniert, sodass in diesem Fall nur die Entstehung des zweifach oxidierten Kations detektiert wird.^[68] Die Entstehung eines $(\text{TDMAB})^{*+}$ Radikalkations konnte bei der Oxidation von TDMAB mit Iod in Dichlormethan mit Hilfe der ESR-Spektroskopie bei niedrigen Temperaturen nachgewiesen werden.^[69] Jedoch zeigten die Untersuchungen, dass die auf diese Art erzeugten Radikalkationen schnell zum neutralen und zweifach oxidierten TDMAB abreagieren. Es wird vermutet dass starke strukturelle Veränderungen nach der Abgabe eines oder beider Elektronen der Grund für die „Potentialinversion“ sein können.^[68] Im Fall von TDMAB wurde gezeigt dass die Trennung des ersten Signals in zwei Einelektronenübergänge sowohl vom Lösungsmittel als auch vom verwendeten Leitsalz abhängen.^[70] Bei Verwenden von Dichlormethan anstatt Acetonitril bei zykl voltammetrischen Messungen und NBu_4ClO_4 oder NBu_4PF_6 als Leitsalz können zwei stark überlagerte Einelektronenübergänge aufgenommen werden. Bei Verwendung von $[\text{NBu}_4][\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ als Leitsalz können schließlich zwei gut getrennte Einelektronenübergänge aufgenommen werden. Darüber hinaus konnte das Radikalkation $(\text{TDMAB})^{*+}$ in Verbindung mit $[\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]^-$ als Anion hergestellt und strukturell untersucht werden. Die bei TDMAB auftretende „Potentialinversion“ konnte nicht allein auf die starke strukturelle Änderung im TDMAB^{2+} -Kation zurückgeführt werden. Es wird vermutet dass eine zusätzliche Stabilisierung des Dikations, durch z. B. starke

Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen oder vorhandenen Anionen, das Auftreten einer „Potentialinversion“ verursachen.^[70]

Der formale Austausch der letzten zwei aromatischen Protonen im TDMAB durch zwei Dimethylaminogruppen führt zu dem sechsfach substituierten Hexakis(dimethylamino)benzol (HDMAB) (Schema 16). Mit Iod lässt sich HDMAB ebenso wie TDMAB zu HDMAB^{2+} oxidieren. Es kristallisiert jedoch im Gegensatz zu TDMAB mit zwei Triiodidanionen aus. Die strukturelle Änderung im Molekül nach der zweifachen Oxidation entspricht annähernd der bei TDMAB. Die C-C-Bindungslänge zwischen den aminosubstituierten benachbarten C_6 -Ringkohlenstoffatomen ist mit 157.(5) pm etwas länger im Vergleich zu TDMAB^{2+} .



Schema 16. Hexakis(dimethylamino)benzol (HDMAB) und sein HDMAB^{2+} -Kation.

Der Sechsring liegt wie im TDMAB^{2+} -Kation in einer Twist-Anordnung vor.^[71] Das Zyklovoltammogramm der Verbindung ist in Abbildung 3 dargestellt.^[72] Im Peak 1 ($E_{\text{ox}}^1 = -0.147 \text{ V}$) findet die Übertragung von zwei Elektronen statt, das HDMAB liegt dann zweifach oxidiert vor. Dieser Peak verschiebt sich bei höherer Vorschubgeschwindigkeit v in Richtung positiveren Potential und wird breiter. Dies spricht für einen langsamen Zweielektronentransfer. Der Peak 7 ($E_{\text{red}}^1 = -0.597 \text{ V}$) stellt die Reduktion des in Peak 1 entstandenen Kations HDMAB^{2+} dar. Wie bei TDMAB liegt hier eine Inversion der

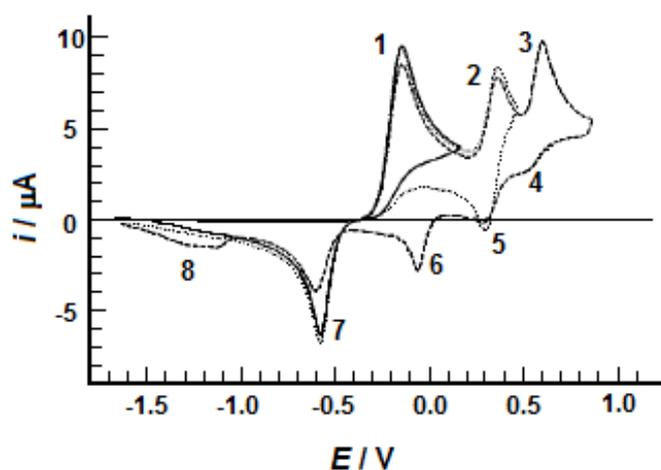


Abbildung 3. Zyklovoltammogramm von HDMAB ($c = 0.24 \text{ mM}$) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (NBu_4PF_6 -Leitsalz bei $v = 100 \text{ mV/s}$). Alle Potentialwerte bezogen auf Fc/Fc^+ .^[72]

Potentiale für die Entstehung des HDMAB^{•+} Radikalkations und des HDMAB²⁺-Kations vor. Bei Peak 2 ($E_{\text{ox}}^2 = 0.360 \text{ V}$) findet eine reversible Oxidation zu HDMAB³⁺ statt. Das Halbstufenpotential ($E_{1/2} = (E_{\text{ox}} - E_{\text{red}})/2$) liegt bei $E_{1/2}^{2/3} = 0.330 \pm 0.005 \text{ V}$. Peak 3 ($E_{\text{ox}}^3 = 0.592 \text{ V}$) stellt eine weitere Übertragung von einem Elektron dar. Das Oxidationsprodukt HDMAB⁴⁺ wird dabei in einer chemischen Folgereaktion verbraucht, sodass der entsprechende Reduktionspeak 4 bei dieser Geschwindigkeit beinahe verschwindet. Erst bei Vorschubgeschwindigkeiten über 100 mV/s tritt Peak 4 klar hervor und das Halbstufenpotential $E_{1/2}^{3/4}$ des Einelektronenprozesses beträgt $0.584 \pm 0.010 \text{ V}$. Die Peaks 6 und 8 entsprechen der Reduktion des bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten entstandenen Reaktionsproduktes der chemischen Folgereaktion der vierfach oxidierten Verbindung. Eine Oxidation von HDMAB⁴⁺ zu höheren Oxidationsstufen findet bei Potentialen um 1.5 V statt.^[73]

Hexaazaocatadecacyclonon (HOC) (Abbildung 4) ist ein Derivat des HDMAB.^[74] Im Gegensatz zu HDMAB können bei HOC vier getrennte Einelektronenübergänge im Zyklovoltammogramm detektiert werden. In Acetonitril bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode erscheinen vier reversible Einelektronenoxidationen bei -0.44, +0.06, +0.52 und +0.92 V.^[75] Verbindungen aller vier Oxidationsstufen von HOC konnten bereits

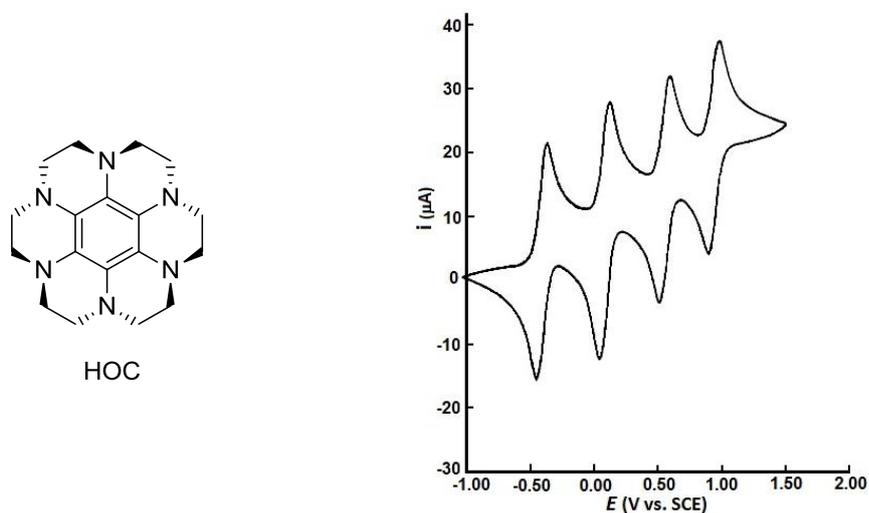


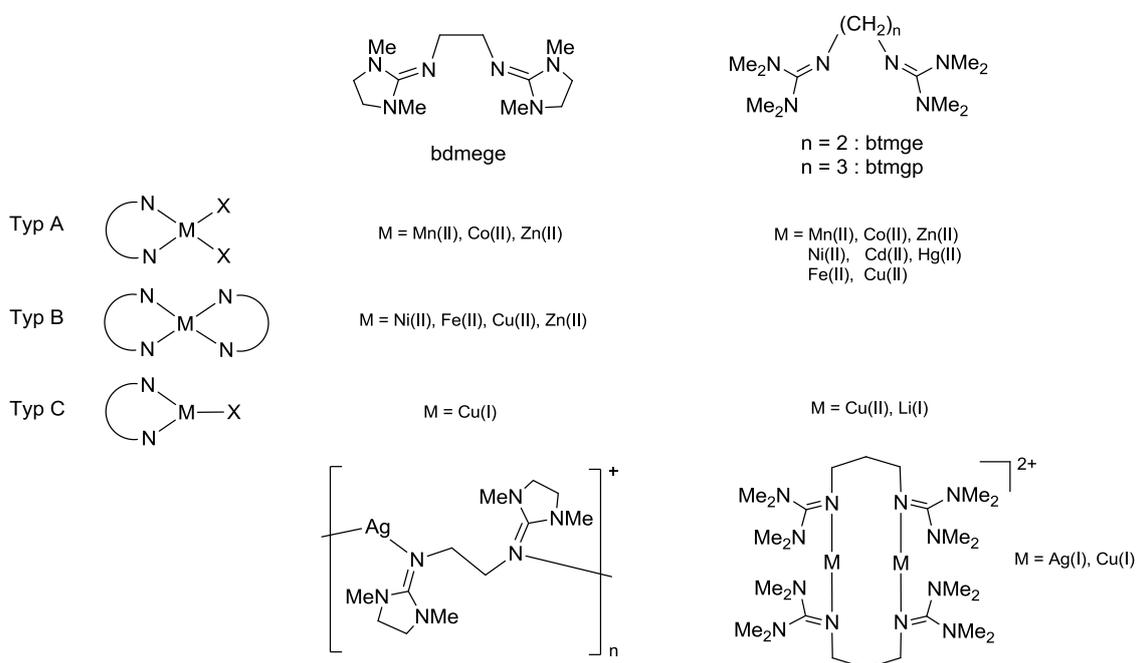
Abbildung 4. Molekülformel von Hexaazaocatadecacyclonon (HOC). Cyclovoltammogramm von HOC in Acetonitril mit NBu_4ClO_4 -Leitsalz gegen SCE.^[75]

hergestellt werden.^[74-76] Es zeigt sich, dass die C_6N_6 -Einheit in $(\text{HOC})^n$ ($n = 0, 1+, 2+, 3+, 4+$) im wesentlichen planar vorliegt. Durch die Fixierung der Stickstoffatome durch Ethylenbrücken kommt es hier zu keiner Twist-Anordnung des Sechsrings nach zweifacher Oxidation. Die längste C-C-Bindung innerhalb des C_6 -Rings beträgt 147.6(4) pm im

HOC(BF₄)₂-Salz und ist somit um fast 10 pm gegenüber der im HDMAB²⁺-Kation verkürzt. Die geringere Strukturverzerrung im HOC²⁺ im Vergleich zu HDMAB²⁺ und TDMAB²⁺ könnte die Abwesenheit einer „Potentialinversion“ im Cyclovoltammogramm von HOC erklären.

2.5 Komplexe mit chelatisierenden Guanidinliganden

Tetramethylguanidin bildet mit Übergangsmetallen wie Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Ni(II) und Cr(III) kationische Metallkomplexe.^[77] Berichte über die Koordinationseigenschaften von chelatisierenden Guanidinliganden mit Übergangsmetallen^[9] und den Elementen der dritten Hauptgruppe (B, Al und Ga)^[8] sind mittlerweile ebenfalls gut bekannt. Zahlreiche Komplexverbindungen mit den Guanidinliganden 1,2-Bis(dimethylethylenguanidino)ethan (bdmege), 1,2-Bis(tetramethylguanidino)ethan (btmge) und 1,3-Bis(tetramethylguanidino)propan (btmgp) wurden bereits synthetisiert (Schema 17).^[78] Je nach Metallsalz und eingesetztem Ligand existieren unterschiedliche Koordinationsgeometrien am Metallzentrum

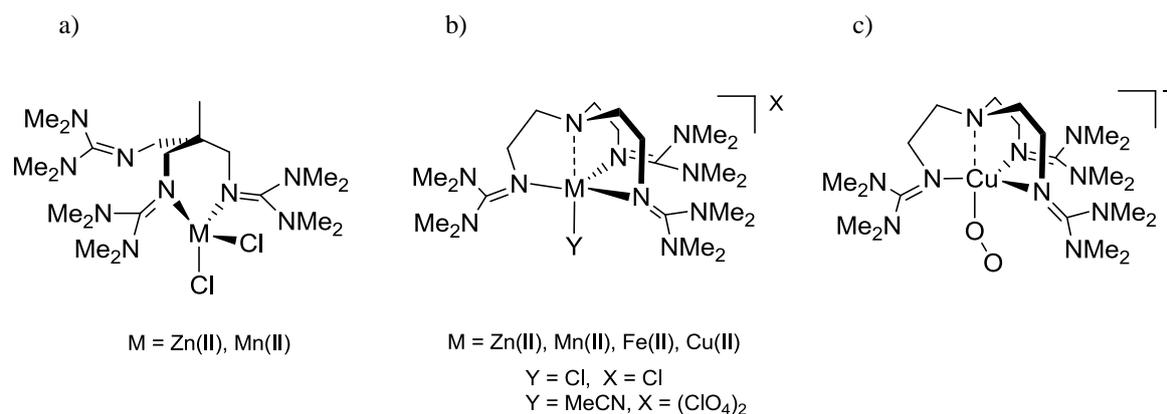


Schema 17. Beispiele der bereits vorhandenen Komplexverbindungen mit den Liganden bdmege, btmge und btmgp.

in den resultierenden Komplexen. Zn(II) kann, je nach der verwendeten Zn(II)-Verbindung, mit bdmege als Ligand sowohl einen Typ A (verzerrt tetraedrisch) wie auch einen Typ B (verzerrt trigonal-planar) Komplex bilden. Bei den Silbersalzen spielt wiederum der

eingesetzte Ligand eine entscheidende Rolle für die resultierende Koordinationsgeometrie. Mit bdmege und Ag(I) entsteht ein Koordinationspolymer $\{[Ag(bdmege)]BF_4\}_n$. Mit btmgp als Ligand entsteht ein dinuklearer $[Ag_2(btmgp)_2]^{2+}$ -Komplex. Der dinukleare $[Cu_2(bdmegp)_2]^{2+}$ -Komplex (bdmegp = 1,2-Bis(dimethylethylguanidino)propan) ist in der Lage molekularen Sauerstoff durch die Bildung eines Cu_2O_2 -Komplexes zu aktivieren.^[79] Darüber hinaus wurden zahlreiche Zink-Guanidin-Komplexe als potentielle Katalysatoren bei der Lactid-Polymerisation untersucht.^[80]

Dreizählige Guanidinliganden wie 1,1,1-Tris[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]ethan sind formal in der Lage dreifach am Metallzentrum zu koordinieren. Komplexe des tripodalen Liganden mit Zn(II) und Mn(II) zeigen jedoch nur eine Koordination von zwei Iminstickstoffatomen des Liganden an das Zn- bzw. Mn-Atom (Schema 18a).^[81] Ein weiterer tripodale Guanidinligand stellt das 1,1,1-Tris{2-[*N*²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethyl]amin (TMG₃tren) dar.^[82] In den M(II)-Komplexen des vierzähligen Ligands koordinieren alle drei Guanidinfunktionen am Metallatom (Schema 18b). Die fünfte Koordinationstelle ist je nach

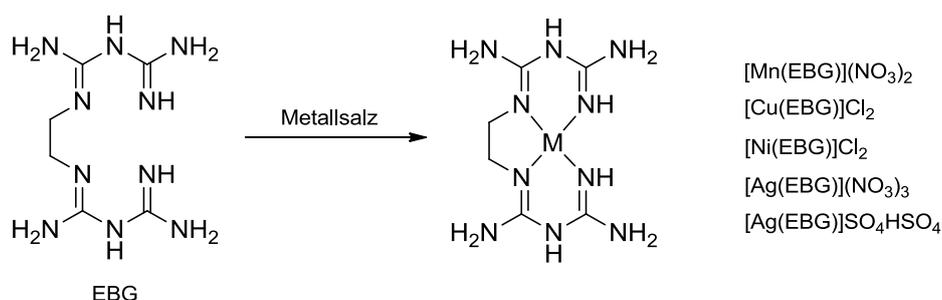


Schema 18. Tripodligandkomplexe. a) Komplexe mit 1,1,1-Tris[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]ethan b) M(II)-Komplexe mit dem TMG₃tren-Ligand und der c) End-on-Cu/O₂-Komplex.

dem eingesetzten Metallsalz entweder durch Cl-Ionen oder durch ein Acetonitrilmolekül, das als Lösungsmittel bei der Reaktion verwendet wurde, besetzt. TMG₃tren-Cu(I)-Komplexe wurden auf ihre Eignung zur Aktivierung kleiner Moleküle wie z. B. CO und Disauerstoff untersucht. Es wurde gezeigt, dass der Komplex $[(TMG_3)trenCu]SbF_6$ Disauerstoff in einer End-on-Koordination am Kupferatom reversibel bindet (Schema 18c)^[83] und die Reaktivität dieses Kupfer-Disauerstoff-Komplexes ähnlich denen einiger Kupfermonooxygenasen ist.^[84]

Komplexverbindungen zahlreicher Übergangsmetalle mit dem Biguanidin I (Schema 13) und dessen Derivaten sind bereits seit langem bekannt.^[85] Im Ethylenbisbiguanidin (EBG) sind zwei Biguanidineinheiten über eine Ethylenbrücke verbunden. EBG stellt somit einen

vierzähligen Liganden dar und ist in der Lage Metallkationen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Es wurde bereits eine große Zahl an Co(II)-, Co(III)-, Ni(II)-, Cu(II)- und Ag(III)-Komplexen dargestellt. Röntgenstrukturuntersuchungen an Ni(II)^[86]-, Cu(II)^[87]-, Mn(III)^[88] und Ag(III)^[10,89]-Komplexen (Schema 19), zeigten dass die Iminstickstoffatome am Metall koordinieren. Der [Ag(EBG)]³⁺-Komplex gehört zu den



Schema 19. Komplexverbindungen mit Ethylenbisbiguanidin (EBG).

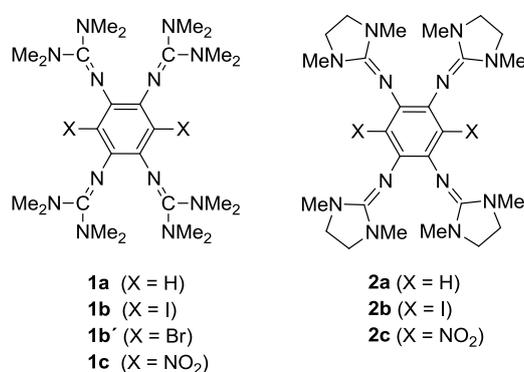
ersten bekannten Komplexen in denen es gelang Ag(III) zu stabilisieren. Der Komplex ist ungewöhnlich beständig in stark saurem und stark basischem Milieu und kann als mildes Oxidationsmittel für eine Vielzahl organischer und anorganischer Moleküle in wässrigen Lösungen verwendet werden. Abhängig vom eingesetzten Reduktionsmittel kann die Reaktion dabei auf verschiedenen mechanistischen Wegen ablaufen.^[90]

Mit guanidinfunktionalisierten Aromaten (GFA) wie der bereits gezeigten Protonenschwammverbindung 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn) oder dem während dieser Doktorarbeit erstmals synthetisiertem 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) sowie deren Derivaten lassen sich dinukleare Metallkomplexe darstellen. Mit Metallionen wie Co(II), Ni(II), Zn(II) oder Cu(II) bilden sich bevorzugt dinukleare Typ A Komplexe.^[47,91] Reaktionen der Liganden mit CuI und CuBr liefern, wie die Bisguanidinliganden, Komplexe im Sinne des Geometriotyps C. In Schema 20 ist eine Übersicht über die möglichen Komplexe mit dem ttmgb Liganden als Beispiel dargestellt. Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit dieser Guanidinverbindungen liegt der Ligand nicht in allen Komplexen als neutrales Molekül vor. Mit Cu(II)-Salzen entstehen bevorzugt Komplexe in denen ttmgb als zweifach positiv geladene Ligand vorliegt. Mit Kupfer(II)nitrat konnten je nach Reaktionsführung zweikernige Cu(II)-Komplexe mit neutralem, radikalkationischem und zweifach oxidiertem ttmgb isoliert werden.^[92] Der [{Cu(NO₃)₂}(ttmgb)]-Komplex ist in Lösung jedoch nicht stabil und reagiert zu dem thermodynamisch stabilen [{Cu(NO₃)₂]₂(ttmgb)]²⁺-Komplex und elementarem Kupfer weiter.

3 Ergebnisse

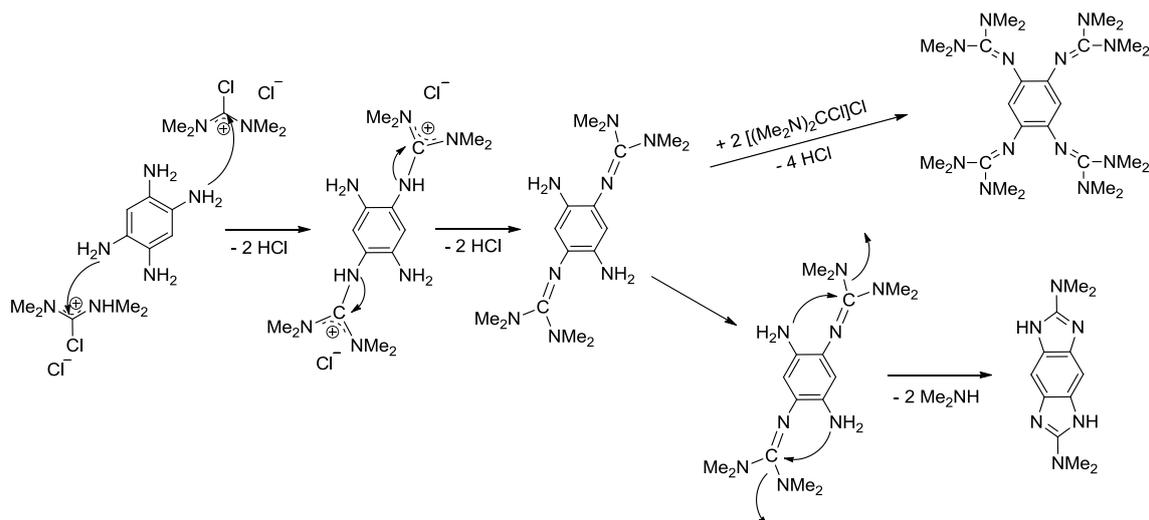
3.1 Darstellung der Liganden

In Schema 21 sind alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten GFAs abgebildet. Im Folgenden werden Verbindungen mit Tetramethylguanidinosubstituenten mit **1** und diejenigen mit Dimethylethylenguanidinosubstituenten mit **2** abgekürzt. Die variierenden Substituenten X am Benzolfragment werden durch Buchstaben unterschieden.



Schema 21. Übersicht der Liganden.

Die Herstellung der beiden Anfangsverbindungen **1a** und **2a** wurde in Anlehnung an die Literatur zur Herstellung von btmgb^[95] durchgeführt. Die 2008 veröffentlichte Synthesevorschrift für **1a**^[96] erwies sich nach einem Jahr als nicht mehr reproduzierbar, da eine weitere Verbindung, welche früher nur geringfügig gebildet wurde, nun bevorzugt entstand. Die Ausbeuten an **1a** betragen nur noch ca. 20 %, die zuvor veröffentlichte Ausbeute von 61 % konnte nicht mehr erhalten werden. Bei der wässrigen Aufarbeitung, nach der Zugabe von NaOH, fällt das Nebenprodukt in größeren Mengen als Feststoff aus. Dieses Nebenprodukt konnte charakterisiert werden. Es handelt sich hierbei um 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)-benzobisimidazol. Eine mögliche Zwischenstufe zu den bei dieser Reaktion entstehenden Verbindungen stellt das 1,4-Bis(tetramethylguanidino)-2,5-diaminobenzol dar (Schema 22). Es entsteht durch die Reaktion von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol und zwei Äquivalenten des aktivierten Harnstoffderivats 2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiumchlorid [(Me₂N)₂CCl]Cl. Das Zwischenprodukt kann auf zwei Arten weiterreagieren. Zum Einen entsteht durch die Reaktion mit zwei weiteren Äquivalenten des aktivierten



Schema 22. Möglicher Reaktionsmechanismus der Guanidinylierung von Tetraaminobenzol.

Harnstoffderivats das gewünschte Produkt **1a**. Zum Anderen besteht die Möglichkeit einer intramolekularen Ringschlußreaktion zwischen den noch vorhandenen Stickstoffatomen der Aminogruppen und der Iminkohlenstoffatomen der Guanidineinheiten. Dabei werden zwei Moleküle Dimethylamin abgespalten und es entsteht 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)-benzobisimidazol. Auf ähnliche Weise konnten bereits 2-(*N,N*-Dimethylamino)benzimidazol durch die Reaktion von *o*-Phenylendiamin und 2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiumhexafluorophosphat hergestellt werden.^[97] In Abbildung 5 ist die Molekülstruktur des aus Ethanollösung kristallisierten 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol dargestellt. Durch die Packung im Kristall befinden sich zwei nicht äquivalente 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol-Moleküle in der Elementarzelle, deren

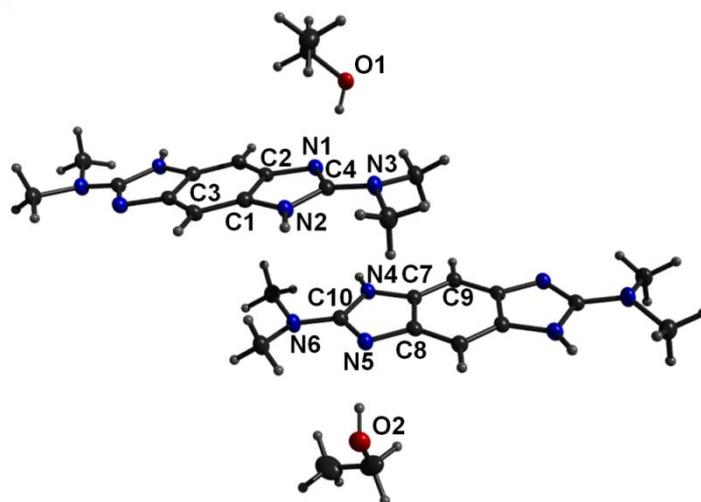


Abbildung 5. Molekülstruktur von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol mit dem einkristallisierten EtOH-Molekülen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Für H-Atome wurden Kugelradien gewählt.

Bindungsabstände und -winkel sich jedoch nur geringfügig voneinander unterscheiden. Aus diesem Grund werden in Tabelle 2 nur Abstände und Winkel des oberen Moleküls mit C1-C6 und N1-N3 Atomen aufgeführt.

Tabelle 2. Ausgesuchte Strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol Molekül.

Bindung		Bindung	
C1-N2	139.41(16)	N2-C4	136.68(16)
C2-N1	140.14(16)	N3-C4	136.17(16)
N1-C4	133.05(17)	C1-C3	138.44(17)
C1-C2	141.24(19)	C2-C3	139.33(17)
Winkel		Winkel	
C1-N2-C4	106.89(11)	C2-N1-C4	104.65(10)
N1-C4-N2	113.38(11)	N1-C4-N3	124.49(12)
N2-C4-N3	121.99(12)	C1-C3-C2	115.17(12)
C1-C2-C3	120.88(11)	C2-C1-C3	123.95(11)

Die Abstände der beiden Stickstoffatome N1 und N2 zum Benzolring unterscheiden sich um ca. 1 pm voneinander. Der N1-C4-Abstand mit 133.05(17) pm ist im Vergleich zu dem Abstand zwischen dem N2- und C4-Atom um ca. 3 pm geringer. Die N3-C4-Bindung mit 136.17(16) pm entspricht in etwa der N2-C4-Bindung mit 136.68(16) pm.

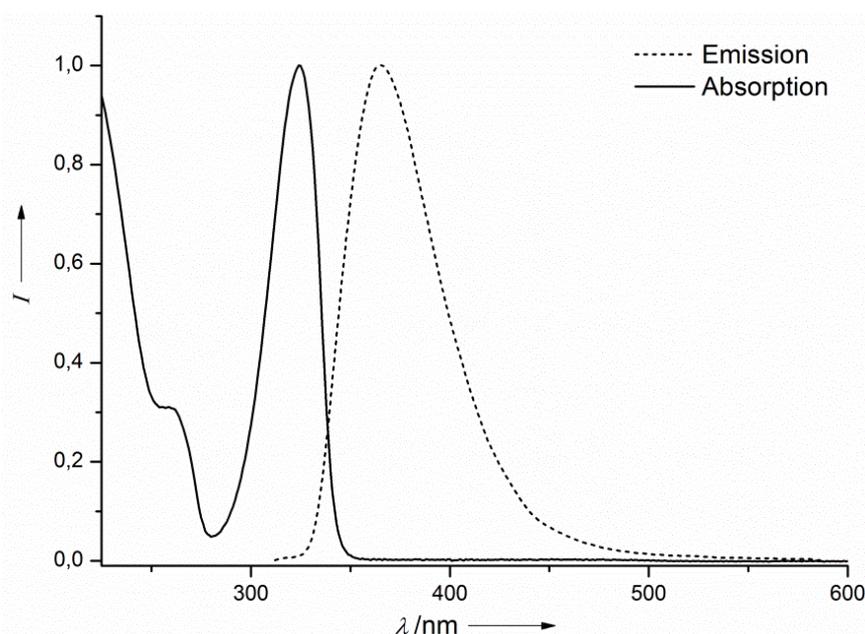


Abbildung 6. Absorptions- und Emissionsspektrum von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol in MeOH. *I* entspricht der relativen Intensität.

1H-Imidazol- und Benzobisimidazol-Derivate werden seit langen bezüglich ihrer Photolumineszenzeigenschaften und ihrem Einsatz in Charge-Transfer-Chromophoren untersucht.^[98] Das 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol fluoresziert in Lösung. Das Fluoreszenzspektrum zeigt eine breite Bande bei 365 nm (Abbildung 6). Im Absorptionsspektrum tritt eine intensive Bande bei 324 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $2,82 \cdot 10^4$ auf. Das entspricht einer Stokesverschiebung von 41 nm. Die Protonierung von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol mit HCl führt zu einem Verlust der Fluoreszenz. Die aus Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur der zweifach protonierten Verbindung ist in Abbildung 7 dargestellt.

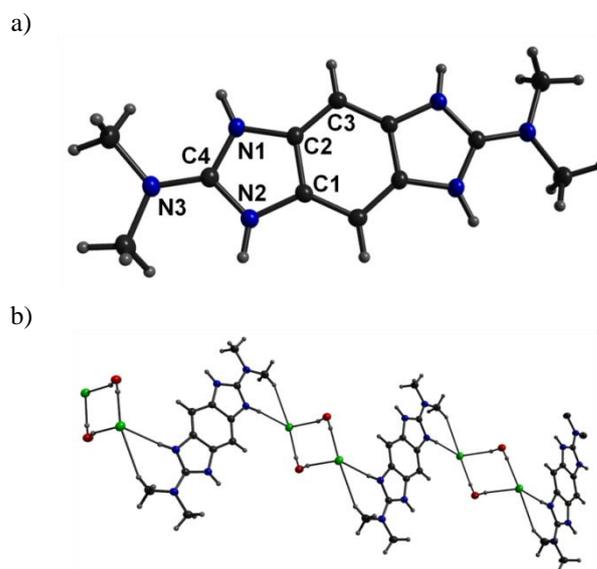


Abbildung 7. a) Molekülstruktur von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol Hydrochlorid. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Abbildung des Netzwerks der Wasserstoffbrückenbindungen mit einkristallisierten Wassermolekülen.

Durch die Protonierung des 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazols verringern sich die Unterschiede in Bindungslängen (Tabelle 3). Die Abstände der Imidazol-Stickstoffatome zu den Benzol-Kohlenstoffatomen sind nun annähernd gleich. Dasselbe gilt für die beiden N1(2)-C4-Bindungen. Dabei verlängert sich der N1-C4-Abstand um ca. 1 pm und die N2-C4-Bindung wird um ca. 2 pm verkürzt. Am deutlichsten ist die Veränderung der Bindungslänge des Amin-N3-Atoms zum Imidazol-C4-Atom. Diese beträgt nun 132.91(17) pm und ist um fast 3 pm im Vergleich zu dem neutralen Molekül verkürzt. Man kann davon ausgehen, dass durch die Protonierung des N1-Atoms eine Erhöhung der Symmetrie und somit eine stärkere Delokalisierung der Elektronen im gesamten Molekül erreicht wird.

Tabelle 3. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol Hydrochlorid Molekül.

Bindung		Bindung	
C1-N2	139.87(17)	N2-C4	134.89(17)
C2-N1	139.54(17)	N3-C4	132.91(17)
N1-C4	134.62(17)	C1-C3	138.97(18)
C1-C2	140.28(19)	C2-C3	138.57(18)
Winkel		Winkel	
C1-N2-C4	108.53(11)	C2-N1-C4	108.49(12)
N1-C4-N2	109.66(11)	N1-C4-N3	124.58(13)
N2-C4-N3	125.72(12)	C1-C3-C2	113.34(12)
C1-C2-C3	123.59(12)	C2-C1-C3	123.07(12)

Um die Entstehung von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol während der Reaktion zu vermeiden und die Ausbeute wieder zu erhöhen wurde die Synthesevorschrift in einem Punkt verändert. Das 2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiniumchlorid wird gelöst und zu einer Suspension von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft, erst danach wird Triethylamin zugegeben. Die Ausbeute an **1a** konnte dadurch auf 48 % angehoben und die Entstehung von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol kann so fast vollständig unterbunden werden. Das Produkt kristallisiert als farblose Kristalle gut aus heißen Acetonitrillösungen aus. Die Molekülstruktur von **1a** ist in Abbildung 8 dargestellt. Im Kristall besitzt das Molekül ein Inversionszentrum.

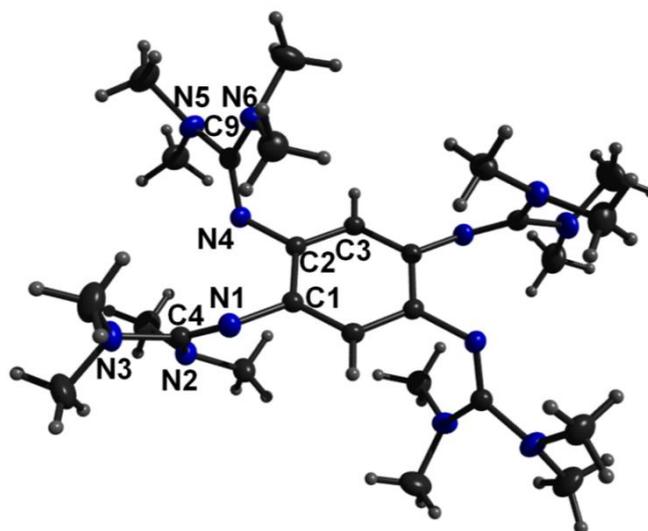


Abbildung 8. Molekülstruktur von **1a**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Für H-Atome wurden Kugelradien gewählt.

In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Die Bindungslängen im Benzolfragment des Moleküls entsprechen annähernd den Bindungsverhältnissen im einfachen bzw. substituierten Benzolmolekül mit 138.0-139.7 pm.^[99] Wobei der C-C-Abstand zwischen den substituierten C1- und C2-Atomen des Aromaten mit 140.87(17) pm um ca. 1 pm größer ist als die restlichen Bindungen mit 139.79(17) pm (C2-C3) und 139.64(17) pm (C1-C3). Ähnliche Bindungsverhältnisse sind im btmgb-Molekül zu finden.^[100] Die $C_{Ar}-C_{Ar}$ -Bindung zwischen den substituierten Kohlenstoffatomen ist mit 141.8 pm hier sogar noch länger. Die C1-N1- und C2-N4-Abstände sind in **1a** mit 141.44(15) und 142.34(15) pm etwas länger im Vergleich zu btmgb (140.4 pm und 141.0 pm).

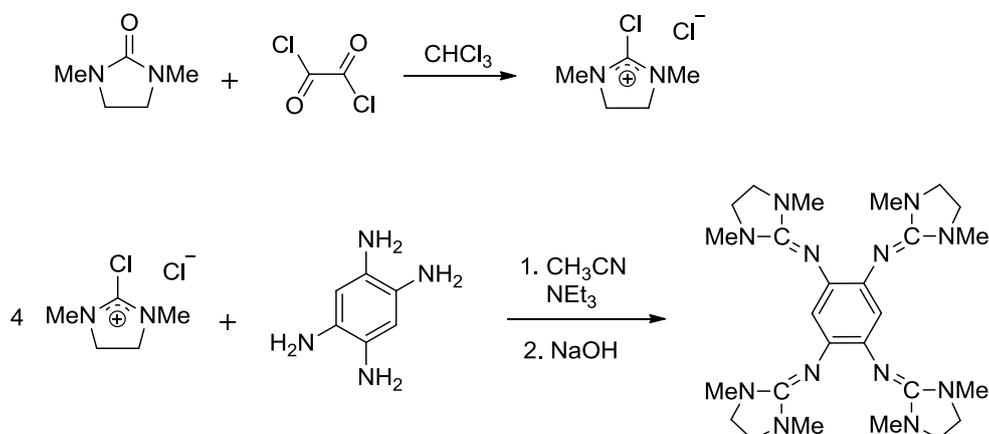
Tabelle 4. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im **1a** Molekül.

Bindung		Bindung	
C1-N1	141.44(15)	N2-C4	138.44(17)
C2-N4	142.34(15)	N3-C4	139.52(16)
N1-C4	128.77(16)	N5-C9	138.34(16)
N4-C9	129.10(16)	N6-C9	139.37(16)
C1-C2	140.87(17)	C2-C3	139.79(17)
C1-C3	139.64(17)	N...N	287.5
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	123.11(11)	C2-N4-C9	118.58(10)
N1-C4-N2	128.40(11)	N4-C9-N5	119.93(11)
N1-C4-N3	118.35(12)	N4-C9-N6	126.89(11)
N2-C4-N3	113.17(11)	N5-C9-N6	113.18(11)
C1-C3-C2	122.81(11)	C2-C1-C3	118.51(11)

Dies entspricht einem $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ -Einfachbindungsabstand, wie in der Literatur angegeben liegt dieser zwischen 140.0 pm und 148.0 pm.^[101] Die $C_{Imin}-N_{Imin}$ -Abstände sind für N1-C4 bzw. N4-C9 mit 128.77(16) pm bzw. 129.10(16) pm etwas kürzer als im btmgb. Diese liegen somit ebenfalls im Bereich des $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ -Doppelbindungsabstandes (Lit.: 123.5 pm -129.5 pm)^[101]. Die $C_{Imin}-N_{Amin}$ -Abstände der Guanidingruppen liegen im Bereich von 138.0-139.5 pm und entsprechen ihrer Größe nach C-N-Einfachbindungen. Die in Tabelle 4 nicht aufgeführten $N_{Amin}-C_{Methyl}$ -Abstände liegen im Durchschnitt bei 144.9 pm und entsprechen $C_{sp^3}-N_{sp^3}$ -Einfachbindungen in aliphatischen Aminen (Lit.: 144.3-147.2 pm)^[102]. Die drei Winkel um die C_{Imin} -Atome der Guanidingruppen sind nicht äquivalent. Die Winkel zwischen dem C4- bzw. C9-Atom und den beiden N_{Amin} -Atomen N2 und N3 bzw. N5 und N6 sind mit

$\angle(\text{N2-C4-N3})$ $113.17(11)^\circ$ bzw. $\angle(\text{N5-C9-N6})$ $113.18(11)^\circ$ am kleinsten. Gleiche Winkelverhältnisse wurden im *btmgb* gefunden. Der (C1-C3-C2) -Winkel im Benzolfragment des **1a**-Moleküls ist mit $122.81(11)^\circ$ um ca. 2° größer verglichen mit den Winkeln im isolierten Benzolmolekül und fast 4° größer verglichen mit den restlichen Winkeln des aromatischen Rings in **1a** ($118.51(11)^\circ$ und $118.66(11)^\circ$). Der $\text{N1}\cdots\text{N4}$ -Abstand im Molekül beträgt 287.5 pm und ist fast um 2 pm größer als bei dem *btmgb*-Liganden. Im ^1H NMR-Spektrum von **1a** in deuteriertem Acetonitril erscheint ein Singulett bei 2.63 ppm für die 48 Protonen der Methylgruppen und ein Singulett bei 5.54 ppm für die zwei verbliebenen Protonen am Benzol. Im Vergleich zu *btmgb* sind die Signale hochfeldverschoben ($\delta = 6.89$ - 6.47 (m, 2H), 6.69 - 6.61 (m, 2H), 2.72 (s, 24 H, CH_3)). Die Protonen im tetrakisubstituierten **1a** Molekül erfahren demnach eine stärkere Abschirmung als im bissubstituierten *btmgb*. Im UV-Vis-Spektrum von **1a** in Hexan ist das Absorptionsmaximum λ_1 bei 336 nm ($\epsilon = 1.22 \cdot 10^4$) im Vergleich zu *btmgb* ($\lambda_{\text{max}} = 286$ nm mit $\epsilon = 0.71 \cdot 10^4$) um 50 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. In Dichlormethan (Abbildung 10) liegt das Absorptionsmaximum von **1a** bei 334 nm ($\epsilon = 1.39 \cdot 10^4$) was eine Blauverschiebung um 2 nm gegenüber der Messung in Hexan bedeutet. In Acetonitril ist das Absorptionsmaximum von **1a** schließlich um 7 nm in den kurzwelligen Bereich verschoben und liegt nun bei 329 nm ($\epsilon = 1.36 \cdot 10^4$).

Um den Einfluss der Alkylsubstituenten an den Guanidineinheiten zu untersuchen wurde die Verbindung **2a** hergestellt. Im Vergleich zu **1a** sind hier formal zwei Methylsubstituenten durch eine Ethylenbrücke ersetzt. In Schema 23 ist der Syntheseweg für **2a** dargestellt. Wie auch bei **1a** wird der Harnstoffderivat, hier das 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, mit Oxalylchlorid zu 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliniumchlorid aktiviert und anschließend mit



Schema 23. Syntheseroute von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)benzol (**2a**).

1,2,4,5-Tetraaminobenzol umgesetzt. Nach der wässrigen Aufarbeitung erhält man 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)benzol (**2a**) in Ausbeuten von 74 % bezogen auf das eingesetzte 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid. Durch die Verknüpfung der beiden Aminstickstoffatome der Guanidingruppen über eine starre Ethyleneinheit steht keine Abgangsgruppe mehr zu Verfügung. Im Gegensatz zu der Reaktion mit 2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiumchlorid kommt es hier zu keiner Bildung des Benzobisimidazol-derivats. Die Verbindung kristallisiert aus gesättigten Toluollösungen in Form gelblich gefärbter Kristalle mit einkristallisierten Wassermolekülen in einem monoklinen Kristallsystem. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 9 dargestellt. Das Kristallwasser wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

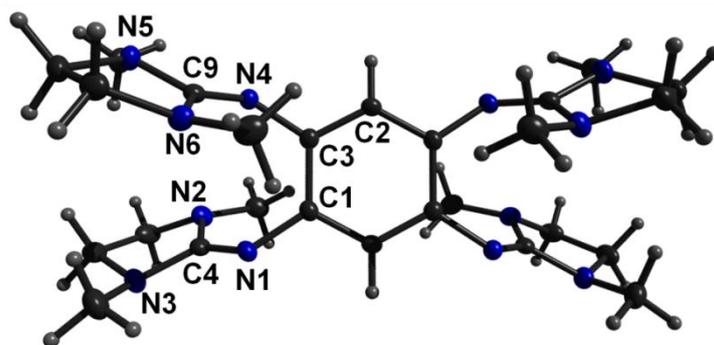


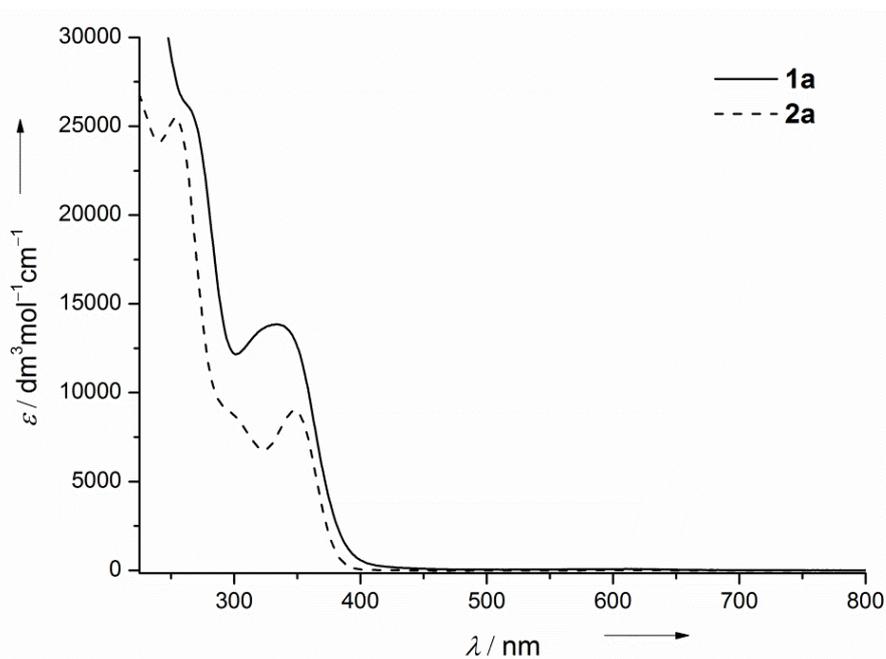
Abbildung 9. Molekülstruktur von **2a**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Für H-Atome wurden Kugelradien gewählt.

Die C=N-Doppelbindung N1-C4 bzw. N4-C9 mit Längen von 128.66(16) pm bzw. 129.03(15) pm (Tabelle 5) entsprechen den Abständen in den Tetramethylguanidineinheiten im **1a** Molekül. Eine größere strukturelle Veränderung gegenüber dem unverbrückten Guanidin **1a** macht sich bei dem N1...N4-Abstand bemerkbar. Dieser ist bei **2a** um ca. 10 pm größer und beträgt nun 297.7 pm. Die $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Methyl}}$ -Abstände liegen im Durchschnitt bei 145.1 pm und die $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Ethyl}}$ -Abstände bei 146.1 pm. Die $C_{\text{sp}^3}-C_{\text{sp}^3}$ -Bindung im 1,3-Dimethylimidazolidin-Fragment liegt im Durchschnitt bei 150.9 pm. Die restlichen Bindungslängen weichen im Wesentlichen kaum von den Bindungslängen im **1a** Molekül ab. Der (C1-C2-C3)-Winkel ist mit 123.74(10)° fast um 1° größer als der entsprechende Winkel in **1a**. Die Winkel zwischen dem C4- bzw. C9-Atom $\angle(N2-C4-N3)$ und $\angle(N2-C4-N3)$ sind durch die Verbrückung der Aminstickstoffatome um fast 7° verkleinert und betragen nur noch 107.95(10)° und 108.42(10)°.

Tabelle 5. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im **2a** Molekül.

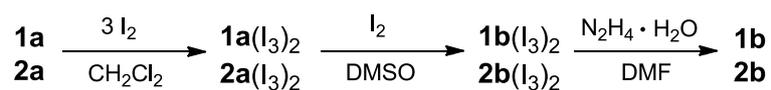
Bindung		Bindung	
C1-N1	141.57(15)	N2-C4	138.12(16)
C3-N4	141.60(15)	N3-C4	139.24(16)
N1-C4	128.66(16)	N5-C9	138.71(15)
N4-C9	129.03(15)	N6-C9	137.32(15)
C1-C2	139.45(16)	C2-C3	139.23(16)
C1-C3	141.34(16)	N...N	297.7
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	123.76(10)	C3-N4-C9	122.81(10)
N1-C4-N2	131.06(11)	N4-C9-N5	120.72(10)
N1-C4-N3	120.99(11)	N4-C9-N6	130.85(11)
N2-C4-N3	107.95(10)	N5-C9-N6	108.42(10)
C1-C2-C3	123.74(10)	C2-C1-C3	118.09(10)

Im ^1H NMR Spektrum in deuteriertem Acetonitril von **2a** erscheint das Singulett für die 24 Protonen der acht Methylgruppen bei 2.58 ppm. Das Signal ist somit um 0.05 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zu **1a**. Die 16 Protonen der vier Ethylengruppen zeigen ein Singulett bei 3.13 ppm. Die zwei verbliebenen Protonen am Benzol erscheinen als ein Singulett bei 5.95 ppm. Dieses ist im Vergleich zu **1a** um 0.41 ppm ins Tieffeld verschoben. In Abbildung 10 sind die UV-Vis-Spektren in Dichlormethan von **1a** gegenüber **2a**

Abbildung 10. UV-Vis-Spektren von **1a** und **2a** in Dichlormethan.

dargestellt. Im Spektrum von **2a** ist ein Absorptionsmaximum λ_1 bei 348 nm ($\epsilon = 0.90 \cdot 10^4$) und eine Schulter bei ca. 300 nm zu erkennen. Beide liegen unter der Absorptionsbande von 336 nm von **1a**. Darüber hinaus erscheint ein weiteres Absorptionsmaximum λ_2 bei 254 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $2.55 \cdot 10^4$, welches bei **1a** nur als Schulter im Spektrum zu erkennen ist. In Acetonitril sind die Absorptionsmaxima nur leicht in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben und liegen bei 345 nm ($\epsilon = 1.08 \cdot 10^4$) und 253 nm ($\epsilon = 2.99 \cdot 10^4$).

Es hat sich früh gezeigt, dass die beiden verbliebenen Protonen am Benzolgerüst der Liganden **1a** und **2a** leicht durch Iod ausgetauscht werden können. Die Herstellung der Verbindungen **1b** und **2b** lässt sich in einer dreistufigen Synthese bewerkstelligen (Schema 24). In der ersten Stufe wird **1a** bzw. **2a** mit elementarem Iod in Dichlormethan oder Acetonitril umgesetzt. Anschließend wird der erhaltene oxidierte Ligand mit zwei weiteren Äquivalenten Iod in heißen Dimethylsulfoxid zum oxidierten Produkt **1b(I₃)₂** bzw. **2b(I₃)₂**



Schema 24. Reaktionsgleichung zur Herstellung der iodierten neutralen Liganden **1b** und **2b**.

umgesetzt. Die Substitution der Wasserstoffatome verläuft ebenfalls in warmen Acetonitril-lösungen der oxidierten Liganden **1a(I₃)₂** und **2a(I₃)₂** auch ohne Zugabe von weiterem Iod, jedoch dauert die Reaktion länger und verläuft nicht vollständig. Ein Grund für die schnellere Substitution in DMSO-Lösungen könnte die iodkatalysierte Disproportionierung von Dimethylsulfoxid in Dimethylsulfon ((CH₃)₂SO₂) und Dimethylsulfid ((CH₃)₂S) darstellen.^[103] Das Dimethylsulfid bildet mit I₂ ein 1:1 Komplex ((CH₃)₂S·I₂) welches in DMSO, aufgrund dessen hoher Dielektrizitätskonstanten, in die Ionen (CH₃)₂SI⁺ und I⁻ dissoziiert. Die Halogenierung durch die (CH₃)₂SI⁺-Ionen könnte den schnellen Reaktionsverlauf erklären. Der letzte Schritt der Synthese von **1b** und **2b** stellt die Reduktion mit Hydrazin Monohydrat in Dimethylformamidlösung dar. Das Lösungsmittel wurde aufgrund der guten Löslichkeit der Edukte und der Unlöslichkeit der entstehenden Produkte **1b** und **2b** gewählt. Beide Verbindungen lösen sich dagegen gut in Dichlormethan und lassen sich aus diesem nach Übersichten mit Diethylether auskristallisieren. Die Molekülstruktur der zweifach iodierten Verbindung **1b** ist in Abbildung 11 dargestellt. Die Iodatome liegen in der Benzolebene mit einem C3-I1-Abstand von 210.4(2) pm (Tabelle 6). Dieser Abstand steht

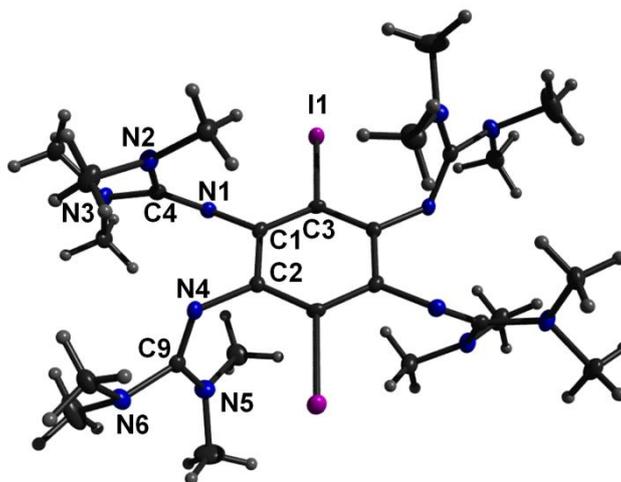


Abbildung 11. Molekülstruktur von **1b**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Für H-Atome wurden Kugelradien gewählt.

im Einklang mit den gefundenen C-I-Abständen von 210.2 pm in 4-Iodanilin Hydrochlorid- oder Bromid-Salzen.^[104] Die benachbarten Guanidineinheiten stehen in einer *trans*-Konformation zueinander. Die drei Stickstoffatome der Guanidingruppen sind wie bei **1a** trigonal-planar um die Kohlenstoffatome C4 und C9 angeordnet ($\sum \alpha = 359.9^\circ$ und 360.0°). Die Bindungen innerhalb der Guanidingruppe um das Kohlenstoff C9 unterscheiden sich kaum von denen im unsubstituierten **1a**. Bei der Guanidingruppe um C1 ist der C=N-Abstand mit 130.0(3) pm um ca. 1.2 pm gegenüber **1a** vergrößert und die Abstände zu den Aminstickstoffatomen auf 137.9(3) pm (N2-C4) und auf 137.6(3) pm (N3-C4) verkürzt.

Tabelle 6. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im **1b** Molekül.

Bindung		Bindung	
C1-N1	140.7(3)	N2-C4	137.9(3)
C2-N4	141.5(3)	N3-C4	137.6(3)
N1-C4	130.0(3)	N5-C9	138.1(3)
N4-C9	129.0(3)	N6-C9	139.0(3)
C1-C2	141.3(3)	C2-C3	140.4(3)
C1-C3	139.8(3)	N...N	281.1
C3-I1	210.4(2)		
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	121.19(19)	C2-N4-C9	121.50(19)
N1-C4-N2	127.1(2)	N4-C9-N5	127.6(2)
N1-C4-N3	118.9(2)	N4-C9-N6	119.2(2)
N2-C4-N3	113.97(19)	N5-C9-N6	113.2(2)
C1-C2-C3	118.18(19)	C1-C3-C2	123.85(19)
C2-C3-I1	118.82(15)	C1-C3-I1	117.31(15)

Die Winkel in **1b** entsprechen weitestgehend denen in **1a**. Der (C1-C3-C2)-Winkel um das substituierte Kohlenstoffatom im Benzolfragment ist, im Gegensatz zu dem entsprechenden Winkel im **1a** Molekül, um ca. 1° ausgeweitet. Die größte Veränderung der strukturellen Begebenheiten nach einem Austausch der aromatischen Protonen im **1a** Molekül macht sich jedoch bei dem nichtbindenden N \cdots N-Abstand bemerkbar. Der sterische Anspruch der beiden Iodsubstituenten bewirkt dass die Guanidingruppen aufeinander zugeschoben werden, sodass der N \cdots N-Abstand um 6.4 pm kleiner wird. Dieser beträgt im **1b** nur noch 281.1 pm.

Im ^1H NMR-Spektrum von **1b** in deuteriertem Dichlormethan erscheint ein Singulett bei 2.68 ppm für die 48 Protonen der Methylgruppen. Das Signal ist gegenüber dem der Methylprotonen im ^1H NMR-Spektrum von **1a** kaum verschoben (^1H NMR (199.92 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.59$ (s, 2H), 2.66 (s, 48 H; CH_3)). Im ^{13}C NMR erscheint das Signal für das Iod substituierte C3-Atom hochfeldverschoben bei 96.63 ppm. Das UV-Vis-Spektrum von **1b** in Dichlormethan weist ein Absorptionsmaximum λ_1 bei 339 nm (Abbildung 13) mit einem Extinktionskoeffizienten von $0.99 \cdot 10^4$ auf. Im Vergleich zu **1a** ist λ_1 um 5 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Ein weiteres Absorptionsmaxima befindet sich bei $\lambda_2 = 255$ nm ($\epsilon = 4.77 \cdot 10^4$). Darüber hinaus ist eine Absorptionsbande bei ca. 302 nm zu erkennen. Beide Verbindungen **1b** und **2b** sind in konzentrierten Lösungen und als Feststoff gelb bis gelb-orange gefärbt.

Die Molekülstruktur von **2b** ist in Abbildung 12 dargestellt. Die charakteristischen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 aufgeführt. Im Vergleich zu **2a** liegt das Benzolgerüst im **2b** Molekül nicht mehr planar sondern etwas verzerrt vor. Das kann man an dem Anstieg des Diederwinkels (C2-C1-C1-C2) auf $7.0(3)^\circ$ erkennen. Der Diederwinkel (C2-C3-C3-C2) mit $2.2(3)^\circ$ ist im Gegensatz dazu etwas verkleinert. Der entsprechende Diederwinkel im **1a** Molekül beträgt $3.2(2)^\circ$.

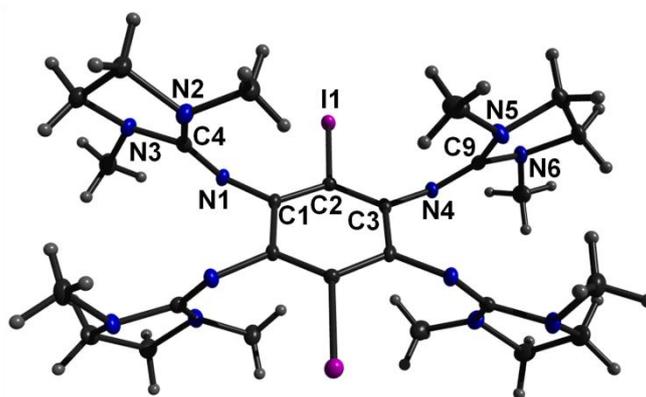


Abbildung 12. Molekülstruktur von **2b**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Für H-Atome wurden Kugelradien gewählt.

Tabelle 7. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im **2b** Molekül.

Bindung		Bindung	
C1-N1	140.1(2)	N2-C4	139.2(3)
C3-N4	139.9(2)	N3-C4	138.8(2)
N1-C4	128.3(2)	N5-C9	137.9(3)
N4-C9	128.3(2)	N6-C9	138.9(2)
C1-C2	139.7(2)	C3-C3	142.3(4)
C1-C1	142.4(4)	C2-C3	140.6(2)
C2-I1	210.4(2)	N...N	284.0
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	120.66(16)	C3-N4-C9	124.73(17)
N1-C4-N2	130.98(18)	N4-C9-N5	131.59(18)
N1-C4-N3	121.37(18)	N4-C9-N6	120.43(18)
N2-C4-N3	107.65(17)	N5-C9-N6	107.98(16)
C1-C2-C3	124.72(19)	C2-C1-C1	117.59(11)
C1-C2-I1	117.82(13)	C3-C2-I1	117.34(13)

Die Bindungslängen innerhalb des Aromaten sind mit 142.4(4), 142.3(4), 139.7(2) und 140.6(2) pm im Durchschnitt etwas länger im Vergleich mit **2a** oder **1b**. Der C-I-Abstand beträgt 210.4(2) pm was exakt dem Abstand in **1b** entspricht. Der Winkel um das iodsubstituierte C2-Atom ist um ca. 1° aufgeweitet (\sphericalangle C1-C2-C3 124.72(19)°) und die restlichen Winkel liegen mit 117.59(11)° (\sphericalangle C2-C1-C1) und 117.51(11)° (\sphericalangle C2-C3-C3) etwas verkleinert vor. Wie bei **1b** kommt es hier nach erfolgter Substitution zu einer Verringerung des N...N-Abstandes. Die Abnahme bei **2b** ist jedoch so stark, dass ein Abstand von 284.0 pm resultiert, welcher um 13.7 pm im Vergleich zu **2a** verkürzt ist.

Das Signal für die 24 Protonen der Methylgruppen erscheint im ¹H NMR-Spektrum in deuteriertem Acetonitril bei 2.57 ppm und ist somit kaum verschoben gegenüber dem bei **2a**. Die 16 Protonen der Ethylengruppen ergeben ein Multiplett bei 3.20 - 3.13 ppm. Im ¹H NMR-Spektrum in deuteriertem Dichlormethan erscheint das Singulett bei 2.62 ppm und das Multiplett bei 3.24 - 3.14 ppm. Im ¹³C NMR erscheint das Signal für das Iod substituierte C2-Atom hochfeldverschoben bei 98.39 ppm. In Abbildung 13 ist das UV-Vis-Spektrum in Dichlormethan von **2b** gegenüber **1b** dargestellt. Die Absorptionsmaxima von **2b** bei 345 nm bzw. 254 nm haben sich gegenüber denen bei **2a** nicht bzw. nur leicht verschoben. Die Substitution durch Iod hatte lediglich einen Einfluss auf die Extinktion der einzelnen Banden. Die Extinktionskoeffizienten sind im Vergleich zu **2a** stark angestiegen und betragen nun $2.37 \cdot 10^4$ ($\lambda_1 = 345$ nm) bzw. $12.13 \cdot 10^4$ ($\lambda_2 = 254$ nm).

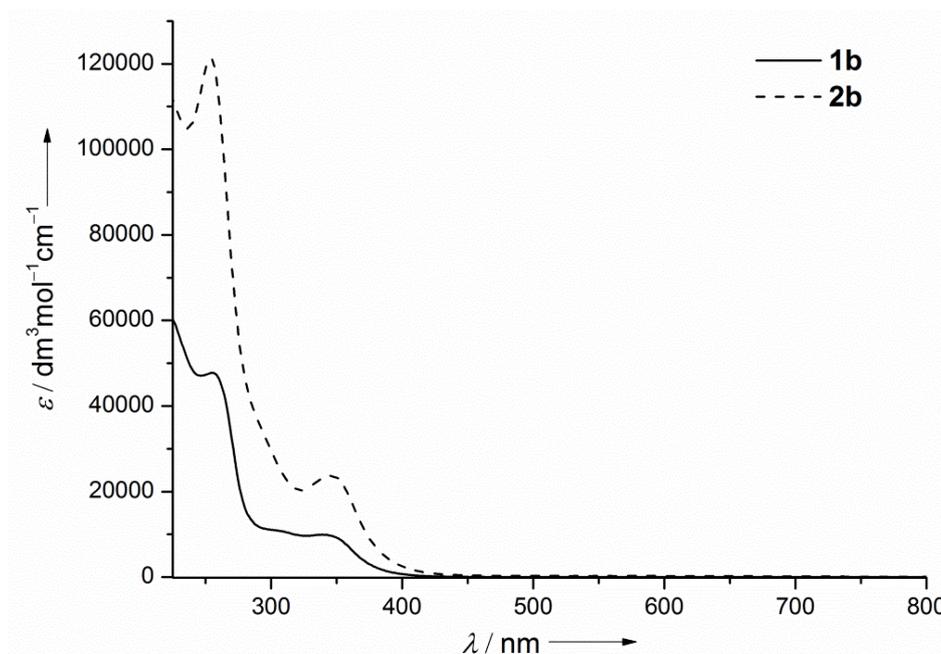
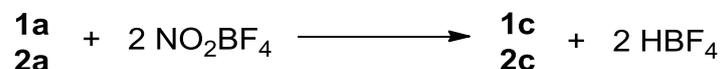


Abbildung 13. UV-Vis von **1b** und **2b** in Dichlormethan.

Als eine weitere Modifikation der Liganden **1a** und **2a** wurde der Austausch der aromatischen Protonen durch Nitrogruppen ausgewählt. Bei einem erfolgreichen Austausch könnten diese dann zu Aminofunktionen reduziert werden und so die Einführung weiterer Guanidinosubstituenten ermöglichen. Zuerst wurde versucht die Nitrierung in wässrigen Lösungen mit konzentrierter Salpetersäure später mit Nitriersäure zu erreichen. Auch nach mehrstündigem Erhitzen wurden lediglich protonierte oder oxidierte Verbindungen von **1a** bzw. **2a** isoliert. Als nächstes wurde die Nitrierung unter Verwendung von Nitroniumtetrafluoroborat in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen durchgeführt (Schema 25). Nitroniumtetrafluoroborat erwies sich als



Schema 25. Nitrierung von **1a** und **2a**.

ein effektives Nitrierungsreagenz für zahlreiche aromatische Verbindungen.^[105] Die Herstellung der gewünschten Produkte **1c** und **2c** gelang in Acetonitrillösungen jedoch mit nur geringen Ausbeuten. Alle Versuche die Ausbeute zu steigern führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Die Erhöhung der Reaktionszeit oder der Temperatur führt zu vermehrtem Entstehen der oxidierten Spezies **1a**²⁺ oder **2a**²⁺. Spuren von Wasser begünstigen die Protonierung der Liganden. Darüber hinaus reagiert Acetonitril mit

Nitroniumtetrafluoroborat.^[106] Aus diesen Gründen wurden die Reaktionen bei 0 °C und kurzen Reaktionszeiten durchgeführt. Die erhaltenen nitrierten Verbindungen **1c** und **2c** lösen sich gut in Dichlormethan und sehr schwer in Acetonitril. Sie kristallisieren gut aus heißen Acetonitrillösungen und können so von den oxidierten Nebenprodukten aufgereinigt werden. In Abbildung 14a ist die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur von **1c** abgebildet. Die beiden Sauerstoffatome der Nitrogruppen liegen aus platzgründen nicht in der Benzolringebene (Abbildung 14b). Die Diederwinkel betragen 72.0(2)° (C1-C2-N7-O1) und 72.3(2)° (C3-C2-N7-O2). In Tabelle 8 sind die ausgewählten Bindungslängen und -winkel

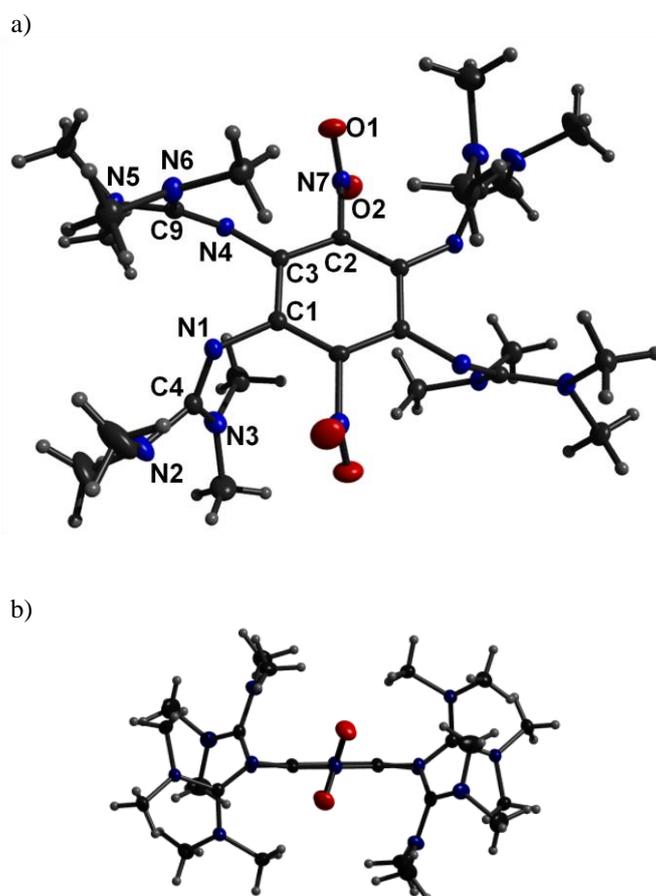


Abbildung 14. a) Molekülstruktur von **1c**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Seitenansicht auf die Benzolebene.

des Moleküls aufgeführt. Die Nitrogruppen sind mit einem Abstand von 147.34(18) pm am C2-Atom des Benzolrings gebunden. Die Bindung liegt im Bereich der C-NO₂-Bindungslängen welche für die beiden Verbindungen *o*-Nitro-benzaldehyd (C-NO₂ 146.8 pm) und Nitrobenzol (C-NO₂ 148.6 pm) gefunden wurden.^[107] Die beiden N-O-Abstände entsprechen mit 122.51(16) pm und 122.80(16) pm ebenfalls denen in der

Tabelle 8. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im **1c** Molekül.

Bindung		Bindung	
C1-N1	140.42(17)	N2-C4	137.72(19)
C3-N4	139.90(17)	N3-C4	137.37(19)
N1-C4	129.77(18)	N5-C9	137.29(18)
N4-C9	130.46(17)	N6-C9	137.48(18)
C1-C2	139.64(19)	C2-C3	139.86(19)
C1-C3	140.97(19)	N...N	287.3
C2-N7	147.34(18)		
N7-O1	122.51(16)	N7-O2	122.80(16)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	120.43(12)	C3-N4-C9	121.09(12)
N1-C4-N2	118.46(13)	N4-C9-N5	118.42(12)
N1-C4-N3	126.63(13)	N4-C9-N6	127.10(13)
N2-C4-N3	114.90(13)	N5-C9-N6	114.38(12)
C1-C2-C3	126.11(12)	C2-C1-C3	117.17(12)
O1-N7-O2	123.35(12)	C1-C3-C2	116.68(12)
C2-N7-O1	118.19(12)	C2-N7-O2	118.46(11)

Literatur aufgeführten Werten (123.4 pm für *o*-Nitro-benzaldehyd und 120.8 pm für Nitrobenzol)^[107]. Durch das Ausweichen der beiden Nitrogruppen aus der Benzolebene verändert sich der Abstand der benachbarten Guanidineinheiten zueinander nur unmerklich. Der N...N-Abstand beträgt nach der Nitrierung 287.3 pm und entspricht fast dem in **1a**. Die Bindungsabstände innerhalb der Guanidingruppen haben sich nur leicht verändert. Die C_{Ar}-N_{Imin}-Bindungen sind im Vergleich zu **1a** leicht verkürzt und die C=N-Doppelbindungen sind im Gegensatz dazu etwas vergrößert. Die C_{Imin}-N_{Amin}-Bindungen sind mit ca. 137 pm alle annähernd gleich lang und liegen leicht verkürzt vor. Die Bindungswinkel der Guanidineinheiten unterscheiden sich ebenfalls nur um ca. 1° von denen im **1a** Molekül. Die wesentlichste Veränderung die nach der Nitrierung auftritt macht sich bei dem Winkel um das substituierte aromatische C2-Atom bemerkbar. Der Winkel (C1-C2-C3) ist im Vergleich zu dem äquivalenten Winkel bei **1a** um 3.3° ausgeweitet und beträgt nun 126.11(12)°.

Im ¹H NMR-Spektrum von **1c** in deuteriertem Dichlormethan erscheint ein Singulett bei 2.65 ppm für die 48 Protonen der Methylgruppen. Das Signal ist gegenüber dem der Methylprotonen im ¹H NMR Spektrum von **1a** und **1b** kaum verschoben. Im ¹³C NMR erscheint das Signal für das substituierte C2-Atom stark tieffeldverschoben bei 130.61 ppm. Im IR-Spektrum der Verbindung **1c** sieht man die asymmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe bei 1516 cm⁻¹ die entsprechende Schwingung bei Nitrobenzol erscheint bei 1527 cm⁻¹^[108]. Eine weitere Schwingungsbande bei 801 cm⁻¹ kann der (ONO)-Deformations-

schwingung zugeordnet werden. Eine dritte Bande bei 968 cm^{-1} erscheint im Spektrum der nitrierten Verbindung **1c** welche im IR-Spektrum der Base **1a** nicht vorhanden war. Diese kann jedoch keiner Normalschwingung eindeutig zugeordnet werden. Das UV-Vis-Spektrum von **1c** in Dichlormethan ist in Abbildung 15 dargestellt. Man erkennt vier Absorptionsbanden im Spektrum. Wie auch bei der iodierten Verbindung **1b** existiert eine hier etwas weniger

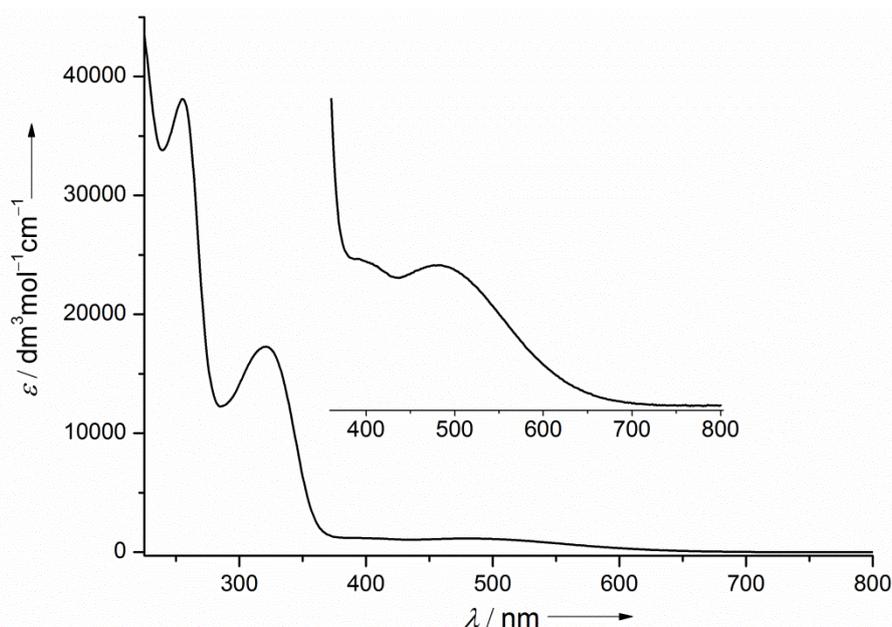


Abbildung 15. UV-Vis von **1c** in Dichlormethan ($c = 2.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

intensive Absorptionsbande bei 255 nm ($\epsilon = 3.81 \cdot 10^4$). Das Absorptionsmaximum bei 321 nm ($\epsilon = 1.73 \cdot 10^4$) ist im Vergleich zu **1a** um 13 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Darüber hinaus treten im Spektrum zwei weitere wenig intensive breite Banden bei ca. 394 nm und 474 nm ($\epsilon = 0.12 \cdot 10^4$) auf. Die Absorption im sichtbaren Bereich beruht wahrscheinlich überwiegend auf Charge-Transfer-Übergängen. Diese entstehen durch die Verschiebung der Elektronendichte der Guanidinosubstituenten als Donorgruppen zu den Nitrosubstituenten als Akzeptorgruppen. Durch das Herausdrehen der Substituenten aus der Benzolringebene ist eine vollständige Delokalisierung der Elektronen nicht mehr gewährleistet und die Absorptionsbande ist im Vergleich zu 2,5-Dinitrobenzol-1,4-diamin (540 nm in CH_2Cl_2)^[109] zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

In Abbildung 16a ist die Molekülstruktur der nitrierten Verbindung **2c** abgebildet. Die mit auskristallisierten Acetonitrilmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Nitrogruppen sind im Vergleich zu **1c** stärker aus der Benzolringebene

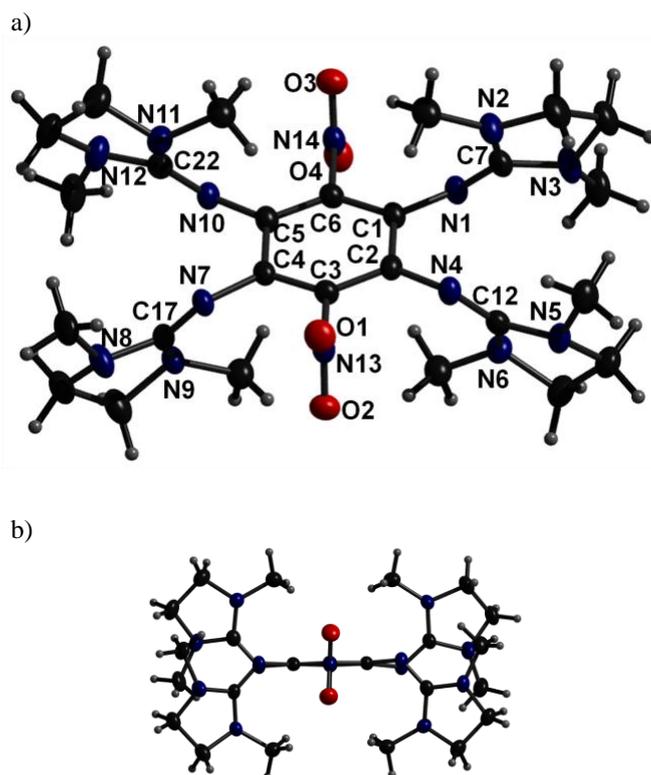


Abbildung 16. a) Molekülstruktur von **2c**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Seitenansicht auf die Benzolebene.

herausgedreht. Die Sauerstoffatome stehen fast in einem 90° Winkel zu der Aromatenebene. Die Diederwinkel betragen $93.6(2)^\circ$ (C1-C6-N14-O4) und $89.5(2)^\circ$ (C5-C6-N14-O3) für die Nitrogruppe am C6-Atom und $89.1(2)^\circ$ (C2-C3-N13-O1) und $83.8(2)^\circ$ (C4-C3-N13-O2) für die zweite Nitrogruppe am C3-Atom des Benzolfragments. Das Molekül besitzt keine Symmetrie außer C_1 . Das Benzolfragment liegt im Vergleich zu **2b** nur leicht verzerrt vor. Die Diederwinkel betragen $5.3(3)^\circ$ (C3-C4-C5-C6) und $-1.4(3)^\circ$ (C6-C1-C2-C3). Die Bindungen innerhalb der Guanidingruppen sind im Vergleich zu **2a** kaum verändert (Tabelle 9). Die C=N-Doppelbindung beträgt durchschnittlich 129.4 pm und die $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Abstände liegen bei 137.5 pm. Auch die Bindungswinkel weichen kaum von denen im unsubstituierten Molekül **2a** ab. Der N...N-Abstand verändert sich nur geringfügig. Nach der Nitrierung liegt dieser bei 293.0 pm für N1 und N4 bzw. 294.8 pm für N7 und N10. Die Bindungslängen der Nitrosubstituenten zum Benzolfragment mit 147.3(3) pm (C3-N13) und 147.6(3) pm (C6-N14) entsprechen dem gefundenen $C_{\text{Ar}}-\text{NO}_2$ -Abstand im **1c** Molekül. Wie bei **1c** ist die auffälligste strukturelle Veränderung die des Winkels um die substituierten Kohlenstoffatome C3 und C6. Nach dem Austausch der Wasserstoffatome durch die Nitrogruppen betragen diese $127.0(2)^\circ$ (\sphericalangle C2-C3-C4) bzw. $127.1(2)^\circ$ (\sphericalangle C1-C6-C5) und sind

Tabelle 9. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im **2c** Molekül.

Bindung		Bindung	
C1-N1	140.2(3)	N2-C7	136.0(3)
C2-N4	141.0(3)	N3-C7	136.9(3)
C4-N7	140.6(3)	N5-C12	138.1(3)
C5-N10	140.1(3)	N6-C12	137.9(3)
N1-C7	129.9(3)	N8-C17	136.9(3)
N4-C12	129.5(3)	N9-C17	138.6(3)
N7-C17	128.6(3)	N11-C22	138.6(3)
N10-C22	129.4(3)	N12-C22	137.2(3)
C1-C2	141.1(3)	C2-C3	139.1(3)
C3-C4	139.2(3)	C5-C6	138.9(3)
C4-C5	141.3(3)	C1-C6	139.5(3)
C3-N13	147.3(3)	N1...N4	293.0
C6-N14	147.6(3)	N7...N10	294.8
N13-O1	122.0(2)	N13-O2	123.2(2)
N14-O3	122.6(2)	N14-O4	122.2(2)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C7	120.09(19)	C2-N4-C12	120.56(19)
N1-C7-N2	130.5(2)	N4-C12-N5	121.3(2)
N1-C7-N3	121.8(2)	N4-C12-N6	130.4(2)
N2-C7-N3	107.7(2)	N5-C12-N6	108.19(19)
C4-N7-C17	122.04(19)	C5-N10-C22	120.4(2)
N7-C17-N8	121.3(2)	N10-C22-N11	129.9(2)
N7-C17-N9	130.7(2)	N10-C22-N12	121.4(2)
N8-N17-N9	107.90(19)	N11-C22-N12	108.7(2)
C1-C2-C3	116.7(2)	C2-C3-C4	127.0(2)
C2-C1-C6	116.20(19)	C3-C4-C5	116.28(2)
O1-N13-O2	123.58(19)	O3-N14-O4	124.43(19)
O1-N13-C3	118.77(18)	O3-N14-C6	117.48(18)
O2-N13-C3	117.64(18)	O4-N14-C6	118.09(18)

somit ebenfalls um ca. 3.3° aufgeweitet. Die restlichen C-C-C-Winkel innerhalb des Benzolfragments betragen durchschnittlich 116.4° .

Im ^1H NMR-Spektrum von **2c** in deuteriertem Dichlormethan erscheint ein Singulett bei 2.65 ppm für die 24 Protonen der Methylgruppen und bei 3.25 - 3.16 ein Multipllett für die 16

Protonen der vier Ethylengruppen. Die Signale sind gegenüber denen der iodierten Verbindung **2b** kaum verschoben. Im ^{13}C NMR erscheint das Signal für das NO_2 substituierte quartäre Kohlenstoffatom bei 128.81 ppm etwas weniger tieffeldverschoben im Vergleich zu **1c**. Im IR-Spektrum der Verbindung **2c** sieht man die Valenzschwingung der Nitrogruppe bei 1523 cm^{-1} und es erscheint zusätzlich eine weitere intensive Schwingungsbande bei 955 cm^{-1} . In Abbildung 17 ist das UV-Vis-Spektrum der Verbindung **2c** in Dichlormethan dargestellt. Die Absorptionsbande bei 252 nm ($\epsilon = 3.31 \cdot 10^4$) ist kaum und die bei 328 nm ($\epsilon = 1.14 \cdot 10^4$) ist um 17 nm in Richtung kürzerer Wellenlängen gegenüber der bei **2a** verschoben. Darüber hinaus tritt eine neue Bande bei 448 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $0.14 \cdot 10^4$ auf.

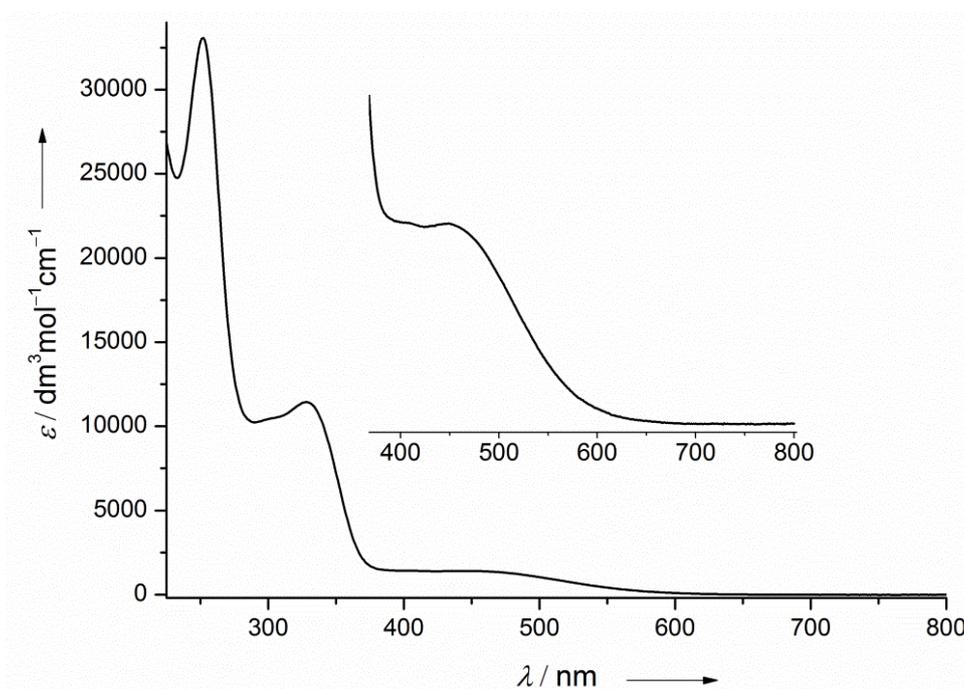
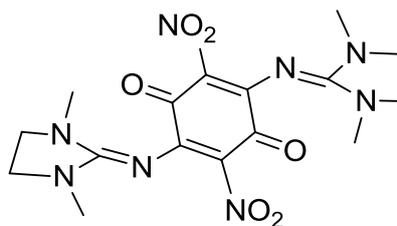


Abbildung 17. UV-Vis von **2c** in Dichlormethan ($c = 4.90 \cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Bei längeren Reaktionszeiten während der Nitrierung von **2a** entsteht das in Schema 26 abgebildete 1,4-Benzochinon-Derivat **2c'**. Bei dieser Verbindung sind im Vergleich zu **2c** zwei gegenüberliegende Guanidinosubstituenten durch zwei Sauerstoffatome ausgetauscht. Die Verbindung kristallisiert aus Acetonitrillösungen als orange gefärbte Kristalle neben dem gewünschten Produkt **2c** aus. Die beiden Verbindungen lassen sich durch Herauswaschen von **2c** mit Dichlormethan voneinander trennen. Die aus der Kristallstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 18 dargestellt. Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle A1 im Anhang aufgelistet. Die beiden Nitrosubstituenten sind im



Schema 26. Nebenprodukt (**2c'**) bei der Nitrierung von **2a**.

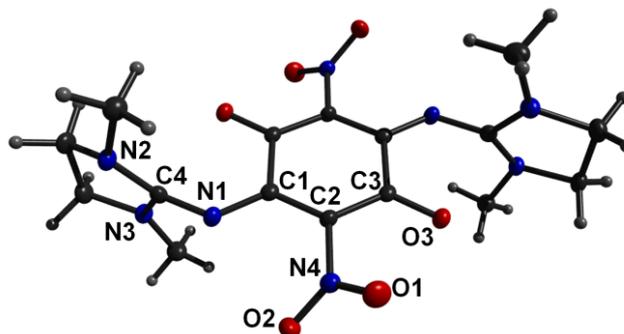


Abbildung 18. Nebenprodukt **2c'**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Vergleich zu **2c** etwas weniger aus der 1,4-Cyclohexadien-Ebene herausgedreht. Die Diederwinkel betragen $41.5(2)^\circ$ für C1-C2-N4-O2 und $44.2(2)^\circ$ für C3-C2-N4-O1. Die beiden Sauerstoffatome liegen um ca. 8.2° aus der 1,4-Cyclohexadien-Ebene heraus. Ihre Bindungslängen sind mit 123.73(18) pm etwas länger im Vergleich zum Literaturwert von 122.2 pm für 1,4-Benzochinon.^[99] Der C-NO₂-Abstand ist mit 144.7(2) pm viel kleiner und die N-O-Bindungslängen mit 123.32(17) pm und 123.51(17) pm etwas länger als bei den nitrierten Verbindungen **1c** und **2c**. Der C1-N1-Abstand ist mit 130.0(2) pm um fast 10 pm kürzer im Vergleich zu den neutralen zuvor besprochenen Systemen. Ebenso liegen die C_{imin}-N_{Amin}-Abstände um ca. 4 pm (N2-C4 134.5(2) pm) bzw. um ca. 6 pm (N3-C4 132.8(2) pm) verkürzt vor. Die C=N-Bindung ist im Gegensatz dazu um fast 7 pm verlängert und beträgt nun 135.6(2) pm. Das lässt darauf schließen dass die Elektronen über das gesamte Molekül delokalisiert vorliegen. Im UV-Vis-Spektrum (Abbildung A1 im Anhang) in Dichlormethan erscheint eine einzige intensive Absorptionsbande bei 345 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $2.94 \cdot 10^4$. Darüber hinaus ist ansatzweise eine weitere schwache Bande bei ca. 468 nm zu erkennen.

Zur Ergänzung der experimentellen Daten wurden quantenchemische DFT-Rechnungen für die Verbindungen **1a-1c** und **2a-2c** durchgeführt. Die Geometrieoptimierung und anschließende Frequenzrechnung wurden mit dem Hybrid-Funktional B3LYP und

6-311G(d,p) Basissatz berechnet. Die aus den erhaltenen optimierten Strukturen entnommenen Energiewerte der beiden Grenzorbitale sind in Tabelle 10 gelistet. Die Grenzorbitale spielen bei einer Vielzahl chemischer Reaktionen eines Moleküls eine wesentliche Rolle. Das tiefste unbesetzte Orbital (LUMO lowest unoccupied molecular orbital) tritt dabei als Elektronenakzeptor auf und das höchste besetzte Orbital (HOMO highest occupied molecular orbital) repräsentiert die Fähigkeit des Moleküls ein Elektron abzugeben. Die absoluten LUMO Energien können nicht korrekt mit der einfachen DFT-Methode berechnet werden. Aus diesem Grund sind die Werte für die unbesetzten Orbitale nur wenig aussagekräftig. Die aus der Differenz der beiden Grenzorbitale berechnete Energielücke ΔE lässt dennoch qualitative Aussagen über den Einfluss der eingeführten Substituenten in den Verbindungen **1a** und **2a** zu. Ein Austausch zweier Methylsubstituenten

Tabelle 10. Berechneten Grenzorbitalenergien für Verbindungen **1a-1c** und **2a-2c** in eV.

GFA-4	$E(\text{HOMO})/\text{eV}$	$E(\text{LUMO})/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
1a	-4.12	0.30	4.42
1b	-4.42	-0.37	4.04
1c	-4.62	-1.73	2.89
2a	-3.96	0.55	4.51
2b	-4.24	-0.11	4.13
2c	-4.54	-1.22	3.32

an den Aminstickstoffatomen der Guanidineinheit im **1a** Molekül durch eine Ethylbrücke führt zu einer Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstandes. Das HOMO im **2a** wird im Vergleich zu **1a** etwas destabilisiert und liegt mit ca. 0.16 eV über dem von **1a**. Durch den Austausch der Wasserstoffatome durch Iod- oder Nitrosubstituenten kommt es zu einem steten Absinken der Energielücke. Diese beträgt dann nur noch 2.89 eV bei **1c** und 3.32 eV bei **2c**. Bei der Betrachtung der HOMO-Energie wird ersichtlich, dass die Neigung zur Elektronenabgabe von **1a** oder **2a** mit der Substitution durch Iod abnimmt und dieser Effekt durch den Austausch durch Nitrosubstituenten noch weiter gesteigert werden kann. Es lässt sich die folgende Abstufung in der Elektronendonator-Stärke der einzelnen Verbindungen aufstellen: **2a** > **1a** > **2b** > **1b** > **2c** > **1c**. Es zeigt sich somit dass, **2a** in dieser Reihe die stärkste und **1c** die schwächste Elektronendonatorverbindung darstellt. In Abbildung 19 sind die

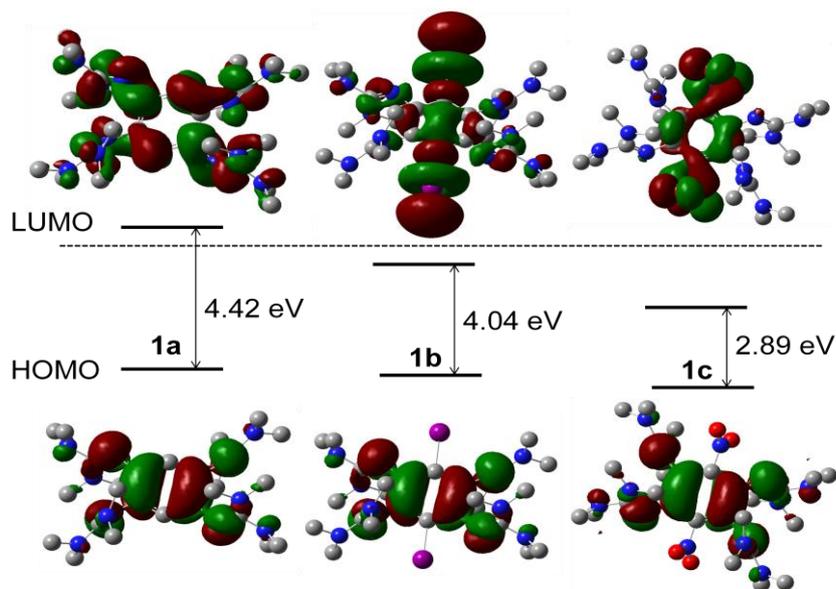


Abbildung 19. Grenzorbitaldarstellung der Liganden **1a-1c**.

Grenzorbitale für die Verbindungen **1a-1c** als Beispiel bildlich dargestellt. Die Grenzorbitale der Verbindungen **2a-2c** sind denen der Verbindungen **1a-1c** äquivalent und werden deshalb nicht gezeigt. Das höchste besetzte Molekülorbital sieht für alle drei Verbindungen **1a-1c** sehr ähnlich aus und wird im Vergleich zu LUMO nur schwach energetisch abgesenkt. Die HOMO sind überwiegend am Benzolfragment und den Iminstickstoffatomen der Guanidingruppen lokalisiert. Das LUMO ist dagegen überwiegend an den Iod- bzw. Nitrosubstituenten in den Verbindungen **1b** und **1c** lokalisiert.

3.2 Basizität

Die Verbindungen **1a-1c** und **2a-2c** sind starke Guanidinbasen. Eine 5.6 mmol/l wässrige Lösung von **1a** besitzt einen *pH*-Wert von 11.6. Die Lösung wurde mit einer 0.1 molaren Salzsäurelösung titriert und die resultierende Titrationskurve ist in Abbildung 20 dargestellt. Zwei sehr schlecht aufgelöste Protonierungsschritte können nach der Zugabe von einem bzw. zwei Äquivalenten HCl beobachtet werden. Der *pH*-Wert nach der Zugabe von zwei Äquivalenten HCl liegt im basischen Bereich bei 8.6. Weitere Zugabe an Säure führt dann zu

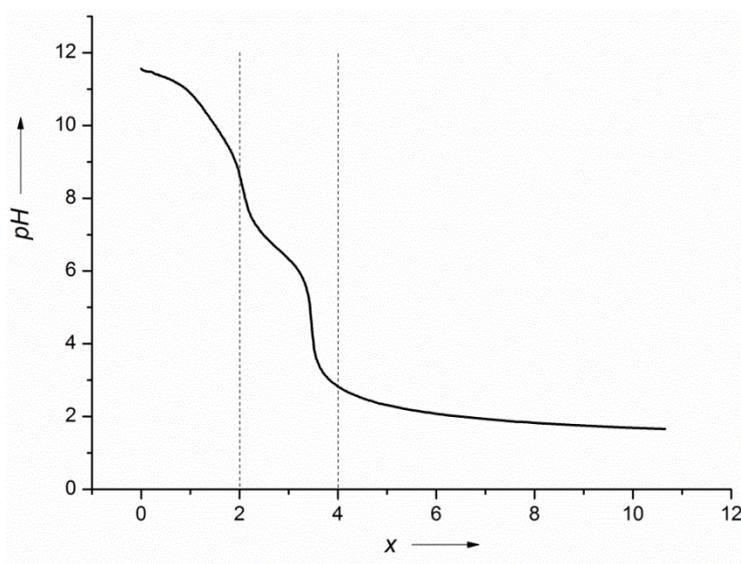


Abbildung 20. Titrationskurve von **1a** mit 0.1 M HCl (*x* stellt die zugegebene Äquivalents Menge an HCl dar).

einer flacheren Steigung der Titrationskurve, was darauf hindeutet, dass die zweifach protonierte Verbindung **1a** eine gewisse Puffereigenschaft besitzen sollte. Starker Steigungsabfall ist erneut nach Zugabe von mehr als drei Äquivalenten an Säure erkennbar. **1a** kann in Lösung leicht mit einer 1 M Et₂O/HCl-Lösung vierfach protoniert werden. Das entstandene Salz fällt als weiße Feststoff aus und ist schwer löslich in aprotischen Lösungsmitteln und gut löslich in Ethanol oder Wasser. Kristalle der Zusammensetzung [**1aH**₄]Cl₄·9H₂O konnten aus nicht wasserfreien Acetonitrillösungen gezüchtet werden. Die Molekülstruktur des [**1aH**₄]⁴⁺-Kations ist in Abbildung 21a dargestellt. Die Protonierung findet ausschließlich an den Iminstickstoffatomen der Guanidiningruppen statt. Vier Moleküle Kristallwasser wechselwirken über Wasserstoffbrücken mit den Protonen

an den Iminstickstoffatomen (Abbildung 21b). Die Chloridanionen sind über zwei Wassermoleküle miteinander verbrückt. Die $\text{NH}\cdots\text{OH}_2$ -Abstände ergeben $196.37(14)$ pm

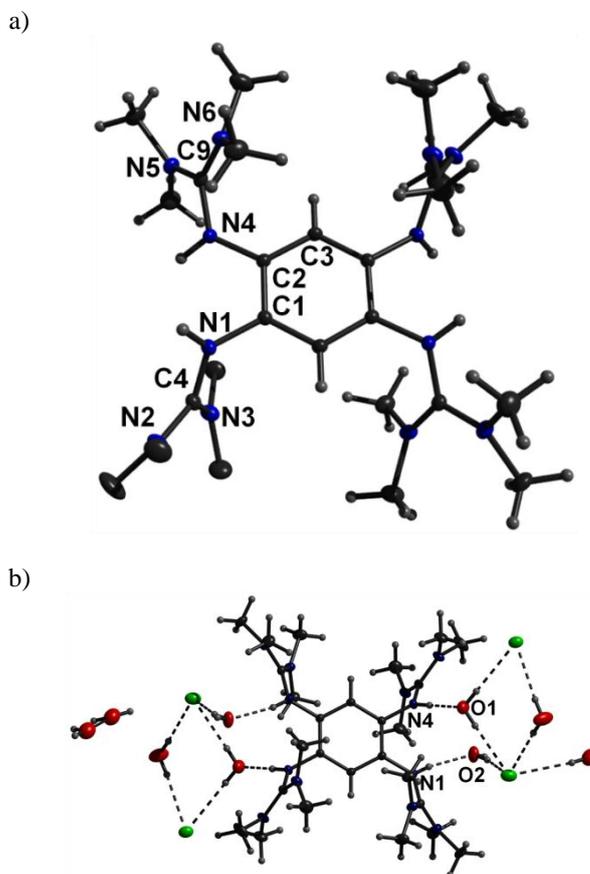


Abbildung 21. a) Molekülstruktur des $[(\mathbf{1a})\text{H}_4]^{4+}$ -Kations. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Wasserstoffbrückenbindungen mit einkristallisierten Wassermolekülen (rot \triangleq O) und Chloridanionen (grün \triangleq Cl^-).

($\text{N4H}\cdots\text{O1}$) und $199.57(16)$ pm ($\text{N1H}\cdots\text{O2}$). Die $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände betragen $283.72(17)$ pm für $\text{N4}\cdots\text{O1}$ und $283.98(8)$ pm für $\text{N1}\cdots\text{O2}$. Ausgesuchte Bindungslängen und –winkel des $[(\mathbf{1a})\text{H}_4]^{4+}$ -Kations sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Die Bindungslängen im Benzolfragment des Moleküls bleiben nach der Protonierung weitestgehend erhalten. Die $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$ -Bindungslängen betragen im Durchschnitt 139.7 pm und sind nur etwas kürzer gegenüber denen im neutralen Molekül $\mathbf{1a}$ (\varnothing 140.1 pm). Ebenso sind die $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}_{\text{imin}}$ -Bindungen C1-N1 mit $140.82(12)$ pm und C2-N4 mit $142.05(12)$ pm nur geringfügig verkürzt. Die C-N-Bindungslängen innerhalb des Guanidinfragments verändern sich dagegen stark nach erfolgter Protonierung. Die N1-C4 - und N4-C9 -Bindung vergrößern sich von $128.77(16)$ pm und $129.10(16)$ pm im neutralen $\mathbf{1a}$ Molekül auf $136.18(12)$ pm und

Tabelle 11. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $[\mathbf{1aH}_4]^{4+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	140.82(12)	N2-C4	133.36(12)
C2-N4	142.05(12)	N3-C4	133.32(13)
N1-C4	136.18(12)	N5-C9	133.34(13)
N4-C9	135.52(13)	N6-C9	133.63(13)
C1-C2	140.46(13)	C2-C3	139.24(12)
C1-C3	139.30(13)	N···N	278.0
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	124.45(8)	C2-N4-C9	124.43(8)
N1-C4-N2	117.83(9)	N4-C9-N5	118.07(9)
N1-C4-N3	120.14(8)	N4-C9-N6	120.61(9)
N2-C4-N3	122.01(9)	N5-C9-N6	121.30(9)
C1-C3-C2	120.58(8)	C2-C1-C3	119.17(8)

135.52(13) pm im $[\mathbf{1aH}_4]Cl_4$. Die $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Abstände andererseits liegen im Durchschnitt mit 133.4 pm stark verkürzt vor ($\mathbf{1a} \varnothing C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ 138.9 pm). Ebenfalls verändern sich die Bindungswinkel innerhalb der Guanidingruppen. Die kleinsten $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Winkel im neutralen $\mathbf{1a}$ mit $113.17(11)^\circ$ (\varnothing N2-C4-N3) und $113.18(11)^\circ$ (\varnothing N5-C9-N6) vergrößern sich nach der Protonierung auf $122.01(9)^\circ$ und $121.30(9)^\circ$. Die anderen Winkel werden etwas kleiner mit $120.14(8)^\circ$ (\varnothing N1-C4-N3) und $120.61(9)^\circ$ (\varnothing N4-C9-N6) oder bleiben annähernd gleich mit $117.83(9)^\circ$ (\varnothing N1-C4-N2) und $118.07(9)^\circ$ (\varnothing N4-C9-N5). Diese Änderungen in Bindungslängen und -winkel sprechen für eine Delokalisierung der positiven Ladung über das gesamte Guanidinfragment. Nach der erfolgten Protonierung verringert sich die Abstoßung der zueinander benachbarten Guanidinosubstituenten und der N···N-Abstand verkürzt sich dementsprechend auf 278.0 pm. Durch die Protonierung verschieben sich die Signale von $[\mathbf{1aH}_4]Cl_4$ im 1H NMR-Spektrum gegenüber denen bei $\mathbf{1a}$. Das Signal für die Methylprotonen liegt dann für das protonierte Molekül bei 2.99 ppm in deuteriertem Acetonitril und das für die beiden aromatischen Protonen bei 6.66 ppm. Darüber hinaus erscheint ein weiteres Signal bei 9.81 ppm für die vier Protonen an den Iminstickstoffen.

Neben der Vierfachprotonierung kann die Base $\mathbf{1a}$ auch zweifach protoniert werden. Mit schwachen Säuren wie z. B. Ammoniumhexafluorophosphat wird auf jeder Seite nur eine der beiden Guanidingruppen protoniert. Das Salz kristallisiert aus mit Diethylether überschichteten Dichlormethanlösungen als gelb gefärbten Nadeln. Molekülstruktur des Kations der Verbindung $[\mathbf{1aH}_2](PF_6)_2 \cdot 1.5H_2O$ ist in Abbildung 22 dargestellt. Wie bei dem

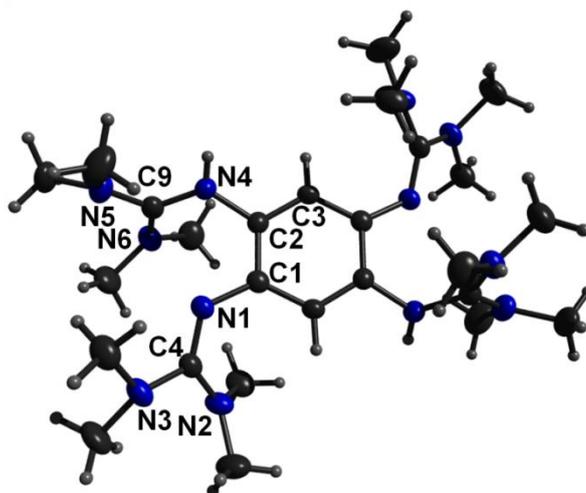


Abbildung 22. Molekülstruktur des $[(\mathbf{1a})\text{H}_2]^{2+}$ -Kations. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol^[100] ist das Proton in $[\mathbf{1aH}_2]^{2+}$ nur an ein Iminstickstoffatom gebunden und aus der Nähe des zweiten soweit herausgedreht, dass keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommen können. Stattdessen gibt es Wechselwirkungen zu den einkristallisierten Wassermolekülen. Die Abstände betragen 212.45(38) pm ($\text{NH}\cdots\text{OH}_2$) und 286.48(46) pm ($\text{N}\cdots\text{OH}_2$). Durch die Protonierung verringert sich der $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand der beiden benachbarten Guanidiningruppen auf 276.3 pm (Tabelle 12). Die Änderung der Bindungslängen der protonierten Guanidineinheit $\text{N4-C9}(\text{NMe}_2)_2$ entspricht den Änderungen in der vierfach protonierten Verbindung. Die $C_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Längen

Tabelle 12. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $[\mathbf{1aH}_2]^{2+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	139.8(3)	N2-C4	137.3(4)
C2-N4	142.2(3)	N3-C4	137.4(3)
N1-C4	130.0(3)	N5-C9	134.6(4)
N4-C9	134.2(4)	N6-C9	132.8(4)
C1-C2	139.9(4)	C2-C3	139.1(4)
C1-C3	139.6(4)	N \cdots N	276.3
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	124.4(2)	C2-N4-C9	125.9(3)
N1-C4-N2	126.9(2)	N4-C9-N5	118.3(3)
N1-C4-N3	117.7(3)	N4-C9-N6	120.4(3)
N2-C4-N3	115.3(2)	N5-C9-N6	121.2(3)
C1-C3-C2	121.9(2)	C2-C1-C3	116.2(2)

liegen mit 134.6(4) pm (N5-C9) und 132.8(4) pm (N6-C9) verkürzt vor während die $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung N4-C9 auf 134.2(4) pm verlängert ist. Ebenso wird der (N5-C9-N6)-Winkel auf 121.2(3)° auf geweitet. Die benachbarte nicht protonierte Guanidineinheit N1-C4(NMe₂)₂ wird nur gering durch die Protonierung beeinflusst. Die Änderungen der Bindungslängen und -winkel betragen hier annähernd 1 pm bzw. ca. 1°. Im ¹H NMR-Spektrum in deuteriertem Acetonitril liegt das Signal für die aromatischen Protonen (6.11 ppm) zwischen den Werten der vierfach protonierten Verbindung [1aH₄]Cl₄ und 1a. Das Signal für die Protonen der Methylgruppen ist ebenfalls gegenüber dem der neutralen Verbindung tieffeldverschoben und liegt bei 2.78 ppm. Es wurde im Gegensatz zu der vierfach protonierten Verbindung kein Signal für die Protonen an den Iminstickstoffen im Bereich von 0 - 12 ppm detektiert. Im IR-Spektrum erscheinen zwei starke Signale für die Streckschwingung bei 844 cm⁻¹ und die Deformationsschwingung bei 559 cm⁻¹ für das Hexafluorophosphatanion. Darüber hinaus gibt es zwei schwache Schwingungsbanden bei 3657 und 3581 cm⁻¹ für die N_{Imin}-H-Valenzschwingung.

Die Titration einer 2.30 mmol/l konzentrierten wässrigen Lösung der Verbindung 2a mit 1.0 M HCl ergab die in Abbildung 23 dargestellte Titrationskurve. Der *pH*-Wert am Anfang der Titration liegt bei 10.6. Die einzelnen Protonierungsschritte sind sehr schlecht aufgelöst. Wie bei 1a wird 2a mit 1 M Et₂O/HCl-Lösung vierfach protoniert. Kristalle der Zusammensetzung [(2a)H₄]Cl₄ mit vier Molekülen Kristallwasser wurden aus gesättigten

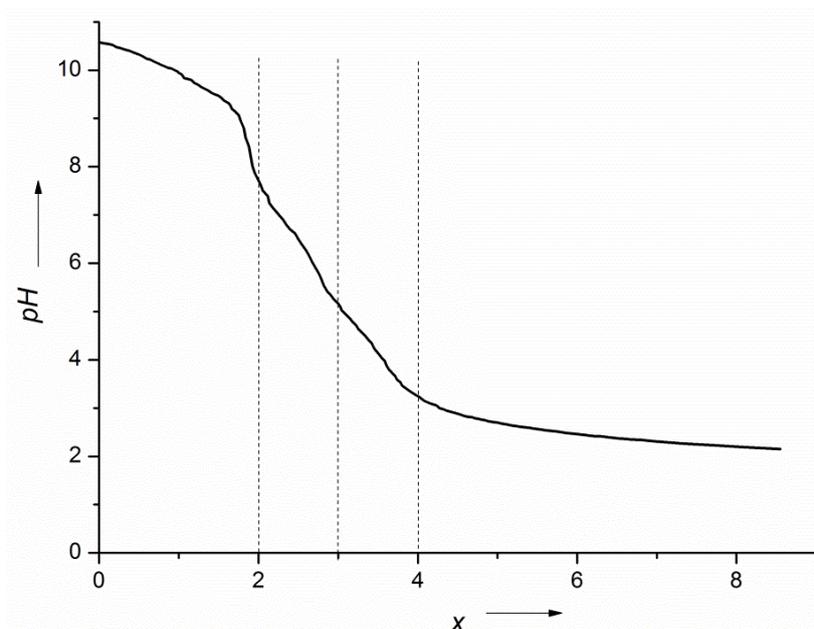


Abbildung 23. Titrationskurve von 2a mit 1.0 M HCl (x stellt die zugegebene Äquivalents Menge an HCl dar).

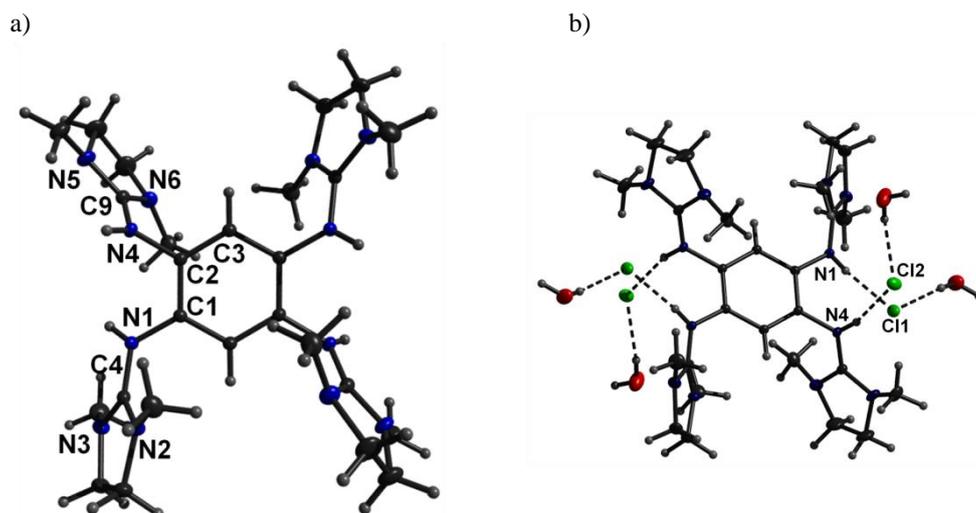


Abbildung 24. a) Molekülstruktur des $[(2a)H_4]^{4+}$ -Kations. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Molekülstruktur von $[(2a)H_4]Cl_4 \cdot 4H_2O$.

Acetonitrillösungen erhalten. Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 24b abgebildet. Im Gegensatz zu **1a** gibt es hier eine direkte Wechselwirkung der Chloridanionen mit den Protonen an den Iminstickstoffen. Der Abstand der Chloratome zum jeweiligen Iminstickstoffatom der jeweiligen Guanidingruppe beträgt 315.08(10) pm ($N1 \cdots Cl1$) und 315.17(11) pm ($N4 \cdots Cl2$). Der Abstand zu den Protonen liegt bei 228.44(18) pm ($N1H \cdots Cl1$) bzw. 230.20(17) pm ($N4H \cdots Cl2$). In Abbildung 24a ist die Molekülstruktur des $[2aH_4]^{4+}$ -Kations mit der Nummerierung der Atome abgebildet.

Tabelle 13. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $[2aH_4]^{4+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	140.76(13)	N2-C4	132.52(13)
C2-N4	142.01(12)	N3-C4	133.50(13)
N1-C4	135.72(12)	N5-C9	133.67(13)
N4-C9	133.66(13)	N6-C9	134.83(13)
C1-C2	140.02(13)	C2-C3	139.37(13)
C1-C3	139.65(13)	N...N	281.0
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	122.88(8)	C2-N4-C9	123.22(8)
N1-C4-N2	124.38(9)	N4-C9-N5	122.84(9)
N1-C4-N3	123.20(9)	N4-C9-N6	124.85(9)
N2-C4-N3	112.37(9)	N5-C9-N6	112.31(9)
C1-C3-C2	120.53(8)	C2-C1-C3	118.58(8)

In Tabelle 13 sind die Bindungslängen und -winkel des $[2aH_4]^{4+}$ -Kations dargestellt. Die Bindungslängen des vierfach protonierten **2a** verändern sich im Vergleich zu **2a** entsprechend dem $[1aH_4]Cl_4$ im Vergleich zu **1a**. Während die $N_{\text{Imin}}-C_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung auf 135.72(12) pm (N1-C4) und 133.66(13) pm (N4-C9) ansteigt, verkürzen sich die $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungen auf 132.52(13) und 133.50(13) pm (N2-C4 und N3-C4) bzw. 133.67(13) und 134.83(13) pm (N5-C9 und N6-C9). Ebenso vergrößern sich die Winkel zwischen den beiden Aminstickstoffatomen und dem Iminkohlenstoffatom der Guanidingruppen. Durch die Fixierung der beiden Aminstickstoffatome durch die Ethylengruppe ist diese Änderung im Vergleich zu dem unverbrückten vierfach protonierten **1a** Derivat jedoch etwas geringer. Die $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Winkel betragen im $[2aH_4]Cl_4$ -Molekül $112.37(9)^\circ$ (\sphericalangle N2-C4-N3) und $112.31(9)^\circ$ (\sphericalangle N5-C9-N6). Der $N \cdots N$ -Abstand der benachbarten Guanidingruppen verkürzt sich durch die Protonierung um ca. 17 pm auf 281.0 pm. Im 1H NMR Spektrum in deuteriertem Acetonitril erscheint das Signal für die vier Protonen an den Iminstickstoffen im Vergleich zu Verbindung $[1aH_4]Cl_4$ weiter tieffeldverschoben bei 11.79 ppm. Das Singulett für die Methylprotonen liegt entsprechend dem unverbrückten Derivat bei 2.98 ppm und das für die Ethylenprotonen bei 3.74 ppm. Die beiden aromatischen Protonen ergeben ein Signal bei 7.43 ppm.

Die Base **2a** kann durch Ammoniumhexafluorophosphat ebenso wie **1a** nur zweifach protoniert werden. Die Molekülstruktur des $[2aH_2]^{2+}$ der Verbindung $[2aH_2](PF_6)_2$ ist in Abbildung 25 dargestellt. Im Gegensatz zu $[1aH_2](PF_6)_2$ kristallisiert $[2aH_2](PF_6)_2$ ohne Einschluss von Wassermolekülen. Auch hier stehen die Guanidingruppen wie im $[1aH_2]^{2+}$ -Kation *trans* zueinander. Das Proton an dem Iminstickstoffatom N1 ist aufgrund der

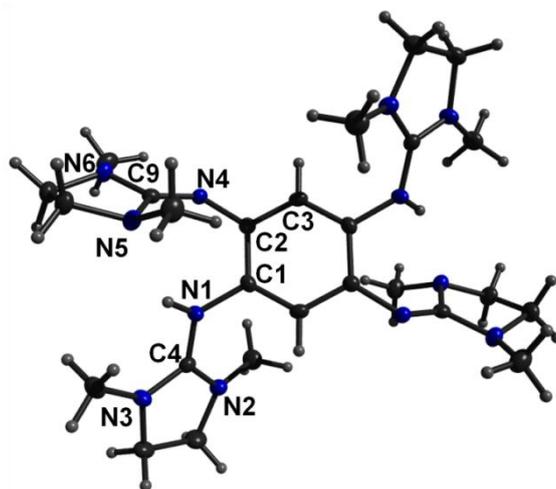


Abbildung 25. Molekülstruktur des $[(2a)H_2]^{2+}$ -Kations. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 14. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $[\mathbf{2aH}_2]^{2+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	142.8(3)	N2-C4	133.5(3)
C2-N4	140.8(3)	N3-C4	132.9(2)
N1-C4	133.1(3)	N5-C9	141.6(2)
N4-C9	128.2(2)	N6-C9	137.1(2)
C1-C2	140.8(3)	C2-C3	139.5(3)
C1-C3	138.8(3)	N...N	288.8
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	127.22(17)	C2-N4-C9	123.92(17)
N1-C4-N2	126.33(18)	N4-C9-N5	129.52(19)
N1-C4-N3	121.79(18)	N4-C9-N6	122.53(18)
N2-C4-N3	111.88(19)	N5-C9-N6	107.94(16)
C1-C3-C2	122.10(19)	C2-C1-C3	120.82(18)

fehlenden Wechselwirkung mit Wassermolekülen etwas weniger aus der Ebene der Iminstickstoffe herausgedreht. Alle drei N-C-Bindungen in der protonierten Guanidineinheit N1–C4(N₂EtMe₂) liegen annähernd bei 133 pm (Tabelle 14). Auch die drei Winkel um das zentrale C_{imin}-Atom ändern sich entsprechend denen der vierfach protonierten Verbindung $[\mathbf{2aH}_4]\text{Cl}_4$. Darüber hinaus wird durch die Protonierung der (C1-N1-C4)-Winkel um mehr als 4° auf 127.22(17)° aufgeweitet. Die Bindungslängen und –winkel der nicht protonierten N4–C9(N₂EtMe₂)-Guanidineinheit und die des Aromaten bleiben weitestgehend erhalten. Der nichtbindende N...N-Abstand verkürzt sich infolge der Protonierung auf 288.8 pm. Im ¹H NMR Spektrum in deuteriertem Acetonitril erscheint das Signal für die Methylprotonen bei 2.70 ppm und das für die Ethylenprotonen bei 3.47 ppm. Die beiden aromatischen Protonen ergeben ein Signal bei 6.59 ppm. Im IR-Spektrum erscheinen wie bereits bei $[\mathbf{1aH}_2](\text{PF}_6)_2$ zwei starke Schwingungssignale 840 und 558 cm⁻¹ für das Hexafluorophosphat-anion. Im UV-Vis-Spektrum in Acetonitril erscheinen zwei Absorptionsmaxima bei 221 und 266 nm mit den Extinktionskoeffizienten von 2.49·10⁴ und 1.80·10⁴ (Abbildung A2 im Anhang). Darüber hinaus ist eine Schulter bei ca. 295 und 340 nm zu erkennen.

Die Reaktion der nitrierten Verbindung **1c** mit einer 1 M Et₂O/HCl-Lösung führt im Gegensatz zu den Portionierungen von **1a** und **2a** nicht zu dem vierfach protonierten Produkt. Das einzige Produkt der Reaktion ist die dreifach protonierte Verbindung $[\mathbf{1cH}_3]\text{Cl}_3$. $[\mathbf{1cH}_3]\text{Cl}_3$ kristallisiert aus mit Diethylether überschichteten Acetonitrillösung in Form orange

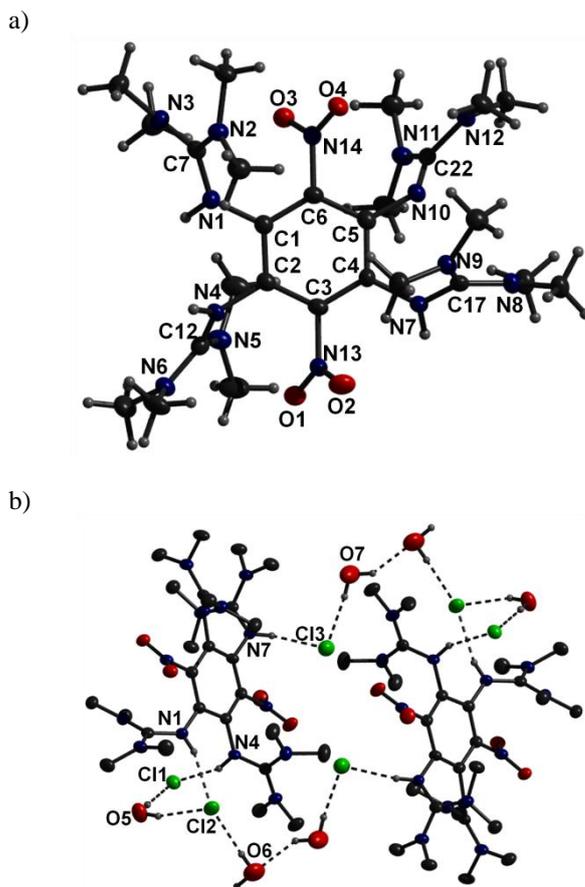


Abbildung 26. a) Molekülstruktur des $[(1c)H_3]^{3+}$ -Kations. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Wasserstoffbrückennetzwerk. Methylprotonen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

gefärbter Kristalle der Zusammensetzung $[1cH_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$. Die Molekülstruktur des $[1cH_3]^{3+}$ -Kations und das durch die einkristallisierte Wassermoleküle aufgespannte Wasserstoffbrückennetzwerk ist in Abbildung 26 dargestellt. Nur drei der vier Guanidineinheiten liegen protoniert vor. Die Chloridanionen wechselwirken direkt mit den Protonen an den Iminstickstoffen. Der Abstand der Chloridanionen zum jeweiligen Iminstickstoffatom beträgt 317.14 (22) pm ($N1 \cdots Cl2$) und 312.58(22) pm ($N4 \cdots Cl1$). Der $N7 \cdots Cl3$ -Abstand ist im Vergleich zu den beiden anderen etwas kürzer und liegt bei 306.06(23) pm. Die $NH \cdots Cl$ -Abstände liegen bei 233.60(11) pm bzw. 233.79(9) pm für $N1H \cdots Cl2$ bzw. $N4H \cdots Cl1$ und bei 229.92(9) pm für $N7H \cdots Cl3$. Wegen der Protonierung liegt der Benzolring etwas verzerrt vor. Die Diederwinkel betragen $-7.2(3)^\circ$ ($C3-C2-C1-C6$) und $-8.1(3)^\circ$ ($C3-C4-C5-C6$). Die Guanidinosubstituenten rücken näher zusammen, sodass der $N \cdots N$ -Abstand um ca. 12 pm ($N1 \cdots N4$) und 14 pm ($N7 \cdots N10$) abnimmt (Tabelle 15). Dadurch werden die Nitrosubstituenten im Vergleich zu **1c** etwas weniger aus der Ebene des Benzolgerüsts herausgedreht. Die Diederwinkel verkleinern sich um fast 20° ($(C4(C2)-C3-N13-O2(O1))$

-51.1(3)/-52.3(3) und C5(C1)-C6-N14-O4(O3) 52.8(3)/47.7(3)). Die C_{Ar}-NO₂-Bindungslängen betragen 148.1(3) pm für C3-N13 und 146.4(3) pm für C6-N14. Die Bindungslängen der protonierten Guanidineinheiten verändern sich entsprechend den zuvor besprochenen protonierten Verbindungen. Während die N_{Imin}-C_{Imin}-Bindungslänge um mehr als 5 pm ansteigt verkürzen sich die C_{Imin}-N_{Amin}-Bindungen auf durchschnittlich 133.4 pm. Die Bindungslängen in der unprotonierten Guanidineinheit N10-C22(NMe₂)₂ verändern sich im Vergleich zu **1c** nur gering. Die größte Veränderung liegt in der Verkürzung der C5-N10-Bindung zum Aromaten um ca. 3pm. Der in **1c** ungewöhnlich große Bindungswinkel um den

Tabelle 15. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im [1cH₃]³⁺-Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	140.9(3)	N2-C7	132.5(3)
C2-N4	142.5(3)	N3-C7	133.5(3)
C4-N7	141.2(3)	N5-C12	133.4(3)
C5-N10	137.6(3)	N6-C12	133.5(3)
N1-C7	136.6(3)	N8-C17	133.8(3)
N4-C12	134.9(3)	N9-C17	133.4(3)
N7-C17	135.0(3)	N11-C22	136.3(3)
N10-C22	131.8(3)	N12-C22	135.0(3)
C1-C2	139.4(3)	C2-C3	140.6(3)
C3-C4	138.3(3)	C5-C6	141.3(3)
C4-C5	142.4(3)	C1-C6	140.0(3)
C3-N13	148.1(3)	N1...N4	275.0
C6-N14	146.4(3)	N7...N10	273.3
N13-O1	120.8(3)	N13-O2	122.4(3)
N14-O3	123.6(2)	N14-O4	122.2(3)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C7	126.89(19)	C2-N4-C12	125.03(19)
N1-C7-N2	121.0(2)	N4-C12-N5	122.2(2)
N1-C7-N3	117.4(2)	N4-C12-N6	118.0(2)
N2-C7-N3	121.7(2)	N5-C12-N6	119.8(2)
C4-N7-C17	121.29(19)	C5-N10-C22	121.42(19)
N7-C17-N8	119.4(2)	N10-C22-N11	124.1(2)
N7-C17-N9	119.7(2)	N10-C22-N12	119.5(2)
N8-N17-N9	120.9(2)	N11-C22-N12	116.4(2)
C1-C2-C3	118.2(2)	C2-C3-C4	123.1(2)
C4-C5-C6	116.1(2)	C1-C6-C5	123.8(2)
C2-C1-C6	118.54(19)	C3-C4-C5	119.47(19)
O1-N13-O2	124.6(2)	O3-N14-O4	124.08(19)
O1-N13-C3	118.1(2)	O3-N14-C6	117.09(19)
O2-N13-C3	117.19(19)	O4-N14-C6	118.82(19)

nitrosubstituierten aromatischen Kohlenstoffatom wird durch die Protonierung auf $123.1(2)^\circ$ (\sphericalangle C2-C3-C4) und $123.8(2)^\circ$ (\sphericalangle C1-C6-C5) verkleinert. Im UV-Vis-Spektrum von $[\mathbf{1cH}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Dichlormethan treten zwei Absorptionsmaxima bei 307 und 456 nm auf. Diese sind im Vergleich zu $\mathbf{1c}$ um 14 nm (307 nm) und 18 nm (456 nm) zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Die bei $\mathbf{1c}$ bei 255 nm auftretende Absorptionsbande tritt im Spektrum von $[\mathbf{1cH}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nur als Schulter auf (Abbildung A3 im Anhang).

Während die Protonierung mit Salzsäure bei $\mathbf{1c}$ nur zur dreifach protonierten Verbindung führt, kann $\mathbf{2c}$ wieder vierfach protoniert werden. Die aus der Kristallstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 27 dargestellt. In der Kristallpackung befinden sich zwei Moleküle Kristallwasser. Die Chloridanionen sind über zwei Wassermoleküle miteinander verbrückt (Abbildung 27b). Wie bei $[\mathbf{1cH}_3]\text{Cl}_3$ sind die Nitrosubstituenten bei $[\mathbf{2cH}_4]\text{Cl}_4$ nach der Protonierung etwas weniger aus der Ebene des Benzolgerüsts herausgedreht. Die Diederwinkel betragen $57.0(5)^\circ$ (C2-C3-N7-O1) und $61.8(5)^\circ$ (C1-C3-N7-O2). Der aromatische Ring liegt mit $3.2(5)^\circ$ (C3-C1-C2-C3) im Vergleich zu $\mathbf{2c}$ annähernd planar vor. Die Bindungslängen innerhalb des Benzolfragments bleiben nach der Protonierung

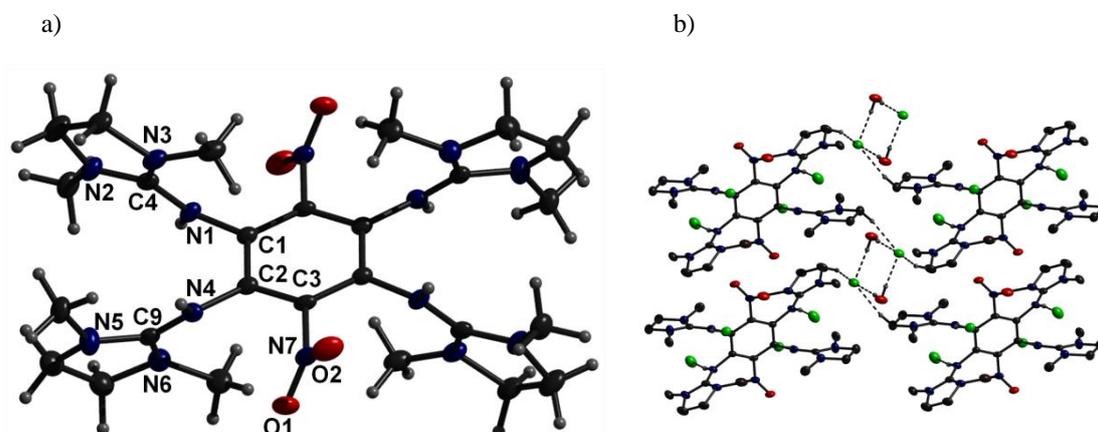


Abbildung 27. a) Molekülstruktur des $[(\mathbf{2c})\text{H}_4]^{4+}$ -Kations. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Wasserstoffbrückenbindungen mit einkristallisierten Wassermolekülen (rot \triangleq O) und Chloridanionen (grün \triangleq Cl^-).

erhalten. Der Winkel um das nitrosubstituierte Kohlenstoffatom C3 ist im Vergleich zum entsprechenden Winkel im $\mathbf{2c}$ Molekül um mehr als 2° verkleinert und beträgt $124.5(3)^\circ$ (Tabelle 16). Die restlichen Bindungswinkel liegen mit $117.0(3)^\circ$ (\sphericalangle C1-C2-C3) und $118.4(3)^\circ$ (\sphericalangle C2-C3-C1) etwas geweitet vor. Alle C-N-Bindungslängen in den

Tabelle 16. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $[\mathbf{2cH}_4]^{4+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	141.0(5)	N2-C4	132.1(5)
C2-N4	139.7(5)	N3-C4	134.0(5)
N1-C4	134.7(5)	N5-C9	133.6(5)
N4-C9	133.8(5)	N6-C9	133.5(5)
C1-C2	140.9(5)	C2-C3	139.5(5)
C1-C3	139.8(5)	N...N	287.0
C3-N7	147.4(5)		
N7-O1	122.5(4)	N7-O2	122.1(4)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	124.3(3)	C2-N4-C9	122.3(3)
N1-C4-N2	121.5(4)	N4-C9-N5	121.8(4)
N1-C4-N3	126.7(4)	N4-C9-N6	126.9(4)
N2-C4-N3	111.9(3)	N5-C9-N6	111.3(4)
C1-C2-C3	117.0(3)	C2-C3-C1	118.4(3)
O1-N7-O2	125.2(3)	C1-C3-C2	124.5(3)
C3-N7-O1	116.9(3)	C3-N7-O2	117.9(3)

Guanidineinheiten des Moleküls liegen durchschnittlich bei 133.6 pm. Diese Änderungen der $C_{\text{imin}}\text{-N}$ -Bindungslängen sprechen für eine Delokalisierung der positiven Ladung über das gesamte Guanidinfragment. Nach der erfolgten Protonierung verringert sich auch hier die Abstoßung der zueinander benachbarten Guanidinosubstituenten. Der daraus resultierende $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand beträgt 287.0 pm und ist im Vergleich zu **2c** um ca. 6 pm verkürzt.

Aufgrund der starken Überlappung der einzelnen Protonierungsstufen in den vorgestellten Titrationskurven wurden die $\text{p}K(\text{BH}^+)$ -Werte der Verbindungen **1a-1c** und **2a-2c** mit Hilfe der im Kapitel 2.3 vorgestellten Gleichung 9 berechnet. Zunächst wurde eine Grundzustandsenergierechnung der neutralen Liganden und ihren monoprotonierten Kationen, unter Verwendung des B3LYP Hybrid-Funktional mit 6-311G** als Basis, in der Gasphase durchgeführt. Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen zur Ermittlung der Nullpunktsschwingungskorrektur (ZPVE) berechnet. Das Fehlen von imaginären Frequenzen lässt darauf schließen, dass die berechneten Energien der optimierten Verbindungen Minima der Potentialoberfläche darstellen. Die für **1a** und $[\mathbf{1aH}]^+$ resultierenden Strukturen sind in Abbildung 28 als Beispiel dargestellt. Die ausgewählten berechneten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Die berechneten Bindungslängen für **1a**

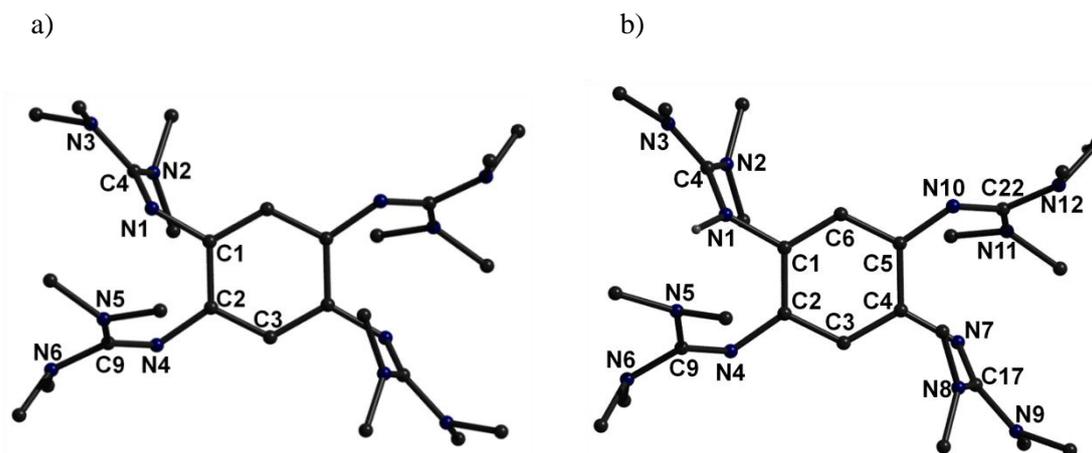


Abbildung 28. Optimierte Strukturen von a) **1a** und b) $[1aH]^+$. Die Methylprotonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

stimmen weitestgehend mit denen bei der Kristallstrukturanalyse ermittelten Bindungslängen überein. Der nichtbindende $N \cdots N$ -Abstand ist jedoch mit 292.2 pm zu groß berechnet. Bei dem $[1aH]^+$ -Kation liegen die drei $C_{\text{min}}-N$ -Bindungen der protonierten Guanidineinheit $N1-C4(NMe_2)_2$ bei durchschnittlich 135.1 pm. In der nicht protonierten $N4-C9(NMe_2)_2$ -Einheit ändern sich die Bindungslängen nur gering. Auch hier wurde der $N1 \cdots N4$ -Abstand mit 291.7 pm um ca. 15 pm im Vergleich mit $[1aH_2]^{2+}$ -Kation zu groß berechnet.

Tabelle 17. Berechnete Atomabstände in pm und Winkel in Grad von **1a** und $[1aH]^+$.

Bindung	1a	$[1aH]^+$
	C1-N1	141.1
C2-N4	140.6	140.1
N1-C4	128.8	134.9
N4-C9	128.7	128.6
N2(N3)-C4	139.5(139.6)	134.9(135.6)
N5(N6)-C9	139.1(140.4)	139.2(142.0)
C1-C2	141.4	140.6
C2-C3	140.0	140.3
$N1 \cdots N4$	292.2	291.7
Winkel		
N1-C4-N2	127.15	121.48
N1-C4-N3	119.51	118.76
N2-C4-N3	113.33	119.76
N4-C9-N5	128.54	125.12
N4-C9-N6	118.34	119.07
N5-C9-N6	113.06	115.71
C1-C2-C3	118.09	116.58
C2-C3-C1	123.57	123.74

Mit den optimierten Strukturen wurde eine Single Point Rechnung in Acetonitril unter Verwendung des Conductor-Like Polarizable Continuum Modells (CPCM), mit einem größeren Basissatz 6-311+G** für **1a** und **2a** und dem 6-311G**-Basissatz für alle sechs Verbindungen, durchgeführt. Die Protonenaffinitäten im Lösungsmittel ($PA(\text{CH}_3\text{CN})$) wurden nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$PA(\text{CH}_3\text{CN}) = (\Delta E_{el}) + (\Delta ZPVE)$$

$$(\Delta E_{el.}) = E_{el.}(B) - E_{el.}(BH^+)$$

$$(\Delta ZPVE) = ZPVE(B) - ZPVE(BH^+)$$

Dabei wurden die Energiewerte $E_{el.}(B)$ und $E_{el.}(BH^+)$ den Single Point Rechnungen in Acetonitril und die $ZPVE$ -Werte den Gasphasenrechnungen entnommen (ohne Skalierung). Mit den $PA(\text{CH}_3\text{CN})$ -Werten wurden dann die $pK(BH^+)$ -Werte berechnet. Darüber hinaus wurden auch für Tetramethylguanidin und Pentamethylguanidin als Referenzverbindungen die $pK(BH^+)$ -Werte bestimmt. In Tabelle 18 sind die berechneten Energiewerte und die daraus bestimmten $pK(BH^+)$ -Werte für die acht Guanidinverbindungen zusammengestellt. Die berechneten $pK(BH^+)$ -Werte der beiden Referenzverbindungen unter Verwendung des 6-311+G**-Basissatzes stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Mit 23.2 (TMG) bzw. 24.8 (PMG) liegen sie jedoch etwas unterhalb bzw. oberhalb der theoretisch

Tabelle 18. Berechneten Energiewerte in Hartree und die ermittelten $pK(BH^+)$ -Werte.

	ZPVE	$E_{el.}$ [a]	$pK(BH^+)$ ber.	$E_{el.}$ [b]	$pK(BH^+)$ ber.	$pK(BH^+)$ ber.(exp.) ^[56]
1a	0.767519	-1678.254527	25.5	-1678.270031	25.3	
[1aH] ⁺	0.782917	-1678.737099		-1678.751820		
2a	0.686169	-1673.480559	23.8	-1673.497869	23.8	
[2aH] ⁺	0.701308	-1673.957482		-1673.974770		
TMG	0.187268	-362.699710	24.3	-362.708980	23.2	23.7(23.3)
[(TMG)H] ⁺	0.201352	-363.177105		-363.182952		
PMG	0.214145	-402.006697	25.6	-402.014205	24.8	24.4(25.0)
[(PMG)H] ⁺	0.229774	-402.489730		-402.494727		
1b	0.746410	-15516.098195	23.3			
[1bH] ⁺	0.761965	-15516.573820				
2b	0.664747	-15511.328731	21.5			
[2bH] ⁺	0.680038	-15511.798331				
1c	0.773351	-2087.372966	21.6			
[1cH] ⁺	0.788413	-2087.842774				
2c	0.690881	-2082.598286	19.6			
[2cH] ⁺	0.705753	-2083.061479				

[a] 6-311G**-Basissatz

[b] 6-311+G**-Basissatz

bestimmter Literaturwerte. Unter der Berücksichtigung der diffusen Funktionen erhält man für die Base **1a** einen $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von 25.3. Die Basenstärke von **1a** liegt somit im Bereich von TMGN ($pK(\text{BH}^+)_{\text{ber.}} = 25.4$ Tabelle 1). Der berechnete $pK(\text{BH}^+)$ -Wert für die Base **2a** beträgt 23.8 und liegt etwas über dem berechneten Wert für TMEGN ($pK(\text{BH}^+)_{\text{ber.}} = 23.0/22.4$ Tabelle 1). Das zeigt, dass das verbrückte Derivat **2a** wie auch das TMEGN im Vergleich zu dem entsprechenden Tetramethylguanidinderivat schwächere Basen darstellen. Die Rechnung in Lösungsmittel wurde für alle acht Basen ebenfalls mit dem kleineren 6-311G**-Basissatz durchgeführt. Die dabei berechneten $pK(\text{BH}^+)$ -Werte für TMG und PMG liegen mit 24.3 (TMG) und 25.6 (PMG) deutlich über den zuvor berechneten $pK(\text{BH}^+)$ -Werten. Die Werte für die beiden Basen **1a** bzw. **2a** unterscheiden sich jedoch kaum bzw. nicht von den zuvor gezeigten. Es scheint dass eine nicht Berücksichtigung der diffusen Funktionen für die kleineren Moleküle wie TMG und PMG eine größere Abweichung der $pK(\text{BH}^+)$ -Werte verursacht. Die berechneten $pK(\text{BH}^+)$ -Werte der Verbindungen **1a-1c** und **2a-2c** nach Größe sortiert ergeben die folgende Abstufung in der Basenstärke: **1a** > **2a** \approx **1b** > **1c** \approx **2b** > **2c**. So das **1a** mit einem $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von 25.5 die stärkste Base und **2c** mit 19.6 die schwächste Base in dieser Reihe darstellen. Bei den iodierten Verbindungen **1b** und **2b** erniedrigt sich der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert im Vergleich zu **1a** und **2a** um ca. 2 $pK(\text{BH}^+)$ -Einheiten. Bei den nitrierten Verbindungen **1c** und **2c** reduziert sich der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert um fast 4 $pK(\text{BH}^+)$ -Einheiten im Vergleich zu den Basen **1a** und **2a**. Die eingeführten elektronenziehenden Substituenten in den Verbindungen **1a** und **2a** verringern die Elektronendichte der freien Elektronenpaare an den Iminstickstoffatomen. Dieser Effekt hat eine Erniedrigung der Basizität zur Folge.

3.3 Redoxreaktionen

Bei längerem stehen an der Luft verfärben sich die Lösungen der vorgestellten Guanidinbasen **1a-1b** und **2a-2b** grün. Diese Farbänderung zeigt eine langsame Redoxreaktion zwischen der Base und dem Luftsauerstoff. In Abbildung 29 ist das UV-Vis-Spektrum von **1a** in Dichlormethan als Beispiel dargestellt. Nach der ersten Messung ($t = 0$) wurde die Lösung einige Zeit dem Luftsauerstoff ausgesetzt (das verdampfte Lösungsmittel wurde über die Dauer der Messung nicht kompensiert). Das Absorptionsmaximum von **1a** bei 334 nm nimmt mit der Zeit ab und zwei neue Absorptionsbanden entstehen bei ca. 422 und 614 nm. Jedoch verringert sich die Bande bei 614 nm allmählich mit der voranschreitenden Reaktion. Nach drei Tagen enthält das UV-Vis-Spektrum drei Absorptionsbanden bei 274, 427 und 614 nm.

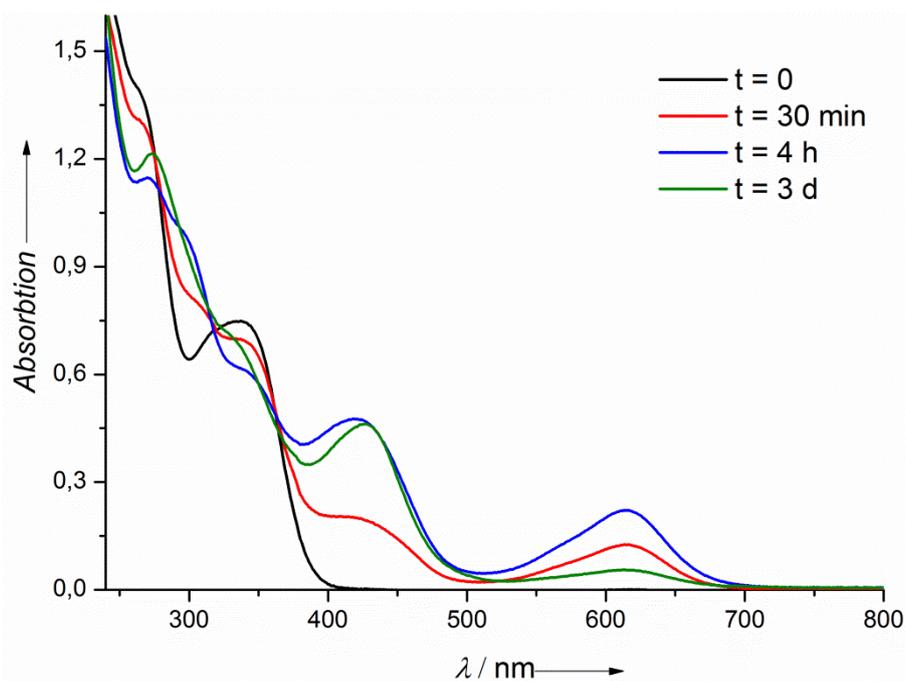


Abbildung 29. UV-Vis Spektren für **1a** in Dichlormethan.

Die vollständige Oxidation von **1a** kann leicht mit Iod durchgeführt werden. Nach Zugabe von Iod zu einer Acetonitrillösung von **1a** entsteht eine dunkelgrün gefärbte Lösung, aus welcher nach einiger Zeit metallisch glänzende Kristalle der Zusammensetzung $\mathbf{1a(I_3)_2}$ ausfallen. Die Molekülstruktur des $\mathbf{1a}^{2+}$ -Kations ist in Abbildung 30a dargestellt. Die Kristalle besitzen eine Schichtstruktur bestehend aus Schichten von Triiodidanionen zwischen denen

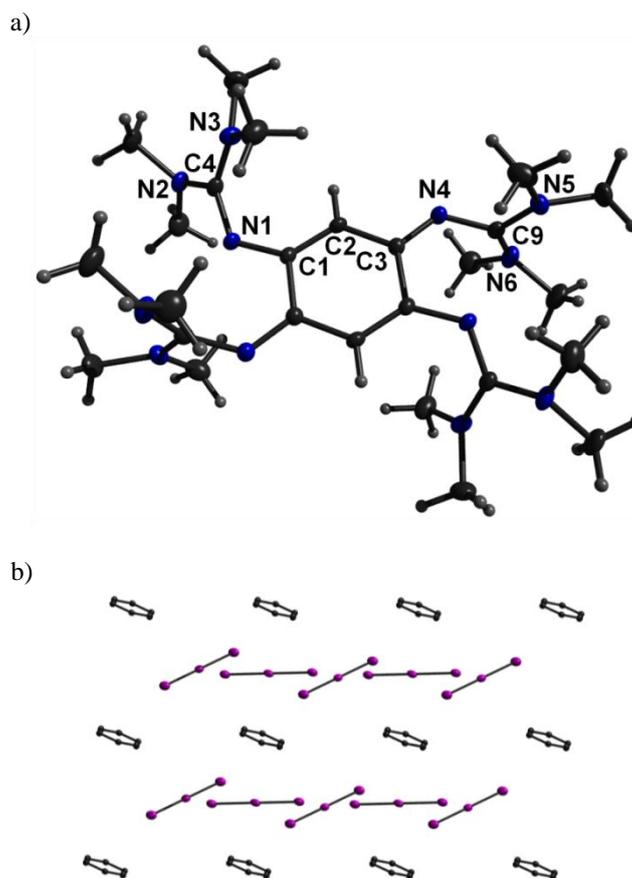


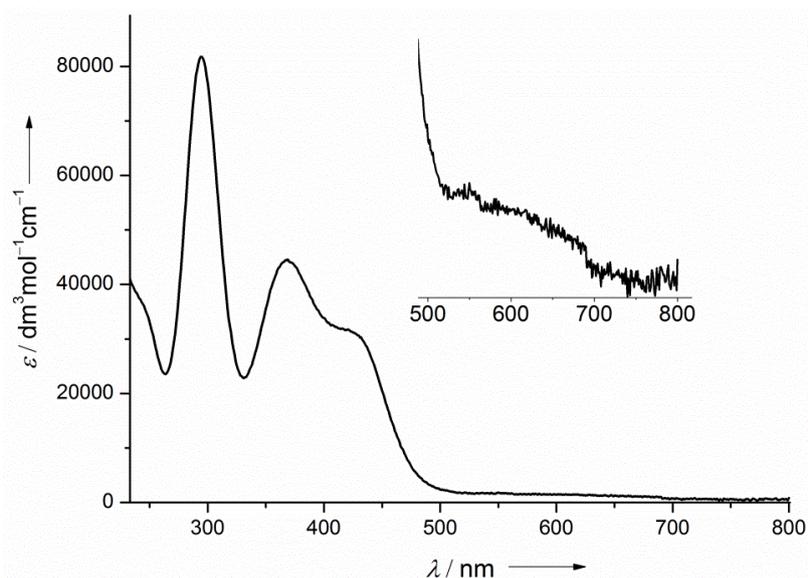
Abbildung 30. a) Molekülstruktur von $1a^{2+}$. Auf die Darstellung der Anionen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. b) Schichten der I_3^- und $1a^{2+}$ Moleküle (nur Sechsringeinheiten dargestellt) im kristallinen $1a(I_3)_2$ (pink \cong I).

die $1a^{2+}$ -Kationen eingelagert sind (Abbildung 30b). Der I-I-Abstand im Triiodidanion liegt bei 293.05(9) und 294.07(7) pm. Die Iodatome sind mit 180° linear angeordnet. Im Gegensatz zu dem 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol-Dikation^[7] liegt der C_6 -Ring nahezu planar vor. Der (C2-C1-C3-C2)-Diederwinkel beträgt $1.6(4)^\circ$. Die Bindungslängen innerhalb der Benzoleinheit ändern sich stark nach der erfolgten Oxidation. Der C1-C3-Abstand im $1a^{2+}$ -Kation vergrößert sich um mehr als 8 pm im Vergleich zu $1a$ auf 149.1(4) pm (Tabelle 19). Der C1-C2-Abstand dagegen liegt mit 136.3(4) pm verkürzt vor. Die N4-C9-Bindung liegt mit einem Diederwinkel von $176.2(3)^\circ$ (C9-N4-C3-C2) annähernd in der C_6 -Ringebene. Die N1-C4-Bindung jedoch ragt aus der C_6 -Ringebene um fast 25° heraus (C4-N1-C1-C2 $24.6(5)^\circ$). Dementsprechend ist die C3-N4-Bindungslänge mit 130.4(4) pm kürzer im Vergleich zu C1-N1-Bindungslänge von 135.6(4) pm. Die $N_{\text{imin}}-C_{\text{imin}}$ -Bindungslängen steigen um ca. 5 pm (N1-C4 133.9(3) pm) bzw. ca. 7 pm (N4-C9 136.4(4) pm). Die $C_{\text{imin}}-N_{\text{amin}}$ -Abstände liegen nach der Oxidation gegenüber den Abständen im neutralen $1a$ Molekül verkürzt vor. Wobei die N6-C9-Bindung mit 133.5(4) pm kürzer im Vergleich zu den

Tabelle 19. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $\mathbf{1a}^{2+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	135.6(4)	N2-C4	134.5(4)
C3-N4	130.4(4)	N3-C4	134.7(4)
N1-C4	133.9(3)	N5-C9	134.6(4)
N4-C9	136.4(4)	N6-C9	133.5(4)
C1-C2	136.3(4)	C2-C3	142.5(4)
C1-C3	149.1(4)	N...N	275.6
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	122.8(3)	C3-N4-C9	126.1(2)
N1-C4-N2	117.7(3)	N4-C9-N5	119.0(3)
N1-C4-N3	123.9(3)	N4-C9-N6	118.2(3)
N2-C4-N3	118.3(3)	N5-C9-N6	121.3(3)
C1-C2-C3	123.1(3)	C2-C1-C3	118.0(2)

restlichen $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungen (\varnothing 134.6 pm) ist. Die drei Winkel um das C_{Imin} -Atom der Guanidingruppen ändern sich entsprechend den protonierten Verbindungen $[\mathbf{1aH}_4]\text{Cl}_4$ und $[\mathbf{1aH}_2](\text{PF}_6)_2$. Auch der $N1\dots N4$ -Abstand mit 275.6 pm entspricht annähernd dem bei $[\mathbf{1aH}_2](\text{PF}_6)_2$ gefundenen $N\dots N$ -Abstand. Der Verlust der Aromatizität macht sich in der Hochfeldverschiebung des ^1H NMR Signals für die zwei Protonen am C_6 -Ring bemerkbar. Im ^1H NMR-Spektrum in Acetonitril erscheint das Signal für die beiden Protonen bei 5.17 ppm. Das Singulett für die 48 Protonen der Methylgruppen ist im Gegensatz dazu tieffeldverschoben und liegt nun bei 2.88 ppm. In Abbildung 31 ist das UV-Vis-Spektrum der Verbindung $\mathbf{1a}(\text{I}_3)_2$ in Acetonitril dargestellt. Zwei starke Absorptionen treten bei 295 und

Abbildung 31. UV-Vis von $\mathbf{1a}(\text{I}_3)_2$ in Acetonitril ($c = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

369 nm auf. Zusätzlich ist eine weitere Absorptionsbande bei ca. 420 nm und eine sehr breite und schwache Bande zwischen 500-700 nm zu erkennen. Lösungen mit Triiodidanionen, welche durch die Reaktion zwischen Iod und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ in Acetonitril entstehen, besitzen starke Absorptionsbanden bei 292 und 363 nm (mit Extinktionskoeffizienten von $4.59 \cdot 10^4$ und $2.54 \cdot 10^4$) und eine sehr schwache bei 531 nm ($\epsilon = 0.016$).^[110] Folglich können die zwei Banden bei 295 und 369 eindeutig den Triiodidanionen zugeordnet werden. Die Schulter bei 420 nm muss aus diesem Grund vom $\mathbf{1a}^{2+}$ -Kation stammen.

Wie bereits erwähnt findet eine schnelle Substitution der Wasserstoffatome am C_6 -Ring der Verbindung $\mathbf{1a}(\text{I}_3)_2$ in DMSO-Lösungen statt. Die daraus gewonnenen Kristalle können in Acetonitril umkristallisiert werden. Man bekommt Kristalle der Zusammensetzung $\mathbf{1b}(\text{I}_3)_2$. Das Packungsbild im Kristall und die Molekülstruktur des $\mathbf{1b}^{2+}$ -Kations sind in Abbildung 32 dargestellt. Der I-I-Abstand im Triiodidanion liegt mit 290.32(12) und 291.11(14) pm im

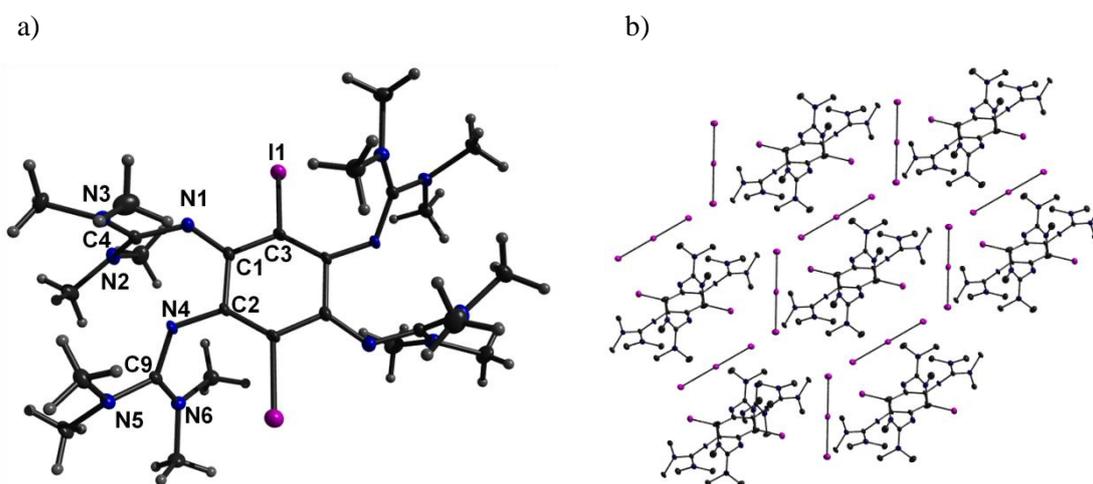


Abbildung 32. a) Molekülstruktur des $\mathbf{1b}^{2+}$ -Kations. b) Darstellung der Packung der I_3^- - und $\mathbf{1b}^{2+}$ -Ionen im Kristall von $\mathbf{1b}(\text{I}_3)_2$. Auf die Darstellung der Protonen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

$\mathbf{1b}(\text{I}_3)_2$ etwas verkürzt vor. Der C_6 -Ring ist durch die Einführung der Iodsubstituenten am C_3 -Atom nicht mehr planar. Der $(\text{C}_3\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-C}_3)$ -Diederwinkel beträgt $9.9(8)^\circ$. Die C-C-Bindungslängen verhalten sich entsprechend denen im $\mathbf{1a}^{2+}$ -Kation, liegen dabei jedoch etwas verlängert vor. Die $\text{C}_1\text{-C}_2$ - und $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Bindungen betragen 150.6(7) und 144.2(7) pm. Die kürzeste $\text{C}_2\text{-C}_3$ -Bindung liegt bei 137.6(7) pm (Tabelle 20). Die $\text{C}_3\text{-I}_1$ -Bindungslängen mit 211.3(5) pm sind nur um 1 pm länger im Vergleich zu denen im neutralen $\mathbf{1b}$ Molekül. Die $\text{C}_1\text{-N}_1$ -Bindungslänge ist mit 129.6(7) pm kürzer als die C-N_4 -Bindung mit 134.7(6) pm.

Tabelle 20. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $\mathbf{1b}^{2+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	129.6(7)	N2-C4	133.0(7)
C2-N4	134.7(6)	N3-C4	135.3(7)
N1-C4	135.5(7)	N5-C9	135.4(7)
N4-C9	133.7(6)	N6-C9	134.5(7)
C1-C2	150.6(7)	C2-C3	137.6(7)
C1-C3	144.2(7)	N...N	273.1
C3-I1	211.3(5)		
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	127.9(5)	C2-N4-C9	124.8(4)
N1-C4-N2	120.0(5)	N4-C9-N5	117.2(5)
N1-C4-N3	118.5(5)	N4-C9-N6	123.9(5)
N2-C4-N3	120.0(5)	N5-C9-N6	118.7(4)
C1-C2-C3	118.6(4)	C2-C1-C3	118.6(4)
C2-C3-I1	121.7(4)	C1-C3-I1	116.4(4)

Bei den $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Abständen ist die N2-C4-Bindung mit 133.0(7) pm im Vergleich zu den übrigen $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ - Bindungen (\varnothing 135.1 pm) am kürzesten. Es zeigt dass die positive Ladung zu einem gewissen Grad an den NMe_2 -Gruppen lokalisiert ist. Der N...N-Abstand ist im Vergleich zu dem neutralen $\mathbf{1b}$ Molekül um 8 pm verkürzt und beträgt 273.1 pm. Im UV-Vis-Spektrum von $\mathbf{1b}(I_3)_2$ in Acetonitril erscheinen die zwei Absorptionen des Triiodidanions bei 288 und 365 nm etwas zu kürzeren Wellenlängen verschoben (Abbildung A4). Die Schulter bei ca. 416 nm stammt von $\mathbf{1b}^{2+}$ -Kation.

Die Oxidation von $\mathbf{1a}$ mit Brom liefert im Gegensatz zu den Oxidationen mit Iod schlecht zu trennende Produktgemische. Wird die Oxidation in Acetonitril/Toluol-Lösung durchgeführt so erhält man vierfach protonierte Verbindungen $[(\mathbf{1b}^+)H_4](Br)_2(Br_3)_2$ und $[(\mathbf{1a})H_4][Br_3]_4$ (Abbildung A5, Ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle A2 und A3 zusammengestellt). Wobei hier die Protonierung wahrscheinlich vor der Bromierung stattfindet. In reinen Acetonitrillösungen findet eine Oxidation und anschließende Substitution der Protonen am Ring durch Brom statt. Sodass neben dem oxidierten $\mathbf{1a}$ -Salz ebenfalls die substituierte Verbindung $\mathbf{1b}^+(Br_3)_2$ und ein $(\mathbf{1a}H_4)^{4+}$ -Salz erhalten werden. Die Molekülstruktur des $(\mathbf{1b}^+)^{2+}$ -Kations ist in Abbildung 33 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert aus Dichlormethanlösungen in der Zusammensetzung $\mathbf{1b}^+(Br_3)_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ aus. Die Tribromidanionen wechselwirken mit den Bromsubstituenten des $(\mathbf{1b}^+)^{2+}$ -Kations (Abbildung A6). Der $Br \cdots Br$ -Abstand des Br1 zum Br3 beträgt 368.4 pm. Die $Br-Br$ -Abstände in den Tribromidanionen betragen 251.21(10) pm (Br2-Br4) und 258.74(10) pm

(Br2-Br3). Im Vergleich zu dem relativ symmetrischen Tribromidanion in $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2\text{BrBr}_3$ (Br-Br 253 und 254 pm)^[111] und dem nicht symmetrischen Tribromidanion in CsBr_3 (Br-Br 244 und 270 pm)^[111] liegt das Tribromidanion in $\mathbf{1b}'(\text{Br}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ nicht vollständig symmetrisch vor. Der (Br-Br-Br)-Bindungswinkel beträgt $177.173(19)^\circ$ und entspricht der Größe nach den gefundenen Literaturwerten.^[112] Der C_6 -Ring liegt im Vergleich zu dem C_6 -Ring im $\mathbf{1b}^{2+}$ -Kation mit einem (C3-C2-C1-C3)-Diederwinkel von $4.9(4)^\circ$ etwas weniger verdreht vor. Die C3-Br1-Bindungslänge im $(\mathbf{1b}')^{2+}$ -Kation beträgt 190.1(3) pm (Tabelle 21). Die zwei C-N-Bindungslängen C1-N1 mit 133.4(3) pm und die N1-C4 mit 133.7(4) pm sind annähernd gleich. Die N5-C9-Bindungslänge ist mit 131.9(4) pm im Vergleich zu der im

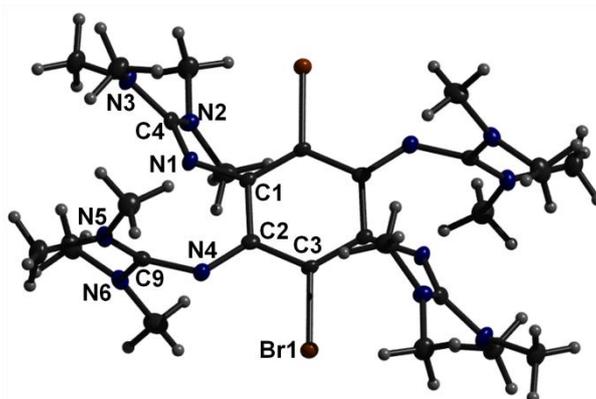


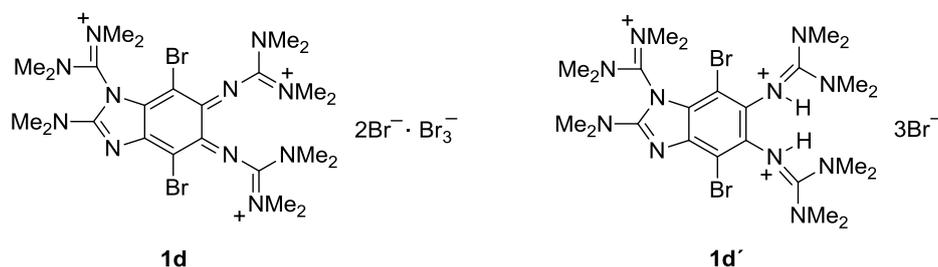
Abbildung 33. Molekülstruktur von $(\mathbf{1b}')^{2+}$ -Kation. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 21. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $(\mathbf{1b}')^{2+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	133.4(3)	N2-C4	134.3(4)
C2-N4	129.0(4)	N3-C4	135.8(4)
N1-C4	133.7(4)	N5-C9	131.9(4)
N4-C9	136.5(4)	N6-C9	135.2(4)
C1-C2	151.4(4)	C2-C3	143.6(4)
C1-C3	136.2(4)	N...N	272.2
C3-Br1	190.1(3)		
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	126.5(3)	C2-N4-C9	127.6(3)
N1-C4-N2	124.0(3)	N4-C9-N5	119.9(3)
N1-C4-N3	116.9(3)	N4-C9-N6	117.9(3)
N2-C4-N3	118.9(3)	N5-C9-N6	121.0(3)
C1-C2-C3	118.6(3)	C2-C1-C3	117.4(2)
C2-C3-Br1	115.3(2)	C2-C3-C1	123.8(3)
C1-C3-Br1	120.7(2)		

$\mathbf{1b}^{2+}$ -Kation um ca. 1 pm verkürzt. Der N...N-Abstand ist mit 272.2 pm um ca. 3 pm gegenüber dem im $\mathbf{1b}^{2+}$ -Kation verkürzt. Die Restlichen Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nur gering von denen im $\mathbf{1b}^{2+}$ -Kation.

Beim Stehenlassen von mit Toluol versetzten $\mathbf{1b}'(\text{Br}_3)_2$ -Acetonitrillösungen kristallisieren mit der Zeit die in Schema 27 dargestellten Verbindungen $\mathbf{1d}$ und $\mathbf{1d}'$ aus. Bei diesen Verbindungen spaltet eine NMe_2 -Gruppe ab und es kommt zur Ausbildung eines neuen Fünfringes. Eine ähnliche Ringschlussreaktion wurde bei dem mit Iod zweifach oxidiertem 1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin beobachtet. Hier zersetzt sich das oxidierte



Schema 27. Benzimidazolderivate $\mathbf{1d}$ und $\mathbf{1d}'$.

Produkt in Acetonitrillösungen bei Raumtemperatur unter Ringschlussbildung und Abspaltung einer Methylgruppe.^[64] Im Gegensatz dazu wurde keine solche Umwandlung bei $\mathbf{1a}(\text{I}_3)_2$ und $\mathbf{1b}(\text{I}_3)_2$ beobachtet. Die Verbindung $\mathbf{1d}$ kristallisiert als grün gefärbte Kristalle aus und enthält zwei Acetonitrilmoleküle und ein Wassermolekül pro Formeleinheit. Das $\mathbf{1d}'$ kristallisiert als farblose Kristalle mit je einem Molekül Acetonitril und Wasser pro Formeleinheit aus. Die Molekülstruktur des kationischen Teils der beiden Verbindungen $\mathbf{1d}$ und $\mathbf{1d}'$ ist in Abbildung 34 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in

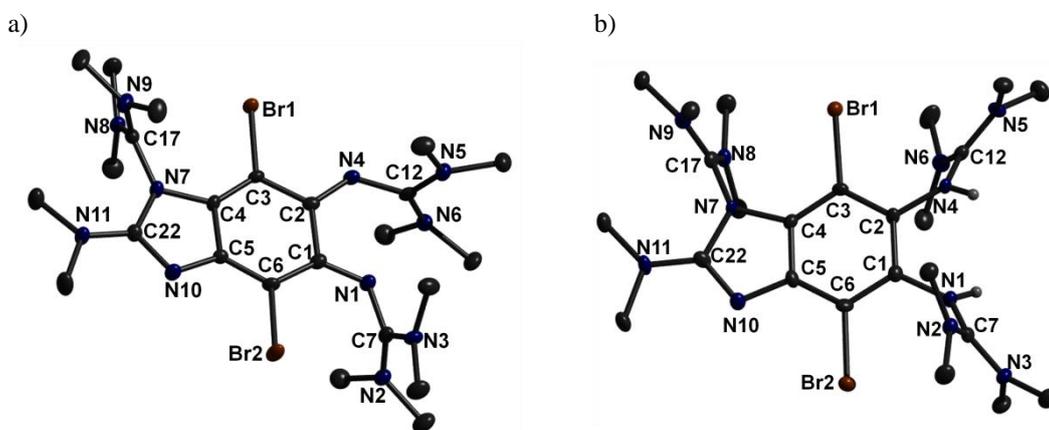


Abbildung 34. Kationen der Verbindungen a) $\mathbf{1d}$ und b) $\mathbf{1d}'$. Die Methylprotonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

Tabelle A4 und A5 im Anhang aufgelistet. Die Bindungslängen im Imidazolfragment unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die N7-C22-Bindungslänge ist bei beiden Verbindungen annähernd gleich und beträgt 142.3(4) pm im **1d** und 142.7(4) pm im **1d'**. Die N10-C22-Bindung ist bei **1d** mit 134.1(4) pm etwas länger im Vergleich zu der Bindung im **1d'**-Molekül (131.8(5) pm). Im Gegensatz dazu ist die N11-C22-Bindung mit 130.8(4) pm bei **1d** um ca. 3 pm gegenüber der Bindung bei **1d'** (134.3(5) pm) kürzer. Die Bindungslängen innerhalb des C₆-Rings unterscheiden sich dagegen stark. Im **1d'**-Molekül betragen die drei Bindungen C1-C2, C1-C6 und C4-C5 annähernd 140 pm und die restlichen drei Bindungslängen liegen bei ca. 138 pm. Im **1d**-Molekül dagegen haben alle sechs Bindungen unterschiedliche Längen, wobei die C1-C2-Bindung mit 153.6(4) pm die längste und C3-C4-Bindung mit 134.2(4) pm die kürzeste Bindung darstellen. Die Bindungslängen der beiden Guanidineinheiten N1-C7(NMe₂)₂ und N4-C12(NMe₂)₂ im **1d'**-Molekül unterscheiden sich im Wesentlichen nicht von denen der vierfach protonierten Verbindung [1aH₄]Cl₄.

Die Verbindung **2a** kann ebenso leicht in Acetonitrillösungen mit Iod oxidiert werden wie **1a**. Es entsteht ebenfalls eine dunkelgrün gefärbte Lösung, aus welcher nach einiger Zeit dunkle metallisch glänzende Kristalle der Zusammensetzung **2a**(I₃)₂ auskristallisieren. Im ¹H NMR-Spektrum in Acetonitril erscheint das Signal für die beiden Protonen am Sechsring bei 5.26 ppm und das Singulett für die 24 Protonen der Methylgruppen bei 2.74 ppm. Die 16 Ethylenprotonen ergeben im Gegensatz zu dem Singulett im neutralen **2a** ein Multipllett zwischen 3.70 und 3.61 ppm. Die Elementaranalyse bestätigt eine Verbindung der Zusammensetzung **2a**(I₃)₂. Im UV-Vis-Spektrum von **2a**(I₃)₂ in Dichlormethan erscheinen die

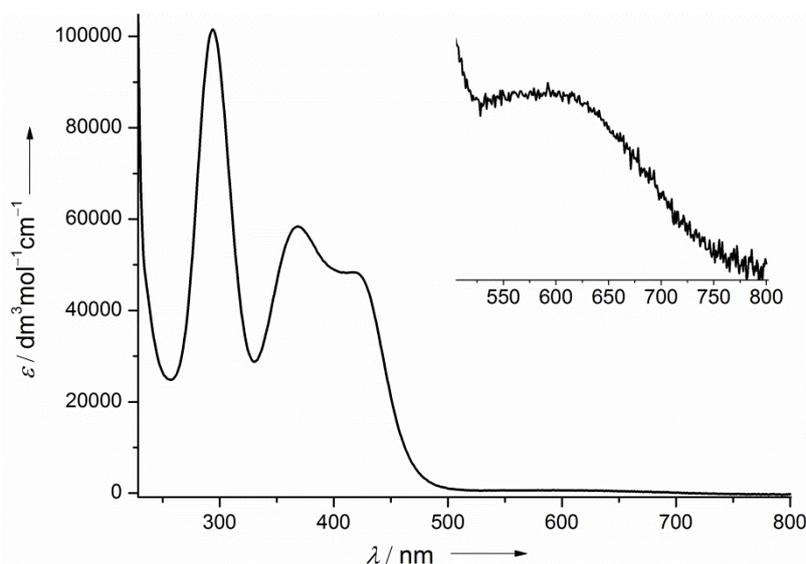


Abbildung 35. UV-Vis von **2a**(I₃)₂ in Dichlormethan ($c = 1.43 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

zwei Absorptionen des Triiodidanions bei 294 und 368 nm. Wie bereits bei der Verbindung **1b**(I₃)₂ erscheint eine Absorption bei ca. 417 nm als Schulter im Spektrum. Ebenfalls ist eine schwache Bande bei 592 nm im sichtbaren Bereich des Spektrums zu erkennen. Um messbare Kristalle der oxidierten Verbindung zu erhalten wurde **2a** in einer Dichlormethanolösung an Luft oxidiert und anschließend mit NH₄PF₆ versetzt. Nach Überschichten der Lösung mit Diethylether kristallisiert **2a**(PF₆)₂ in Form dunkel gefärbter Kristalle aus. Zum gleichen Ergebnis gelangt man durch stehenlassen von [2aH₂](PF₆)₂-Lösungen an der Luft. Die Molekülstruktur der **2a**²⁺-Kationen ist in Abbildung 36 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Der C₆-Ring ist im Vergleich zu dem im **1a**²⁺-Kation nur leicht verzerrt (C3-C1-C2-C3 4.4(4)°).

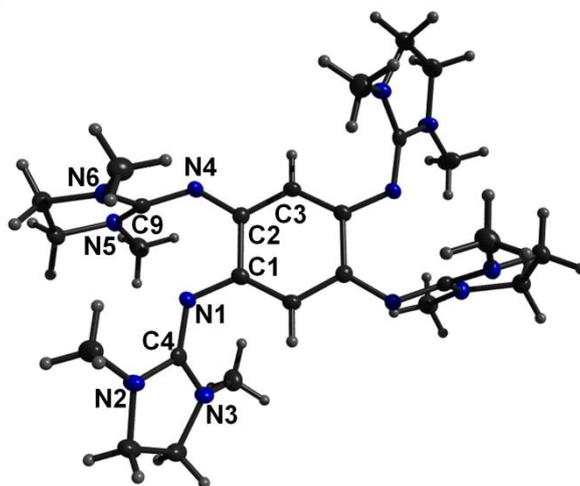


Abbildung 36. Molekülstruktur des **2a**²⁺-Kations. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 22. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im **2a**²⁺-Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	134.5(3)	N2-C4	134.4(3)
C2-N4	131.1(4)	N3-C4	133.6(3)
N1-C4	133.7(3)	N5-C9	134.1(3)
N4-C9	135.4(3)	N6-C9	132.5(3)
C1-C2	150.6(4)	C2-C3	140.9(4)
C1-C3	136.9(4)	N...N	274.5
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	122.0(2)	C2-N4-C9	127.5(2)
N1-C4-N2	121.1(3)	N4-C9-N5	122.9(2)
N1-C4-N3	128.2(2)	N4-C9-N6	123.8(2)
N2-C4-N3	110.5(2)	N5-C9-N6	111.2(2)
C1-C3-C2	122.4(3)	C2-C1-C3	118.6(2)

Die N4-C9-Bindung liegt mit einem Diederwinkel von $173.3(2)^\circ$ (C9-N4-C2-C3) annähernd in der C_6 -Ringebene. Diese ist jedoch im Vergleich zu der Bindung im unverbrückten Kation $\mathbf{1a}^{2+}$ um ca. 3° herausgedreht. Die N1-C4-Bindung dagegen ist viel weniger aus der C_6 -Ringebene herausgedreht ((C4-N1-C1-C3)- $10.5(4)^\circ$). Die drei C-N-Bindungslängen in der N1-C4(NMe₂)₂-Einheit liegen im Durchschnitt bei 133.9 pm. Die C1-N1-Bindung ist mit fast 7 pm im Vergleich zu dem neutralen Molekül $\mathbf{2a}$ auf 134.5(3) pm verkürzt. Die Bindungslängen in der N4-C9(NMe₂)₂-Einheit unterscheiden sich etwas mehr voneinander. Die C2-N4-Bindung ist mit 131.1(4) pm kürzer als die C1-N1-Bindung. Dagegen liegt die N4-C9-Bindung mit 135.4(3) pm im Vergleich zu der N1-C4-Bindung (133.7(3) pm) etwas verlängert vor. Die zwei C-N_{Amin}-Bindungslängen liegen bei 134.1(3) pm (N5-C9) und 132.5(3) pm (N6-C9). Der Verlust zweier Elektronen hat ein Absinken des N···N-Abstandes zur Folge. Dieser beträgt im $\mathbf{2a}^{2+}$ -Kation nur noch 274.5 pm und ist im Vergleich zum neutralen Molekül $\mathbf{2a}$ um 23 pm verkürzt. Im IR-Spektrum liegen die beiden Signale für das Hexafluorophosphatanion bei 841 und 557 cm^{-1} . Die Signale im ^1H NMR-Spektrum in Acetonitril unterscheiden sich in ihrer Verschiebung nicht von denen der $\mathbf{2a}(\text{I}_3)_2$ -Verbindung. Das UV-Vis-Spektrum von $\mathbf{2a}(\text{PF}_6)_2$ in Acetonitril ist in Abbildung 37 dargestellt.

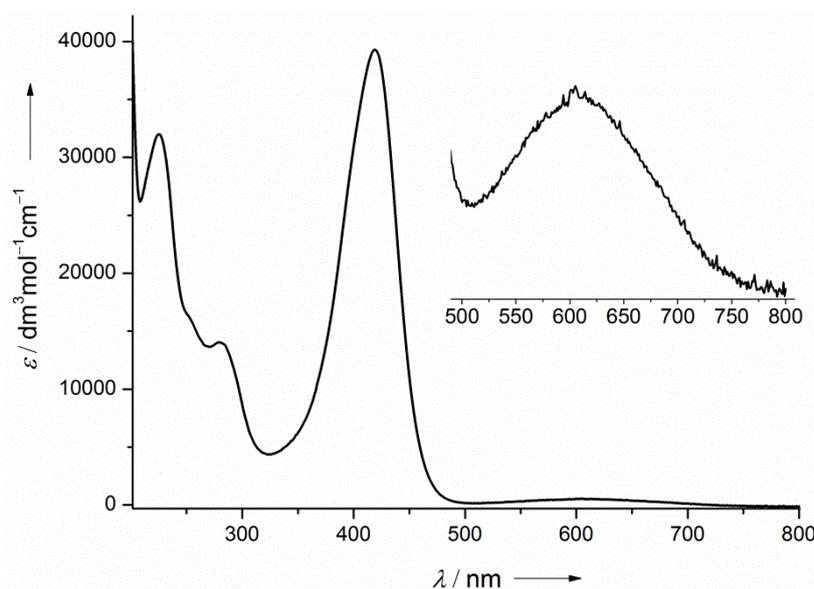


Abbildung 37. UV-Vis von $\mathbf{2a}(\text{PF}_6)_2$ in Acetonitril ($c = 0.71 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Eine starke Absorptionsbande mit einem Extinktionskoeffizienten von $3.93 \cdot 10^4$ befindet sich bei 419 nm. Zwei weitere Banden erscheinen im Bereich der kürzeren Wellenlängen bei 279 und 225 nm. Darüber hinaus ist eine sehr schwache Bande bei 605 nm ($\epsilon = 0.05 \cdot 10^4$) zu erkennen.

So wie die zweifach protonierten Verbindungen $[\mathbf{1aH}_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\mathbf{2aH}_2](\text{PF}_6)_2$ im Vergleich zu den vierfach protonierten $[\mathbf{1aH}_4]\text{Cl}_4$ und $[\mathbf{2aH}_4]\text{Cl}_4$ noch redoxaktiv sind, können die oxidierten Verbindungen weiterhin als Brønsted-Base fungieren. In Abbildung 38a ist der kationische Teil der Verbindung $[\mathbf{2aH}_2](\text{BF}_4)_4$, welche bei der Nitrierung von $\mathbf{2a}$ mit NO_2BF_4 isoliert werden konnte, als Beispiel dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in Form orange gefärbter Kristalle aus einer Dichlormethanolösung in der Zusammensetzung $[\mathbf{2aH}_2](\text{BF}_4)_4$ mit je zwei Molekülen Dichlormethan und einem Molekül Wasser pro Formeleinheit aus. Es wurden bisher nur einfach bzw. zweifach protonierte Verbindungen dieser Art gefunden. Ob eine Protonierung aller vier Guanidineinheiten nach der Oxidation ebenfalls noch möglich ist muss noch geklärt werden. In Abbildung 38b ist das $[\mathbf{1b}^+\text{H}]^{3+}$ -Kation als Beispiel einer einfach protonierten und zweifach oxidierten Spezies gezeigt.

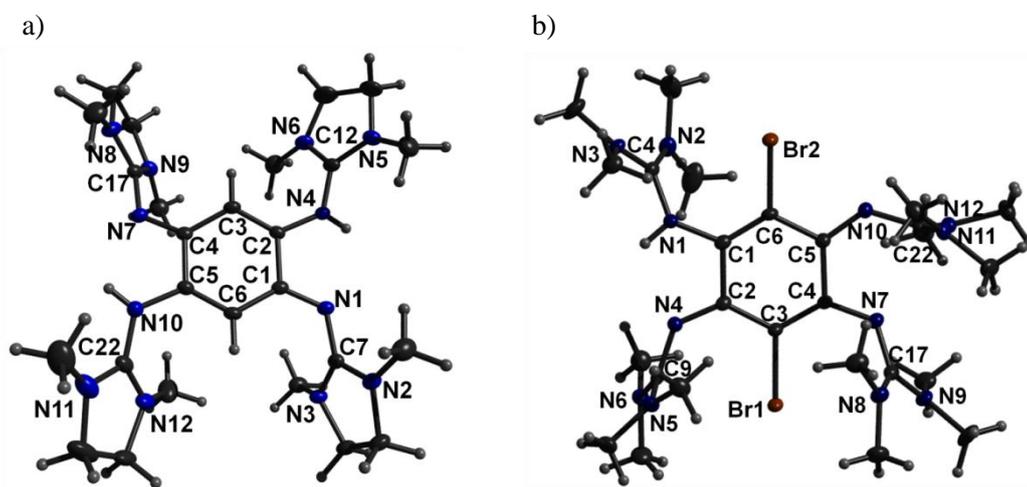


Abbildung 38. a) Molekülstruktur des $[\mathbf{2aH}_2]^{4+}$ -Kations der Verbindung $[\mathbf{2aH}_2](\text{BF}_4)_4$. b) Molekülstruktur des $[\mathbf{1b}^+\text{H}]^{3+}$ -Kations der Verbindung $[\mathbf{1b}^+\text{H}](\text{Br}_3)_3$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die $[\mathbf{1b}^+\text{H}](\text{Br}_3)_3$ Verbindung kristallisiert in Form dunkelroter Kristalle aus Acetonitrillösungen mit einem Molekül Acetonitril pro Formeleinheit. Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel der beiden Verbindungen sind in Tabelle A6 und A7 im Anhang zusammengestellt. Durch die Protonierung verlängert sich der Bindungsabstand des protonierten Stickstoffatoms der Guanidingruppe an den Sechsring im Vergleich zu der oxidierten Substanz um ca. 4 pm. Ebenso werden die N-C(NMe₂)₂-Bindungen aller vier Guanidingruppen auf ca. 137 pm verlängert und die C-N_{Amin}-Abstände liegen nach der Protonierung zwischen 131 und 134 pm. Auffallend ist, dass in beiden Fällen das Proton sehr

weit in die Ebene der beiden Stickstoffatome hineinragt und dass der N···N-Abstand stark im Vergleich zu entsprechenden oxidierten Verbindung abnimmt. Im Fall der einfachprotonierten Verbindung $[\mathbf{1b}^{\text{H}}](\text{Br}_3)_3$ beträgt der N1···N4-Abstand nur noch 254.1 pm und ist im Vergleich zu dem Abstand im $(\mathbf{1b}^{\text{H}})^{2+}$ um fast 18 pm verkürzt. Das lässt vermuten dass bei diesen Verbindungen im Gegensatz zu den vorgestellten neutralen Basen stabile intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können.

Wie im Fall von $\mathbf{1a}(\text{I}_3)_2$ findet bei $\mathbf{2a}(\text{I}_3)_2$ eine Substitution der Wasserstoffatome am C_6 -Ring durch Iod in DMSO-Lösung statt. Die Verbindung $\mathbf{2b}(\text{I}_3)_2$ kristallisiert aus Acetonitril in Form dunkler Kristalle aus. Die Molekülstruktur des $\mathbf{2b}^{2+}$ -Kations und das Packungsbild der Moleküle im Kristall sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Triiodidanionen sind mit einem I-I-Winkel von $177.672(12)^\circ$ im Vergleich mit denen der Verbindungen $\mathbf{1a}(\text{I}_3)_2$ und $\mathbf{1b}(\text{I}_3)_2$ nicht linear. Die I-I-Bindungslängen betragen 291.38(9) und 290.96(10) pm. Der C_6 -Ring

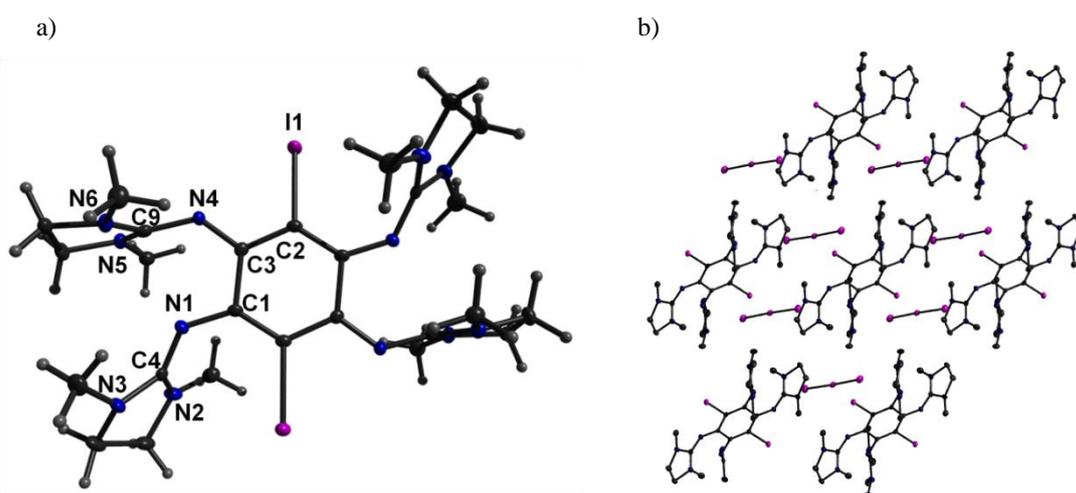


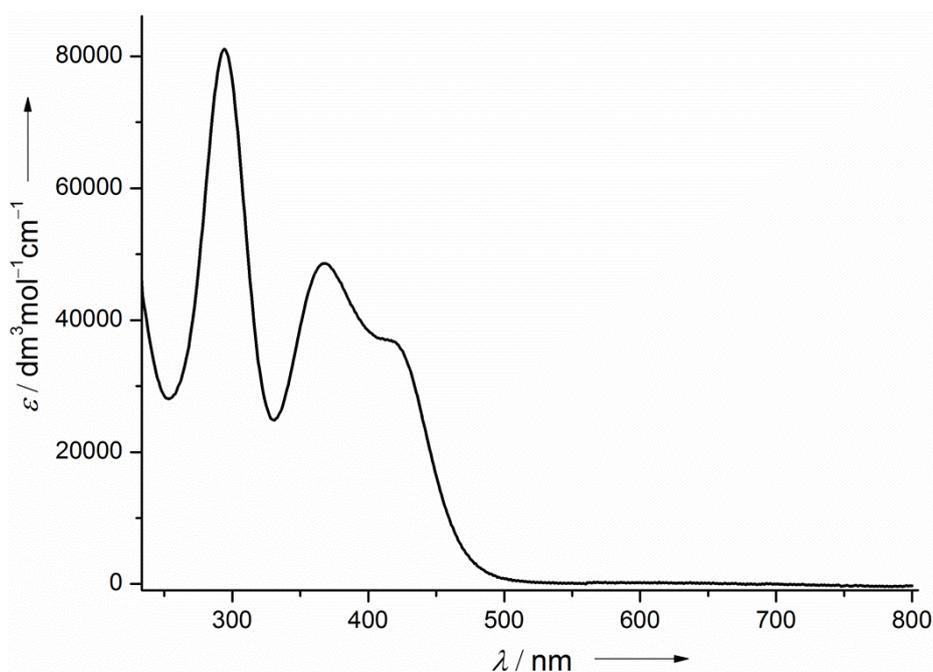
Abbildung 39. a) Molekülstruktur des Kations $\mathbf{2b}^{2+}$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Packungsbild von $\mathbf{2b}(\text{I}_3)_2$ im Kristall. Protonen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

liegt mit einem Diederwinkel von $1.2(5)^\circ$ ($\text{C}_2\text{-C}_3\text{-C}_1\text{-C}_2$) im Gegensatz zu der reduzierten Verbindung $\mathbf{2b}$ nahezu planar vor. Die N4-C9-Bindung liegt mit einem Diederwinkel von $178.0(4)^\circ$ ($\text{C}_9\text{-N}_4\text{-C}_3\text{-C}_2$) in der C_6 -Ebene während die N1-C4-Bindung mit $31.4(6)^\circ$ ($\text{C}_4\text{-N}_1\text{-C}_1\text{-C}_2$) aus dieser herausgedreht ist. Die bestehenden Bindungslängen und -winkel im $\mathbf{2b}^{2+}$ -Kation sind in (Tabelle 23) aufgelistet und entsprechen weitestgehend den Bindungslängen und -winkeln im $\mathbf{2a}^{2+}$ -Kation. Ausnahme besteht in dem C1-N1-C4-Winkel welcher um 6 pm gegenüber dem im $\mathbf{2a}^{2+}$ -Kation vergrößert ist. Dieser beträgt im $\mathbf{2b}^{2+}$ -Kation

Tabelle 23. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $2\mathbf{b}^{2+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	133.4(4)	N2-C4	134.3(5)
C3-N4	129.6(4)	N3-C4	135.0(5)
N1-C4	132.0(5)	N5-C9	133.4(4)
N4-C9	135.7(5)	N6-C9	132.5(5)
C1-C2	137.8(5)	C2-C3	142.7(5)
C1-C3	151.5(5)	N...N	271.6
C3-I1	210.0(4)		
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	128.0(3)	C3-N4-C9	128.8(3)
N1-C4-N2	127.2(3)	N4-C9-N5	123.2(3)
N1-C4-N3	122.2(3)	N4-C9-N6	122.9(3)
N2-C4-N3	110.1(3)	N5-C9-N6	112.5(3)
C1-C2-C3	122.7(3)	C2-C1-C3	117.3(3)
C1-C2-I1	121.8(3)	C3-C2-I1	115.2(2)

128.0(3)° und entspricht annähernd dem C3-N4-C9-Winkel der benachbarten Guanidineinheit (\sphericalangle C3-N4-C9 128.8(3)°). Ebenso verringert sich der N...N-Abstand der benachbarten Guanidingruppen. Dieser beträgt nach der Substitution noch 271.6 pm und ist im Vergleich zu $2\mathbf{a}^{2+}$ -Kation um 3 pm kleiner. Das UV-Vis-Spektrum von $2\mathbf{b}(\text{I}_3)_2$ in Dichlormethan (Abbildung 40) enthält zwei starke Absorptionen bei 294 nm ($\epsilon = 8.11 \cdot 10^4$) und 368 nm ($\epsilon = 4.86 \cdot 10^4$) und eine Schulter bei ca. 416 nm.

Abbildung 40. UV-Vis von $2\mathbf{b}(\text{I}_3)_2$ in Dichlormethan ($c = 1.02 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Als Zwischenprodukt der Substitutionsreaktion von $1a^{2+}$ und $2a^{2+}$ mit Iod konnten die beiden in Abbildung 41 dargestellten monoiodierten Salze isoliert werden. Im 1H NMR-Spektrum in deuteriertem Acetonitril erscheint ein Signal für das verbliebene Proton am Sechsring bei 4.46 ppm für das monoiodierte $1a^{2+}$ und bei 4.62 ppm für das monoiodierte $2a^{2+}$ Salz. Beide Salze kristallisieren mit zwei Triiodidanionen aus. Ausgesuchte strukturelle Parameter der beiden Verbindungen sind in Tabelle A8 und A9 zusammengestellt. Aufgrund des sterischen Anspruchs des Iodsubstituenten kommt es zu einem Ausweichen der benachbarten Guanidingruppen. Die C-I-Bindungsläng beträgt 210.2(7) pm (monoiodierte $1a^{2+}$) und 210.3(8) pm (monoiodierte $2a^{2+}$) und entspricht den gefundenen Bindungslängen in den disubstituierten Verbindungen.

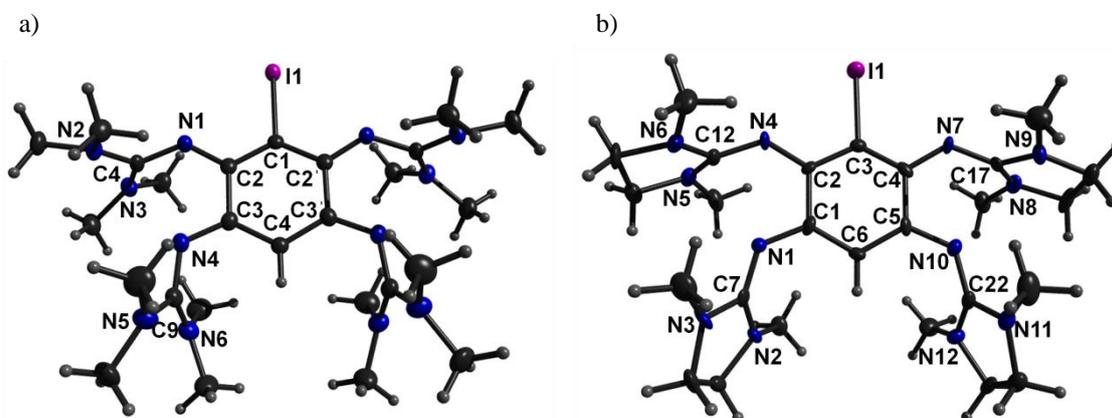


Abbildung 41. Kationischer Teil des monoiodierten Salzes der Verbindung a) $1a^{2+}$ und b) $2a^{2+}$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Oxidation der beiden nitrierten Verbindungen $1c$ und $2c$ gelingt ebenfalls leicht mit elementarem Iod. Bei dem Umsatz von $1c$ mit Iod in Dichlormethan entsteht $1cI_2$ in guten Ausbeuten. Es kristallisiert aus mit Diethylether überschichteten Acetonitrillösungen in Form roter Kristalle. Im Gegensatz zu anderen mit Iod oxidierten Verbindungen entstehen hier keine Triiodidanionen. Die Molekülstruktur des $1c^{2+}$ -Kations und das Packungsbild im Kristall der Verbindung $1cI_2$ sind in Abbildung 42 dargestellt. Der Sechsring der Verbindung liegt mit einem Diederwinkel von $3.2(2)^\circ$ (C3-C2-C1-C3) im Vergleich zu dem neutralen $1c$ Molekül ($C2-C3-C1-C2$ $2.2(2)^\circ$) nur wenig verdreht vor. Durch die Abnahme des N...N-Abstandes nach der Oxidation um ca. 15 pm verringert sich die Abstoßung zwischen den Nitrosubstituenten und den Guanidingruppen. Dadurch drehen sich die Nitrogruppen etwas mehr in die C_6 -Ebene hinein. Die Diederwinkel betragen $53.5(2)^\circ$ (C2-C3-N7-O1) und

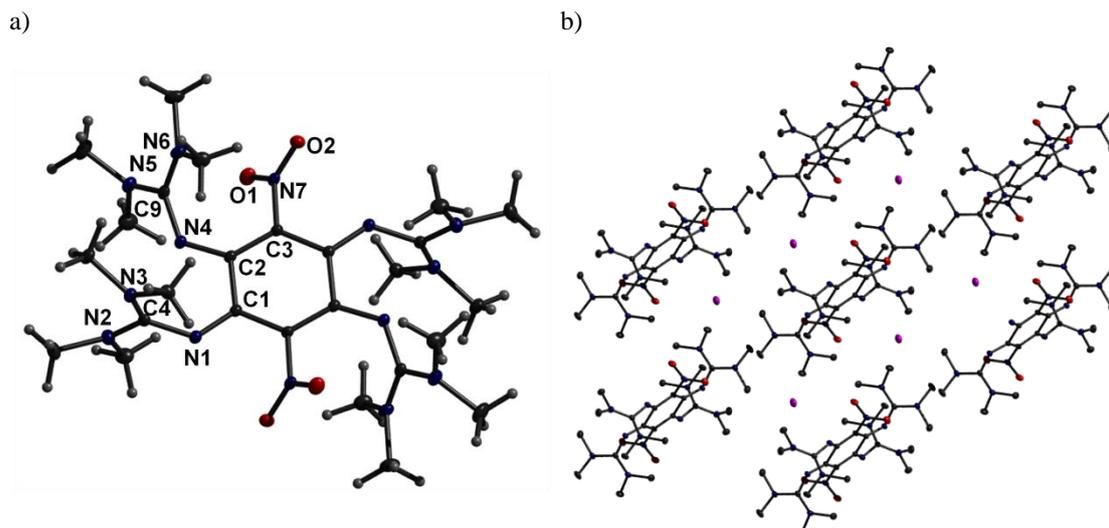


Abbildung 42. a) Molekülstruktur des $1c^{2+}$ -Kations. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Packungsbild von $1cI_2$ im Kristall. Die Protonen sind nicht mit abgebildet.

$59.7(2)^\circ$ (C1-C3-N7-O2). Dementsprechend wird die C3-N7-Bindungslänge mit 146.56(17) pm etwas verkürzt und die N7-O1(O2)-Bindungsabstände sind mit 123.48(17)(122.68(17)) pm etwas verlängert (Tabelle 24). Wie auch in anderen oxidierten Verbindungen ist der Bindungsabstand zwischen den beiden guanidinosubstituierten Kohlenstoffatomen des C₆-Rings mit 151.21(18) pm am größten. Die kürzeste Bindungslänge liegt bei 138.81(18) pm

Tabelle 24. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $1c^{2+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	129.16(17)	N2-C4	132.81(18)
C2-N4	132.02(17)	N3-C4	134.62(19)
N1-C4	136.82(18)	N5-C9	134.30(18)
N4-C9	135.58(17)	N6-C9	133.85(19)
C1-C2	151.21(18)	C2-C3	138.81(18)
C1-C3	142.27(19)	N...N	272.2
C3-N7	146.56(17)		
N7-O1	123.48(17)	N7-O2	122.68(17)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	127.71(12)	C2-N4-C9	125.28(12)
N1-C4-N2	119.41(13)	N4-C9-N5	117.21(13)
N1-C4-N3	117.82(13)	N4-C9-N6	122.04(12)
N2-C4-N3	121.46(12)	N5-C9-N6	120.62(12)
C1-C2-C3	116.72(11)	C2-C1-C3	118.36(11)
O1-N7-O2	123.78(12)	C1-C3-C2	124.83(12)
C3-N7-O1	117.48(12)	C3-N7-O2	118.74(12)

und ist im Vergleich mit der entsprechenden Länge im $\mathbf{1a}^{2+}$ -Kation um ca. 2 pm länger. Die N1-C4-Bindung steht mit einem Diederwinkel von $170.0(1)^\circ$ (C4-N1-C1-C3) im Vergleich zu der entsprechenden Bindung im $\mathbf{1a}^{2+}$ -Kation etwas weiter aus der C6-Ringebene heraus. Die N4-C9-Bindung ist im Gegensatz dazu mit $17.4(3)^\circ$ (C9-N4-C2-C3) etwas weniger herausgedreht. Aus diesem Grund unterscheiden sich die drei C-N-Bindungslängen in den Guanidineinheiten N1-C4(NMe₂)₂ und N4-C9(NMe₂)₂ nur sehr wenig. Ebenso ist die Differenz zwischen den Bindungslängen C1-N1 und C2-N4 mit 129.16(17) pm und 132.02(17) pm kleiner im Vergleich mit dem im $\mathbf{1a}^{2+}$ -Kation. Im UV-Vis Spektrum der Verbindung $\mathbf{1cI}_2$ tritt eine intensive Absorptionsbande bei 390 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $4.13 \cdot 10^4$ auf (Abbildung 43). Darüber hinaus ist eine weniger intensive Bande bei 532 nm ($\epsilon = 0.30 \cdot 10^4$) zu erkennen.

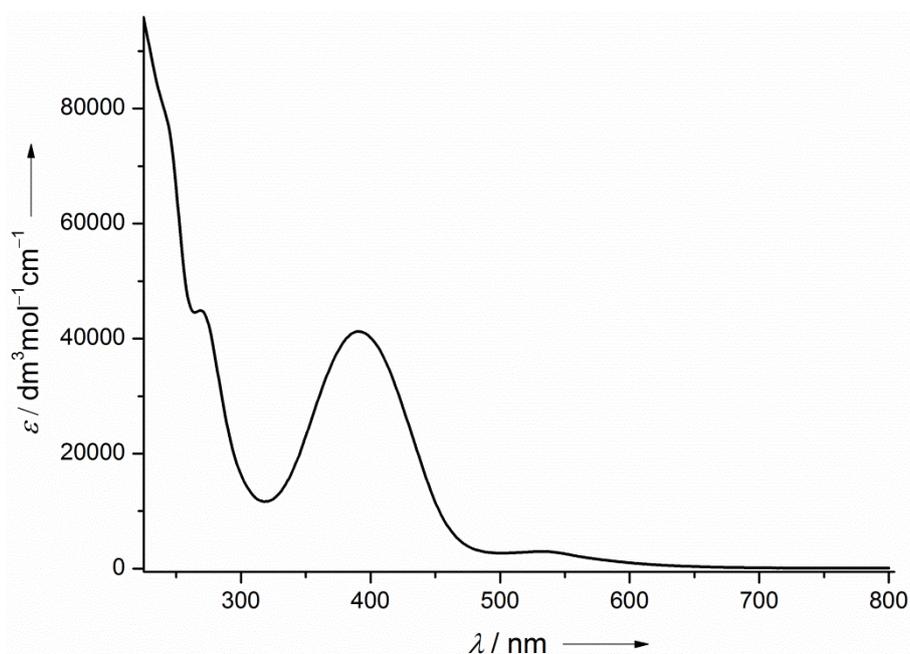


Abbildung 43. UV-Vis von $\mathbf{1cI}_2$ in Dichlormethan ($c = 1.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Bei der Umsetzung von $\mathbf{2c}$ mit Iod erhält man ebenfalls rot gefärbte Kristalle der oxidierten Verbindung. Eine Strukturaufklärung mittels Röntgenspektroskopie lieferte keine Ergebnisse. Das UV-Vis-Spektrum der entstandenen Verbindung in Dichlormethan ist in Abbildung 44 dargestellt. Die intensive Absorptionsbande bei 295 nm zeigt die Anwesenheit von Triiodidanionen in Lösung. Der Vergleich der Extinktionskoeffizienten dieser Verbindung ($\epsilon = 7.97 \cdot 10^4$) mit dem der Verbindung $\mathbf{2b(I}_3)_2$ ($\epsilon = 8.11 \cdot 10^4$) lässt darauf schließen dass zwei Triiodidanionen im Kristall vorliegen. Die Elementaranalyse bestätigt eine Verbindung der

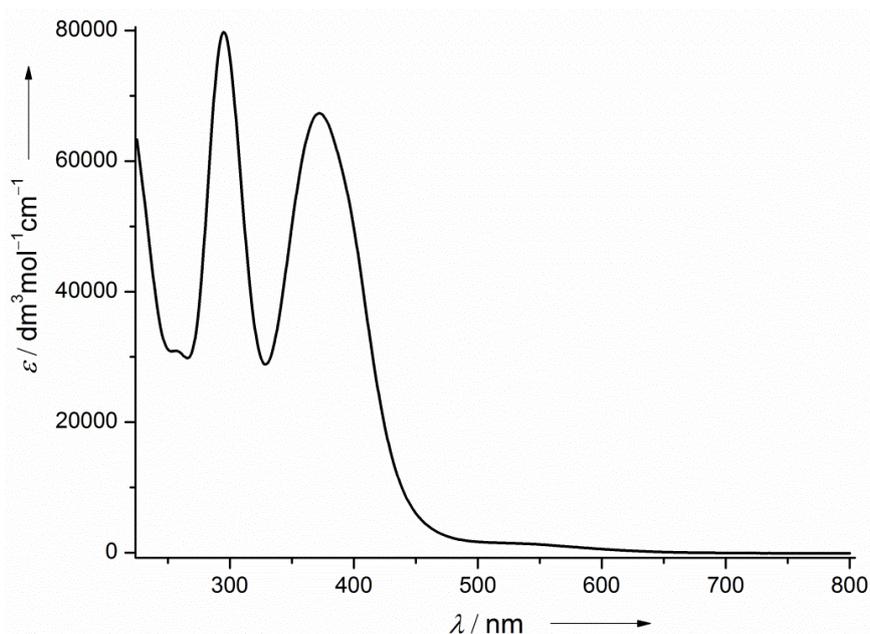
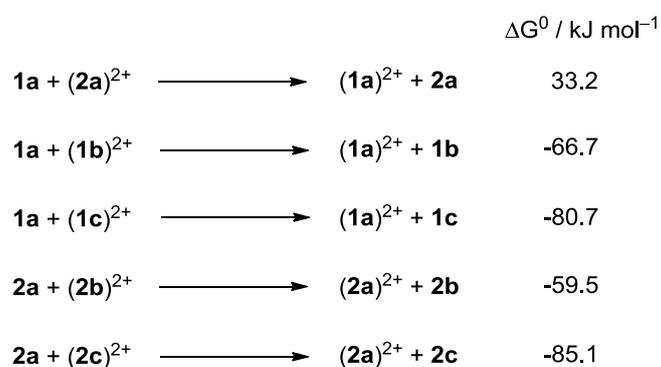


Abbildung 44. UV-Vis von $2\mathbf{c}(\text{I}_3)_2$ in Dichlormethan ($c = 1.44 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Zusammensetzung $2\mathbf{c}(\text{I}_3)_2$. Die zweite spezifische Absorptionsbande des Triiodidanions bei 368 nm wird durch die intensive Bande bei 372 nm überlagert. Zusätzlich ist eine weitere Absorptionsbande bei ca. 520 nm zu erkennen. Im ESI⁺-Massenspektrum erscheint ein Molekülpeak des zweifach geladenen $2\mathbf{c}^{2+}$ -Kations bei 306 mit einer Intensität von 100 %.

Um eine relative Abstufung der Elektronendonator-Stärke der vorgestellten Verbindungen $1\mathbf{a}-1\mathbf{c}$ und $2\mathbf{a}-2\mathbf{c}$ zu erhalten, können wie bereits gezeigt die HOMO-Energiewerte der einzelnen Basen miteinander verglichen werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in einem Vergleich der Änderung der Freien Enthalpie für Elektronenübertragungsreaktionen. Hierzu wurden die ΔG^0 -Werte für die in Schema 28 aufgeführten Gasphasenreaktionen berechnet. Dabei wurde eine theoretische Übertragung von zwei Elektronen zwischen einer neutralen



Schema 28. Thermodynamische Betrachtung der Elektronendonator-Stärke der sechs Guanidinbasen.

und einer zweifach oxidierten Spezies in einer Gasphasenreaktion angenommen. Man erhält die folgende Reihe in der Elektronendonator-Stärke: $2\mathbf{a} > \mathbf{1a} > \mathbf{2b} > \mathbf{2c} > \mathbf{1b} > \mathbf{1c}$. Wie bei dem Vergleich der HOMO-Energien stellt $2\mathbf{a}$ das stärkste und $\mathbf{1c}$ das schwächste Reduktionsmittel dar. Ein Unterschied besteht hier darin, dass $\mathbf{2c}$ eine stärkere Elektronendonorverbindung darstellt als $\mathbf{1b}$. Bei dem Vergleich der HOMO-Energien war die Reihenfolge der beiden vertauscht. Für alle sechs Basen wurden zykelvoltammetrische Messungen durchgeführt. In Abbildung 45 sind die CV-Kurven der einzelnen Verbindungen untereinander dargestellt. Die Messungen wurden in Dichlormethanlösung unter Verwendung von

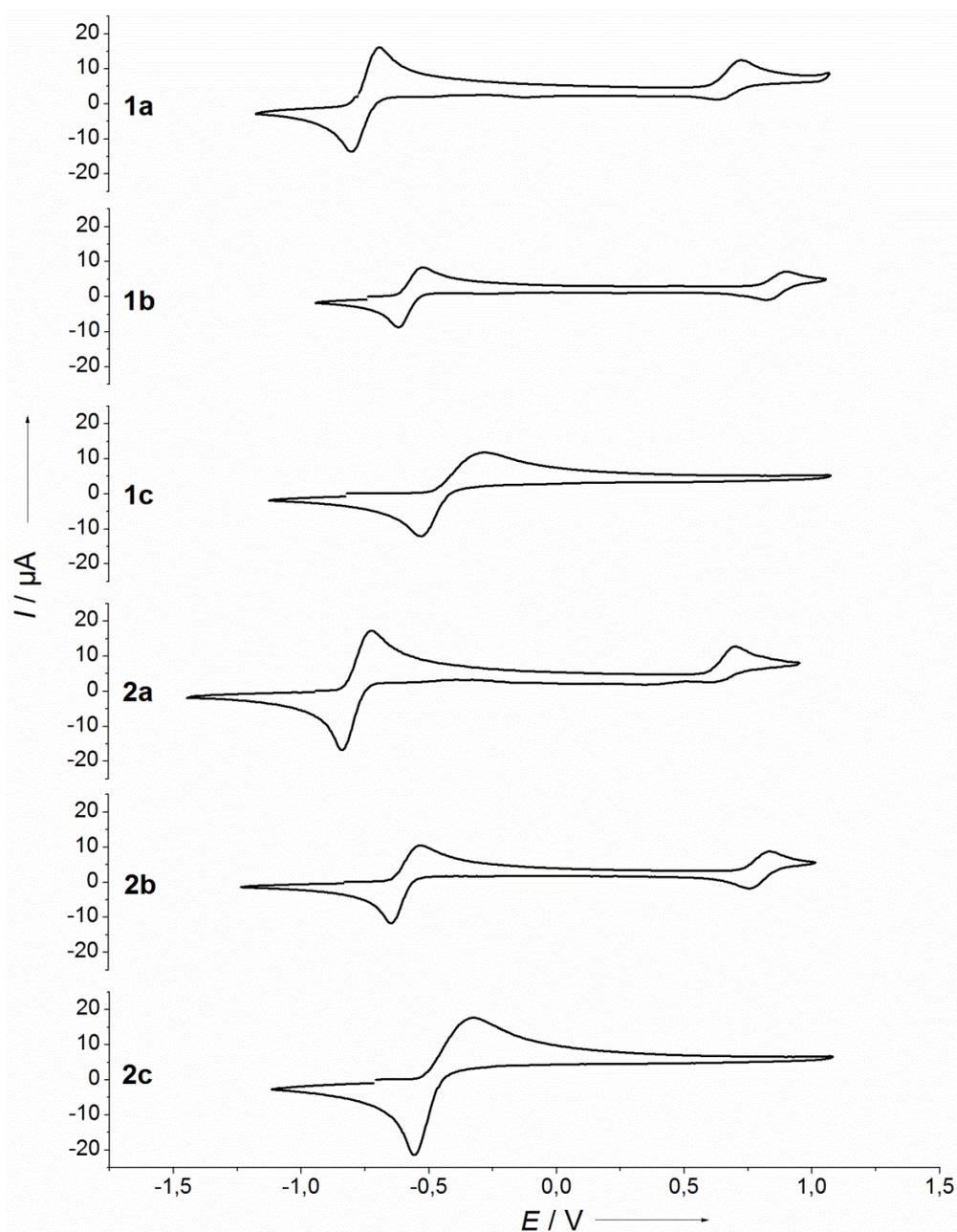


Abbildung 45. Zykelvoltammogramme von $\mathbf{1a-1c}$ und $\mathbf{2a-2c}$ in Dichlormethan.

Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde Platindblech, als Arbeitselektrode eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Referenzelektrode wurde eine mit gesättigter KCl-Lösung gefüllte Kalomelektrode (SCE) verwendet. Alle Potentialwerte sind auf das System Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc^+) referenziert. Bei allen sechs Verbindungen existiert ein Signal bei niedrigen Potentialwerten, welcher der Übertragung von zwei Elektronen entspricht. Darüber hinaus erscheint ein weiteres Signal bei größeren Potentialwerten für die Verbindungen **1a-1b** und **2a-2b**. Das Signal ist fast um die Hälfte kleiner und entspricht einem Einelektronenübergang. Bisher ist es nicht gelungen das erste Signal in zwei Einelektronenübergänge zu trennen. Auch durch das Verwenden eines Leitsalzes mit einem größeren, schwächer koordinierenden Anion ($\text{N}(\text{Bu})_4\text{B}(\text{Ph})_4$) lieferte keine Auftrennung des Signals. Quantenchemische DFT-Rechnungen (B3LYP) ergaben jedoch große ΔG^0 -Werte von ca. $+253 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für eine Disproportionierungsreaktion zweier Radikalmonokationen ($\text{x}^{\cdot+}$) in ein Dikation (x^{2+}) und eine neutrale Guanidinverbindung (x). Die den Zyklovoltammogrammen entnommene Energiewerte sind in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25. Aus den CV-Messungen entnommene Energiewerte in Volt bezogen auf Fc/Fc^+ .

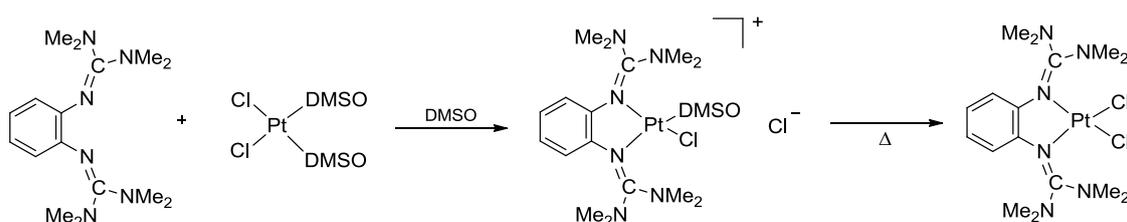
	2-electronen			1-electron		
	E_{ox}	E_{red}	$E_{1/2}$	E_{ox}	E_{red}	$E_{1/2}$
1a	-0.71	-0.82	-0.76	0.72	0.65	0.68
2a	-0.74	-0.85	-0.79	0.70	0.62	0.66
1b	-0.54	-0.64	-0.59	0.88	0.82	0.85
2b	-0.55	-0.67	-0.61	0.82	0.75	0.79
1c	-0.27	-0.54	-0.41	[a]	[a]	[a]
2c	-0.33	-0.56	-0.45	[a]	[a]	[a]

[a] Außerhalb des Lösungsmittelfensters

Dabei stellt E_{ox} das Peakpotential für den Oxidationspeak und E_{red} das Peakpotential für den Reduktionspeak dar. $E_{1/2}$ ist das aus der Mittelwertbildung der einzelnen Peakpotentiale E_{ox} und E_{red} berechnete Halbstufenpotential. Der Vergleich der E_{ox} -Werte zeigt dass **2a** das stärkste und **1c** das schwächste Reduktionsmittel in dieser Reihe darstellen. Es ergibt sich die folgende Reihenfolge in der Elektronendonorstärke der aufgeführten Basen: **2a** > **1a** > **2b** > **1b** > **2c** > **1c**. Dies entspricht der Reihe die durch den Vergleich der berechneten HOMO-Energiewerte für die Elektronendonorstärke dieser Verbindungen bereits aufgestellt wurde.

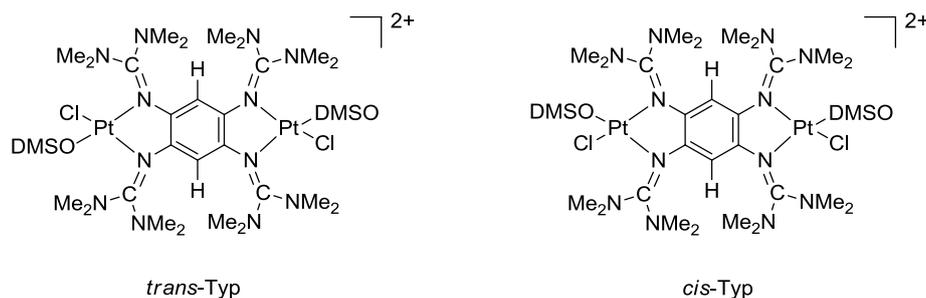
3.4 Komplexierung von **1a** und **2a** mit Platin(II)

In Anlehnung an die bereits hergestellten quadratisch-planaren Pt(II)-Komplexe des btmgb-Liganden^[100] wurde das Komplexierungsverhalten der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten redoxaktiven Liganden mit Pt(II)-Salzen untersucht. btmgb reagiert mit *cis*-Dichlorobis-(dimethylsulfoxid)platin(II) (*cis*-[Pt(DMSO)₂Cl₂]) zu dem stabilen kationischen Komplex [(btmgb)Pt(DMSO)Cl]⁺ (Schema 29). Durch die Wahl des Lösungsmittels, welches bei der Reaktion eingesetzt wird, können unterschiedliche Anionen entstehen. So erhält man bei der Verwendung von DMSO als Reaktionslösungsmittel Cl⁻ als Gegenion während [Pt(DMSO)Cl₃]⁻-Anion bei der Verwendung von Acetonitril entsteht. Durch thermische Dekomposition des [(btmgb)Pt(DMSO)Cl]Cl-Komplexes unter Vakuum gelangt man zu dem neutralen Dichlorokomplex [(btmgb)PtCl₂].



Schema 29. Komplexe von btmgb mit Pt(II).

1a reagiert etwas langsamer mit *cis*-[Pt(DMSO)₂Cl₂] in Dichlormethan als btmgb. Bei den dinuklearen kationischen Komplexen [(**1a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]²⁺ ist die Entstehung der beiden in Schema 30 abgebildeten *trans*- und *cis*-Typ Isomeren denkbar. Wie erwartet zeigen die NMR-Spektren das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den beiden Isomeren bei Raumtemperatur in Lösung. Im ¹H NMR-Spektrum (Abbildung 46) erscheinen drei Singulets im Bereich der aromatischen Protonen bei 5.31, 5.23 und 5.20 ppm. Das Signal bei 5.23 ppm



Schema 30. Isomere des [(**1a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]²⁺-Komplexes.

entspricht den beiden Protonen am Aromaten des *trans*-Isomers. Bei dem *cis*-Isomer sind die beiden aromatischen Protonen nicht mehr chemisch äquivalent und man erhält zwei Signale bei 5.31 und 5.20 ppm. Das Verhältnis des *trans*-Isomers in Bezug auf das *cis*-Isomer beträgt dabei ca. zwei zu eins. Im Bereich bei 3.07 bis 2.96 ppm liegen sechs Singulets für die Protonen der Methylgruppen der Guanidineinheiten. Das Signal bei 3.34 ppm entspricht den Methylprotonen des am Platin koordinierten DMSO im kationischen Komplex $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$. Das Signal bei 3.27 ppm stammt von den Methylprotonen des im $[\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]^-$ -Anion koordinierten DMSO (Abbildung 46). Bei Verwendung von DMSO- oder Acetonitril/DMSO-Lösungen bei der Reaktion entsteht wie bei btmgb der kationische

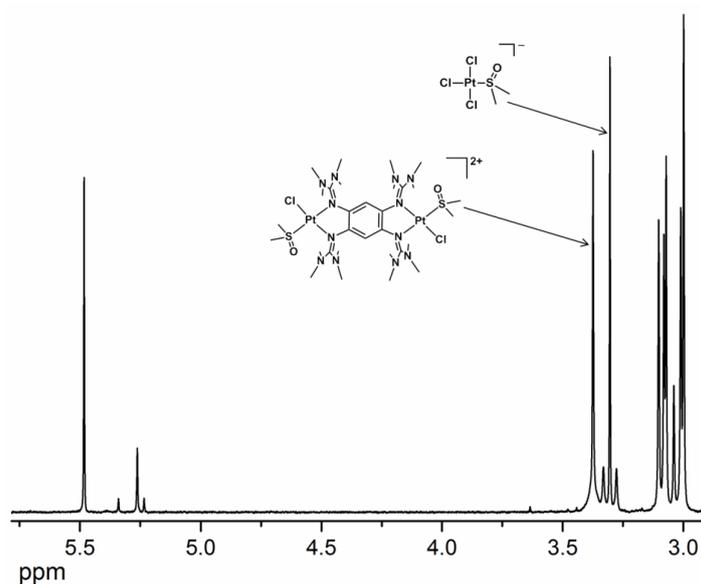


Abbildung 46. ^1H NMR von $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ in CD_3CN .

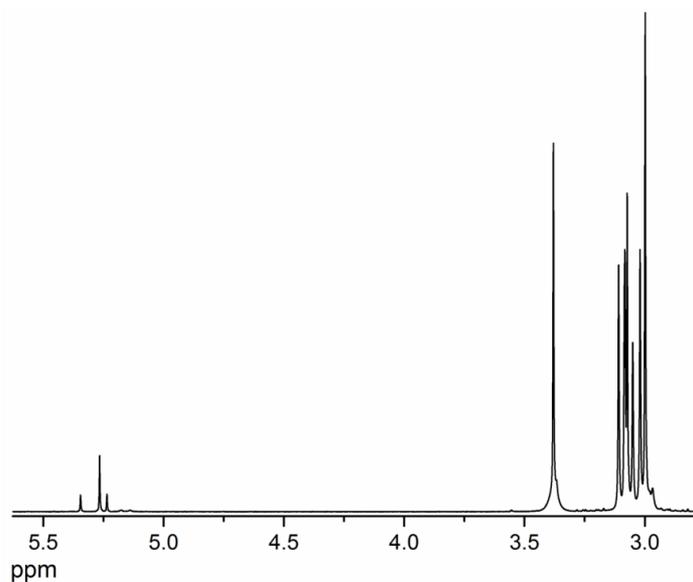


Abbildung 47. ^1H NMR von $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ in CD_3CN .

dinukleare Komplex mit Cl^- als Anion. Das Signal bei 3.27 ppm erscheint im ^1H NMR-Spektrum der erhaltenen Verbindung nicht mehr (Abbildung 47). Alle anderen Signale im Spektrum entsprechen den der Verbindung $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$. Im ^{195}Pt NMR-Spektrum der Verbindung $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ erscheinen zwei Signale für die beiden Isomere bei -2943.07 und -2949.31 ppm. Diese liegen in einem ähnlichen Bereich wie für den $[(\text{btmgb})\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ -Komplex (-2979.49 ppm). Im IR-Spektrum erscheint die $\text{S}=\text{O}$ -Streckschwingung bei 1134 bzw. 1138 cm^{-1} für die beiden Verbindungen $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ bzw. $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. Das koordinierte DMSO ist über das Schwefelatom an Platin gebunden. Die Pt-S-Schwingung erscheint bei 443 bzw. 444 cm^{-1} .^[113]

Aus Dichlormethan/Hexan-Lösungen kristallisiert $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ in Form roter Kristalle ausschließlich als *trans*-Typ Isomer. Die durch Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur des $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ -Kations ist in Abbildung 48 dargestellt. Der Ligand **1a** ist mit beiden Guanidinstickstoffatomen N1 und N2 am Platin koordiniert.

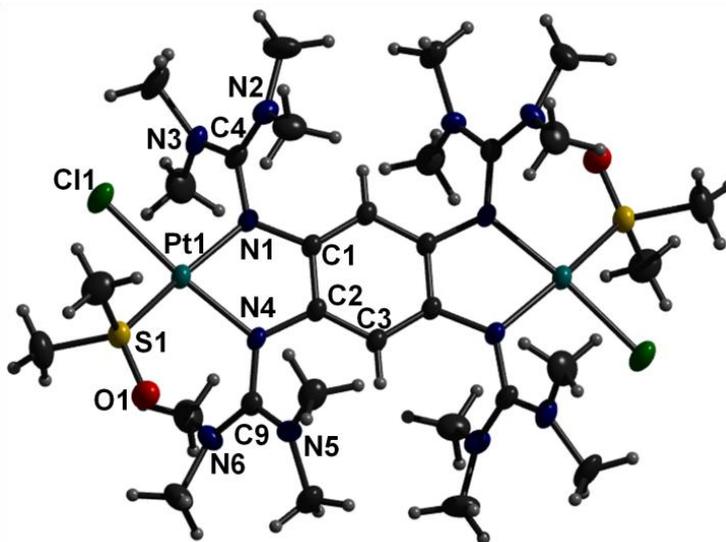


Abbildung 48. Molekülstruktur von $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$. Auf die Darstellung der Anionen und der CH_2Cl_2 -moleküle wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Es liegt eine verzerrte quadratisch-planare Geometrie im Dikation vor. Die Atome Cl1, N1 und N2 liegen annähernd mit Platin in einer Ebene. Das Schwefelatom des koordinierten DMSO-Moleküls ragt ca. 35 pm aus dieser heraus. Die Summe der vier Winkel um das zentrale Platinatom beträgt 360.13° (Tabelle 26). Die beiden Platinatome liegen etwas oberhalb bzw. unterhalb der Benzolebene. Der $\text{N}_{\text{imin}}\text{-Pt}$ -Abstand beträgt 201.8(5) pm (Pt1-N1)

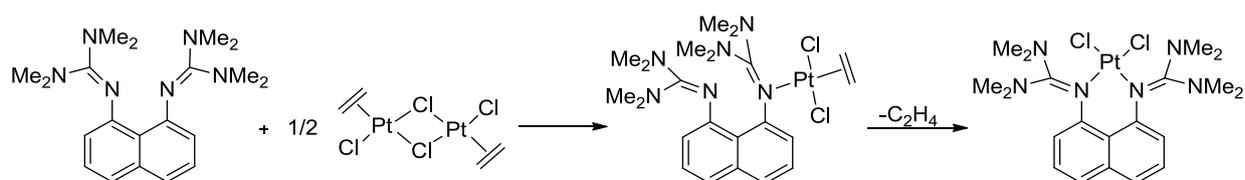
Tabelle 26. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im [(**1a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]²⁺-Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	140.9(8)	N2-C4	135.(1)
C2-N4	140.8(8)	N3-C4	130.8(10)
N1-C4	136.4(8)	N5-C9	132.6(9)
N4-C9	136.9(9)	N6-C9	132.8(10)
C1-C2	139.3(9)	C2-C3	138.8(8)
C1-C3	139.9(9)	N··N	258.9
Pt1-S1	220.09(18)	Pt1-N1	201.8(5)
Pt1-Cl1	232.03(19)	Pt1-N4	204.1(6)
S1-O1	144.8(6)		
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	122.4(6)	C2-N4-C9	121.4(5)
N1-C4-N2	119.1(7)	N4-C9-N5	120.4(7)
N1-C4-N3	119.0(7)	N4-C9-N6	118.0(6)
N2-C4-N3	121.9(7)	N5-C9-N6	121.5(6)
C1-C2-C3	119.2(6)	C2-C1-C3	120.1(6)
N1-Pt1-N4	79.3(2)	C1-C3-C2	120.7(6)
N4-Pt1-S1	97.63(17)	S1-Pt1-Cl1	88.67(7)
N1-Pt1-Cl1	94.53(16)		

bzw. 204.1(6) pm (Pt1-N2). Ähnliche Abstände wurden in dem monokationischen [(btmgb)Pt(DMSO)Cl]⁺-Komplex gefunden (201.5 und 203.6 pm). Die Pt1-S1- und Pt1-Cl1-Bindungslängen entsprechen mit 220.09(18) und 232.03(19) pm ebenfalls denen im btmgb-Komplex (Pt-S 221.3 pm, Pt-Cl 231.7 pm). Vergleichbare Bindungsabstände wurden ebenfalls in ähnlichen Pt(II)-Diamin-Komplexen gefunden.^[114] Die S1-O1-Bindungslänge ist mit 144.8(6) pm im Vergleich zu anderen Pt(II)-Komplexen etwas kürzer ([(btmgb)Pt(DMSO)Cl]⁺ 147.1(3) pm, [(en)Pt(DMSO)Cl]⁺ (en = 1,2-Diaminoethan) 147.7(8) pm^[114a]). Die beobachteten Veränderungen der Bindungslängen und -winkel im **1a**-Ligand nach einer erfolgten Koordination an Platin(II) ähnelt in etwa den Veränderungen nach einer Protonierung des Liganden. Durch die Koordination werden die N1-C4- und N4-C9-Abstände länger und betragen 136.4(8) und 136.9(9) pm. Dies entspricht annähernd den resultierenden N_{Imin}-C_{Imin}-Bindungslängen nach einer vierfachen Protonierung. Die verbleibenden C_{Imin}-N_{Amin}-Abstände werden dagegen unterschiedlich stark verkürzt. In der N4-C9(NMe₂)₂-Guanidineinheit sind die beiden Bindungslängen mit 132.6(9) pm (N5-C9) und 132.8(10) pm (N6-C9) sehr ähnlich und liegen nur wenig kürzer vor im Vergleich zu [(**1a**)H₄]⁴⁺-Kation. In der benachbarten Guanidineinheit N1-C4(NMe₂)₂ resultieren dagegen zwei unterschiedliche C_{Imin}-N_{Amin}-Bindungslängen. Die N2-C4-Bindung beträgt 135.(1) pm

und ist um fast 4 pm länger im Vergleich zu der N3-C4-Bindungslänge mit 130.8(10) pm. Der nichtbindende N···N-Abstand beträgt im Komplex 258.9 pm und entspricht annähernd dem Abstand der N_{imin}-Atome im [(btmgb)Pt(DMSO)Cl]⁺-Komplex (N···N 260.3 pm). Die im freien Ligand **1a** unterschiedlichen N-C-N-Winkel der Guanidinosubstituenten sind nach der Koordination an Platin ungefähr gleich groß. Der Unterschied zwischen dem größten (\sphericalangle N2-C4-N3 121.9(7)[°] bzw. \sphericalangle N5-C9-N6 121.5(6)[°]) und dem kleinsten Winkel (\sphericalangle N1-C4-N2 119.0(7)[°] bzw. \sphericalangle N4-C9-N6 118.0(6)[°]) innerhalb einer Guanidingruppe beträgt nur noch ca. 3[°]. Dieser Unterschied in den Winkelgrößen liegt bei dem freien Ligand bei fast 15[°].

Durch das Erwärmen der Verbindung [(**1a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]Cl₂ auf ca. 200 °C im Vakuum wurde im Gegensatz zu [(btmgb)Pt(DMSO)Cl]Cl kein neutraler [(**1a**)Pt₂Cl₄]-Komplex erhalten. Höhere Temperaturen führten zur Zersetzung der eingesetzten Substanz. Auch beim Rühren der Verbindung in Dichlormethan- oder Acetonitrillösung über mehrere Tage lieferte keine Umsetzung zu dem gewünschten Komplex. Es wurde lediglich das Entstehen des oxidierten Liganden **1a**²⁺ mit [Pt(DMSO)Cl₃]⁻ als Anion beobachtet. Aus diesem Grund wurde eine alternative Syntheseroute ausgehend vom Zeise-Dimer (Pt₂(C₂H₄)₂Cl₄) ausgewählt, welches bereits mit 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalin (TMGN) erfolgreich [(TMGN)PtCl₂]-Komplexe liefert. Das Salz reagiert mit TMGN zuerst zu einem Komplex [(TMGN)Pt(C₂H₄)Cl₂] in welchem der Ligand nur mit einem N_{imin}-Atom der beiden Guanidinosubstituenten am Platin koordiniert vorliegt (Schema 31). Durch das Erwärmen



Schema 31. Komplexe von TMGN mit Pt(II).

des [(TMGN)Pt(C₂H₄)Cl₂]-Komplexes in Dichlormethan spaltet Ethylen ab und es bildet sich ein neuer Komplex [(TMGN)PtCl₂] in welchem der Ligand mit beiden Guanidingruppen am Platin koordiniert vorliegt.^[115] Die Reaktion zwischen **1a** und Pt₂(C₂H₄)₂Cl₄ bei Raumtemperatur in Acetonitril liefert nicht den erwarteten Komplex [(**1a**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₄], sondern den der Reaktion mit *cis*-[Pt(DMSO)₂Cl₂] entsprechende kationische Komplex [(**1a**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂]²⁺. Dieser kristallisiert aus Acetonitril/Toluol-Lösung mit [Pt(C₂H₄)Cl₃]⁻-Anionen und zwei Molekülen Acetonitril pro Formeleinheit aus. Die Molekülstruktur des [(**1a**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂]²⁺-Komplexes ist in Abbildung 49 dargestellt. Wie bereits im Komplex

$[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ koordinieren beide Guanidineinheiten an das jeweilige Platinatom. Ebenfalls kristallisiert auch hier ausschließlich das *trans*-Typ Isomer aus. Das Platinatom liegt annähernd in der Benzolebene und es herrscht eine quadratisch-planare Geometrie vor. Der Pt- N_{imin} -Abstand beträgt 201.0(5) pm (Pt1-N1) und 202.3(5) pm (Pt1-N4) (Tabelle 27) und ist

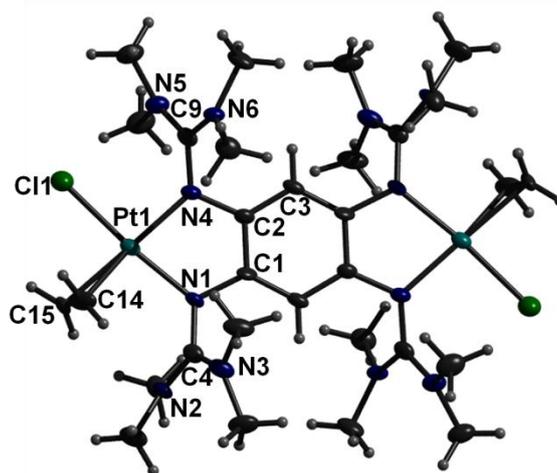


Abbildung 49. Molekülstruktur von $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]^{2+}$. Auf die Darstellung der Anionen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 27. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	141.5(7)	N2-C4	134.3(7)
C2-N4	140.7(8)	N3-C4	133.5(8)
N1-C4	137.7(7)	N5-C9	132.7(8)
N4-C9	137.1(7)	N6-C9	135.8(8)
C1-C2	140.1(8)	C2-C3	140.3(8)
C1-C3	138.1(8)	N...N	261.8
Pt1-C14	212.9(6)	C14-C15	129.3(10)
Pt1-C15	214.7(6)	Pt1-N1	201.0(5)
Pt1-Cl1	230.08(18)	Pt1-N4	202.3(5)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	118.4(5)	C2-N4-C9	117.9(5)
N1-C4-N2	118.1(6)	N4-C9-N5	119.7(5)
N1-C4-N3	121.5(5)	N4-C9-N6	120.7(6)
N2-C4-N3	120.3(5)	N5-C9-N6	119.6(5)
C1-C2-C3	119.1(6)	C2-C1-C3	119.2(5)
N1-Pt1-N4	80.91(19)	C1-C3-C2	121.8(5)
N1-Pt1-C14	94.0(2)	N4-Pt1-Cl1	94.86(15)
N1-Pt1-C15	99.3(2)	C14-Pt1-C15	35.2(3)
C14-Pt1-Cl1	88.7(2)	C15-Pt1-Cl1	85.48(19)

somit etwas kürzer verglichen mit dem Pt-N-Abstand im $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$. Der Pt1-Cl11-Abstand beträgt 230.08(18) pm und ist ebenfalls um ca. 2 pm kürzer im Vergleich zu $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$. Die C=C-Bindungslänge im Ethylen mit 129.3(10) pm ist dagegen sichtlich zu klein verglichen mit dem C-C-Bindungsabstand des Ethylens im $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ -Anion (134.1(10) pm) bzw. im $[(\text{TMGN})\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ -Komplex (135.7(9) pm). Der Bindungsabstand im freien Ethylen beträgt 133.6 ± 0.1 pm^[116] und die Koordination an ein Metall sollte nicht zu einer Verkürzung der C=C-Bindung führen. In Abbildung 49 kann man erkennen, dass das C14 Ellipsoid viel größer ist als das des C15-Atoms. Diese relativ große Schwingungsamplitude bewirkt dass der Wert für den C-C-Abstand im Vergleich zu dem tatsächlich vorliegenden zu klein ausfällt. Die Veränderungen der Bindungslängen und -winkel im **1a**-Ligand der Verbindung $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]_2$ ähneln wiederum weitestgehend denen der Verbindung $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$. Das ¹H NMR-Spektrum der Verbindung $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]_2$ im deuteriertem Acetonitril (Abbildung 50) zeigt die Anwesenheit der beiden Isomere. Das Signal für die beiden aromatischen Protonen im *trans*-Isomer erscheint bei 5.19 ppm. Das Signal ist gegenüber dem

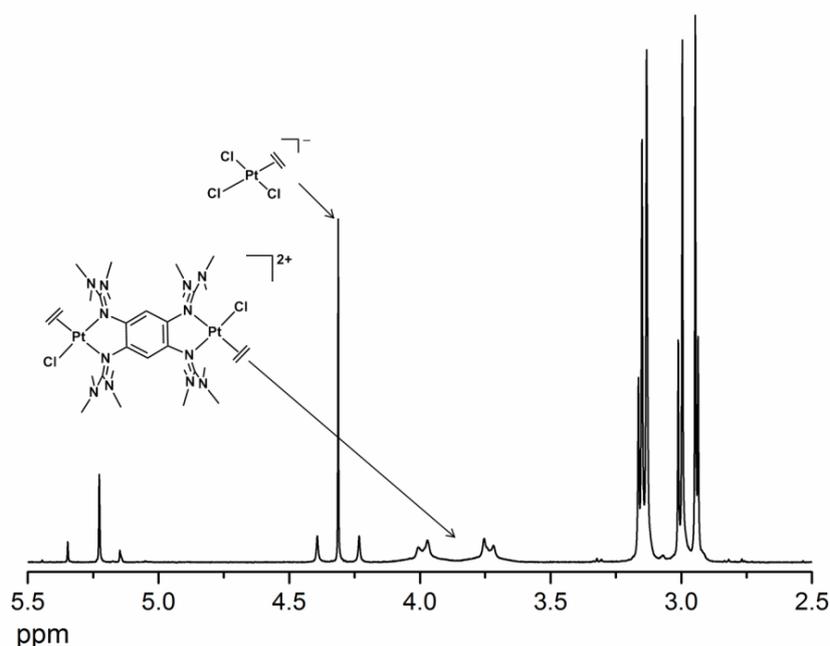


Abbildung 50. ¹H NMR von $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]_2$ in CD_3CN .

im *trans*- $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ etwas hochfeldverschoben. Die beiden Signale der Protonen am Aromaten des *cis*-Isomers befinden sich bei 5.31 und 5.11 ppm. Das Verhältnis der beiden Isomere *trans* zu *cis* ist ca. 2.6 zu 1. Das Singulett bei 4.27 ppm mit den zwei ¹⁹⁵Pt-Satellitensignalen stammt von den Protonen des im anionischen Komplex koordinierten

Ethylligands. Das Multiplett zwischen 3.97 - 3.68 ppm wird den Ethylprotonen im kationischen Komplex zugeordnet. Die Methylprotonen der Guanidinosubstituenten liegen im Bereich von 3.13 bis 2.90 ppm. Je nach Wahl des Lösungsmittels während der Reaktion entstehen auch bei der Reaktion des Zeise-Dimers mit **1a** $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ -Komplexe mit unterschiedlichen Anionen. Bei Verwendung von Dichlormethan entsteht die Verbindung $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ mit zwei Cl^- als Anionen. Das ^1H NMR-Spektrum dieser Verbindung ist in Abbildung 51 dargestellt. Das Singulett der Protonen des im Anion koordinierten Ethylens bei 4.27 ppm taucht nicht mehr im Spektrum auf und das Verhältnis der beiden Isomere beträgt jetzt eins zu eins. IR-Spektren der Verbindungen $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]_2$ bzw. $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ unterscheiden sich nur in einem geringen Maß von denen der Komplexe $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ bzw. $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. Im IR-Spektrum der Verbindung $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

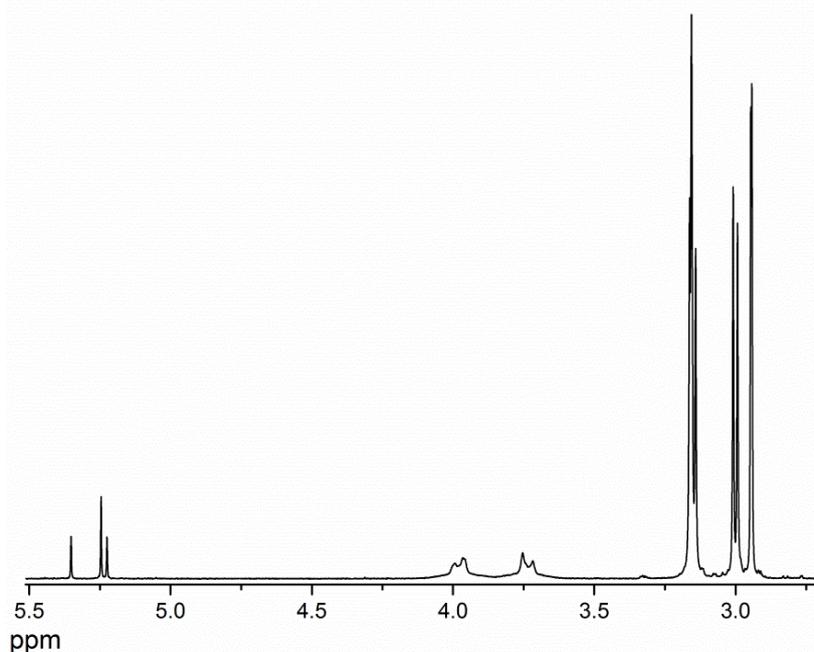


Abbildung 51. ^1H NMR von $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ in CD_3CN .

erkennt man zwei durch die höher liegende Banden stark überlagerte Schwingungsbanden bei 1495 und 1469 cm^{-1} . Diese zwei Banden können den $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingungen zugeordnet werden, welche bekannterweise stark mit den $\delta(\text{CH}_2)$ -Schwingungsmoden koppeln.^[117] Im Fall der Verbindung $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]_2$ konnte nur die Schwingungsbande bei 1469 cm^{-1} eindeutig gesehen werden. Im Vergleich dazu liegt die Streckschwingung $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ im freien Ethylen bei 1623 cm^{-1} .^[118] Die Rotverschiebung der Bande kann durch die π -Rückbindung der Elektronendichte aus dem besetzten Metallorbital in die antibindende π^* -

Orbitale des Ethylenliganden erklärt werden. Im Bereich von 502 bis 470 cm^{-1} erscheinen mehrere schwache Banden, welche den asymmetrischen PtC_2 -Streckschwingungen zugeordnet werden können.^[118] Auch im Falle des Komplexes $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ konnte keine Umwandlung zu dem neutralen Komplex $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2\text{Cl}_4]$ erreicht werden.

Die Komplexierung der Base **2a** mit *cis*- $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ führt zu ähnlichen Ergebnissen wie die Komplexierung von **1a**. Jedoch entsteht hier bei Verwendung von Acetonitril/DMSO als Lösungsmittel während der Reaktion $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ mit $[\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]^-$ -Anionen. Bei Verwendung von Acetonitril bildet sich der Komplex mit Cl^- -Anionen. Das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ in deuterierten Acetonitril (Abbildung 52) zeigt die Anwesenheit der beiden Isomere. Das Signal für die beiden aromatischen Protonen des *trans*-Isomers erscheint bei 5.50 ppm . Das Signal ist gegenüber dem freien Liganden um ca. 0.45 ppm ins Hochfeld verschoben. Die

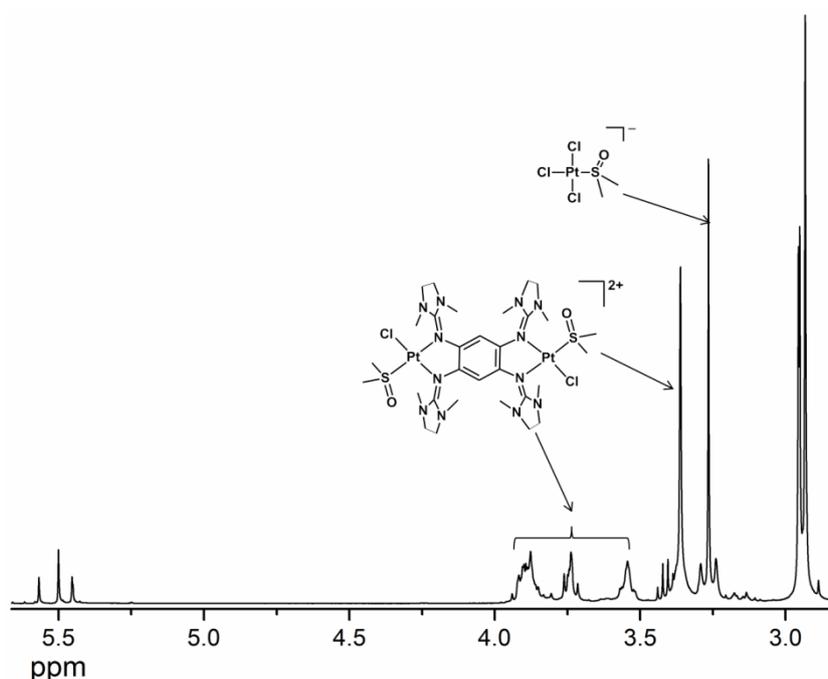


Abbildung 52. ^1H NMR von $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ in CD_3CN .

Beiden Protonen des *cis*-Isomers erscheinen als zwei Singuletts bei 5.57 und 5.45 ppm . Das *trans*-Isomer liegt zum *cis*-Isomer in einem Verhältnis von eins zu eins vor. Die 16 Protonen der vier Ethylengruppen der Guanidinosubstituenten sind in drei Multipletts aufgespalten und liegen im Bereich von 3.92 bis 3.54 ppm die Methylprotonen erscheinen bei 2.95 und

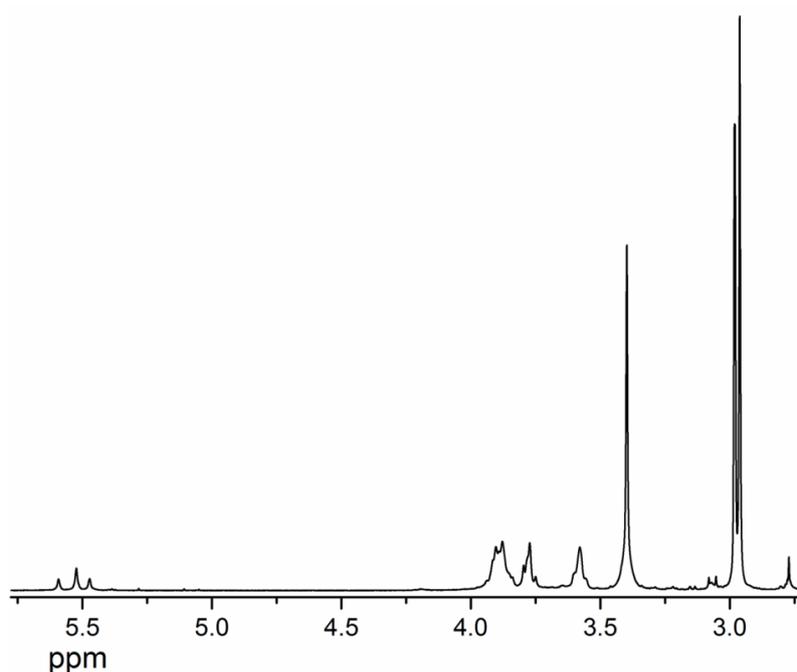


Abbildung 53. ^1H NMR von $[(2\mathbf{a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ in CD_3CN .

2.93 ppm. Für die Methylprotonen der DMSO-Liganden im kationischen Komplex erscheint ein Singulett bei 3.37 ppm und für das im Anion gebundenes DMSO erscheint ein zusätzlicher Peak bei 3.27 ppm. Die chemische Verschiebung der beiden Signale entspricht denen der Komplexe $[(1\mathbf{a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ und $[(1\mathbf{a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. Das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung $[(2\mathbf{a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ist in Abbildung 53 dargestellt. Die Signale entsprechen denen der Verbindung $[(1\mathbf{a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$. Die Verbindung $[(2\mathbf{a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ kristallisiert aus Acetonitril/Ether-Lösungen in Form blau-rot gefärbter Kristalle. Die Molekülstruktur des

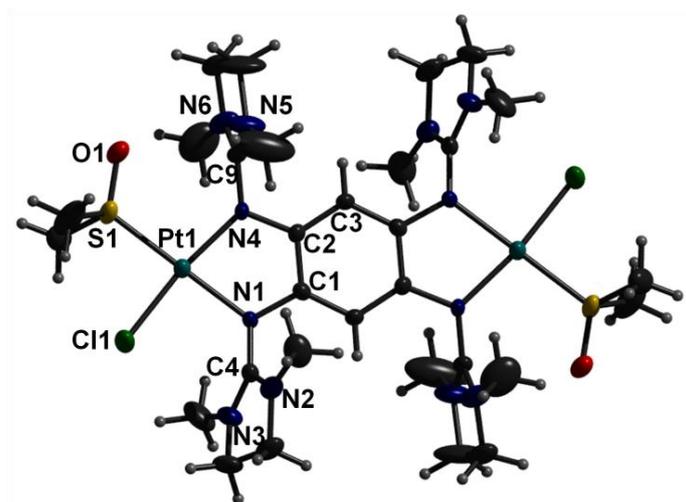


Abbildung 54. Molekülstruktur von $[(2\mathbf{a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$. Auf die Darstellung der Anionen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

kationischen Teils ist in Abbildung 54 dargestellt. Platin(II) ist quadratisch-planar von den drei Liganden koordiniert. Die vier Atome N1, N4, S1 und Cl1 liegen mit Pt1 annähernd in einer Ebene. Die Summe der vier Winkel um das zentrale Platinatom beträgt 360.18° (Tabelle 28). Die Pt-N-Abstände sind mit 203.7(5) pm (Pt1-N1) und 202.9(5) pm (Pt1-N4) annähernd gleich groß. Der Pt1-Cl1-Abstand mit 230.83(18) pm und der Pt1-S1-Abstand

Tabelle 28. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ -Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	140.8(7)	N2-C4	132.3(8)
C2-N4	140.6(7)	N3-C4	130.9(8)
N1-C4	135.7(7)	N5-C9	129.3(10)
N4-C9	136.5(7)	N6-C9	131.8(9)
C1-C2	140.3(7)	C2-C3	139.8(7)
C1-C3	139.5(7)	N...N	261.9
Pt1-S1	220.28(16)	Pt1-N1	203.7(5)
Pt1-Cl1	230.83(18)	Pt1-N4	202.9(5)
S1-O1	147.5(5)		
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	119.5(4)	C2-N4-C9	117.0(5)
N1-C4-N2	124.2(6)	N4-C9-N5	126.2(6)
N1-C4-N3	125.2(6)	N4-C9-N6	122.1(7)
N2-C4-N3	110.6(5)	N5-C9-N6	111.6(6)
C1-C2-C3	119.1(5)	C2-C1-C3	120.4(5)
N1-Pt1-N4	80.22(18)	C1-C3-C2	120.5(5)
N1-Pt1-S1	176.38(15)	N4-Pt1-S1	98.72(14)
N1-Pt1-Cl1	92.32(13)	N4-Pt1-Cl1	171.90(14)
S1-Pt1-Cl1	88.92(7)		

mit 220.28(16) pm entsprechen den gefundenen Abständen im $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ -Komplex. Die Bindungslänge S1-O1 ist im Vergleich dazu etwas länger und liegt bei 147.5(5) pm. Durch die Komplexierung verlängern sich die $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Imin}}$ -Abstände um fast 7 pm im Vergleich zu dem freien Ligand **2a** und die $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen liegen um ca. denselben Betrag verkürzt vor.

Die Herstellung des neutralen Komplexes $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2\text{Cl}_4]$ ausgehend von der Verbindung $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ konnte auch in diesem Fall nicht erreicht werden. Jedoch konnte nach der Zugabe von NaCl neben dem oxidierten Ligand **2a**²⁺ ein grau-gefärbter in den gängigen Lösungsmitteln schwerlöslicher Feststoff isoliert werden. Dieser löst sich unter blaufärbung etwas in heißem DMSO oder Wasser. Durch Versetzen der gesättigten DMSO-Lösung mit Acetonitril konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden. Die Verbindung stellte sich als der dikationische $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2\text{Cl}_4]^{2+}$ -Komplex mit zwei

[Pt(DMSO)Cl₃]⁻-Anionen heraus. Der kationische Teil ist in Abbildung 55 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel (Tabelle 29) innerhalb des koordinierten Ligands **2a** zeigen dass dieser im Komplex in oxidierter Form vorliegt. Die C-C-Bindungslängen im C₆-Ring sind unterschiedlich lang. Die längste C1-C2-Bindung beträgt 146.8(14) pm und die kürzeste C2-C3-Bindung liegt bei 136.2(14) pm. Die C_{Imin}-N_{Imin}-Bindungen liegen bei 140.3(13) pm

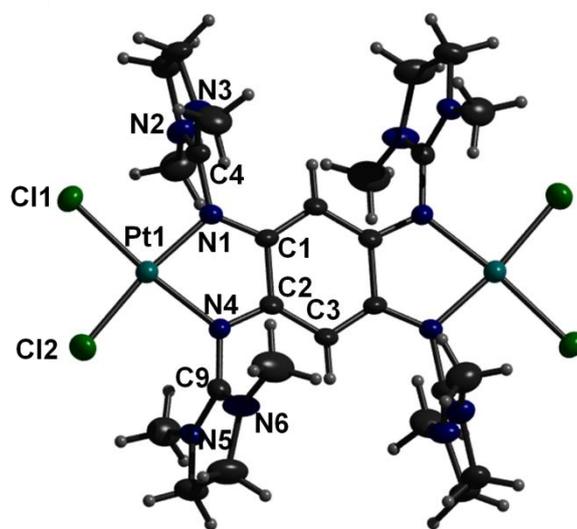


Abbildung 55. Molekülstruktur von [(**2a**)Pt₂Cl₄]²⁺. Auf die Darstellung der Anionen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 29. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im [(**2a**)Pt₂Cl₄]²⁺-Kation.

Bindung		Bindung	
C1-N1	134.0(13)	N2-C4	132.8(13)
C2-N4	136.0(13)	N3-C4	131.3(13)
N1-C4	140.3(13)	N5-C9	133.3(13)
N4-C9	138.3(13)	N6-C9	129.5(13)
C1-C2	146.8(14)	C2-C3	136.2(14)
C1-C3	140.4(14)	N...N	252.1
Pt1-N1	199.2(8)	Pt1-N4	201.7(8)
Pt1-Cl1	229.2(3)	Pt1-Cl2	228.8(3)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	121.5(8)	C2-N4-C9	121.7(8)
N1-C4-N2	122.4(9)	N4-C9-N5	121.5(10)
N1-C4-N3	123.7(9)	N4-C9-N6	125.0(10)
N2-C4-N3	113.2(9)	N5-C9-N6	113.3(9)
C1-C2-C3	122.1(9)	C2-C1-C3	120.3(9)
N1-Pt1-N4	77.9(3)	C2-C3-C1	117.7(10)
N1-Pt1-Cl1	95.1(3)	Cl1-Pt1-Cl2	90.52(10)
N4-Pt1-Cl2	96.6(2)		

(N1-C4) und bei 138.3(13) pm (N4-C9). Sie sind durch die Komplexierung um ca. 5 pm im Vergleich zu dem freien oxidierten Ligand **2a**²⁺ verlängert. Die C_{imin}-N_{Amin}-Bindungslängen mit 131.3(13) (N3-C4) 132.8(13) pm (N2-C4) der N1-C4(NMe₂)₂-Guanidingruppe bzw. mit 129.5(13) (N6-C9) und 133.3(13) pm (N5-C9) der N4-C9(NMe₂)₂-Guanidingruppe liegen dagegen stärker verkürzt vor. Der N···N-Abstand mit 252.1 pm im [(**2a**)Pt₂Cl₄]²⁺-Komplex ist um fast 10 pm kleiner im Vergleich zu dem im [(**2a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]²⁺-Komplex. Die beiden Platinatome und die N_{imin}-Atome liegen in der C₆-Ringebene. Die Chloridliganden ragen nur geringfügig aus dieser Ebene nach oben bzw. unten heraus. Der P-N-Abstand liegt bei 199.2(8) (Pt1-N1) und 201.7(8) pm (Pt1-N4) und ist kleiner verglichen mit dem Abstand in den bereits besprochenen Komplexen.

Die Komplexierung der Base **2a** mit Zeise-Dimer wurde ebenfalls durchgeführt. Das ¹H NMR-Spektrum der aus dieser Reaktion erhaltenen Verbindung ist in Abbildung 56 dargestellt. Im aromatischen Bereich sind ebenso wie bei den zuvor besprochenen Komplexen drei Singulets bei 6.19, 5.83 und 5.71 ppm zu sehen. Bei näherer Betrachtung ist der Peak bei 6.19 ppm im Vergleich zum freien Ligand **2a** (5.95 ppm) ins Tieffeld verschoben. Durch die Komplexierung erfuhren die aromatischen Protonen stets eine Hochfeldverschiebung. Auch das Singulett bei 2.88 ppm für die Methylprotonen der Guanidinosubstituenten weist nicht auf eine Komplexierung der Base **2a** hin. Die chemische Verschiebung entspricht vielmehr der

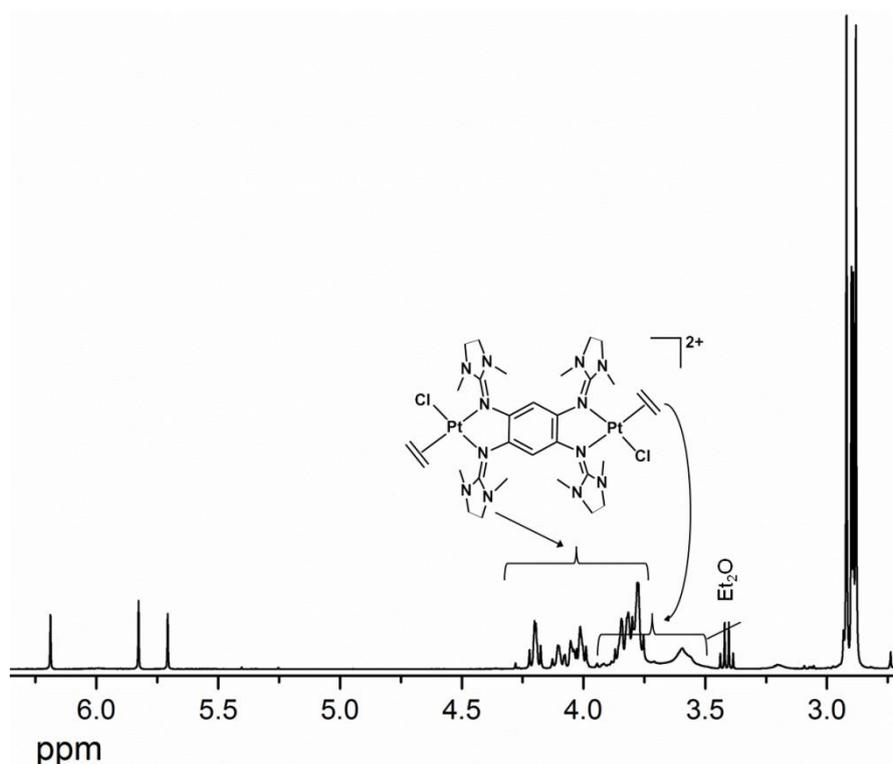


Abbildung 56. ¹H NMR von [(**2a**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂]Cl₂ in CD₃CN.

einer Protonierung der eingesetzten Base. Dass eine Komplexierung am Platin stattgefunden hat deutet der Peak bei 3.59 ppm hin (Abbildung 56). Dieser stammt von dem am Platin koordinierten Ethylmolekül ab. Der dazugehörige zweite Peak muss durch die von den Ethylengruppen der Guanidinosubstituenten stammenden Multipletts verdeckt worden sein. Im ^{195}Pt NMR erscheint ein Peak bei -3080.65 ppm. Ob die Komplexierung von **2a** mit Zeise-Dimer ähnliche Komplexe wie der Ligand **1a** liefert kann aus den NMR-Spektren nicht eindeutig geschlossen werden. Weitere Untersuchungen müssen folgen.

Die Komplexierung der oxidativ weniger empfindlichen Liganden **1b** und **2b** mit den beiden Pt(II)-Salzen führte nicht zur Isolierung der gewünschten Komplexe. Auch die Erhöhung der Reaktionszeiten lieferte keine erkennbare Umsetzung der eingesetzten Verbindungen. Dagegen konnte eine Komplexierung der an der Luft stabilen Base **1c** mit Zeise-Dimer erreicht werden. Die Verbindung kristallisiert in blau-violett gefärbten Kristallen aus. Die durchgeführte Elementaranalyse bestätigt eine Verbindung der Zusammensetzung $[(\mathbf{1c})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung in deuteriertem Dichlormethan ist in Abbildung 57 dargestellt. Der Peak bei 3.34 ppm entspricht den Protonen des Ethylliganden im anionischen $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ -Komplex. Die Protonen der im kationischen Komplex koordinierter Ethylenmoleküle liegen im Bereich von 4.32 bis 4.00 ppm und sind teilweise durch den Peak bei 3.34 ppm verdeckt. Die Methylprotonen der Guanidingruppen liegen im Bereich von 3.14 bis 3.02 ppm. Im ^{195}Pt NMR erscheinen zwei intensive Signale bei -2742.07 ppm für das Platinatom im anionischen Komplex

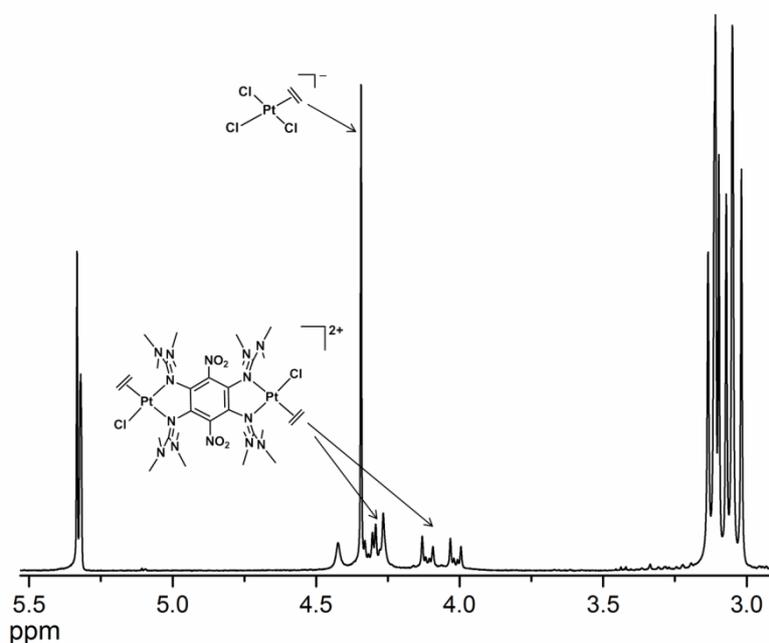


Abbildung 57. ^1H NMR von $[(\mathbf{1c})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]_2$ in CD_2Cl_2 .

und bei -2892.93 ppm für das im kationischen Komplex $[(\mathbf{1c})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]^{2+}$. Darüber hinaus ist ein kleineres Signal bei -2916.93 ppm zu erkennen. Im IR-Spektrum der Verbindung **1c** sieht man die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ bei 1511 cm^{-1} und bei 1356 cm^{-1} die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s(\text{NO}_2)$. Die (ONO)-Deformationsschwingung erscheint nach der Komplexierung bei 799 cm^{-1} .

Die Komplexierung der Base **2c** mit Pt(II) wurde aus Gründen der schlechten Ausbeute des Liganden **2c** bisher noch nicht durchgeführt.

3.5 Komplexierung von **1c** mit Kupfer(I)

Die bereits erwähnten weiterführenden Arbeiten^[94] zeigten die Eignung der beiden Guanidinbasen **1a** und **2a** als Liganden in Cu(I)-Komplexen. Aus diesem Grund wurde die Base **1c** mit Kupferiodid umgesetzt mit dem Ziel ähnliche polymere Strukturen der Art $\{[\mathbf{1c}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ zu erhalten. Die Komplexierung von **1c** mit CuI verläuft innerhalb mehrerer Stunden bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten. Die erhaltene grau gefärbte Verbindung löst sich unter lila Färbung der Lösung gut in Dichlormethan und unter Erhitzen etwas in Acetonitril. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können aus Acetonitril- oder Dichlormethan/Diethylether-Lösungen gezüchtet werden. Die Molekülstruktur des $[\mathbf{1c}(\text{CuI})_2]$ -Komplexes ist in Abbildung 58a dargestellt. Beim Vergleich des erhaltenen Komplexes mit dem $[\mathbf{1a}(\text{CuI})_2]$ -Komplex werden strukturelle Unterschiede zwischen diesen beiden sichtbar. Das Cu(I)-Atom im Komplex $[\mathbf{1c}(\text{CuI})_2]$ ragt stärker aus der Benzolebene

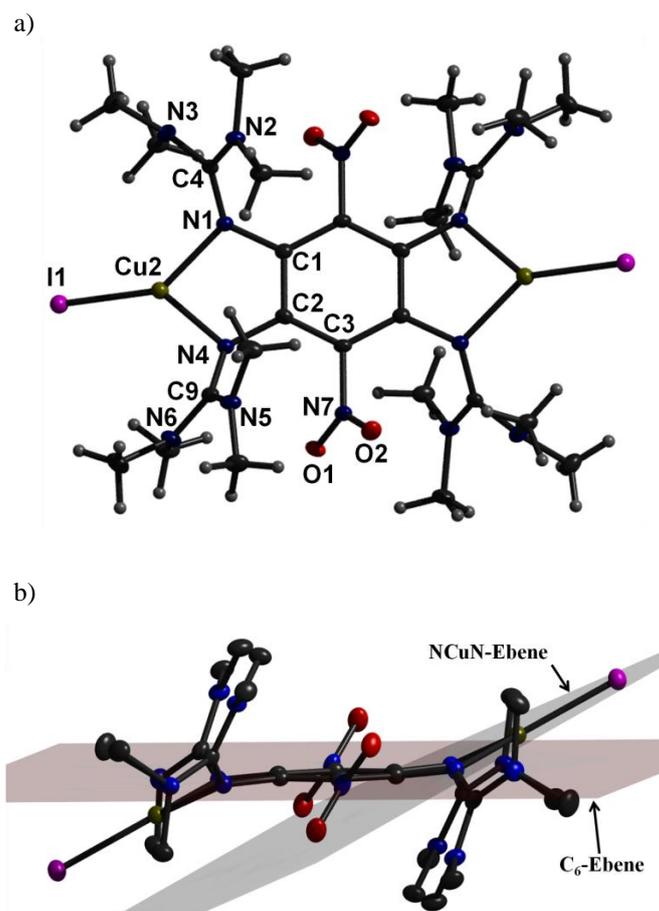


Abbildung 58. a) Molekülstruktur vom $[\mathbf{1c}(\text{CuI})_2]$ -Komplex. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Seitenansicht auf das Molekül. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

(C₆-Ebene Abbildung 58b) heraus. Der Abstand des Cu-Atoms von der C₆-Ebene beträgt 78.3 pm. Im Komplex [**1a**(CuI)₂] liegt dieser bei 41.0 pm und ist fast um die Hälfte geringer. Dementsprechend ist auch der Diederwinkel zwischen der C₆-Ebene und der Ebene welche durch die beiden N_{Imin}-Atome und das Cu-Atom aufgespannt wird (NCuN-Ebene) im [**1c**(CuI)₂]-Komplex mit 25.88° größer im Vergleich zum [**1a**(CuI)₂]-Komplex (∠ C₆-NCuN 10.45°). Das Cu(I) liegt verzerrt trigonal-planar koordiniert vor. Die Iodidliganden ragen etwas aus der NCuN-Ebene heraus. Der Cu-I-Abstand entspricht mit 244.93(8) pm (Tabelle 30) dem Abstand im [**1a**(CuI)₂]-Komplex (Cu-I 244.15(7) pm)^[94]. Der Ligand **1c** liegt im Komplex etwas schwächer koordiniert vor als es bei dem Ligand **1a** der Fall ist.

Tabelle 30. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im [**1c**(CuI)₂]-Komplex.

Bindung		Bindung	
C1-N1	140.2(3)	N2-C4	135.5(3)
C2-N4	140.1(3)	N3-C4	135.4(3)
N1-C4	132.9(3)	N5-C9	135.6(3)
N4-C9	133.3(3)	N6-C9	136.1(3)
C1-C2	142.1(3)	C2-C3	140.5(3)
C1-C3	140.4(3)	N...N	266.1
C3-N7	147.5(3)	Cu2-N1	204.63(19)
N7-O1	123.5(2)	Cu2-N4	204.08(18)
N7-O2	123.4(2)	Cu2-I1	244.93(8)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	123.99(19)	C2-N4-C9	123.27(17)
N1-C4-N2	124.21(19)	N4-C9-N5	125.41(19)
N1-C4-N3	118.7(2)	N4-C9-N6	118.36(18)
N2-C4-N3	117.11(19)	N5-C9-N6	116.23(18)
C1-C2-C3	117.63(18)	C2-C1-C3	117.62(18)
N1-Cu2-N4	81.26(7)	C1-C3-C2	124.75(18)
N1-Cu2-I1	137.03(5)	N4-Cu2-I1	141.60(5)
O1-N7-O2	124.02(18)	C3-N7-O2	117.95(18)
C3-N7-O1	118.03(17)		

Die Cu-N_{Imin}-Abstände sind mit 204.63(19) pm (Cu2-N1) und 204.08(18) pm (Cu2-N4) länger verglichen mit denen im [**1a**(CuI)₂]-Komplex (201.60(18) und 201.68(16) pm). Die C_{Imin}-N_{Imin}-Bindungslängen liegen nach der Koordination um ca. 3 pm verlängert und die C_{Imin}-N_{Amin}-Bindungslängen um ca. 2 pm verkürzt vor. Die Nitrosubstituenten des **1c** Liganden sind im Komplex weniger stark aus der C₆-Ebene herausgedreht als im freien Ligand **1c**. Der Diederwinkel beträgt nach der Komplexbildung 56.0(3)° (C2-C3-N7-O1) bzw. 56.8(3)° (C1-C3-N7-O2) und ist um ca. 16° gegenüber dem im freien Ligand verkleinert. Die

C_{Ar-NO_2} -Bindungslänge liegt dagegen kaum verändert vor und beträgt 147.5(3) pm. Die N-O-Bindungslängen sind nur geringfügig verlängert und betragen 123.5(2) (N7-O1) pm bzw. 123.4(2) pm (N7-O2).

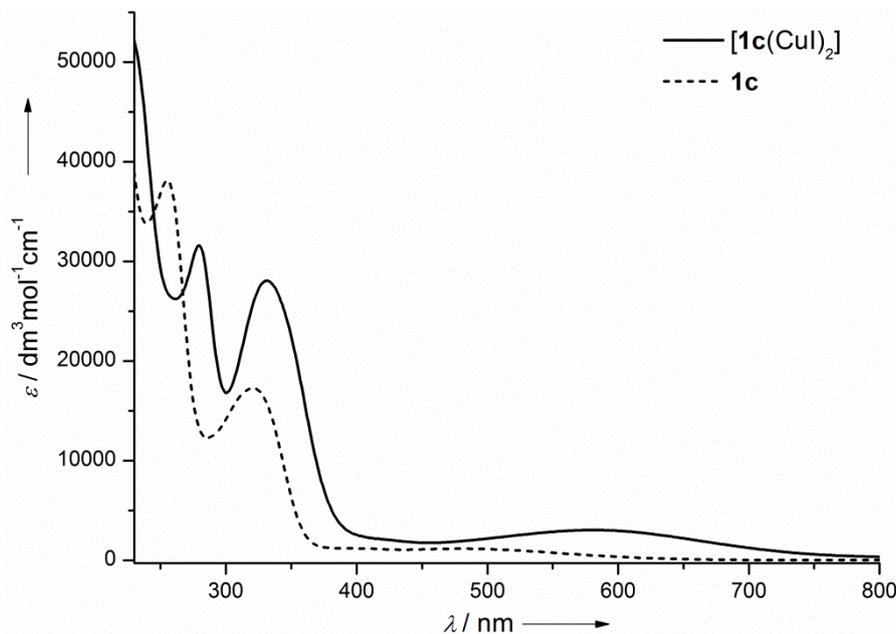
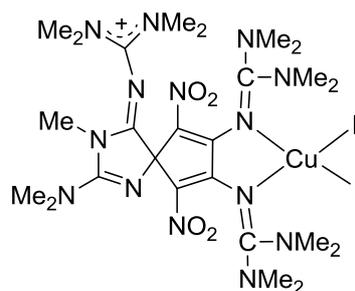


Abbildung 59. UV-Vis von $[1a(CuI)_2]$ in Dichlormethan ($c = 1.42 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Das UV-Vis-Spektrum der Verbindung $[1a(CuI)_2]$ ist in Abbildung 59 dem des freien Liganden $1c$ gegenübergestellt. Alle Absorptionsbanden von $1c$ verschieben sich nach der Koordination in Richtung höherer Wellenlängen. Die ursprünglichen Absorptionsbanden bei 255 und 321 nm liegen im $[1a(CuI)_2]$ -Komplex bei 279 und 332 nm. Die breite Charge-Transfer-Bande bei 474 nm verschiebt sich zu 582 nm. Im IR-Spektrum des Komplexes liegt die NO_2 -Deformationsschwingungsbande unverändert bei 800 cm^{-1} . Durch die Komplexierung verschiebt sich die C=N-Schwingungsbande zu kleineren Wellenzahlen, sodass die C=N- und NO_2 -Streckschwingung sich überlagern und nur eine Schwingungsbande bei 1521 cm^{-1} zu sehen ist (Abbildung 61).

Die Oxidation des Komplexes $[1a(CuI)_2]$ mit elementarem Iod liefert den bereits erwähnten Koordinationspolymer $\{[1c(CuI)_2](I_3)_2\}_n$. Der Komplex $[1c(CuI)_2]$ reagiert jedoch mit Iod nur zu $1cI_2$. Die Oxidation des Komplexes wurde mehrmals mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen der eingesetzten Verbindungen und bei verschiedener Temperatur durchgeführt und liefert in allen Fällen ausschließlich das oxidierte Produkt. Die langsamere Oxidation an Luft ergibt ebenfalls die oxidierte Verbindung $1cI_2$. Daneben wurde eine weitere



Schema 32. Nebenprodukt bei der Oxidation von $[1c(CuI)_2]$ an der Luft.

als Nebenprodukt entstandene Verbindung in Form grün gefärbter Kristalle isoliert. Durch die Röntgenstrukturanalyse konnte die Verbindung als das in Schema 32 dargestellte Komplex identifiziert werden. Diese Verbindung entsteht formal durch die Abspaltung einer Methylgruppe und eines Cu-Atoms aus $[1c(CuI)_2]$. Durch einen Bindungsbruch in der vorherigen Benzoleinheit des Liganden entstehen zwei über ein C-Atom verknüpfte Fünfringe. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 60 dargestellt. Das verbliebene Cu(I)-Atom liegt tetraedrisch koordiniert vor. Die Bindungslängen und -winkeln der beiden intakt gebliebenen Guanidineinheiten $N1-C7(NMe_2)_2$ und $N4-C12(NMe_2)_2$ stimmen weitestgehend mit denen im $[1c(CuI)_2]$ -Komplex überein. Der Cu- N_{Imin} -Abstand beträgt 210.0(3) pm (Cu1-N1) und 215.4(3) pm (Cu1-N4) und ist viel länger im Vergleich zu

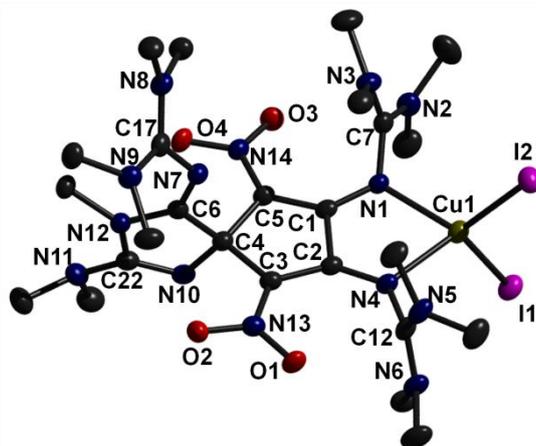


Abbildung 60. Molekülstruktur des Nebenprodukts. Auf die Abbildung der Protonen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

dem im ursprünglichen Komplex (Tabelle A10). Ebenso sind die Cu-I-Abstände um fast 10 pm länger und betragen 254.45(6) (Cu1-I1) und 254.35(9) (Cu1-I2). Durch den Wegfall der sterischen Abstoßung zwischen den NO_2 - und Guanidinosubstituenten liegen die NO_2 -Gruppen mit dem C_5 -Ring in einer Ebene. Die C- NO_2 -Bindungslänge verkürzt sich dadurch

um fast 10 pm und die N-O-Bindungen werden um ca. 2 pm länger. Eine gezielte Herstellung des Komplexes wurde bisher nicht durchgeführt. Weiterhin wurde AgPF_6 als Oxidationsmittel eingesetzt um eine Umwandlung von $[\mathbf{1c}(\text{CuI})_2]$ zu $\{[\mathbf{1c}(\text{CuI})_2]^{2+}\}_n$ zu erreichen. Schon nach kurzer Reaktionszeit fällt bei der Umsetzung in Dichlormethan ein grauer Feststoff aus. Der Feststoff konnte nicht mehr in Lösung gebracht werden. Das EI^+ -Massenspektrum der Verbindung zeigt ein Massenpeak bei $m/z = 620$ mit einer Intensität von 100 %. Der Peak kann dem Liganden $\mathbf{1c}$ zugeordnet werden. Das aufgenommene IR-Spektrum des unbekannten Reaktionsprodukts unterscheidet sich kaum von dem Spektrum des eingesetzten $[\mathbf{1c}(\text{CuI})_2]$ -Komplexes (Abbildung 61). Es treten lediglich zwei neue Schwingungsbanden

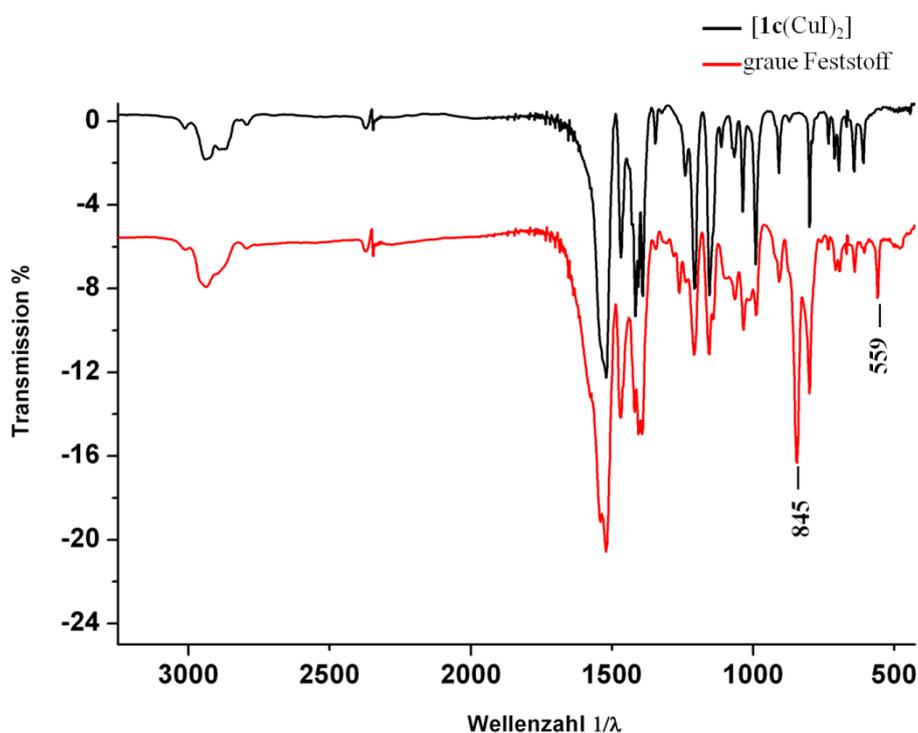
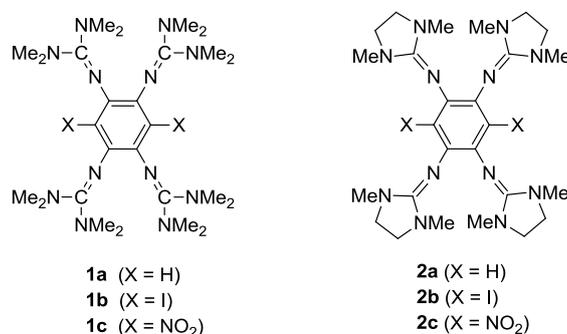


Abbildung 61. IR-Spektren von $[\mathbf{1c}(\text{CuI})_2]$ und der unbekannten Verbindung.

bei 845 und 559 cm^{-1} auf. Diese können der Streck- und der Deformationsschwingung im PF_6^- -Anion zugeordnet werden. Die durchgeführte Elementaranalyse ergab kein eindeutiges Ergebnis. Das während der Reaktion entstehende elementare Silber könnte das Produkt verunreinigen. Weitere Untersuchungen sind erforderlich um die unbekannte Substanz eindeutig zu charakterisieren. Vorläufig kann man davon ausgehen, dass das Kupfer und der Ligand weiterhin als ein Komplex vorliegen und in Bezug auf die Unlöslichkeit der Verbindung es sich dabei um eine polymere Struktur handeln muss.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Herstellung der neuen redoxaktiven Guanidinbasen 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb, **1a**) und 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)benzol (tdmegb, **2a**) (Schema 33) und ihre Eignung als Brønsted- und Lewis-Basen beschrieben. Ebenso wurde die Auswirkung der Substitution der beiden verbliebenen Protonen am Benzol durch Iod (**1b** und **2b**) bzw. Nitrogruppen (**1c** und **2c**) und die daraus resultierenden Änderungen der Eigenschaften und struktureller Parameter untersucht.



Schema 33. Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Guanidinbasen.

Die Einführung sterisch anspruchsvoller Iodsubstituenten in den beiden Verbindungen **1a** und **2a** führt zu einer Verkürzung des N···N-Abstands der benachbarten Guanidineinheiten in den neu entstandenen Basen **1b** und **2b** um ca. 6 bzw. 13 pm (Tabelle 31). Bei den nitrosubstituierten Verbindungen **1c** bzw. **2c** dagegen wird die Abstoßung zwischen den NO₂-Gruppen und den Guanidinosubstituenten durch das Herausdrehen der Nitrogruppen aus der Benzolebene verringert. Dadurch ändert sich der N···N-Abstand der Verbindungen **1c** und **2c** nicht bzw. kaum. Jedoch resultiert bei **1c** und **2c** ein vergrößerter C-C-C-Winkel um das substituierte C(X)-Atom im Benzolfragment des Moleküls. Der Winkel wird um fast 4° auf 126.1° im **1c** und auf 127.1° im **2c** ausgeweitet.

Tabelle 31. Ausgesuchte durchschnittliche strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) der sechs Guanidinbasen.

	1a	1b	1c	2a	2b	2c
N=C	128.9	129.5	130.1	128.8	128.3	129.4
N···N	287.5	281.1	287.3	297.7	284.0	293.9
C-C(X)-C	122.8	123.9	126.1	123.7	124.7	127.1

Die Brønsted-Basizität der sechs Basen hängt stark von den Aminogruppen der Guanidinosubstituenten und den eingeführten elektrophilen Gruppen am Benzolfragment ab. Die $pK(\text{BH}^+)$ -Werte in Acetonitril der Verbindungen **1a-1c** und **2a-2c** wurden mit Hilfe einer empirischen Formel quantenchemisch berechnet. Folgende Reihe in absteigender Basizität konnte für die sechs Basen aufgestellt werden: **1a** > **2a** \approx **1b** > **1c** \approx **2b** > **2c**. So stellt das **1a** mit einem $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von 25.5 die stärkste Base und **2c** mit 19.6 die schwächste Base in dieser Reihe dar. Die Einführung elektronenziehender Substituenten führt zu einer Erniedrigung der Basizität. Ebenso stellen die Verbindungen mit den zyklischen Guanidinosubstituenten (**2a-2c**) schwächere Basen dar als ihre azyklischen Derivate (**1a-1c**). Die Protonierung findet stets am elektronegativeren Iminostickstoffatom statt. Durch die Protonierung wird die $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung um fast 7 pm gestreckt. Die $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen dagegen verkürzen sich um ca. 5 pm und liegen im Durchschnitt bei 133.4 pm bei allen protonierten Verbindungen. Da die Abstoßung der freien Elektronenpaare am Iminstickstoffatom durch die Protonierung abnimmt verringert sich auch der $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand der benachbarten Guanidinosubstituenten.

Alle sechs Guanidinbasen sind gute Elektronendonoren. Sie können leicht auf chemischen und elektrochemischen Weg reversibel zum Dikation oxidiert werden. Der Vergleich der Mithilfe der aufgenommenen Zyklovoltammogramme bestimmten Halbstufenpotentiale ergibt die folgende Abstufung der Elektronendonor-Stärke: **2a** > **1a** > **2b** > **1b** > **2c** > **1c**. Die Base **2a** stellt somit das stärkste und **1c** das schwächste Reduktionsmittel dieser Reihe dar. Man erhält dieselbe Reihenfolge bei der Betrachtung der berechneten HOMO-Energie der einzelnen Verbindungen. Das HOMO der unsubstituierten Base **1a** liegt energetisch am höchsten im Vergleich zu den substituierten Verbindungen **1b** und **1c** (Abbildung 62).

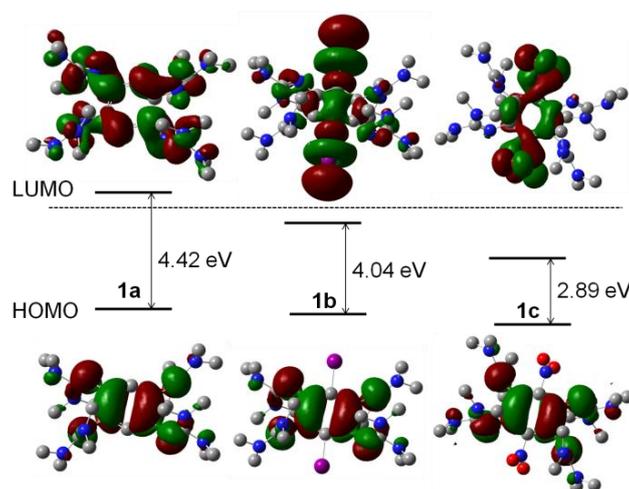
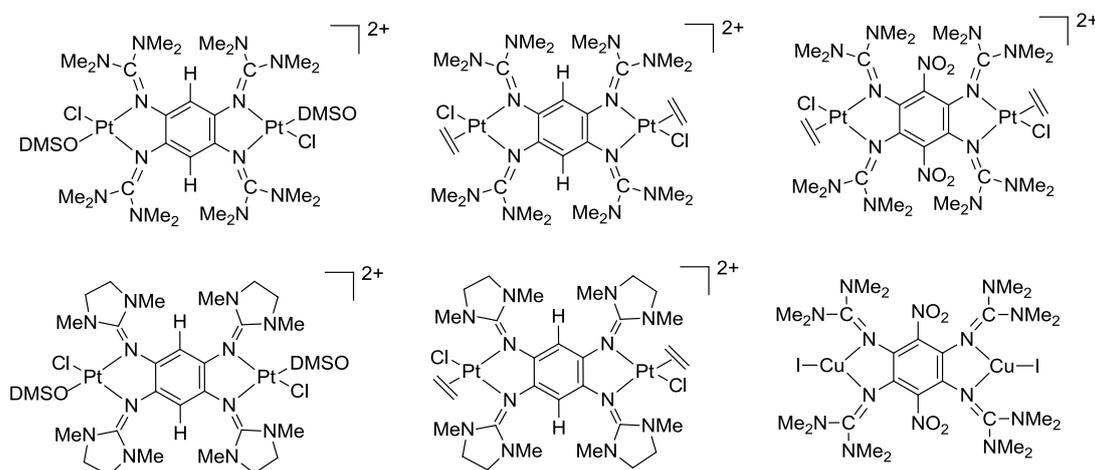


Abbildung 62. Grenzorbitaldarstellung der Liganden **1a-1c**.

Die Elektronenverteilung sieht für alle drei Verbindungen **1a-1c** sehr ähnlich aus. Das Orbital wird nach der Substitution des Aromaten im Vergleich zum LUMO nur schwach energetisch abgesenkt. Durch das starke Absinken der LUMO-Energie nimmt die HOMO-LUMO-Energielücke sehr stark ab.

Die Zyklovoltammetrischen Kurven zeigen für alle sechs Verbindungen eine reversible Oxidation zum Dikation. Die Entstehung eines Radikalkations als Zwischenverbindung der Zweielektronenabgabe konnte selbst bei Verwendung eines Leitsalzes mit sehr schwach koordinierenden Anionen nicht beobachtet werden. Bei Oxidation von **1a** an Luft kann jedoch ein Absorptionspeak bei ca. 620 nm, welcher beim Voranschreiten der Reaktion an Intensität abnimmt, auf die Bildung eines Radikalkations hindeuten. Auch lieferten ESR-Experimente Hinweise auf die Entstehung von Radikalkationen bei einer Oxidation von **1a** mit Iod. Jedoch konnten bisher nur dikationische Oxidationsprodukte isoliert und charakterisiert werden. Die strukturell untersuchten Oxidationsprodukte lassen sich als zwei Bisguanidinoallyl-Einheiten, welche durch eine C-C-Einfachbindung zusammengehalten werden, beschreiben. Eine reversible Oxidation zum Triktion konnte ebenfalls in den aufgenommenen CV-Kurven beobachtet werden.

In Schema 34 sind die während der Arbeit synthetisierten dinuklearen Komplexe der synthetisierten redoxaktiven Liganden dargestellt.



Schema 34. Synthetisierte dinukleare Pt(II)-Komplexe.

Pt(II)-Komplexe finden Verwendung als homogene Katalysatoren und es sollte hier die Eignung der hergestellten redoxaktiven Basen als Liganden zur Bildung von bimetallic Pt(II)-Komplexen überprüft werden. Die Komplexierung der oxidativ stabileren Liganden **1b** und **2b** mit *cis*-[Pt(DMSO)₂Cl₂] oder Pt₂(C₂H₄)₂Cl₄ führte nicht zur Isolierung der gewünschten Komplexe. Die Basen **1a** und **2a** bilden dagegen sowohl mit

cis-[Pt(DMSO)₂Cl₂] als auch mit Pt₂(C₂H₄)₂Cl₄ kationische dinukleare Komplexe mit, je nach verwendetem Lösungsmittel, unterschiedlichen Anionen. Die Molekülstruktur der Komplexe [(**1a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂][Pt(DMSO)Cl₃]₂, [(**1a**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂][Pt(C₂H₄)Cl₃]₂ und [(**2a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]Cl₂ konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Änderungen der Bindungslängen und -winkel in der komplexierten Base entsprechen weitestgehend den Änderungen nach einer Protonierung bzw. Oxidation. Die Komplexbildung von **1c** mit Pt₂(C₂H₄)₂Cl₄ führt ebenfalls zu Entstehung eines dinuklearen Komplexes [(**1c**)Pt₂(C₂H₄)₂Cl₂][Pt(C₂H₄)Cl₃]₂. Dieser konnte mit Hilfe von NMR-, Massenspektren und Elementaranalyse vollständig charakterisiert werden. Alle Komplexe zeigen, je nach Stellung der Chlorid- und DMSO/C₂H₄-Liganden, eine *cis-trans*-Isomerisierung bei Raumtemperatur in Lösung. Die Herstellung neutraler Pt(II)-Komplexe der Art [(**1a**)Pt₂Cl₄] ausgehend von den dikationischen Komplexen konnte nicht realisiert werden. Der neutrale Komplex scheint aufgrund der Redoxaktivität des Liganden in Lösung nicht stabil zu sein und es kommt ausschließlich zur Bildung der freien oxidierten Base. Dass die oxidierte Spezies noch als Ligand an Pt(II) koordinieren kann, konnte im Fall des **2a** Liganden gezeigt werden. Bei dem Komplex [(**2a**)Pt₂(DMSO)₂Cl₂]Cl₂ konnte neben dem oxidierten **2a**²⁺-Salz der Komplex [(**2a**)Pt₂Cl₄][Pt(C₂H₄)Cl₃]₂ isoliert werden. Hier liegt der Ligand als Dikation im dinuklearen Komplex vor. Welche Umstände die Bildung des Komplexes begünstigen konnte jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Mit CuI konnte **1c** zu dem stabilen neutralen [**1c**(CuI)₂]-Komplex umgesetzt werden. Dieser unterscheidet sich strukturell etwas, z. B. durch eine schwächere Pt-N-Bindung, von dem entsprechenden [**1a**(CuI)₂]-Komplex. Die Oxidation des [**1c**(CuI)₂]-Komplexes mit AgPF₆ führt zur Bildung eines unlöslichen grau gefärbten Feststoffs. Inwieweit es zur Bildung des gewünschten Koordinationspolymers {[**1c**(CuI)₂]²⁺}_n kommt konnte jedoch noch nicht abschließend geklärt werden.

Die einfache Abwandlung der basischen- und redoxaktiven Eigenschaften der guanidinosubstituierter Aromaten bietet interessante Anwendungsmöglichkeiten der hier vorgestellten Verbindungen als redoxaktive Liganden in Metallkomplexen und im Bereich der supramolekularen Chemie.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Informationen

NMR:

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DRX 200 (199.92 MHz), Bruker AVII 400 (399.89 MHz) und einem Bruker AVIII 600 (600.13 MHz) Spektrometer aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach erster Ordnung. Die Spektren wurden auf das entsprechende Lösungsmittel (¹H NMR: [D]₃-Acetonitril (δ = 1.94 ppm), [D]₁-Chloroform (δ = 7.26 ppm), [D]₂-Dichlormethan (δ = 5.32 ppm). ¹³C NMR: [D]₃-Acetonitril (δ = 1.24 ppm), [D]₁-Chloroform (δ = 77.00 ppm), [D]₂-Dichlormethan (δ = 53.80 ppm) kalibriert. Die ¹³C NMR Spektren sind ¹H-breitbandentkoppelt. Die chemische Verschiebung δ ist in parts per million (ppm) angegeben. Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, m = Multipllett, br = breit.

IR-Spektren:

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Merlin Excalibur FT 3000 von der Firma BioRad aufgenommen. Die Proben wurden als CsI-Presslinge gemessen. Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

Massenspektren:

Die Massenspektren wurden auf einem MAT 8400 Spektrometer und APEX-Qe Spektrometer aufgenommen. Es wurden EI⁺-, FAB⁺-, und ESI⁺-Spektren (Matrix bei FAB⁺ = m-Nitrobenzylalkohol (NIBEOL) und ESI⁺ = Dichlormethan) aufgenommen.

Kristallstrukturen:

Die Sammlung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem BRUKER AXS Smart 1000 CCD Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung (λ = 0.71073 Å). Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 . Die Berechnungen erfolgten mit den Programmen SHELXL-97^[119] und SHELXS-97^[120].

UV-Vis-Spektroskopie:

Die UV/Vis-Spektren wurden in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln gemessen. Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte mit Hilfe eines Varian Cary 5000 Spektrometers.

Fluoreszenz-Spektroskopie:

Die Fluoreszenz-Messungen wurden an einem Varian Cary Eclipse Gerät durchgeführt.

Cyclovoltammetrie:

Elektrochemische Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines EG&G Model 273A Potentiostaten/Galvanostaten durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde Platinblech und als Arbeitselektrode eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine mit gesättigter KCl – Lösung gefüllte Kalomelektrode (SCE) verwendet.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Labor des Chemischen-Instituts der Universität Heidelberg mittels *C,H,N*-Analysator Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

Rechnungen:

Alle Rechnungen wurden mit dem Gaussian09^[121] Programm durchgeführt. Für die DFT-Rechnungen wurde das Hybrid-Funktional B3LYP, das auf ein von Becke^[122] entwickeltes 3-Parameter-Funktional zurückgeht, wobei das von Lee, Yang und Paar entwickelte Korrelationsfunktional (LYP)^[123] benutzt wird. Es wurde das Pople-Basisatz^[124] 6-311G(d,p) verwendet. Rechnungen in Anwesenheit von Lösungsmittel wurden mit CPCM^[125,126] (Conductor-like Polarizable Continuum Model) durchgeführt. Für Acetonitril (CH₃CN) wurden folgende Konstanten verwendet: statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon_0 = 36.64$ und dynamische Dielektrizitätskonstante $\epsilon' = 1.806$.

Reagenzien und Lösungsmittel:

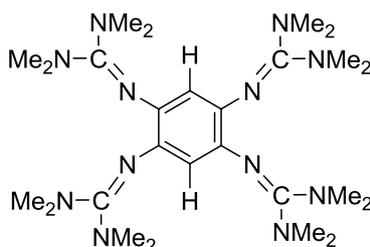
Im Allgemeinen wurden die Reaktionen nach Standard Schlenk-Methoden unter einer inerten Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel soweit nicht anders angegeben wurden vor ihrer Verwendung entsprechend den üblichen Methoden destilliert und unter Schutzgas-Atmosphäre und Molekularsieb gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden vor der Verwendung unter Schutzgas-Atmosphäre und Molekularsieb aufbewahrt. Das *cis*-Dichlorobis(dimethylsulfoxid)platin(II) (*cis*-[Pt(DMSO)₂Cl₂]) wurde nach der literaturbekannten Synthese von 1972 hergestellt.^[127] Das von Sigma-Aldrich bezogene 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid kann durch Auflösen in Wasser und versetzen mit konzentrierter Salzsäure umgefällt und so von 3,6-Diiminocyclohexa-1,4-dien-1,4-diamin gereinigt werden.

Folgende Chemikalien wurden direkt bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt:

Acetonitril (CH ₃ CN), wasserfrei, 99.8 %	Sigma-Aldrich
Chloroform (CHCl ₃), wasserfrei, 99.9 %	Acros
Dimethylformamid (DMF), wasserfrei, 99.8 %	Acros
Dimethylsulfoxid (DMSO), ≥ 99.7 %	Fisher
Oxalylchlorid, 98 %	Sigma-Aldrich
Silber(I)hexafluorophosphat (AgPF ₆), 98 %	STREM
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff, 99 %	Sigma-Aldrich
Triethylamin (NEt ₃), 99.5 %	Sigma-Aldrich
1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid, <i>technische Reinheit</i>	Sigma-Aldrich
1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, 98 %	ABCR
Ammoniumhexafluorophosphat (NH ₄ PF ₆), 99.5 %	ABCR
Hydrazin Monohydrat (N ₂ H ₄ ·H ₂ O), ≥ 99 %	Merck
Nitroniumtetrafluoroborat (NO ₂ BF ₄), ≤ 95 %	Sigma-Aldrich
Zeise-Dimer (Pt ₂ (C ₂ H ₄) ₂ Cl ₄), 97 %	ABCR
Kaliumtetrachloroplatinat(II), 99.9 %	ABCR
Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (NBu ₄ PF ₆), <i>elektrochem. Reinheit</i>	Fluka

5.2 Herstellung der Liganden

5.2.1 Herstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (**1a**)



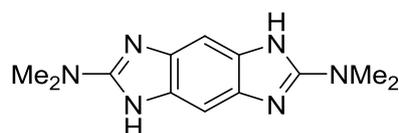
2.2 ml (18.7 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff werden in 12 ml trockenem Chloroform vorgelegt und 8 ml (93.2 mmol, 5 äq) Oxalylchlorid rasch zutropft und die Reaktionslösung 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Chloroform im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird mit trockenem Et₂O gewaschen. Das so erhaltene 2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiniumchlorid wird in 24 ml trockenem CH₃CN gelöst und zu einer Suspension aus 1 g (3.5 mmol) 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Hydrochlorid in 25 ml trockenem CH₃CN bei -10 °C zutropft danach werden 7 ml (50.2 mmol) Triethylamin langsam zutropft. Nach vollständiger Zugabe wird noch eine Stunde bei 0 °C weitergerührt. Der bei der Reaktion entstandene Niederschlag wird abfiltriert, unter Vakuum getrocknet und in 10 %iger HCl gelöst. Anschließend versetzt man die saure Lösung mit 20 %iger NaOH-Lösung und extrahiert drei Mal mit Toluol. Die vereinigten Toluol-Extrakte werden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Es verbleibt **1a** als ein gelblich-weißer Feststoff. Nach einer Umkristallisation aus CH₃CN erhält man 0.893 g (1.7 mmol, 48 %) **1a** als farblose Kristalle.

C₂₆H₅₀N₁₂ (530.77): ber. C 58.84, H 9.49, N 31.67; gef. C 58.93, H 9.48, N 31.37. ¹H NMR (199.92 MHz, CD₃CN): δ = 5.54 (s, 2H), 2.63 (s, 48 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (50.28 MHz, CD₃CN): δ = 158.27, 138.08, 115.58 (CH), 39.78 (CH₃). ¹H NMR (399.89 MHz, C₆D₆): δ = 6.26 (s, 2H), 2.66 (s, 48H; CH₃). ¹³C NMR (100.56 MHz, C₆D₆): δ = 157.23, 138.09, 115.76 (CH), 39.70 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3001w, 2923w, 2871w, 2801w, 1597vs, 1498s, 1477s, 1459s, 1422s, 1372vs, 1235s, 1137vs, 1062w, 1020s, 878s, 803w, 787w, 754w, 727w, 683w, 664w, 556w cm⁻¹. UV/VIS (CH₃CN, c = 3.0 · 10⁻⁵ mol · l⁻¹): λ_{max} (ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 218 (3.93 · 10⁴), 329 (1.36 · 10⁴) nm. UV/VIS (CH₂Cl₂, c = 2.5 · 10⁻⁵ mol · l⁻¹): λ_{max} (ε in

$\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 334 (1.39 \cdot 10^4)$. MS (FAB⁺): m/z (%): 532 (43) $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$, 531 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 530 (64) $[\text{M}]^+$, 486 (41) $[\text{M} - \text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$.

Kristallographische Daten für $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}$, $M_r = 530.78$, $0.40 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe P-1, $a = 8.1570(16)$, $b = 8.8210(18)$, $c = 11.337(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.22(3)^\circ$, $\beta = 85.08(3)^\circ$, $\gamma = 74.13(3)^\circ$, $V = 781.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{ber.}} = 1.128 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 200 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.40$ bis 30.0° . Gemessene Reflexe 38438, unabhängige Reflexe 4537, $R_{\text{int}} = 0.0366$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0504$, $wR_2 = 0.1256$.

5.2.2 Herstellung von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol



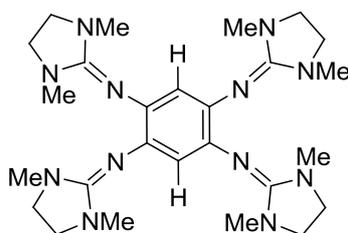
2.2 ml (18.4 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff werden in 12 ml trockenem CHCl_3 gelöst und 8.0 ml (91.0 mmol, 4.9 eq) Oxalylchlorid werden tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Et_2O gewaschen. Das erhaltene 2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiniumchlorid wird in 48 ml CH_3CN gelöst und langsam zu einer Suspension aus 1.0 g (3.5 mmol) 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid und 6.7 ml (48.1 mmol) Triethylamin in 20 ml CH_3CN bei 0°C zugetropft. Die Suspension wird weitere 75 min bei 0°C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit CH_3CN gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird in 10 %iger HCl gelöst und mit einer 20 %iger NaOH -Lösung versetzt. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit CH_3CN und Et_2O gewaschen. Es bleiben 0.280 g (1.2 mmol, 32%) an 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)-benzobisimidazol als grünlich weiße Feststoff. Durch Umkristallisation aus EtOH erhält man das Produkt als farblose Kristalle.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6$ (244.30): ber. C 59.00, H 6.60, N 34.40; gef. C 58.24, H 6.62, N 34.21. ^1H NMR (600.13 MHz, CD_3OD): $\delta = 7.11$ (s, 2H), 3.10 (s, 12H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.92 MHz, CD_3OD): $\delta = 157.76$, 38.77(CH_3). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2951\text{w}$, 2879w, 1590vs, 1515m, 1456s, 1428vs, 1379m, 1314m, 1233m, 1154m, 1064w, 1026w, 922m, 881s, 837m, 694w, 591w

cm^{-1} . UV/Vis (CH_3OH , $c = 2.78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$): λ_{max} (ϵ in $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 324 ($2.82 \cdot 10^4$) nm. MS (FAB⁺): m/z (%) = 245 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 215 (12).

Kristallographische Daten für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6 \cdot 2\text{EtOH}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2$, $M_r = 336.44$, $0.20 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2(1)/c$, $a = 10.805(2)$, $b = 13.699(3)$, $c = 12.278(3) \text{ \AA}$, $\beta = 99.28(3)^\circ$, $V = 1793.6(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.246 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, θ_{range} 1.91 bis 30.02° . Gemessene Reflexe 10236, unabhängige Reflexe 5236, $R_{\text{int}} = 0.0458$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0499$, $wR_2 = 0.1130$.

5.2.3 Herstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)benzol (**2a**)



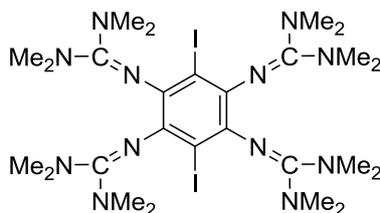
Zu einer Lösung aus 2.0 ml (18.7 mmol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon in 15 ml wasserfreien CH_3Cl werden 7.9 ml (92.0 mmol, 4.9 äq.) Oxalylchlorid langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 20 h bei 80°C unter Rückfluss gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Et_2O gewaschen. Das verbleibende Salz wird in 12 ml CH_3CN gelöst und tropfenweise zu einer Suspension aus 0.83 g (2.9 mmol) 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid und 3.5 ml (43.0 mmol) Triethylamin in 25 ml CH_3CN bei 0°C zugetropft. Die Reaktionslösung wird weitere 1.5 h bei 0°C gerührt. Nach der Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird mit 20 %iger NaOH versetzt. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Der Feststoff wird danach im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.14 g (2.2 mmol, 74 %) an **2a** als weiß-grauen Feststoff.

$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_{12}$ (522.70): ber. C 59.74, H 8.10, N 32.16; gef. C 58.08, H 8.09, N 31.21. ^1H NMR (600.13 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.95$ (s, 2H, CH), 3.13 (s, 16H, CH_2), 2.58 (s, 24H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.92 MHz, CD_3CN): $\delta = 154.13$, 136.19, 116.76 (CH), 49.21 (CH_2), 35.12 (CH_3). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2932\text{w}$, 2834w, 1644vs, 1483s, 1443m, 1391m, 1274m, 1244m, 1152w,

1037m, 973w, 897w, 804w, 718w, 633w cm^{-1} . UV-Vis (CH_3CN , $c = 1.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$): λ_{max} (ϵ in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 253 ($2.99 \cdot 10^4$), 345 ($1.08 \cdot 10^4$) nm. UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 4.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$): λ_{max} (ϵ in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 254 ($2.55 \cdot 10^4$), 348 ($0.90 \cdot 10^4$) nm. MS (FAB⁺): m/z (%) = 523 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Kristallographische Daten für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 594.78$, $0.40 \times 0.40 \times 0.35 \text{ nm}^3$, monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 20.994(4)$, $b = 10.119(2)$, $c = 16.139(3) \text{ \AA}$, $\beta = 113.97(3)^\circ$, $V = 3132.9(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.261 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo-K α Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, θ_{range} 2.12 bis 30.04° . Gemessene Reflexe 9118, unabhängige Reflexe 4591, $R_{\text{int}} = 0.0299$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0455$, $wR_2 = 0.1174$.

5.2.4 Herstellung von **1b**



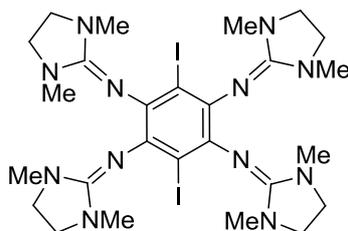
Zu einer Lösung von 0.103 g (0.067 mmol) **1b**(I₃)₂ in 2 ml DMF werden unter Argon-Atmosphäre 0.1 ml Hydrazin Monohydrat zugegeben. Die Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit CH_3CN gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in HCl (10 %) gelöst mit NaOH (20 %) versetzt und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttet. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält das **1b** (0.034 g, 0.044 mmol, 65 %) als gelben Feststoff.

$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{I}_2$ (782.55): ber. C 39.91, H 6.18, N 21.48; gef. C 39.76, H 6.08, N 21.35. ^1H NMR (600.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.68$ (s, 48 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.92 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 158.98$, 138.80, 96.63, 39.85 (CH_3). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2919\text{w}$, 2801w, 1584vs, 1499m, 1452m, 1422m, 1407m, 1366s, 1235w, 1189m, 1135s, 1065w, 1042w, 1015m, 949w, 910m, 809m, 756w, 723w, 687w, 610w cm^{-1} . UV/Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$): λ_{max} (ϵ in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 255 ($4.77 \cdot 10^4$), 339 ($0.99 \cdot 10^4$) nm. MS (FAB⁺): m/z (%) = 783 (100) $[\text{1b} + \text{H}]^+$, 737 (69) $[\text{1b} - \text{HN}(\text{CH}_3)_2]^+$.

Kristallographische Daten für $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{I}_2\text{N}_{12}$, $M_r = 782.56$, $0.30 \times 0.20 \times 0.20 \text{ nm}^3$, monoklin, Raumgruppe P2(1)/n, $a = 9.900(2)$, $b = 16.157(3)$, $c = 11.044(2) \text{ \AA}$, $\beta = 113.29(3)^\circ$, $V =$

1622.6(6) Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.602 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$), $T = 100 \text{ K}$, θ_{range} 2.34 bis 30.21°. Gemessene Reflexe 27257, unabhängige Reflexe 4763, $R_{\text{int}} = 0.0525$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0285$, $wR_2 = 0.0654$.

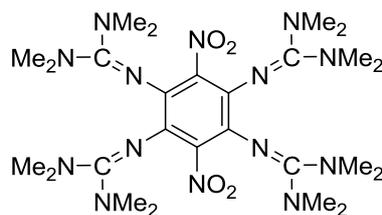
5.2.5 Herstellung von **2b**



Zu einer Lösung von 0.152 g (0.099 mmol) **2b**(I₃)₂ in 2 ml DMF werden unter Argon-Atmosphäre 0.07 ml Hydrazin Monohydrat zugegeben. Die Reaktionslösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit CH₃CN gewaschen. Anschließend wird der gelbe Feststoff in 10 %iger HCl gelöst und mit 20 %iger NaOH versetzt. Die wässrige Phase wird mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält **2b** (0.053 g, 0.068 mmol, 69 %) als gelben Feststoff.

C₂₆H₄₀N₁₂I₂ (774.49): ber. C 40.32, H 5.21, N 21.70; gef. C 40.53, H 5.17, N 21.40. ¹H NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 3.24\text{--}3.14$ (m, 16H, CH₂), 2.62 (s, 24 H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 153.55, 137.18, 98.39, 48.85$ (CH₂), 34.50 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2924\text{w}, 2846\text{w}, 1636\text{vs}, 1488\text{m}, 1439\text{w}, 1418\text{m}, 1390\text{m}, 1285\text{m}, 1244\text{m}, 1236\text{m}, 1194\text{w}, 1167\text{m}, 1048\text{m}, 1033\text{w}, 991\text{w}, 968\text{w}, 939\text{s}, 825\text{w}, 739\text{w}, 659\text{w}, 637\text{w}, 608\text{w} \text{ cm}^{-1}$. UV/Vis (CH₂Cl₂, $c = 7.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon \text{ in } \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 254 (12.13 \cdot 10^4), 345 (2.37 \cdot 10^4) \text{ nm}$. MS (ESI⁺): m/z (%) = 775 (100) [**2b** + H]⁺, 388 (11) [**2b** + 2H]²⁺.

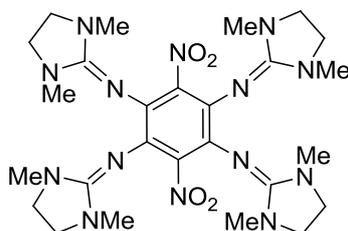
Kristallographische Daten für C₂₆H₄₀I₂N₁₂, $M_r = 774.50$, 0.30 x 0.30 x 0.30 mm³, monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 12.663(3)$, $b = 14.440(3)$, $c = 16.619(3) \text{ Å}$, $\beta = 98.06(3)^\circ$, $V = 3008.8(0) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.710 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$), $T = 100 \text{ K}$, θ_{range} 2.34 bis 30.21°. Gemessene Reflexe 8512, unabhängige Reflexe 4394, $R_{\text{int}} = 0.0220$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0266$, $wR_2 = 0.0716$.

5.2.6 Herstellung von **1c**

0.134 g (1.0 mmol) NO_2BF_4 werden zusammen mit 0.145 g (0.27 mmol) **1a** in einem ausgeheizten Kolben bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon Atmosphäre vorgelegt und 3 ml CH_3CN werden zugegeben. Die Reaktionslösung wird unter Rühren während eines Zeitraumes von einer Stunde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende braune Rückstand in Wasser und 10 %iger HCl gelöst. Nach Zugabe von 20 %iger NaOH wird dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende rote Feststoff wird im heißen CH_3CN gelöst. Aus dieser Lösung kristallisiert **1c** (0.016 g, 0.026 mmol, 9 %) in Form dunkel roter Kristalle.

$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{O}_4$ (620.75): ber. C 50.31, H 7.79, N 31.59; gef. C 50.02, H 7.69, N 31.31. ^1H NMR (600.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.65$ (s, 48 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 160.22, 140.18, 130.61, 39.56$ (CH_3). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2990\text{w}, 2928\text{w}, 2889\text{w}, 2808\text{w}, 1569\text{vs}, 1516\text{vs}, 1474\text{s}, 1457\text{s}, 1426\text{s}, 1378\text{vs}, 1213\text{s}, 1144\text{vs}, 1059\text{m}, 1025\text{m}, 968\text{s}, 917\text{m}, 801\text{s}, 720\text{m}, 676\text{w}, 644\text{w}$ cm^{-1} . UV/VIS (CH_2Cl_2 , $c = 2.80 \cdot 10^{-5}$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$): λ_{max} (ϵ in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 255 ($3.81 \cdot 10^4$), 321 ($1.73 \cdot 10^4$), 394 ($0.12 \cdot 10^4$), 474 ($0.12 \cdot 10^4$) nm. MS (FAB $^+$): m/z (%) = 621 (100) [**1c** + H] $^+$.

Kristallographische Daten für **1c**, $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{O}_4$, $M_r = 620.78$, $0.30 \times 0.25 \times 0.25$ mm^3 , monoklin, Raumgruppe $\text{P}2(1)/n$, $a = 8.3330(17)$, $b = 18.865(4)$, $c = 10.629(2)$ Å , $\beta = 97.83(3)^\circ$, $V = 1655.3(6)$ Å^3 , $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.245$ $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å), $T = 100$ K, θ_{range} 2.16 bis 30.03° . Gemessene Reflexe 9548, unabhängige Reflexe 4825, $R_{\text{int}} = 0.0405$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0502$, $wR_2 = 0.1247$.

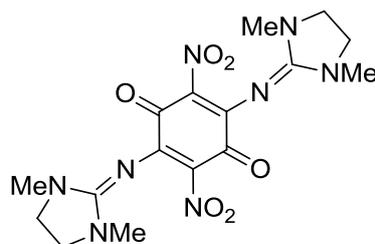
5.2.7 Herstellung von **2c**

0.095 g (0.72 mmol) NO_2BF_4 werden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in 10 ml CH_3CN gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von 0.091 g (0.17 mmol) **2a** in 8 ml CH_3CN bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der verbleibende Rückstand in Wasser und 10 %iger HCl gelöst. Nach Zugabe von 20 %iger NaOH wird die wässrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Nach um Kristallisation in heißem CH_3CN erhält man **2c** \cdot 4 CH_3CN (0.009 g, 0.012 mmol, 7 %) in Form orange-rot gefärbter Kristalle.

$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_{14}\text{O}_4$ (612.70): ber. C 50.97, H 6.58, N 32.01; gef. C 51.04, H 6.43, N 32.18. ^1H NMR (600.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.25\text{--}3.16$ (m, 16 H, CH_2), 2.65 (s, 24 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 155.19, 141.28, 128.81, 48.68$ (CH_2), 34.11 (CH_3). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2937\text{w}, 2872\text{w}, 2827\text{w}, 1628\text{s}, 1523\text{s}, 1488\text{s}, 1450\text{m}, 1394\text{s}, 1280\text{vs}, 1245\text{m}, 1220\text{s}, 1138\text{w}, 1120\text{w}, 1075\text{w}, 1060\text{w}, 1035\text{m}, 955\text{vs}, 861\text{w}, 815\text{m}, 752\text{m}, 720\text{w}, 707\text{w}, 640\text{m}, 628\text{m}, 586\text{w}, 544\text{w}$ cm^{-1} . UV/VIS (CH_2Cl_2 , $c = 4.90 \cdot 10^{-5}$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$): λ_{max} (ϵ in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 252 ($3.31 \cdot 10^4$), 328 ($1.14 \cdot 10^4$), 448 ($0.14 \cdot 10^4$) nm. MS (FAB $^+$): m/z (%) = 613 (100) [**2c** + H] $^+$.

Kristallographische Daten für **2c** \cdot 4 CH_3CN , $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{N}_{18}\text{O}_4$, $M_r = 776.94$, $0.30 \times 0.20 \times 0.15$ mm^3 , triklin, Raumgruppe P-1, $a = 10.823(2)$, $b = 10.984(2)$, $c = 17.317(4)$ Å , $\alpha = 100.64(3)^\circ$, $\beta = 91.06(3)^\circ$, $\gamma = 90.91(3)^\circ$, $V = 2022.5(7)$ Å^3 , $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.276$ $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å), $T = 100$ K, θ_{range} 2.04 bis 27.49° . Gemessene Reflexe 16880, unabhängige Reflexe 9176, $R_{\text{int}} = 0.0494$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0698$, $wR_2 = 0.1987$.

Nebenprodukt **2c'** der Nitrierung von **2a** mit NO_2BF_4 orange gefärbte Kristalle schlecht löslich in CH_2Cl_2 gut löslich in CH_3CN :

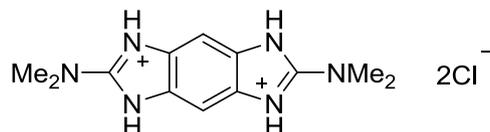


$C_{16}H_{20}N_8O_6$ (420.38): ber. C 45.71, H 4.80, N 26.66; gef. C 45.59, H 4.77, N 26.49. 1H NMR (600.13 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.75-3.67 (m, 8 H, CH_2), 2.75 (s, 12 H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (150.90 MHz, CD_2Cl_2): δ = 168.46, 164.92, 151.14, 128.17, 48.53 (CH_2), 32.80 (CH_3). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2939w, 2890w, 1655m, 1616vs, 1591vs, 1570s, 1474m, 1406m, 1341s, 1314s, 1285s, 1240w, 1010m, 966m, 799m, 772m, 756w, 735w, 669w, 644w, 475m, 434w cm^{-1} . UV/VIS (CH_2Cl_2 , $c = 3.00 \cdot 10^{-5} mol \cdot l^{-1}$): λ_{max} (ϵ in $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$) = 345 ($2.94 \cdot 10^4$) nm. MS (EI): m/z (%) = 420 (35) [$2c^+$].

Kristallographische Daten für $2c^+$, $C_{16}H_{20}N_8O_6$, $Mr = 420.40$, $0.15 \times 0.10 \times 0.10 mm^3$, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/c$, $a = 5.4110(11)$, $b = 16.945(3)$, $c = 10.205(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.16(3)^\circ$, $V = 935.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{ber.} = 1.492 \text{ Mg} \cdot m^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, θ_{range} 2.33 bis 30.02° . Gemessene Reflexe 9421, unabhängige Reflexe 2733, $R_{int} = 0.0654$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0482$, $wR_2 = 0.1024$.

5.3 Protonierungsreaktionen

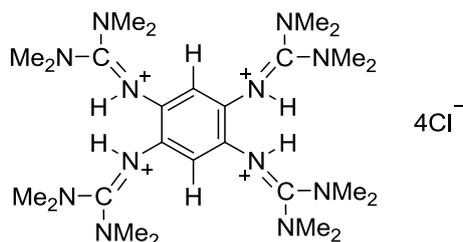
5.3.1 Herstellung von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol Hydrochlorid



0.1 g (0.41 mmol) 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol werden in 20 ml heißen Wasser gelöst und mit 10 ml 10 %iger HCl versetzt. Die Lösung wird auf RT abgekühlt und nach einiger Zeit kristallisiert das zweifach protonierte 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol als farblose Nadeln aus. Die Kristalle werden abfiltriert und mit H₂O und EtOH gewaschen. Nach Umkristallisation aus CH₃OH erhält man [(2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)benzobisimidazol)₂]₂Cl₂·2H₂O (0.114 g, 0.32 mmol, 78 %) als farblose Kristalle.

C₁₂H₁₈N₆Cl₂·2H₂O (353.25): ber. C 40.80, H 6.28, N 23.79; gef. C 40.72, H 6.14, N 23.84. ¹H NMR (600.13 MHz, CD₃OD): δ = 7.36 (s, 2H), 3.30 (s, 12 H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (150.90 MHz, CD₃OD): δ = 153.11, 128.96, 95.57, 38.77 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3406w, 3356w, 2937w, 2874w, 1676vs, 1478m, 1418m, 1335w, 1231w, 1173w, 1075w, 919m, 874m, 827w, 685w, 672w, 592w, 559w cm⁻¹. UV/VIS (CH₂Cl₂, *c* = 0.77·10⁻⁵ mol·l⁻¹): λ_{max} (ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 307 (2.68·10⁴), 456 (0.28·10⁴) nm. MS (FAB⁺): *m/z* (%) = 289 (26), 245 (100) [M + H]⁺, 212 (17).

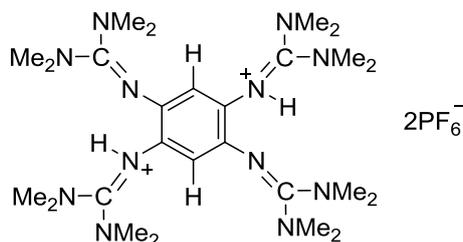
Kristallographische Daten für C₁₂H₂₂Cl₂N₆O₂, *Mr* = 353.26, 0.35 x 0.30 x 0.30 mm³, monoklin, Raumgruppe P2(1)/n, *a* = 6.982(1), *b* = 9.711(2), *c* = 12.390(3) Å, β = 98.39(3)°, *V* = 831.10(7) Å³, *Z* = 2, *d*_{ber.} = 1.412 Mg·m⁻³, Mo-*K*α Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), *T* = 100 K, θ_{range} 3.17 bis 30.01°. Gemessene Reflexe 4778, unabhängige Reflexe 2405, *R*_{int} = 0.0253. Endgültige *R* Indizes [*I* > 2σ(*I*): *R*₁ = 0.0359, w*R*₂ = 0.0881.

5.3.2 Vierfachprotonierung von **1a** zu $[\mathbf{1aH}_4]\text{Cl}_4$ 

Zu einer Lösung aus 0.062 g (0.12 mmol) **1a** in 10 ml Et₂O werden 0.4 ml einer 1 M Et₂O/HCl-Lösung zugetropft. Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende weiße Feststoff wird in CH₃CN umkristallisiert. Man erhält 0.084 g (0.05 mmol, 42 %) an $[\mathbf{1aH}_4]\text{Cl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ als farblose Kristalle.

¹H NMR (399.89 MHz, CD₃CN): δ = 9.81 (s, 4H), 6.66 (s, 2H), 2.99 (s, 48H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (100.56 MHz, CD₃CN): δ = 159.64, 130.16, 118.67 (CH), 41.39 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2926w, 1643vs, 1629vs, 1549vs, 1452s, 1411vs, 1305vs, 1229s, 1168vs, 1065s, 1039s, 899s, 793w, 663w, 474m cm⁻¹. MS (FAB⁺): m/z (%) = 532 (32) [M + 2H]⁺, 531 (95) [**1a** + H]⁺, 530 (28) [**1a**]⁺, 486 (50) [**1a** - N(CH₃)₂]⁺, 408 (67), 379 (100), 260 (25), 202 (36).

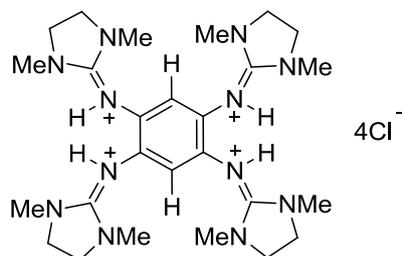
Kristallographische Daten für $[\mathbf{1aH}_4]\text{Cl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: C₂₆H₅₄N₁₂Cl₄·9H₂O, $M_r = 1677.52$, 0.40 x 0.30 x 0.30 mm³, monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 23.226(5)$, $b = 11.823(2)$, $c = 15.802(3)$ Å, $\beta = 94.48(3)^\circ$, $V = 4326.0(15)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.288$ Mg·m⁻³, Mo-K α Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å), $T = 200$ K, θ_{range} 1.76 bis 35.00°. Gemessene Reflexe 106531, unabhängige Reflexe 9486, $R_{\text{int}} = 0.0555$. Endgültige R Indizes [$I > 2 \sigma(I)$]: $R_1 = 0.0415$, $wR_2 = 0.0977$.

5.3.3 Zweifachprotonierung von **1a** zu $[\mathbf{1aH}_2](\text{PF}_6)_2$ 

Eine Lösung von 0.030 g (0.06 mmol) **1a** und 0.016 g (0.1 mmol) NH_4PF_6 in 20 ml CH_3CN wird 30 min bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in CH_3CN gelöst. Diese Lösung wird mit etwas Aktivkohle versetzt und weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende grün-gelbe Feststoff wird in CH_2Cl_2 gelöst. Nach dem Überschichten mit Et_2O entstehen gelbe nadelförmige $[\mathbf{1aH}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ Kristalle (0.017 g (0.021 mmol, 42 %).

^1H NMR (399.89 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.11$ (s, 2H), 2.78 (s, 48H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.56 MHz, CD_3CN): $\delta = 161.04$, 134.1, 116.25 (CH), 40.21 (CH_3). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3657\text{w}$, 3581w, 2933w, 1625s, 1561vs, 1495s, 1423s, 1408s, 1382s, 1319m, 1236m, 1147m, 1141s, 1067m, 1034m, 1020vs, 844vs, 759m, 696m, 559vs, 480w cm^{-1} . MS (FAB $^+$): m/z (%) = 676 (42) $[\mathbf{1a} + 2\text{H} + \text{PF}_6]^+$, 531 (100) $[\mathbf{1a} + \text{H}]^+$, 486 (50) $[\mathbf{1a} - \text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$.

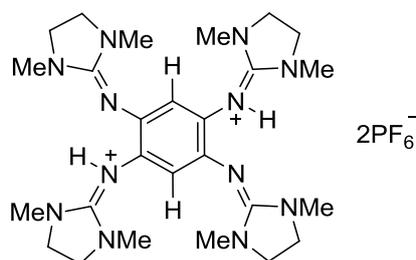
Kristallographische Daten für $[\mathbf{1aH}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{P}_2\text{F}_{12} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 848.75$, $0.40 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2(1)/n$, $a = 7.8380(16)$, $b = 21.349(4)$, $c = 12.478(3) \text{ \AA}$, $\beta = 105.90(3)^\circ$, $V = 2008.1(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.400 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 200 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.95$ bis 27.50° . Gemessene Reflexe 64704, unabhängige Reflexe 4526, $R_{\text{int}} = 0.0426$. Endgültige R Indizes [$I > 2 \sigma(I)$]: $R_1 = 0.0689$, $wR_2 = 0.1801$.

5.3.4 Vierfachprotonierung von **2a** zu $[\mathbf{2aH}_4]\text{Cl}_4$ 

Zu einer Lösung von 0.05 g (0.09 mmol) **2a** in 10 ml CH_2Cl_2 werden 0.2 ml einer 2 M $\text{Et}_2\text{O}/\text{HCl}$ -Lösung zugegeben. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende weiße Feststoff wird mit CH_2Cl_2 gewaschen und in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert. Man erhält $[\mathbf{2aH}_4]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.03 g, 0.04 mmol, 44%) als farblose Kristalle.

$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_{12}\text{Cl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (776.64): ber. C 40.21, H 7.53, N 21.64; gef. C 40.60, H 7.12, N 21.86. ^1H NMR (600.13 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.79$ (s, 4H), 7.43 (s, 2H), 3.74 (s, 16H, CH_2), 2.98 (s, 24 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.90 MHz, CD_3CN): $\delta = 157.24$, 130.83, 124.93, 49.90 (CH_2), 35.76 (CH_3). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3478\text{w}$, 2916w, 1638vs, 1596vs, 1538w, 1466w, 1422m, 1372m, 1306w, 1234m, 1159w, 1086w, 1038w, 984w, 816w, 691w, 615w cm^{-1} . MS (ESI⁺): m/z (%) = 523 (100) $[\mathbf{2a} + \text{H}]^+$, 262 (89) $[\mathbf{2a} + 2\text{H}]^{2+}$.

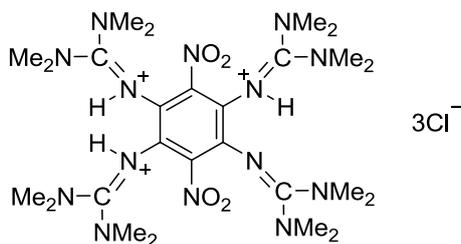
Kristallographische Daten für $[\mathbf{2aH}_4]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{Cl}_4\text{N}_{12}\text{O}_4$, $M_r = 740.62$, 0.35 x 0.30 x 0.30 mm^3 , monoklin, Raumgruppe P2(1)/n, $a = 10.910(2)$, $b = 7.996(2)$, $c = 21.523(4)$ Å, $\beta = 98.29(3)^\circ$, $V = 1858.00(7)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.324$ $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å), $T = 100$ K, θ_{range} 2.23 bis 33.14°. Gemessene Reflexe 13876, unabhängige Reflexe 7037, $R_{\text{int}} = 0.0237$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0363$, $wR_2 = 0.0972$.

5.3.5 Zweifachprotonierung von **2a** zu $[\mathbf{2aH}_2](\text{PF}_6)_2$ 

Eine Lösung von 0.06 g (0.11 mmol) **2a** und 0.04 g (0.25 mmol) NH_4PF_6 in 15 ml CH_3CN wird bei einer Temperatur von 50 °C drei Stunden gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Et_2O gewaschen. Anschließend wird der gelbe Feststoff in CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung mit Et_2O überschichtet. Man erhält $[\mathbf{2aH}_2](\text{PF}_6)_2$ (0.057 g (0.07 mmol, 63 %) als gelbe Kristalle.

$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{P}_2\text{F}_{12}$ (814.65): ber. C 38.33, H 5.44, N 20.63; gef. C 38.35, H 5.44, N 20.50. ^1H NMR (600.13 MHz, CD_3CN): δ = 6.59 (s, 2H), 3.47 (s, 16H, CH_2), 2.70 (s, 24 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.90 MHz, CD_3CN): δ = 157.46, 133.65, 120.42, 49.28 (CH_2), 34.63 (CH_3). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2930w, 1638s, 1487m, 1420m, 1397m, 1297m, 1241m, 1212m, 1038m, 976w, 840vs, 738w, 700w, 631w, 558s cm^{-1} . UV/VIS (CH_3CN , $c = 1.61 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$): λ_{max} (ϵ in $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 221 ($2.49 \cdot 10^4$), 266 ($1.80 \cdot 10^4$) nm. MS (ESI $^+$): m/z (%) = 669 (16) $[\mathbf{2aH}_2 + \text{PF}_6]^+$, 262 (100) $[\mathbf{2a} + 2\text{H}]^{2+}$.

Kristallographische Daten für $[\mathbf{2aH}_2](\text{PF}_6)_2$, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{P}_2$, $M_r = 814.670$, $0.30 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2(1)/c$, $a = 9.668(2)$, $b = 11.370(2)$, $c = 16.176(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104.96(3)^\circ$, $V = 1717.90(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.575 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.22$ bis 30.03° . Gemessene Reflexe 9739, unabhängige Reflexe 5013, $R_{\text{int}} = 0.0680$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0556$, $wR_2 = 0.1195$.

5.3.6 Protonierung von **1c** mit HCl

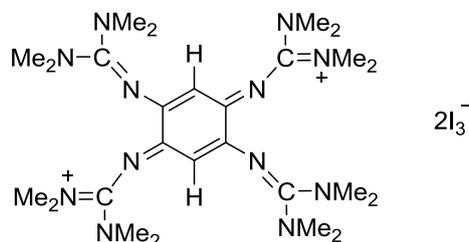
Zu einer Lösung von 0.016 g (0.02 mmol) **1c** in 10 ml CH₂Cl₂ werden bei Raumtemperatur 0.1 ml einer 2 M Et₂O/HCl-Lösung zugegeben. Die Lösung wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit CH₂Cl₂ gewaschen und anschließend in CH₃CN gelöst. Nach Überschichten mit Et₂O entsteht [**1cH₃**]₃Cl₃·3H₂O (0.012 g, 0.015 mmol, 61%) in Form orange gefärbter Kristalle.

C₂₆H₅₁N₁₄O₄Cl₃·3H₂O (784.18): ber. C 39.82, H 7.33, N 25.01; gef. C 39.88, H 7.11, N 24.92. ¹H NMR (600.13 MHz, CD₃CN): δ = 2.85 (s, 48 H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (150.90 MHz, CD₃CN): δ = 40.44 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3402w, 2936w, 1636vs, 1542vs, 1474m, 1423m, 1395m, 1360w, 1341w, 1302w, 1241m, 1228m, 1170m, 1161m, 1147w, 1065w, 1041w, 1020w, 910w, 895w, 799w, 780w cm⁻¹. UV/VIS (CH₂Cl₂, c = 0.77·10⁻⁵ mol·l⁻¹): λ_{max} (ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 307 (2.68·10⁴), 456 (0.28·10⁴) nm. MS (FAB⁺): m/z (%) = 621 (100) [**1c** + H]⁺, 311 (30) [**1c** + 2H]²⁺.

Kristallographische Daten für [**1cH₃**]₃Cl₃·3H₂O, C₂₆H₅₇Cl₃N₁₄O₇, Mr = 784.21, 0.25 x 0.20 x 0.20 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, a = 11.059(2), b = 12.725(3), c = 16.208(3) Å, α = 84.57(3)°, β = 87.80(3)°, γ = 66.23(3)°, V = 2078.0(7) Å³, Z = 2, d_{ber.} = 1.253 Mg·m⁻³, Mo-Kα Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), T = 100 K, θ_{range} 2.07 bis 27.90°. Gemessene Reflexe 18077, unabhängige Reflexe 9860, R_{int} = 0.0427. Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]: R₁ = 0.0577, wR₂ = 0.1449.

5.4 Oxidationsreaktionen

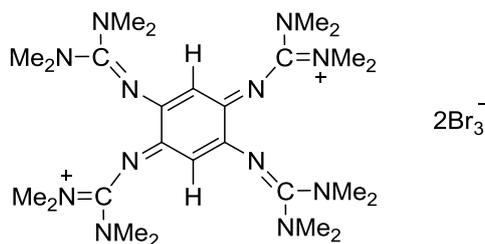
5.4.1 Oxidation von **1a** mit I₂



Zu einer farblosen Lösung von 0.0314 g (0.06 mmol) **1a** in 20 ml CH₃CN werden 0.0313 g (0.12 mmol) I₂ zugegeben. Die Lösung wird dunkelgrün und mit der Zeit kristallisiert **1a**(I₃)₂ (0.0126 g, 0.01 mmol, 17 %) als metallisch glänzende Kristalle aus.

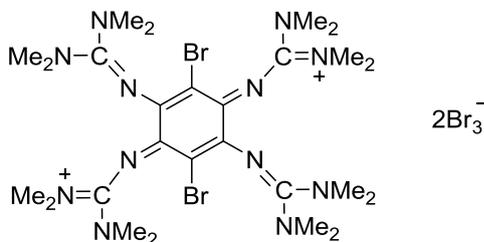
¹H NMR (200.13 MHz, CD₃CN): δ = 5.17 (s, 2H), 2.88 (s, 48 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (100.56 MHz, CD₃CN): δ = 41.00 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2921w, 1597s, 1539s, 1501vs, 1466s, 1420s, 1399vs, 1315m, 1250s, 1231s, 1157vs, 1067w, 1020s, 897w, 840w, 810w, 752w, 687w, 623w, 549w cm⁻¹. UV/VIS (CH₃CN, *c* = 1.1 · 10⁻⁵ mol · l⁻¹): λ_{max} (ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 215 (5.47 · 10⁴), 295 (8.17 · 10⁴), 369 (4.46 · 10⁴) nm. MS (FAB⁺): *m/z* (%) = 531 (8) [**1aH**]⁺, 408 (30), 291 (49), 212 (25).

Kristallographische Daten für **1a**(I₃)₂: C₂₆H₅₀N₁₂I₆, *M_r* = 1292.18, 0.25 x 0.25 x 0.25 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, *a* = 8.1920(16), *b* = 9.6060(19), *c* = 13.928(3) Å, α = 108.13(3)°, β = 91.51(3)°, γ = 96.60(3)°, *V* = 1032.5(4) Å³, *Z* = 1, *d*_{ber.} = 2.078 Mg · m⁻³, Mo-*K*α Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), *T* = 200 K, θ_{range} 1.54 bis 30.00°. Gemessene Reflexe 24847, unabhängige Reflexe 5922, *R*_{int} = 0.0251. Endgültige *R* Indizes [*I* > 2 σ (*I*): *R*₁ = 0.0332, *wR*₂ = 0.0804.

5.4.2 Oxidation von **1a** mit Br₂

Zu einer Lösung aus 0.079 g (0.15 mmol) **1a** in 7 ml CH₃CN wird tropfenweise eine Lösung aus 0.008 ml (0.15 mmol) Br₂ in 5 ml CH₃CN zugegeben. Die Reaktionslösung wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird mit Toluol und Et₂O gewaschen. Nach fraktionierter Kristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan Lösung erhält man **1a**(Br₃)₂ in Form dunkler metallisch aussehender Kristalle.

¹H NMR (600.13 MHz, CD₃CN): δ = 5.16 (s, 2H), 2.87 (s, 48H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (150.92 MHz, CD₃CN): δ = 167.59, 157.15, 103.66, 40.94 (CH₃).

5.4.3 Substitution der Protonen am Ring durch Br₂ bei **1a**(Br₃)₂

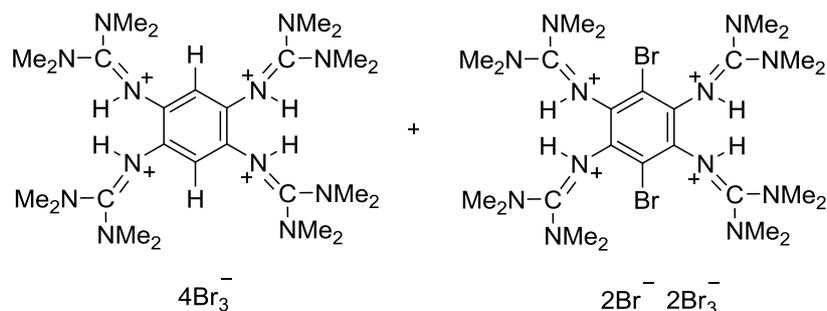
Zu einer Lösung aus 0.1495 g (0.28 mmol) **1a** in 15 ml CH₃CN wird tropfenweise 2.9 ml (0.19 mol·l⁻¹) Br₂/CH₃CN Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird mit Toluol und Et₂O gewaschen. Nach fraktionierter Kristallisation aus einer CH₂Cl₂/Hexan Lösung erhält man **1b'**(Br₃)₂ (0.072 g, 0.06 mmol, 44 % bezogen auf Br₂) in Form dunkler metallisch aussehender Kristalle und ein [**1a**H₄]⁴⁺-Salz als farblose Kristalle.

C₂₆H₄₈N₁₂Br₈ (1167.98): ber. C 26.74, H 4.14, N 14.39; gef. C 27.00, H 4.70, N 13.84. ¹H NMR (600.13 MHz, CD₃CN): δ = 2.88 (s, 48H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (150.92 MHz, CD₃CN):

$\delta = 166.66, 152.74, 99.99, 40.76$ (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2931w, 1626s, 1587s, 1504vs, 1468s, 1416s, 1402s, 1284m, 1259m, 1164m, 1048m, 1027m, 898w, 835w, 751w, 715w, 649w, 571w$ cm⁻¹. MS (ESI⁺): m/z (%) = 768 (30) [**1b'** + Br]⁺, 344 (94) [**1b'**]²⁺.

Kristallographische Daten für **1b'**(Br₃)₂·2CH₂Cl₂, C₂₈H₅₂Br₈Cl₄N₁₂, $M_r = 1337.82$, 0.25 x 0.15 x 0.15 mm³, monoclinic, Raumgruppe P2(1)/c, $a = 10.231(2)$, $b = 14.661(3)$, $c = 15.857(3)$ Å, $\beta = 101.80(3)^\circ$, $V = 2328.2(8)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.908$ Mg·m⁻³, Mo-K α Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å), $T = 100$ K, θ_{range} 1.91 bis 33.20°. Gemessene Reflexe 37766, unabhängige Reflexe 8863, $R_{\text{int}} = 0.0765$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0471$, $wR_2 = 0.0758$.

5.4.4 Vierfach Protonierungen bei Bromierungsreaktionen



Zu einer Lösung von 0.053 g (0.1 mmol) **1a** in 10 ml Toluol wird langsam eine Lösung von 0.01 ml (0.2 mmol) Br₂ in 10 ml CH₃CN bei Raumtemperatur zugetropft. Während der Zugabe entsteht ein gelber Niederschlag. Nach Beendigung der Zugabe wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und in CH₃CN umkristallisiert. Man erhält [(**1b'**)H₄](Br)₂(Br₃)₂ in Form hellgelber Kristalle. Aus der verbleibenden orangefarbenen Filtratlösung kristallisiert nach einiger Zeit [(**1a**)H₄][Br₃]₄ in Form dunkel-orange gefärbter Kristalle.

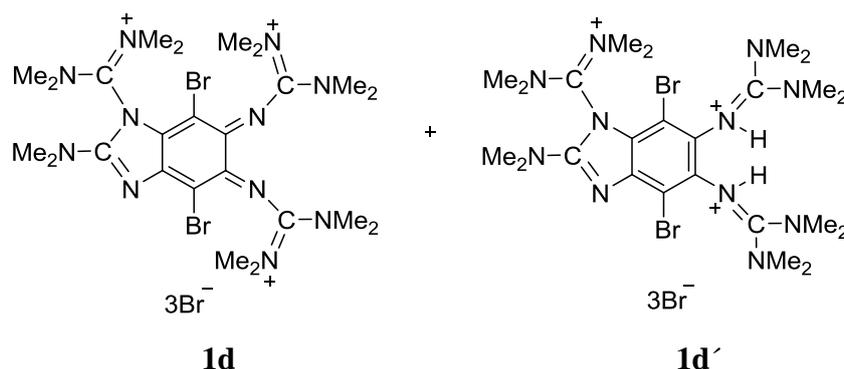
[(**1b'**)H₄](Br)₂(Br₃)₂ (1331.82): ber. C 23.44, H 3.94, N 12.62; gef. C 23.16, H 4.16, N 12.35. ¹H NMR (199.89 MHz, CD₃CN): $\delta = 9.23$ (s, 4H), 3.03 (s, 48H; CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3156w, 2926w, 1636vs, 1545vs, 1456m, 1409s, 1302m, 1227w, 1166m, 1067w, 1039w, 903w, 819w, 573w$ cm⁻¹. MS (ESI⁺): m/z (%) = 689 (50) [**1b'** + H]⁺, 345 (60) [**1b'** + 2H]²⁺.

Kristallographische Daten für C₂₆H₅₂Br₁₀N₁₂O₂, $M_r = 1363.90$, 0.15 x 0.10 x 0.10 mm³, monoklin, Raumgruppe P2(1)/n, $a = 14.459(3)$, $b = 10.445(2)$, $c = 15.246(3)$ Å, $\beta = 97.10(3)^\circ$, $V = 2284.9(8)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.982$ Mg·m⁻³, Mo-K α Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å), $T = 100$ K, θ_{range} 2.07 bis 29.19°. Gemessene Reflexe 1922, unabhängige Reflexe 6159, $R_{\text{int}} = 0.0861$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0592$, $wR_2 = 0.0959$.

[(**1a**)H₄][Br₃]₄ (1493.64): ber. C 20.91, H 3.64, N 11.25; gef. C 21.50, H 3.67, N 11.46. ¹H NMR (399.89 MHz, CD₃CN): δ = 7.79 (s, 4H), 6.75 (s, 2H), 3.03 (s, 48H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (100.56 MHz, CD₃CN): δ = 159.21, 129.93, 118.90, 41.54 (CH₃). IR (CsI): ν̄ = 2931w, 1632vs, 1541vs, 1406s, 1298m, 1225w, 1163m, 1062m, 1035w, 876w, 796w, 457w cm⁻¹. MS (FAB⁺): *m/z* (%) = 531 (35) [**1a** + H]⁺.

Kristallographische Daten für C₂₆H₅₄Br₁₂N₁₂, *M_r* = 1493.73, 0.30 x 0.20 x 0.20 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, *a* = 8.599(2), *b* = 12.086(2), *c* = 12.427(3) Å, α = 78.47(3)°, β = 71.08(3)°, γ = 79.00(3)°, *V* = 1186.0(4) Å³, *Z* = 1, *d*_{ber.} = 2.091 Mg·m⁻³, Mo-*K*α Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), *T* = 100 K, θ_{range} 1.74 bis 30.11°. Gemessene Reflexe 21950, unabhängige Reflexe 6946, *R*_{int} = 0.0542. Endgültige *R* Indizes [*I* > 2σ(*I*): *R*₁ = 0.0449, w*R*₂ = 0.0894.

5.4.5 Zyklisierungsreaktionen bei Bromierung



Das bei der Bromierung entstandene Produkt (**1b'**)[Br₃]₂ wird in CH₃CN gelöst und mit Toluol versetzt. Nach einigen Tagen kristallisieren Verbindungen **1d** (dunkel-grüne Kristalle) und **1d'** (farblose Kristalle) nebeneinander aus.

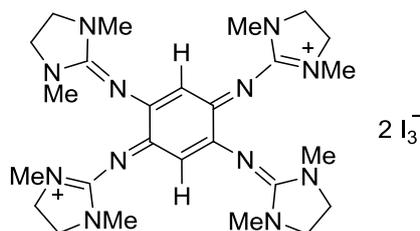
1d: ¹H NMR (199.89 MHz, CD₃CN): δ = 3.55 (s, 6H), 3.38 (s, 6H), 3.33 (s, 6H), 3.04 (s, 12H), 3.02 (s, 12H). ¹³C{¹H} NMR (100.56 MHz, CD₃CN): δ = 44.43, 43.45, 42.20, 42.17, 42.08. MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 644 (6) [C₆Br₂{NC(NMe₂)₂]₄ - N(CH₃)₂]⁺, 322 (5) [C₆Br₂{NC(NMe₂)₂]₄ - N(CH₃)₂]²⁺, 300 (60) [C₆Br₂{NC(NMe₂)₂]₄ - 2N(CH₃)₂]²⁺, 185 (100) [C₆Br₂{NC(NMe₂)₂]₄ - 3N(CH₃)₂]³⁺.

Kristallographische Daten für C₂₈H₄₈Br₆N₁₃O, *M_r* = 1062.25, 0.25 x 0.20 x 0.15 mm³, monoklin, Raumgruppe P2(1)/c, *a* = 10.276(2), *b* = 30.996(6), *c* = 13.479(3) Å, β = 106.82(3)°, *V* = 4109.6(16) Å³, *Z* = 4, *d*_{ber.} = 1.717 Mg·m⁻³, Mo-*K*α Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), *T* = 100 K, θ_{range} 2.05 bis 30.08°. Gemessene Reflexe

126353, unabhängige Reflexe 12008, $R_{\text{int}} = 0.0759$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0431$, $wR_2 = 0.0915$.

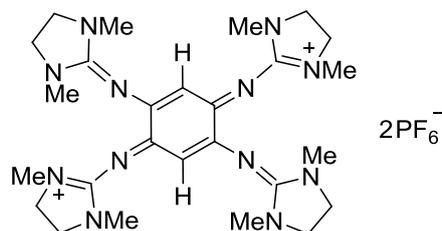
1d': $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_{11}\text{Br}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (904.20): ber. C 31.88, H 5.13, N 17.04; gef. C 30.66, H 5.42, N 16.52. ^1H NMR (399.89 MHz, CD_3CN): $\delta = 9.50$ (s, 2H), 3.54 (s, 6H), 3.10 (s, 6H), 2.98 (s, 30H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.56 MHz, CD_3CN): $\delta = 44.03$, 41.64, 41.61, 41.59, 41.22. MS (ESI⁺): m/z (%) = 644 (50) [$\text{C}_6\text{Br}_2\{\text{NC}(\text{NMe}_2)_2\}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$]⁺, 322 (98) [$\text{C}_6\text{Br}_2\{\text{NC}(\text{NMe}_2)_2\}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$]²⁺, 300 (100) [$\text{C}_6\text{Br}_2\{\text{NC}(\text{NMe}_2)_2\}_4 - 2\text{N}(\text{CH}_3)_2$]²⁺, 185 (90) [$\text{C}_6\text{Br}_2\{\text{NC}(\text{NMe}_2)_2\}_4 - 3\text{N}(\text{CH}_3)_2$]³⁺.

Kristallographische Daten für $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{Br}_5\text{N}_{12}\text{O}$, $M_r = 945.32$, $0.35 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe P-1, $a = 12.554(3)$, $b = 12.670(3)$, $c = 13.758(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 115.41(3)^\circ$, $\beta = 109.69(3)^\circ$, $\gamma = 91.32(3)^\circ$, $V = 1824.4(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.721 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.76$ bis 30.20° . Gemessene Reflexe 36789, unabhängige Reflexe 10684, $R_{\text{int}} = 0.0758$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0476$, $wR_2 = 0.0780$.

5.4.6 Oxidation von **2a** mit I₂

Zu einer Lösung von 0.06 g (0.12 mmol) **2a** in 9 ml CH₂Cl₂ wird eine Lösung aus 0.09 g (0.35 mmol) I₂ in 10 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Die dunkelgrüne Reaktionslösung wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende grüne Feststoff in CH₃CN umkristallisiert. Man erhält **2a**(I₃)₂ (0.09 g, 0.07 mmol, 64 %) als dunkle metallisch glänzende Kristalle.

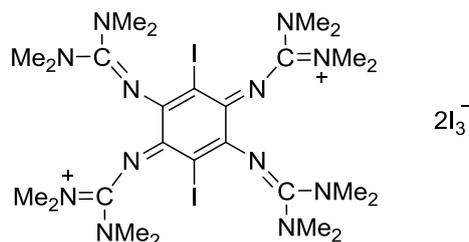
C₂₆H₄₂N₁₂I₆ (1284.10): ber. C 24.32, H 3.30, N 13.09; gef. C 24.50, H 3.39, N 12.94. ¹H NMR (399.89 MHz, CD₃CN): δ = 5.26 (s, 2H, CH), 3.70 (s, 8H, CH₂), 3.61 (s, 8H, CH₂), 2.74 (s, 24H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (100.56 MHz, CD₃CN): δ = 165.38, 158.47, 100.14 (CH), 48.67 (CH₂), 33.24 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2940w, 2882w, 1623s, 1562vs, 1508vs, 1466vs, 1412s, 1374s, 1351vs, 1285s, 1239m, 1204m, 1088w, 1026vs, 971s, 898w, 825w, 781m, 744s, 653w, 616w, 583w, 556w cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂, c = 1.43·10⁻⁵ mol·l⁻¹): λ_{max} (ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 294 (10.16·10⁴), 368 (5.84·10⁴), 592 (0.07·10⁴) nm. MS (ESI⁺): m/z (%) = 648 (10) [**2a** + I]⁺, 324 (100) [**2a** + I]²⁺, 261 (97) [**2a**]²⁺, 232 (92) [**2a** - C₃H₇N]²⁺, 174 (30) [**2a**]³⁺.

5.4.7 Oxidation von **2a** mit Luftsauerstoff

0.063 g (0.121 mmol) **2a** werden in 6 ml CH₃CN gelöst und einen Tag bei Raumtemperatur und unter Luft gerührt. Zu der entstandenen grünen Lösung werden 0.039 g (0.239 mmol) NH₄PF₆ zugegeben. Nach Zugabe von Et₂O erhält man 0.067 g **2a**(PF₆)₂ (0.082 mmol, 67 %) als dunkle Kristalle.

C₂₆H₄₂N₁₂P₂F₁₂ (812.62): ber. C 38.43, H 5.21, N 20.68; gef. C 38.46, H 5.20, N 20.56. ¹H NMR (399.89 MHz, CD₃CN): δ = 5.24 (s, 2 H, CH), 3.69-3.59 (m, 16H, CH₂), 2.73 (s, 24H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (100.56 MHz, CD₃CN): δ = 165.41, 158.47, 100.13 (CH), 48.62 (CH₂), 33.17 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2924w, 1628m, 1571s, 1515vs, 1477s, 1411w, 1355s, 1284m, 1240w, 1027m, 973m, 841vs, 799w, 734m, 557s cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN, c = 0.71·10⁻⁵ mol·l⁻¹): λ_{max}(ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 225 (3.20·10⁴), 279 (1.40·10⁴), 419 (3.93·10⁴), 605 (0.05·10⁴) nm. MS (ESI⁺): m/z (%) = 667 (82) [**2a** + PF₆]⁺, 261 (100) [**2a**]²⁺.

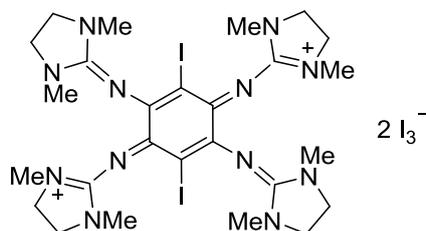
Kristallographische Daten für C₂₆H₄₂F₁₂N₁₂P₂, Mr = 812.66, 0.35 x 0.30 x 0.30 mm³, monoklin, Raumgruppe P2(1)/c, a = 9.7430(19), b = 10.600(2), c = 17.158(3) Å, β = 96.16(3)°, V = 1760.2(6) Å³, Z = 2, d_{ber.} = 1.533 Mg·m⁻³, Mo-Kα Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), T = 100 K, θ_{range} 2.06 bis 29.49°. Gemessene Reflexe 8286, unabhängige Reflexe 4851, R_{int} = 0.0557. Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]: R₁ = 0.0684, wR₂ = 0.1891.

5.4.8 Substitution der Protonen am Ring durch I₂ bei **1a**(I₃)₂

0.211 g (0.16 mmol) **1a**(I₃)₂ werden in 20 ml DMSO eine halbe Stunde bei 100°C erwärmt. Das DMSO wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand im warmen CH₃CN umkristallisiert. Man erhält 0.146 g (0.095 mmol, 59 %) an **1b**[I₃]₂ Produkt als dunkle metallisch glänzende Kristalle.

C₂₆H₄₈N₁₂I₈ (1543.96): ber. C 20.23, H 3.13, N 10.89; gef. C 20.32, H 3.09, N 10.90. ¹H NMR (399.89 MHz, DMSO): δ = 2.86 (s, 48H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (100.56 MHz, DMSO): δ = 164.08, 164.05, 164.02, 154.05, 78.30, 39.90 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2951w, 1615s, 1587s, 1499vs, 1465vs, 1416vs, 1397vs, 1280s, 1248s, 1177s, 1157s, 1041m, 1020s, 898m, 825m, 770w, 748s, 715m, 677w, 637m, 593m, 564w cm⁻¹. UV/VIS (CH₃CN, c = 1.23·10⁻⁵ mol·l⁻¹): λ_{max} (ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 288 (10.84·10⁴), 365 (4.86·10⁴) nm. MS (FAB⁺): m/z (%) = 783 (100) [**1b**]⁺, 738 (36) [**1b** – HN(CH₃)₂]⁺, 657 (49) [**1b** – I]⁺, 612 (16) [**1b**–HN(CH₃)₂ – I]⁺.

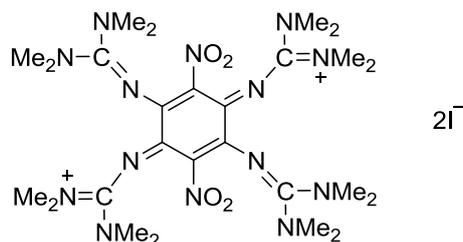
Kristallographische Daten für C₂₆H₄₈I₈N₁₂, Mr = 3087.92, 0.30 x 0.25 x 0.25 mm³, triklin, Raumgruppe P1, a = 10.055(2), b = 10.113(2), c = 12.300(3) Å, α = 96.28(3)°, β = 99.32(3)°, γ = 112.61(3)°, V = 1119.0(4) Å³, Z = 1, d_{ber.} = 2.291 Mg·m⁻³, Mo-Kα Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), T = 100 K, θ_{range} 1.71 bis 33.78°. Gemessene Reflexe 28369, unabhängige Reflexe 8928, R_{int} = 0.0443. Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]: R₁ = 0.0473, wR₂ = 0.1286.

5.4.9 Substitution der Protonen am Ring durch I₂ bei **2a**(I₃)₂

Zu einer Lösung von 0.043g (0.03 mmol) **2a**(I₃)₂ in 20 ml DMSO werden 0.007 g (0.03 mmol) I₂ zugegeben. Die Reaktionslösung wird eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in CH₃CN umkristallisiert. Man erhält **2b**(I₃)₂ (0.031 g, 0.02 mmol, 66 %) als dunkle Kristalle.

C₂₆H₄₀N₁₂I₈ (1535.88): ber. C 20.33, H 2.62, N 10.94; gef. C 20.41, H 2.62, N 10.95. ¹H NMR (600.13 MHz, CD₃CN): δ = 3.72-3.61 (m, 16H, CH₂), 2.71 (s, 24H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (150.92 MHz, CD₃CN): δ = 163.52, 157.17, 79.33, 48.46 (CH₂), 33.15 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2925w, 2866w, 1643s, 1567vs, 1507vs, 1409s, 1373m, 1330vs, 1293s, 1266s, 1233m, 1169w, 1087w, 1033s, 954w, 843w, 749m, 705w, 663w, 634w, 569m, 547w cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂, c = 1.02·10⁻⁵ mol·l⁻¹): λ_{max} (ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 294 (8.11·10⁴), 368 (4.86·10⁴) nm. MS (ESI⁺): m/z (%) = 774 (100) [**2b**]⁺, 387 (66) [**2b**]²⁺.

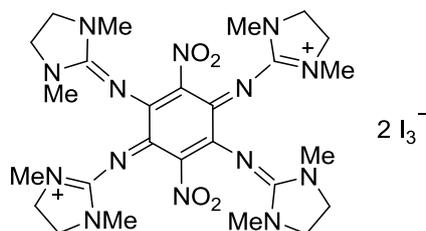
Kristallographische Daten für C₂₆H₄₀I₈N₁₂, Mr = 3071.80, 0.30 x 0.20 x 0.20 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, a = 10.027(2), b = 10.361(2), c = 11.286(2) Å, α = 65.68(3)°, β = 81.27(3)°, γ = 84.36(3)°, V = 1055.3(4) Å³, Z = 1, d_{ber.} = 2.417 Mg·m⁻³, Mo-Kα Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), T = 100 K, θ_{range} 2.00 bis 29.99°. Gemessene Reflexe 23683, unabhängige Reflexe 6160, R_{int} = 0.0458. Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]: R₁ = 0.0325, wR₂ = 0.0697.

5.4.10 Oxidation von **1c** mit I₂

0.005 g (0.039 mmol) I₂ wurden in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und tropfenweise zu 0.007 g (0.012 mmol) **1c** in 5 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in CH₃CN gelöst. Nach Überschichten mit Et₂O erhält man **1cI₂** (0.01 g, 0.011 mmol, 92 %) in Form dunkelroter Kristalle.

C₂₆H₄₈N₁₄O₄I₂ (874.56): ber. C 35.71, H 5.53, N 22.42; gef. C 35.69, H 5.52, N 22.44. ¹H NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.04 (s, 48 H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂): δ = 166.14, 146.37, 127.25, 41.73 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2934w, 1636m, 1593s, 1545vs, 1514vs, 1498s, 1470s, 1429m, 1402s, 1381s, 1334w, 1305m, 1282s, 1189m, 1169m, 1077w, 988w, 921w, 899w, 801w, 756w, 713w, 653w cm⁻¹. UV/VIS (CH₂Cl₂, c = 1.14 · 10⁻⁵ mol · l⁻¹): λ_{max} (ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 269 (4.49 · 10⁴), 390 (4.13 · 10⁴), 532 (0.30 · 10⁴) nm. MS (FAB⁺): m/z (%) = 621 (100) [**1c** + H]⁺, 531 (12) [**1c** - 2NO₂], 469 (62).

Kristallographische Daten für **1cI₂**, C₂₆H₄₈I₂N₁₄O₄, Mr = 874.58, 0.35 x 0.30 x 0.30 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, a = 9.5230(19), b = 10.351(2), c = 10.837(2) Å, α = 75.73(3)°, β = 81.95(3)°, γ = 63.26(3)°, V = 924.0(4) Å³, Z = 1, d_{ber.} = 1.572 Mg · m⁻³, Mo-Kα Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), T = 100 K, θ_{range} 2.25 bis 32.92°. Gemessene Reflexe 12246, unabhängige Reflexe 6785, R_{int} = 0.0215. Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]: R₁ = 0.0271, wR₂ = 0.0619.

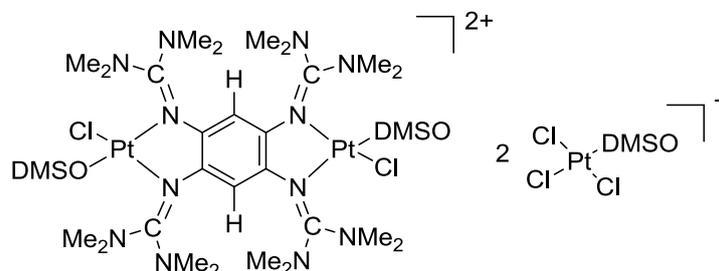
5.4.11 Oxidation von **2c** mit I₂

0.014 g (0.11 mmol) I₂ wurden in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und tropfenweise zu 0.011 g (0.018 mmol) **2c** in 6 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit CH₂Cl₂ gewaschen. Nach Umkristallisation aus CH₃CN erhält man **2c**(I₃)₂ (0.02 g, 0.015 mmol, 80 %) in Form dunkelroter Kristalle.

C₂₆H₄₀N₁₄O₄J₆ (1374.10): ber. C 22.73, H 2.93, N 14.27; gef. C 23.16, H 3.04, N 14.34. ¹H NMR (600.13 MHz, CD₃CN): δ = 3.68-3.65 (m, 16 H, CH₂), 2.76 (s, 24 H, CH₃). ¹H NMR (600.13 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 3.72-3.65 (m, 16 H, CH₂), 2.76 (s, 24 H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (150.90 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 162.57, 147.19, 125.36, 47.80 (CH₂), 32.38 (CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2958w, 2881w, 1669s, 1578vs, 1551vs, 1504s, 1474m, 1412m, 1373m, 1341s, 1291s, 1236w, 1198w, 1077w, 1005m, 966w, 926w, 815w, 776w, 745m, 648w, 580w, 496w, 454w cm⁻¹. UV/VIS (CH₂Cl₂, c = 1.44 · 10⁻⁵ mol · l⁻¹): λ_{max} (ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 256 (3.01 · 10⁴), 295 (7.97 · 10⁴), 372 (6.73 · 10⁴) nm. MS (ESI⁺): m/z (%) = 306 (100) [**2c**]²⁺.

5.5 Komplexierung mit Pt(II)

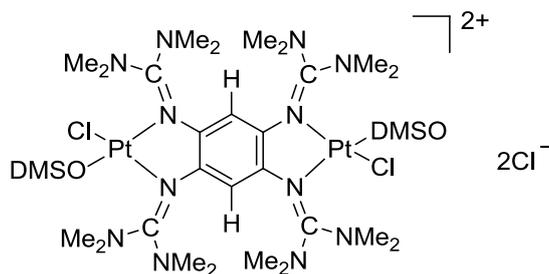
5.5.1 Herstellung von $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$



0.09 g (0.17 mmol) **1a** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu einer Suspension von 0.158 g (0.36 mmol) *cis*- $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ in 12 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit Aceton aufgenommen. Es fällt $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ als roter Feststoff aus. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan erhält man $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ als dunkelrote Kristalle.

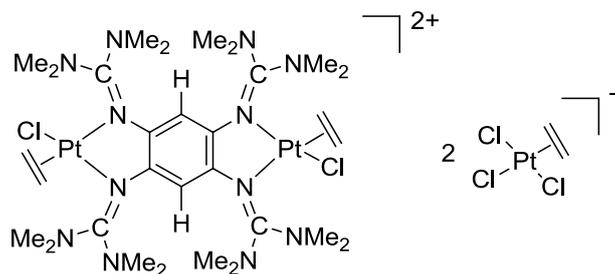
^1H NMR (600.13 MHz, CD_3CN): δ = 5.31(s, CH), 5.23 (s, CH), 5.20 (s, CH), 3.34 (s, CH_3 , (DMSO)), 3.27 (s, CH_3 , ($[\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]$)), 3.07 (s, 12H; CH_3), 3.044 (s, 12H; CH_3), 3.035 (s, 12H; CH_3), 3.00 (s, 6H; CH_3), 2.98 (s, 12H; CH_3), 2.96 (s, 16H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.92 MHz, DMSO): δ = 166.58, 138.12, 138.10, 138.06, 99.52, 45.60, 43.89, 42.23, 42.01, 41.75, 41.63, 41.29, 41.13, 40.42, 40.37. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3007w, 2920w, 1595vs, 1515vs, 1486s, 1466m, 1388vs, 1315s, 1289m, 1240w, 1187m, 1134s, 1021s, 980m, 892m, 845w, 816w, 732w, 693w, 443m cm^{-1} . MS (ESI⁺): m/z (%) = 1527 (8) $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]^+$, 573 (100) $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$.

Kristallographische Daten für $\text{C}_{34}\text{H}_{74}\text{N}_{12}\text{Pt}_4\text{S} \cdot 2.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 4290.08$, 0.30 x 0.20 x 0.15 mm^3 , triklin, Raumgruppe P-1, $a = 12.668(3)$, $b = 12.866(3)$, $c = 13.662(3)$ Å, $\alpha = 101.86(3)^\circ$, $\beta = 107.10(3)^\circ$, $\gamma = 114.70(3)^\circ$, $V = 1789.9(6)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{ber.}} = 1.990$ $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å), $T = 200$ K, θ_{range} 1.88 bis 30.00°. Gemessene Reflexe 37769, unabhängige Reflexe 10416, $R_{\text{int}} = 0.0560$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0507$, $wR_2 = 0.15431$.

5.5.2 Herstellung von $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ 

0.127 g (0.24 mmol) **1a** werden in 20 ml CH_3CN gelöst und zu einer Lösung von 0.202 g (0.48 mmol) *cis*- $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ in 20 ml DMSO zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit Aceton aufgenommen. Es fällt $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Cl}]_2$ als roter Feststoff aus.

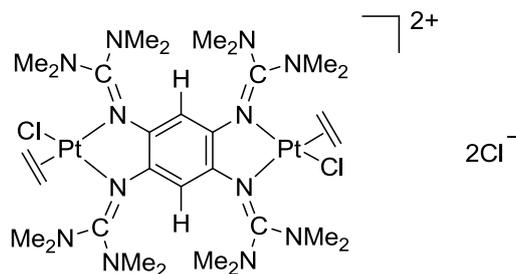
$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{Pt}_2\text{Cl}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (1219.01): ber. C 29.56, H 5.13, N 13.78; gef. C 29.66, H 5.40, N 13.48. ^1H NMR (399.89 MHz, CD_3CN): δ = 5.31(s, CH), 5.23 (s, CH), 5.20 (s, CH), 3.35 (s, CH_3 , (DMSO)), 3.07 (s, 12H; CH_3), 3.05 (s, 14H; CH_3), 3.04 (s, 12H; CH_3), 3.02 (s, 9H; CH_3), 2.98 (s, 12H; CH_3), 2.96 (s, 20H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.92 MHz, CH_3CN): δ = 166.58, 166.40, 164.80, 164.64, 138.13, 138.10, 138.05, 137.83, 99.52, 45.59, 42.24, 42.01, 41.75, 41.63, 41.28, 41.12, 40.41, 40.36. ^{195}Pt NMR (85.96 MHz, CH_3CN): δ = -2943.07, -2949.31. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2924w, 1596vs, 1515vs, 1487s, 1393vs, 1312s, 1239w, 1182m, 1137m, 1034m, 982m, 895m, 843w, 817w, 704w, 680w, 445w cm^{-1} . MS (ESI⁺): m/z (%) = 573 (100) $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$.

5.5.3 Herstellung von $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]_2$ 

0.022 g (0.041 mmol) **1a** werden in 5 ml CH_3CN gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.049 g (0,043 mmol) $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4$ in 6 ml CH_3CN zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in CH_3CN gelöst und mit Toluol überschichtet. Es kristallisiert $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2][(\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3)_2]$ als rote Kristalle aus.

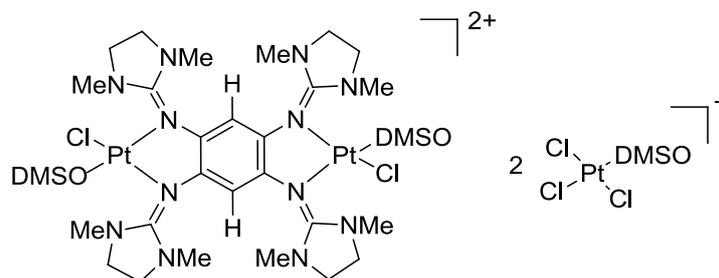
$\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{Cl}_8\text{N}_{12}\text{Pt}_4$ (1706.90): ber. C 23.92, H 3.90, N 9.85; gef. C 24.60, H 4.04, N 9.86. ^1H NMR (399.89 MHz, CD_3CN): δ = 5.31 (s, 0.4H; CH), 5.19 (s, 2H; CH), 5.11 (s, 0.4H; CH), 4.28 (s, 8H; CH_2), 3.95 (m, 4H; CH_2), 3.70 (m, 4H; CH_2), 3.12 (s, 12H; CH_3), 3.10 (s, 12H; CH_3), 2.96 (s, 12H; CH_3), 2.91 (s, 12H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.56 MHz, CH_3CN): δ = 167.69, 165.10, 140.10, 139.25, 100.44, 67.90, 65.43, 41.85, 41.35, 41.00, 40.52. ^{195}Pt NMR (85.96 MHz, CH_3CN): δ = -2740.74, -3002.37. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2931w, 1597vs, 1513vs, 1397vs, 1313vs, 1238w, 1185m, 1168m, 1037w, 983w, 891w, 847w, 817w, 709w, 502w, 468w cm^{-1} . MS (ESI⁺): m/z (%) = 1083 (76) $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}^+$, 524 (100) $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]^{2+}$, 510 (25) $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2] - \text{C}_2\text{H}_4]^{2+}$, 491 (89) $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2] - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Cl}]^{2+}$.

Kristallographische Daten für $\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{Pt}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $M_r = 1789.02$, $0.40 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2(1)/c$, $a = 11.068(2)$, $b = 22.396(5)$, $c = 11.684(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100.09(3)^\circ$, $V = 2851.4(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 2.084 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.82$ bis 27.57° . Gemessene Reflexe 44343, unabhängige Reflexe 6546, $R_{\text{int}} = 0.0657$. Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0364$, $wR_2 = 0.0745$.

5.5.4 Herstellung von $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ 

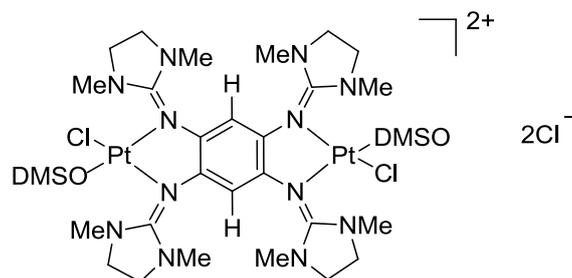
0.026 g (0.048 mmol) **1a** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.028 g (0.048 mmol) $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4$ in 15 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in CH_3CN gelöst und mit Toluol das $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ als roter Feststoff gefällt.

$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_{12}\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ (1118.84): ber. C 32.21, H 5.22, N 15.02; gef. C 32.10, H 5.30, N 14.64. ^1H NMR (600.13 MHz, CD_3CN): δ = 5.31 (s, 1H, CH), 5.21 (s, 2H, CH), 5.19 (s, 2H; CH), 3.82 (m, 8H; CH_2), 3.70 (m, 8H; CH_2), 3.13 (s, 12H; CH_3), 3.12 (s, 24H; CH_3), 3.11 (s, 12H; CH_3), 2.97 (s, 12H, CH_3), 2.96 (s, 12H; CH_3), 2.91 (s, 12H, CH_3), 2.91 (s, 12H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.92 MHz, CH_3CN): δ = 167.71, 167.65, 165.09, 165.06, 140.08, 140.00, 139.49, 139.23, 101.39, 100.46, 99.83, 65.39, 65.37, 41.83, 41.82, 41.41, 41.33, 41.05, 41.97, 40.50, 40.49. ^{195}Pt NMR (85.96 MHz, CH_3CN): δ = -3004.85, -3005.27. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2932w, 1597vs, 1506vs, 1500vs, 1397vs, 1313vs, 1235w, 1185m, 1167m, 1038w, 984w, 891w, 845w, 816w, 710w, 502w, 470w cm^{-1} . MS (ESI⁺): m/z (%) = 524 (100) $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]^{2+}$, 510 (95) $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2] - \text{C}_2\text{H}_4]^{2+}$, 491 (87) $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2] - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Cl}]^{2+}$.

5.5.5 Herstellung von $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ 

0.096 g (0.18 mmol) **2a** werden in 10 ml CH_3CN gelöst und mit 0.156 g (0.37 mmol) *cis*- $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ in 1 ml DMSO bei 0°C versetzt. Die Reaktionslösung wird im Eisbad 5 h gerührt. Anschließend wird die Lösung unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit Et_2O gewaschen und in Aceton umgefällt. Man erhält 0.071 g (0.04 mmol, 22 %) an $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]_2$ als blau-roten Feststoff.

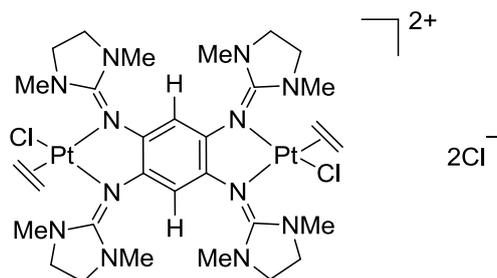
$\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{S}_4\text{O}_4\text{Pt}_2\text{Cl}_8$ (1899.19): ber. C 21.50, H 3.50, N 8.85; gef. C 22.63, H 3.79, N 9.36. ^1H NMR (600.13 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.57$ (s, 0.5H; CH), 5.50 (s, 1H; CH), 5.45 (s, 0.5H; CH), 3.92 (m, 8H; CH_2), 3.73 (m, 4H; CH_2), 3.54 (m, 4H; CH_2), 3.37 (s, 12H; CH_3 (DMSO)), 3.26 (s, 12H; CH_3 ($[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{Cl})_3]$)), 2.95 (s, 12H; CH_3), 2.93 (s, 12H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.92 MHz, CH_3CN): $\delta = 166.39, 166.26, 165.84, 165.82, 135.99, 135.95, 135.86, 99.94, 98.71, 97.46, 48.21, 48.08, 47.81, 47.77, 45.99, 43.93, 33.94, 33.89, 33.86, 33.82$. ^{195}Pt NMR (85.96 MHz, CH_3CN): $\delta = -2937.36, -2963.69$. MS (ESI $^+$): m/z (%) = 1519 (12) $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]^+$, 1232 (29), 901 (100) $[\mathbf{2aH} + \text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]^+$, 569 (75) $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$.

5.5.6 Herstellung von $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]\text{Cl}_2$ 

0.143 g (0.27 mmol) **2a** werden zusammen mit 0.212 g (0.50 mmol) *cis*-[Pt(DMSO)₂Cl₂] in 15 ml CH₃CN 6 h bei 0 °C in einem Eisbad gerührt. Anschließend wird die Lösung unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Aceton umgefällt. Man erhält 0.085 g (0.07 mmol, 26 %) an $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. Aus CH₃CN/Et₂O Lösungen kristallisiert $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ als rote Kristalle.

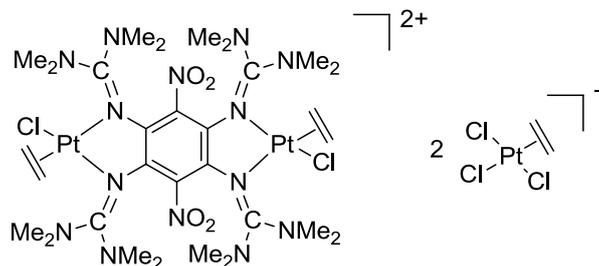
C₃₀H₅₄N₁₂S₂O₂Pt₂Cl₄ (1210.94): ber. C 29.76, H 4.49, N 13.88; gef. C 28.95, H 4.57, N 13.48. ¹H NMR (600.13 MHz, CD₃CN): δ = 5.56 (s, 0.5H; CH), 5.49 (s, 1H; CH), 5.44 (s, 0.5H; CH), 3.85 (m, 8H; CH₂), 3.75 (m, 4H; CH₂), 3.54 (m, 4H; CH₂), 3.36 (s, 12H; CH₃ (DMSO)), 2.95 (s, 12H; CH₃), 2.93 (s, 12H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (150.92 MHz, CH₃CN): δ = 129.83, 129.14, 48.19, 47.79, 47.76, 45.99, 33.91, 33.84, 33.83, 33.78. MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 569 (100) $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$, 261 (26) $[\mathbf{2a}]^{2+}$.

Kristallographische Daten für C₃₀H₅₄Cl₄N₁₂O_{6.2}Pt₂S₂, *Mr* = 1278.15, 0.35 x 0.30 x 0.20 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, *a* = 6.930(14), *b* = 14.162(3), *c* = 14.333(3) Å, α = 114.59(3)°, β = 98.92(3)°, γ = 101.67(3)°, *V* = 1206.6(6) Å³, *Z* = 1, *d*_{ber.} = 1.759 Mg·m⁻³, Mo-*K*α Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), *T* = 100 K, θ_{range} 1.62 bis 30.13°. Gemessene Reflexe 21154, unabhängige Reflexe 6990, *R*_{int} = 0.0398. Endgültige *R* Indizes [*I* > 2σ(*I*): *R*₁ = 0.0460, w*R*₂ = 0.1209.

5.5.7 Herstellung von $[(\mathbf{2a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ 

0.051 g (0.098 mmol) **2a** werden in 6 ml CH_3CN gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.058 g (0.098 mmol) $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4$ in 5 ml CH_3CN zugetropft. Die Reaktionslösung wird 30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit Et_2O gewaschen. Man erhält 0.056 g (0.050 mmol, 51 %) an $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ als roten Feststoff.

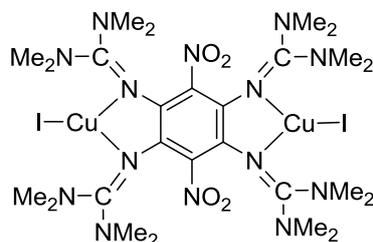
^1H NMR (600.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.19$ (s, 2H; CH), 5.83 (s, 2H; CH), 5.71 (s, 2H; CH), 4.20 (m, 8H; CH_2), 4.10 (m, 4H; CH_2), 4.01 (m, 12H; CH_2), 3.80 (m, 16H; CH_2), 3.59 (m, 8H; ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)), 2.92 (s, 24H; CH_3), 2.90 (s, 12H; CH_3), 2.89 (s, 12H; CH_3), 2.88 (s, 24H; CH_3).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.92 MHz, CH_3CN): $\delta = 166.98, 166.81, 166.06, 165.93, 138.36, 138.12, 137.41, 137.08, 102.18, 99.94, 98.16, 63.42, 63.24, 48.13, 48.04, 47.92, 47.87, 34.55, 34.48, 33.60$.
 ^{195}Pt NMR (85.96 MHz, CH_3CN): $\delta = -3080.65$.

5.5.8 Herstellung von $[(\mathbf{1c})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]_2$ 

0.013 g (0.021 mmol) **1c** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.047 g (0.080 mmol) $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4$ in 8 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die Reaktionslösung wird 45 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und mit Et_2O überschichtet. Nach zwei Tagen kristallisieren 0.024 g (0.012 mmol, 57 %) an $[(\mathbf{1a})\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2][(\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3)_2]$ als blau-violette Kristalle aus.

$\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{Cl}_8\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Pt}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1966.79): ber. C 21.98, H 3.48, N 9.97; gef. C 22.26, H 3.55, N 9.89. ^1H NMR (399.89 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.34$ (s, 8H; CH_2), 4.32 - 4.23 (m, 4H; CH_2), 4.13 - 4.00 (m, 4H; CH_2), 4.01, 3.14 (s, 6H; CH_3), 3.11 (s, 12H; CH_3), 3.10 (s, 6H; CH_3), 3.07 (s, 6H; CH_3), 3.05 (s, 12H; CH_3), 3.02 (s, 6H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.92 MHz, CH_3CN): $\delta = 165.88, 165.68, 164.86, 164.80, 135.99, 134.56, 134.35, 133.68, 69.79, 69.64, 69.48, 42.29, 42.07, 41.98, 41.66, 41.52, 40.51, 41.46, 41.38$. ^{195}Pt NMR (85.96 MHz, CH_3CN): $\delta = -2742.07, -2892.93, -2916.93$. IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3033\text{w}, 2936\text{w}, 1605\text{vs}, 1531\text{s}, 1511\text{vs}, 1467\text{s}, 1449\text{s}, 1420\text{s}, 1401\text{vs}, 1374\text{m}, 1356\text{s}, 1297\text{vs}, 1257\text{vs}, 1221\text{m}, 1170\text{m}, 1099\text{w}, 1059\text{m}, 1013\text{vs}, 889\text{w}, 799\text{s}, 736\text{m}, 706\text{w}, 635\text{w cm}^{-1}$. MS (ESI⁺): m/z (%) = 1463 (24), 1172 (100) $[(\mathbf{1c})\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}]^+$, 1144 (20), 877 (23) $[(\mathbf{1c})\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$.

5.6 Komplexierung von **1c** mit CuI



0.056 g (0.09 mmol) **1c** und 0.035 g (0.18 mmol) CuI werden vorgelegt und 15 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Die Reaktionsmischung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wird mit warmen CH₃CN gewaschen. Man erhält 0.079 g (0.078 mmol, 86%) [**1c**(CuI)₂] als grau-violett gefärbter Feststoff.

C₂₆H₄₈N₁₄O₄I₂Cu₂ (1001.65): ber. C 31.18, H 4.83, N 19.58; gef. C 31.11, H 4.88, N 18.93. ¹H NMR (200.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.81 (brs, 48 H; CH₃). IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2938w, 2876w, 1521vs, 1466s, 1417s, 1406s, 1391s, 1346w, 1240w, 1207s, 1152s, 1113w, 1066w, 1037m, 991s, 909m, 800m, 733w, 711m, 696w, 643w, 610w cm⁻¹. UV/VIS (CH₂Cl₂, c = 1.42·10⁻⁵ mol·l⁻¹): λ_{max} (ε in dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) = 279 (3.16·10⁴), 332 (2.81·10⁴), 582 (0.30·10⁴) nm. MS (FAB⁺): m/z (%) = 811 (14) [(**1c**)CuI + H]⁺, 621 (32) [**1c** + H]⁺, 460 (60) [(**1c**)H – HNC(N(CH₃)₂)₂ – HN(CH₃)₂]⁺.

Kristallographische Daten für [**1c**(CuI)₂], C₂₆H₄₈Cu₂I₂N₁₄O₄, Mr = 1001.66, 0.20 x 0.20 x 0.16 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, a = 7.595(2), b = 10.824(2), c = 11.725(2) Å, α = 90.52(3)°, β = 91.21(3)°, γ = 103.67(3)°, V = 936.3(6) Å³, Z = 1, d_{ber.} = 1.776 Mg·m⁻³, Mo-Kα Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), T = 100 K, θ_{range} 2.58 bis 30.05°. Gemessene Reflexe 9893, unabhängige Reflexe 5471, R_{int} = 0.0242. Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]: R₁ = 0.0282, wR₂ = 0.0658.

6 Literaturverzeichnis

- [1] N. G. Connelly, W. E. Geiger. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [2] F. Schoenebeck, J. A. Murphy, S. Zhou, Y. Uenoyama, Y. Miclo, T. Tuttle. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13368–13369.
- [3] J. L. Segura, N. Martín. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1416–1455. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372–1409.
- [4] a) W. Kaim, M. Moscherosch. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 157–193. b) W. Kaim. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343–348.
- [5] J. I. van der Vlugt. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363–375.
- [6] T. Hirao. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 81–91.
- [7] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1024–1026. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1023–1024.
- [8] a) O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, J. Mautz, H.-J. Himmel. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4774–4778. b) D. Rudolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4952–4961. c) M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4795–4808.
- [9] a) T. Glöge, D. Petrovic, C. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4538–4546. b) J. Bogojeski, R. Jelić, D. Petrović, E. Herdtweck, P. C. Jones, M. Tamm, Ž. D. Bugarčić. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6515–6523. c) A. Neuba, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 771–777. d) M. Reinmuth, C. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 83–90. e) P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [10] a) N. R. Kunchur. *Nature* **1968**, *217*, 539–541. b)
- [11] C. Laurence, J.-F. Gal. *Lewis Basicity and Affinity Scales. Data and Measurement*, John Wiley & Sons: Chichester, U.K., **2010**.
- [12] C. Laurence, J. Graton, J.-F. Gal. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1651–1657.
- [13] W. B. Jensen. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 1–22.
- [14] S. Hünig, M. Kiessel. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 380–392.
- [15] a) M. Eigen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 1–19. b) G. H. Barnett, F. Hibbert. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2080–2084.
- [16] a) L. Capuano, R. Zander. *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3670–3676. b) L. Capuano, H. R. Kirn, M. Kalweit. *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3677–3682. c) S. E. Denmark, G. L. Beutner. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.
- [17] a) T. Ishikawa. *Superbases for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd **2009**. b) J. Tang, J. Dopke, J. G. Verkade. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5015–5020.
- [18] C. Wang, H. Luo, D. Jiang, H. Li, S. Dai. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5978–5981.

- [19] L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2, 257–262.
- [20] M. Schlosser. *J. Organometal. Chem.* **1967**, 8, 9–16.
- [21] P. Caubère. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2317–2334.
- [22] a) H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller, K. Eiter. *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2012–2016. b) H. Oediger, F. Möller. *Angew. Chem.* **1967**, 79, 53. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, 6, 76.
- [23] R. Schwesinger, J. Willaredt, H. Schlemper, M. Keller, D. Schmitt, H. Fritz. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2435–2454.
- [24] a) I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1019–1028. b) I. Kaljurand, T. Rodima, I. Leito, I. A. Koppel, R. Schwesinger. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6202–6208.
- [25] a) H. Oediger, F. Möller, K. Eiter. *Synthesis* **1972**, 591–598. b) S. Sen, S. Singh, S. McN. Sieburth. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2884–2886.
- [26] T. Mukaiyama. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5708 – 5733. b) W.-C. Shieh, S. Dell, O. Repič. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2188–2191.
- [27] a) R. Schwesinger. *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1209–1210. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1164–1165. b) R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H. G. v. Schnering. *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1210–1212. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1165–1167.
- [28] S. Martin. *Z. Physiol. Chem.* **1912**, 77, 328–393.
- [29] D. H. R. Barton, J. D. Elliot, S. D. Géro. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1136–1137.
- [30] T. Ishikawa, T. Kumamoto. *Synthesis* **2006**, 5, 737–752.
- [31] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1682–1693.
- [32] a) H. Lecher, F. Graf. *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 438, 154–169. b) H. Lecher, F. Graf, F. Gnädinger. *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, 445, 61–77.
- [33] a) K. T. Leffek, P. Pruszynski, K. Thanapaalasingham. *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 590–595. b) N. Foroughifar, K. T. Leffek, Y. G. Lee. *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 2856–2858.
- [34] K. Issleib, M. Lischewski. *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* **1973**, 3, 255–266.
- [35] R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering. *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1420–1422.
- [36] A. A. Kolomeitsev, I. A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G.-V. Röschenthaler, I. Kaljurand, A. Kütt, I. Koppel, V. Mäemets, I. Leito. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17656–17666.
- [37] a) C. Lensink, S. K. Xi, L. M. Daniels, J. G. Verkade. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3478–3479. b) M. A. H. Laramay, J. G. Verkade. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9421–9422. c) J. Tang, J. Dopke, J. G. Verkade. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5015–5020. d) M. A. H. Laramay, J. G. Verkade. *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, 605, 163–174.

- [38] P. B. Kisanga, J. G. Verkade. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5431–5432.
- [39] a) S. Arumugam, J. G. Verkade. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4827–4828. b) X. Liu, J. G. Verkade. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4840–4843.
- [40] a) J. Tang, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7793 – 7802. b) A. V. Lygin, A. de Meijere. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9280 – 9311.
- [41] W. Su, S. Urgaonkar, P. A. McLaughlin, J. G. Verkade. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16433–16439
- [42] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1968**, 723–724.
- [43] H. A. Staab, T. Saupe. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895-909. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865–879.
- [44] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2840–2847.
- [45] a) R. W. Alder. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1215–1223. b) R. W. Alder, N. C. Goode, N. Miller. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 89–90. c) T. Barth, C. Krieger, F. A. Neugebauer, H. A. Staab. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1028-1030. d) M. A. Zirnstein, H. A. Staab. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 406-461. e) H. A. Staab, M. A. Zirnstein, C. Krieger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 86-88. f) A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero. *J. Mol. Struct.* **1994**, *328*, 297–323. g) B. Kovačević, Z. B. Maksić. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1694–1702. h) G. Bucher. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4172–4175. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4039-4042.
- [46] a) H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger. *Angew. Chem.* **1983**, *95*(9), 748–749. b) T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab. *Angew. Chem.* **1986**, *98*(5), 460–462. c) H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*(16), 1905–1908.
- [47] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [48] B. Kovačević, Z. B. Maksić, R. Vianello, M. Primorac. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1329–1334.
- [49] V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15738–15743.
- [50] a) A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, R. M. Claramunt. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 1025–1031. b) A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 1667–1676. c) A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 2033–2040. d) A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, F. Aguilar-Parrilla, H.-H. Limbach, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, R. M. Claramunt, C. López. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 209–212.
- [51] J. Laynez, M. Menéndez, J. L. Saiz Velasco, A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 709–713.
- [52] A. Lebkücher, A. Rybina, D.-P. Herten, O. Hübner, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 547–555.
- [53] S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 695–808.

- [54] E. D. Raczyńska, M. K. Cyrański, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91–106.
- [55] a) Z. B. Maksić, Z. Glasovac, I. Despotovic. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 499–508. b) M. G. Bock, H. B. Schlegel, G. M. Smith. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1925–1927. c) A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, A. Martinez, J. Elguero. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 923–927. d) S. T. Howard. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8238–8244. e) G. Bucher. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4172–4175. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4039–4042. f) Z. Glasovac, M. Eckert- Maksić, Z. B. Maksić. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 588–597.
- [56] B. Kovačević, Z. B. Maksić. *Org. Lett.* **2001**, *3*(10), 1523–1526.
- [57] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790–8797.
- [58] Z. B. Maksić, B. Kovačević. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3303–3309.
- [59] a) C. Wurster. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1879**, *12*, 522–528. b) C. Wurster, E. Schobig. . *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1879**, *12*, 1807–1813.
- [60] a) M. Zalibera, P. Rapta, G. Gescheidt, J. B. Christensen, O. Hammerich, L. Dunsch. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3942–3948. b) S. Steenken, A. J. S. C. Vieira. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 571–573. c) J. R. Bolton, A. Carrington, J. des Santos-Veiga. *Mol. Phys.* **1962**, *5*, 615–619. d) H. Bock, J. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1823–1826. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1755–1758. e) L. Boilet, G. Buntinx, C. Lefumeux, O. Poizat. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8506–8511. f) J. Grilj, E. N. Laricheva, M. Olivucci, E. Vauthey. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4589–4591. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4496–4498.
- [61] J. L. de Boer, A. Vos, K. Huml. *Acta Cryst.* **1968**, *24*, 542–549.
- [62] I. Ikemoto, G. Katagiri, S. Nishimura, K. Yakushi, H. Kuroda. *Acta Cryst.* **1979**, *35*, 2264–2265.
- [63] G. T. Pott, J. Kommandeur. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 395–401.
- [64] T. Barth, C. Krieger, H. A. Staab, F. A. Neugebauer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1129–1131.
- [65] U. Nickel, K. Kemnitz, W. Jaenicke. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 1188–1193.
- [66] L. A. Clare, L. E. Rojas-Sligh, S. M. Maciejewski, K. Kangas, J. E. Woods, L. J. Deiner, A. Cooksy, D. K. Smith. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8938–8949.
- [67] H. A. Staab, K. Elbl, C. Krieger. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5719–5722.
- [68] D. H. Evans. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2113–2144.
- [69] K. Elbl-Weiser, F. A. Neugebauer, H. A. Staab. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6161–6164.
- [70] C. J. Adams, R. C. da Costa, R. Edge, D. H. Evans, M. F. Hood. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1168–1178.
- [71] J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. P. Toscano, K. Mislow. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3226–3232.
- [72] B. Speiser, M. Würde, C. Maichle-Mössmer. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 222–233.

- [73] B. Speiser, M. Würde, M. G. Quintanilla. *Elektrochem. Commun.* **2000**, 2, 65–68.
- [74] J. Thomaidis, P. Maslak, R. Breslow. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3970–3979.
- [75] J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, C. Vazquez, P. J. Krusic, M. D. Ward, E. Wasserman, R. L. Harlow. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 381–398.
- [76] D. A. Dixon, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, J. S. Miller. *Angew. Chem.* **1989**, 101, 81–82. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, 28, 92–94.
- [77] R. Longhi, R. S. Drago. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 11–14.
- [78] a) A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2511–2517. b) A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. J. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2641–2649.
- [79] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815–3824.
- [80] I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 765–774.
- [81] H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1583–1590.
- [82] a) H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937–1948. b) V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6964–6971.
- [83] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler. *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3951–3954. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3867–3869.
- [84] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci Sajeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin. *Angew. Chem.* **2008**, 120, 88–91. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 82–85.
- [85] a) M. M. Ray. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 306, 133–140. b) P. Rây. *Chem. Rev.* **1961**, 61, 313–359. c) N. R. Sen-Gupta. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 315, 220–228.
- [86] D. L. Ward, C. N. Caughlan, G. D. Smith. *Acta Cryst. B* **1971**, 27, 1541–1549.
- [87] M. Matthew, N. R. Kunchur. *Acta Cryst. B* **1970**, 26, 2054–2062.
- [88] A. De. *Acta Cryst. C* **1990**, 46, 1004–1006.
- [89] L. Coghi, G. Pelizzi. *Acta Cryst. B* **1975**, 31, 131–134.
- [90] a) S. Mukhopadhyay, R. Banerjee. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1349–1353. b) P. Bandyopadhyay, S. Mukhopadhyay. *Polyhedron* **2002**, 21, 1893–1898. c) A. Das, S. Mukhopadhyay. *Transition Met. Chem.* **2004**, 29, 797–803.
- [91] a) V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593–1604. b) A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800. c) U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4220–4233. d) P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770–4782.
- [92] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102–3108.

- [93] C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröcker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [94] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.
- [95] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa. *Acta Cryst.* **2006**, E 62, o3301–o3302.
- [96] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- [97] A. El-Faham, M. Chebbo, M. Abdul-Ghani, G. Younes, *J. Heterocyclic Chem.* **2006**, 43, 599–606.
- [98] a) M. Matschke, R. Beckert, *Molecules* **2007**, 12, 723–734. b) J. Kulhánek, F. Bureš, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 25–49. c) F. Zapata, A. Caballero, A. Espinosa, A. Tarraga, P. Molina, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5429–5431.
- [99] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [100] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7813–7821.
- [101] G. Häfelinger. *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2902–2921.
- [102] E. Bayer, G. Häfelinger. *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1689–1703.
- [103] T. Soda, J. H. Hildebrand, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 4561–4563.
- [104] K. Raatikainen, M. Cametti, K. Rissanen. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6(4).
- [105] a) G. Oláh, S. Kuhn, A. Mlinkó. *Chem. Ber.* **1956**, 4257–4258. b) C. L. Dwyer, C. W. Holzapfel. *Tetrahedron* **1998**, 54, 7843–7848. c) G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, J. A. Olah. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5179–5180.
- [106] S. J. Kuhn, G. A. Olah. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83(22), 4564–4571.
- [107] G. Häfelinger. *Chem. Ber.* **1970**, 103, 3370–3392.
- [108] J. H. S. Green, D. J. Harrison. *Spectrochim. Acta A* **1970**, 26, 1925–1937.
- [109] K.-Y. Chu, J. Griffiths. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 1194–1198.
- [110] H. Isci, W. R. Mason. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 271–274.
- [111] G. L. Breneman, R. D. Willett. *Acta Cryst.* **1969**, B25, 1073–1076.
- [112] G. L. Breneman, R. D. Willett. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71 (11), 3684–3686.
- [113] R. Romeo, D. Minniti, S. Lanza. M. L. Tobe. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 22, 87–91.
- [114] a) O. Clement, A. W. Roszak, E. Buncel. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 253, 53–63. b) N. B. Pahor, M. Calligaris, L. Randaccio, R. Romeo. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 26, L13–L14.
- [115] U. Wild, O. Hübner, A. Marona, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4440–4447.

- [116] L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu, J. E. Young Jr. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2683–2686.
- [117] N. Hebben, H.-J. Himmel, G. Eckerling, M. Reiher, V. Herz, M. Presnitz, W. Scherer. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10078–10087.
- [118] J. Hiraishi. *Spektrochim. Acta A* **1969**, *25*, 749–760.
- [119] G. M. Scheldrick. *SHELXS-97, University of Göttingen* **1997**.
- [120] G. M. Scheldrick. *SHELXL-97, University of Göttingen* **1997**.
- [121] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [122] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [123] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [124] a) A. D. McLean, G. S. Chandler. *J. Chem. Phys.* 1980, **72**, 5639–48. b) K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–54. c) J-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L.A. Curtiss, L. Radom. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016. d) J-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L.A. Curtiss, L. Radom. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016. e) L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J-P. Blandeau, N. E. Davis, R. C. Binning, Jr. L. Radom. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104. f) M.N. Glukhovstev, A. Pross, M.P. McGrath, L. Radom. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1878.
- [125] a) V. Barone, M. Cossi. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001. b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone. *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 669–81.
- [126] A. Klamt, G. Schüürmann. *J. Chem. Soc. Perkins Trans.2* **1993**, 799–805.
- [127] J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280.

7 Anhang

7.1 Kristallographische Daten

	[2a H ₂](BF ₄) ₄ ·2CH ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	[1b' H](Br ₃) ₃ ·2CH ₃ CN
Summenformel	C ₂₇ H ₄₈ B ₄ Cl ₂ F ₁₆ N ₁₂ O ₁	C ₂₈ H ₅₂ Br ₁₁ N ₁₃
Molmasse / g·mol ⁻¹	974.91	1449.84
Messtemperatur / K	100	100
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/n
<i>a</i> / Å	11.684(2)	14.205(3)
<i>b</i> / Å	20.576(4)	13.080(3)
<i>c</i> / Å	18.337(4)	27.214(5)
<i>α</i> / °	90	90
<i>β</i> / °	93.35(3)	104.59(3)
<i>γ</i> / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	4400.9(15)	4893.4(17)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Dichte (ber.) / mg·m ⁻³	1.471	1.968
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.256	9.041
F ₀₀₀	2000	2784
Kristalldimensionen / mm ³	0.33×0.25×0.25	0.30×0.20×0.20
Messbereich <i>θ</i> / °	1.49 bis 30.05	1.55 bis 30.10
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38
gemessene Reflexe	25255	98372
unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	12872 (0.0285)	14343 (0.0624)
Daten / Restraints / Parameter	12872 / 2 / 617	14343 / 1 / 490
Goodness-of-fit <i>F</i> ²	1.107	1.001
Endgültige R Indizes [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0595 wR2 = 0.1700	R1 = 0.0384 wR2 = 0.0699
R Indizes	R1 = 0.0934 wR2 = 0.1861	R1 = 0.0690 wR2 = 0.0788
Maximale Rest-elektronendichte / e·Å ⁻³	0.849 und -0.677	1.399 und -1.221

	monoiodierte 1a ²⁺	monoiodierte 2a ²⁺
Summenformel	C ₂₆ H ₄₉ I ₇ N ₁₂	C ₂₈ H ₄₄ I ₇ N ₁₃
Molmasse / g·mol ⁻¹	1418.07	1451.06
Messtemperatur / K	100	100
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)/m	Pna2(1)
<i>a</i> / Å	16.930(3)	20.613(4)
<i>b</i> / Å	14.948(3)	14.926(3)
<i>c</i> / Å	18.210(4)	14.209(3)
α / °	90	90
β / °	105.06(3)	90
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	4450.1(15)	4371.7(15)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Dichte (ber.) / mg·m ⁻³	2.117	2.205
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	4.914	5.006
F ₀₀₀	2640	2696
Kristalldimensionen / mm ³	0.40×0.20×0.20	0.30×0.27×0.20
Messbereich θ / °	1.46 bis 30.10	1.68 bis 30.24
Indexbereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 29 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
gemessene Reflexe	67778	74939
unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	13438 (0.0599)	12795 (0.0872)
Daten / Restraints / Parameter	13438 / 0 / 503	12795 / 1 / 442
Goodness-of-fit <i>F</i> ²	1.034	1.039
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0467 <i>wR</i> 2 = 0.1049	<i>R</i> 1 = 0.0506 <i>wR</i> 2 = 0.1013
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> 1 = 0.0890 <i>wR</i> 2 = 0.1211	<i>R</i> 1 = 0.0997 <i>wR</i> 2 = 0.1194
Maximale Rest-elektronendichte / e·Å ⁻³	1.449 und -1.947	3.108 und -1.655

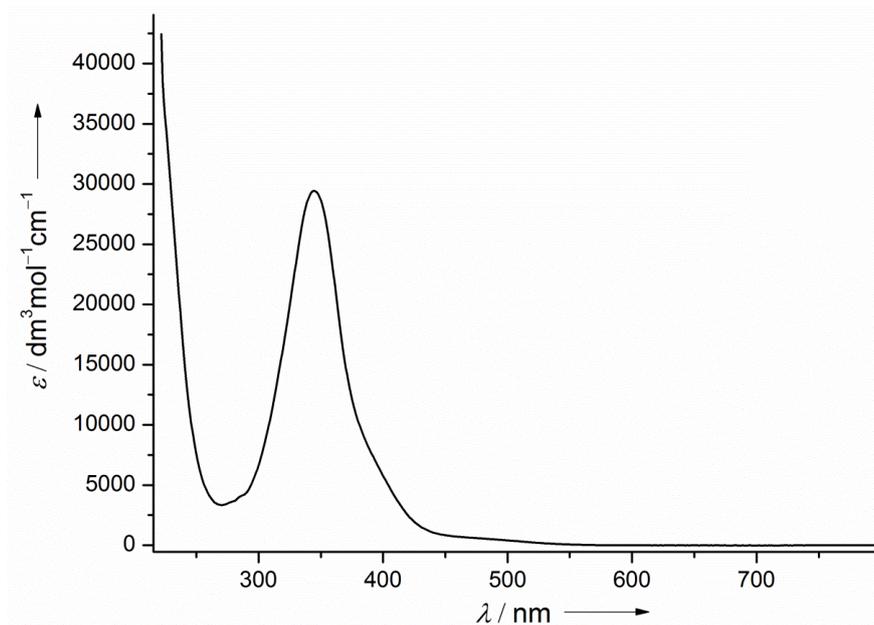
 [(2a)Pt₂Cl₄][Pt(DMSO)Cl₃]₂

Summenformel	C ₃₄ H ₆₀ Cl ₁₀ N ₁₄ O ₂ Pt ₄ S ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	1895.94
Messtemperatur / K	100
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
<i>a</i> / Å	13.056(3)
<i>b</i> / Å	14.391(3)
<i>c</i> / Å	14.815(3)
α / °	90
β / °	93.10(3)
γ / °	90
Zellvolumen / Å ³	2779.5(10)
Formeleinheit pro Zelle	2
Dichte (ber.) / mg·m ⁻³	2.265
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	10.636
<i>F</i> ₀₀₀	1784
Kristalldimensionen / mm ³	0.20×0.18×0.18
Messbereich θ / °	2.47 bis 30.05
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
gemessene Reflexe	15593
unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	8098 (0.0743)
Daten / Restraints / Parameter	8098 / 0 / 305
Goodness-of-fit <i>F</i> ²	1.019
Endgültige R Indizes [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0661 wR2 = 0.1556
R Indizes	R1 = 0.1107 wR2 = 0.1771
Maximale Rest-elektronendichte / e·Å ⁻³	4.250 und -2.948

7.2 Tabellen und Abbildungen

Tabelle A1. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im **2c'**.

Bindung		Bindung	
C1-N1	130.0(2)	N2-C4	134.5(2)
N1-C4	135.6(2)	N3-C4	132.8(2)
C1-C2	140.8(2)	C2-C3	141.2(2)
C1-C3	153.4(2)	C3-O3	123.73(18)
C2-N4	144.7(2)	N4-O2	123.51(17)
N4-O1	123.32(17)		
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	124.30(14)	C1-C2-C3	123.59(14)
N1-C4-N2	123.76(14)	C2-C1-C3	118.42(13)
N1-C4-N3	123.34(14)	C1-C3-C2	117.83(13)
N2-C4-N3	111.40(13)	C2-C3-O3	125.81(14)
O1-N4-O2	122.62(13)	C1-C3-O3	116.27(13)
C2-N4-O1	118.26(13)	C2-N4-O2	119.11(13)

Abbildung A1. UV-Vis von **2c'** in Dichlormethan ($c = 3.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

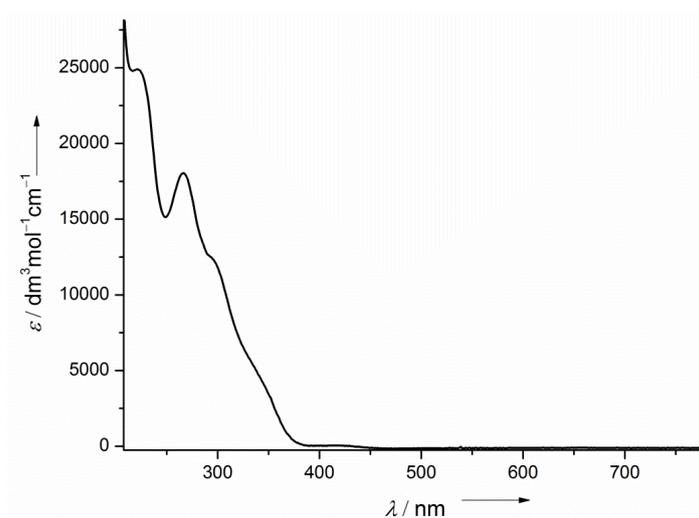


Abbildung A2. UV-Vis von $[2\mathbf{aH}_2](\text{PF}_6)_2$ in Acetonitril ($c = 1.61 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

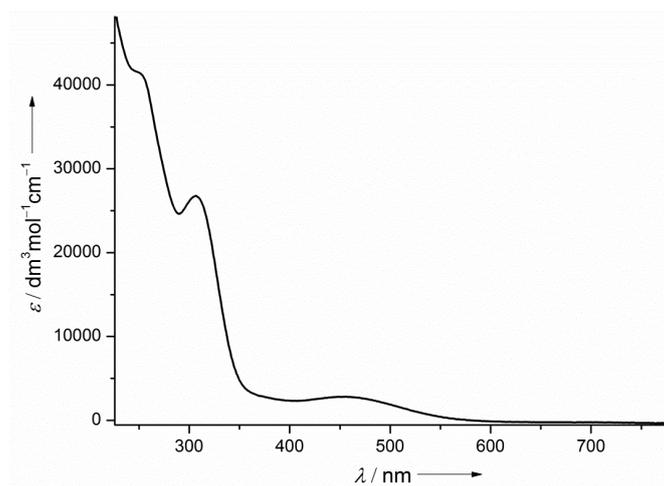


Abbildung A3. UV-Vis von $[1\mathbf{cH}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Dichlormethan ($c = 0.77 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

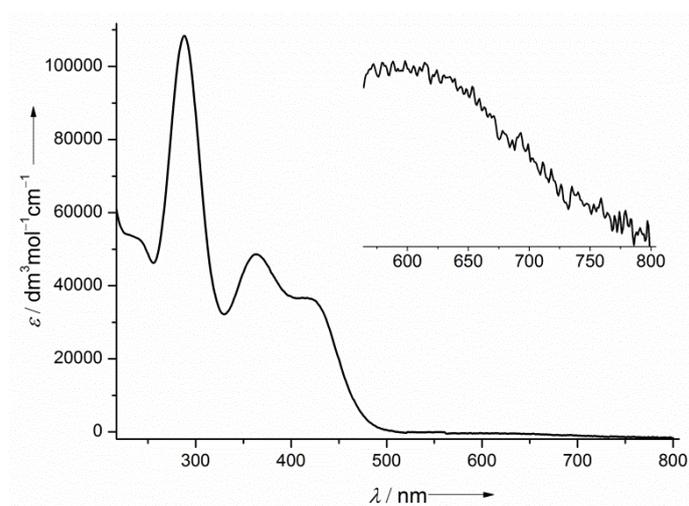


Abbildung A4. UV-Vis von $1\mathbf{b}(\text{I}_3)_2$ in Acetonitril ($c = 1.23 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

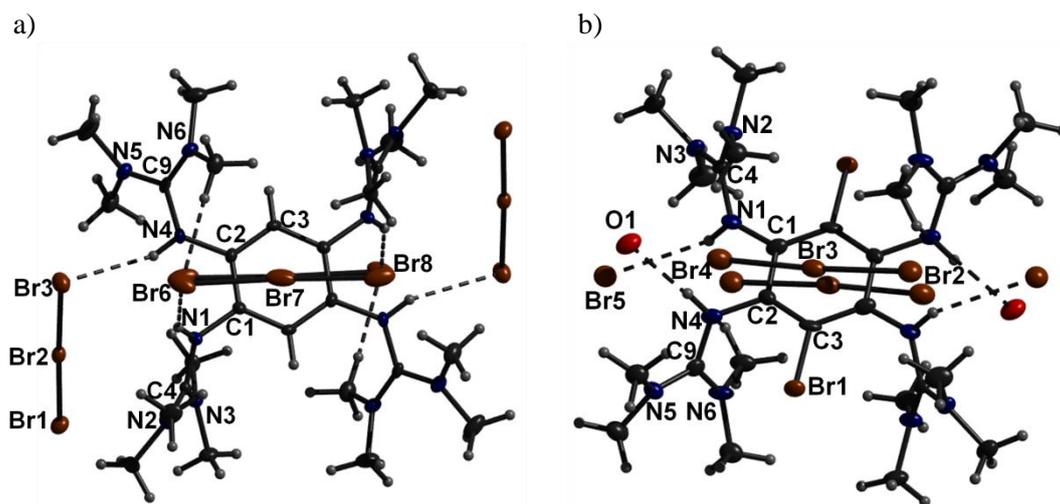


Abbildung A5. a) Molekülstruktur von $[(\mathbf{1a})\text{H}_4][\text{Br}_3]_4$. b) Molekülstruktur von $[(\mathbf{1b})\text{H}_4](\text{Br})_2(\text{Br}_3)_2$.

Tabelle A2. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $[(\mathbf{1a})\text{H}_4][\text{Br}_3]_4$.

Bindung		Bindung	
C1-N1	142.7(5)	C2-N4	140.4(5)
N1-C4	136.4(5)	N4-C9	135.8(5)
C4-N2	132.1(5)	C9-N5	133.9(5)
C4-N3	133.1(5)	C9-N6	133.2(5)
C1-C2	139.8(5)	C1-C3	138.3(5)
Br1-Br2	254.27(8)	N1...N4	275.5
Br2-Br3	255.40(8)		
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	124.4(3)	C2-N4-C9	127.0(3)
N1-C4-N2	118.6(3)	N4-C9-N5	117.7(4)
N1-C4-N3	118.9(3)	N4-C9-N6	120.9(4)
N2-C4-N3	122.4(4)	N5-C9-N6	121.4(4)
C2-C1-C3	121.0(4)	C1-C3-C2	120.1(3)

Tabelle A3. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im $[(\mathbf{1b}^+)\text{H}_4](\text{Br})_2(\text{Br}_3)_2$.

Bindung		Bindung	
C1-N1	139.7(8)	C2-N4	141.4(7)
N1-C4	136.4(7)	N4-C9	135.4(7)
C4-N2	132.9(7)	C9-N5	131.9(7)
C4-N3	132.4(7)	C9-N6	133.9(7)
C1-C2	140.6(7)	C1-C3	139.6(8)
C2-C3	138.8(8)	C3-Br1	189.5(5)
Br2-Br3	259.35(11)	N1...N4	272.1
Br3-Br4	249.49(11)		
Winkel		Winkel	
C1-N1-C4	127.5(5)	C2-N4-C9	123.7(5)
N1-C4-N2	121.1(5)	N4-C9-N5	118.0(5)
N1-C4-N3	117.3(5)	N4-C9-N6	119.9(5)
N2-C4-N3	121.5(5)	N5-C9-N6	122.1(6)
C2-C1-C3	118.4(5)	C1-C3-C2	120.8(5)

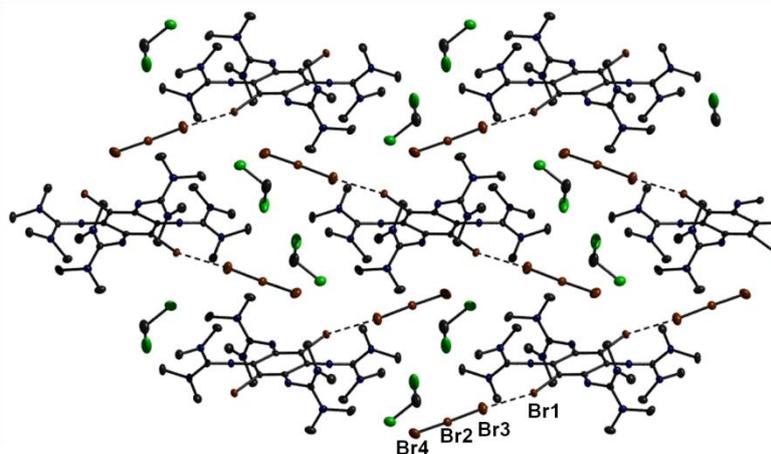


Abbildung A6. Halogenbrückenbindungen im Kristallinen $\mathbf{1b}^+(\text{Br}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Auf die Darstellung der Protonen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle A4. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im Kation der Verbindung **1d**.

Bindung		Bindung	
C1-N1	129.9(4)	C2-N4	128.1(4)
N1-C7	138.5(4)	N4-C12	139.5(4)
C7-N2	132.6(4)	C12-N5	132.6(4)
C7-N3	132.3(4)	C12-N6	133.2(4)
C1-C2	153.6(4)	C2-C3	145.7(5)
C3-C4	134.2(4)	C4-C5	146.9(4)
C5-C6	137.2(4)	C1-C6	141.6(5)
C3-Br1	188.7(3)	C6-Br2	188.5(3)
C4-N7	140.8(4)	C5-N10	134.2(4)
N7-C17	142.0(4)	N10-C22	134.1(4)
C17-N8	132.0(4)	C22-N7	142.3(4)
C17-N9	131.5(4)	C22-N11	130.8(4)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C7	126.5(3)	C2-N4-C12	127.5(3)
N1-C7-N2	117.4(3)	N4-C12-N5	117.2(3)
N1-C7-N3	118.6(3)	N4-C12-N6	118.9(3)
N2-C7-N3	123.4(3)	N5-C12-N6	122.9(3)
C4-N7-C17	125.1(3)	C5-N10-C22	106.6(3)
N7-C17-N8	117.0(3)	C4-N7-C22	106.3(3)
N7-C17-N9	117.4(3)	N10-C22-N7	112.1(3)
N8-C17-N9	125.6(3)	N10-C22-N11	123.1(3)
C1-C2-C3	119.6(3)	N11-C22-N7	124.7(3)
C3-C4-C5	122.7(3)	C6-C1-C2	117.4(3)

Tabelle A5. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im Kation der Verbindung **1d'**.

Bindung		Bindung	
C1-N1	141.1(5)	C2-N4	141.3(4)
N1-C7	136.5(4)	N4-C12	135.5(4)
C7-N2	133.0(4)	C12-N5	133.2(4)
C7-N3	132.3(5)	C12-N6	133.7(4)
C1-C2	140.0(5)	C2-C3	138.7(5)
C3-C4	138.5(5)	C4-C5	140.1(5)
C5-C6	138.7(5)	C1-C6	140.6(5)
C3-Br1	190.3(4)	C6-Br2	188.9(4)
C4-N7	140.6(4)	C5-N10	137.6(4)
N7-C17	142.2(4)	N10-C22	131.8(5)
C17-N8	132.2(4)	C22-N7	142.7(4)
C17-N9	131.6(5)	C22-N11	134.3(5)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C7	127.4(3)	C2-N4-C12	125.8(3)
N1-C7-N2	120.2(4)	N4-C12-N5	117.7(3)
N1-C7-N3	117.4(3)	N4-C12-N6	121.1(3)
N2-C7-N3	122.4(3)	N5-C12-N6	121.2(3)
C4-N7-C17	123.0(3)	C5-N10-C22	105.9(3)
N7-C17-N8	116.6(4)	C4-N7-C22	105.2(3)
N7-C17-N9	118.2(3)	N10-C22-N7	112.0(3)
N8-C17-N9	125.2(3)	N10-C22-N11	123.4(3)
C1-C2-C3	120.7(3)	N11-C22-N7	124.6(3)
C3-C4-C5	121.7(3)	C6-C1-C2	120.4(3)

Tabelle A6. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im Kation $[2aH_2]^{4+}$ der Verbindung $[2aH_2](BF_4)_4$.

Bindung		Bindung	
C1-N1	129.3(3)	N2-C7	131.2(2)
C2-N4	138.0(3)	N3-C7	133.7(3)
C4-N7	128.9(2)	N5-C12	132.0(3)
C5-N10	137.0(2)	N6-C12	132.3(3)
N1-C7	137.3(2)	N8-C17	131.6(2)
N4-C12	136.5(2)	N9-C17	132.3(2)
N7-C17	138.1(2)	N11-C22	131.5(3)
N10-C22	137.7(2)	N12-C22	132.2(3)
C1-C2	149.1(2)	C2-C3	135.2(3)
C3-C4	143.6(3)	C5-C6	135.5(3)
C4-C5	149.4(2)	N1...N4	264.9
C1-C6	143.8(3)	N7...N10	259.0
Winkel		Winkel	
C1-N1-C7	121.58(17)	C2-N4-C12	124.78(18)
N1-C7-N2	123.64(18)	N4-C12-N5	122.5(2)
N1-C7-N3	123.51(17)	N4-C12-N6	124.59(19)
N2-C7-N3	112.62(17)	N5-C12-N6	112.85(18)
C4-N7-C17	122.44(16)	C5-N10-C22	126.18(17)
N7-C17-N8	121.47(16)	N10-C22-N11	121.33(18)
N7-C17-N9	124.93(17)	N10-C22-N12	124.84(18)
N8-N17-N9	113.36(16)	N11-C22-N12	113.82(16)
C1-C2-C3	119.67(17)	C2-C3-C4	121.10(16)
C2-C1-C6	118.96(16)	C3-C4-C5	118.81(16)
C4-C5-C6	119.92(17)	C1-C6-C5	120.47(16)

Tabelle A7. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im Kation $[\mathbf{1b}^{\text{H}}]^{3+}$ der Verbindung $[\mathbf{1b}^{\text{H}}](\text{Br}_3)_3$.

Bindung		Bindung	
C1-N1	137.9(4)	N2-C7	131.5(4)
C2-N4	129.1(4)	N3-C7	132.4(4)
C4-N7	132.2(4)	N5-C12	132.3(4)
C5-N10	127.6(4)	N6-C12	133.9(4)
N1-C7	138.9(4)	N8-C17	133.8(4)
N4-C12	137.0(4)	N9-C17	133.6(4)
N7-C17	136.3(4)	N11-C22	134.0(4)
N10-C22	137.7(4)	N12-C22	133.0(4)
C1-C2	150.2(4)	C2-C3	142.6(4)
C3-C4	138.4(4)	C5-C6	145.3(4)
C4-C5	151.6(4)	N1...N4	254.1
C1-C6	134.1(4)	N7...N10	272.8
C3-Br1	189.5(3)	C6-Br2	189.2(3)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C7	128.5(3)	C2-N4-C12	131.6(3)
N1-C7-N2	120.6(3)	N4-C12-N5	119.3(3)
N1-C7-N3	115.9(3)	N4-C12-N6	117.4(3)
N2-C7-N3	123.4(3)	N5-C12-N6	122.6(3)
C4-N7-C17	125.4(3)	C5-N10-C22	127.7(3)
N7-C17-N8	121.4(3)	N10-C22-N11	117.4(3)
N7-C17-N9	117.6(3)	N10-C22-N12	119.5(3)
N8-N17-N9	120.5(3)	N11-C22-N12	121.5(3)
C1-C2-C3	117.8(3)	C2-C3-C4	123.3(3)
C2-C1-C6	120.7(3)	C3-C4-C5	117.5(3)
C4-C5-C6	118.7(3)	C1-C6-C5	121.6(3)
C4-C3-Br1	119.4(2)	C1-C6-Br2	121.4(2)
C2-C3-Br1	117.2(2)	C5-C6-Br2	116.8(2)

Tabelle A8. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im Kation des monoiodierten Salzes von **1a**²⁺.

Bindung		Bindung	
C2-N1	131.6(6)	N2-C5	133.5(6)
C3-N4	132.1(6)	N3-C5	135.0(7)
N1-C5	134.1(7)	N5-C10	132.6(7)
N4-C10	135.1(7)	N6-C10	135.3(7)
C1-C2	138.9(6)	C2-C3	151.1(7)
C3-C4	140.0(6)	N...N	274.7
C1-I1	210.2(7)		
Winkel		Winkel	
C2-N1-C5	127.8(5)	C3-N4-C10	120.5(4)
N1-C5-N2	119.9(5)	N4-C10-N5	120.5(5)
N1-C5-N3	118.8(4)	N4-C10-N6	120.2(5)
N2-C5-N3	120.2(5)	N5-C10-N6	119.1(5)
C2-C1-C2	125.0(7)	C1-C2-C3	117.4(5)
C2-C1-I1	117.4(3)	C3-C4-C3	122.8(6)

Tabelle A9. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im Kation des monoiodierten Salzes von **2a**²⁺.

Bindung		Bindung	
C1-N1	131.7(10)	N2-C7	133.4(11)
C2-N4	130.9(10)	N3-C7	134.3(10)
C4-N7	131.9(10)	N5-C12	134.8(11)
C5-N10	132.2(10)	N6-C12	135.3(11)
N1-C7	133.0(10)	N8-C17	130.9(11)
N4-C12	133.9(10)	N9-C17	136.7(11)
N7-C17	134.2(11)	N11-C22	133.4(11)
N10-C22	135.6(10)	N12-C22	132.3(11)
C1-C2	150.6(11)	C2-C3	140.9(11)
C3-C4	135.2(11)	C5-C6	141.7(11)
C4-C5	149.2(11)	N1...N4	272.3
C3-I1	210.3(8)	N7...N10	271.6
Winkel		Winkel	
C1-N1-C7	128.3(7)	C2-N4-C12	127.4(7)
N1-C7-N2	127.2(8)	N4-C12-N5	124.4(8)
N1-C7-N3	122.7(8)	N4-C12-N6	123.0(8)
N2-C7-N3	109.7(7)	N5-C12-N6	111.1(7)
C4-N7-C17	127.1(7)	C5-N10-C22	127.5(7)
N7-C17-N8	126.5(8)	N10-C22-N11	121.7(8)
N7-C17-N9	121.8(8)	N10-C22-N12	125.6(7)
N8-N17-N9	110.7(7)	N11-C22-N12	112.2(7)
C1-C2-C3	116.5(7)	C2-C3-C4	124.6(7)
C2-C1-C6	120.9(7)	C3-C4-C5	117.7(7)
C4-C3-I1	119.6(6)	C2-C3-I1	115.7(6)

Tabelle A10. Ausgesuchte strukturelle Parameter (Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad) im Kation des Spiro-Cu(I)-Komplexes.

Bindung		Bindung	
C1-N1	132.7(4)	N2-C7	132.1(4)
C2-N4	129.6(4)	N3-C7	134.6(4)
N1-C7	136.3(4)	N5-C12	133.2(4)
N4-C12	138.0(4)	N6-C12	133.2(4)
C6-N7	129.1(4)	N8-C17	132.4(4)
N7-C17	138.7(4)	N9-C17	133.7(4)
C3-N13	136.8(4)	C5-N14	138.6(4)
C22-N10	128.6(4)	C22-N11	136.6(4)
C22-N12	142.8(4)	C6-N12	135.6(4)
N13-O1	126.7(3)	N14-O3	125.1(4)
N13-O2	125.6(4)	N14-O4	125.0(4)
C1-C2	151.0(4)	C2-C3	141.0(5)
C5-C4	150.9(4)	C3-C4	150.7(4)
C1-C5	138.9(4)	C4-N10	146.3(4)
C4-C6	153.2(4)	N...N	267.7
Cu1-I1	254.45(6)	Cu1-I2	254.35(9)
Cu1-N1	210.0(3)	Cu1-N4	215.4(3)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C7	122.2(3)	C2-N4-C12	128.7(3)
C1-N1-Cu1	114.6(2)	C2-N4-Cu1	114.3(2)
N1-Cu1-I2	113.85(8)	N1-Cu1-I1	116.79(7)
N4-Cu1-I2	114.07(7)	N4-Cu1-I1	112.01(8)
N1-Cu1-N4	77.98(10)	I1-Cu1-I2	116.32(2)
C1-C5-C4	113.4(3)	C2-C3-C4	113.0(3)
C3-C4-C5	100.1(3)	N10-C4-C6	105.1(3)
C22-N10-C4	106.4(3)	C22-N12-C6	107.1(3)
N10-C22-N12	115.1(3)	N12-C6-C4	106.1(3)

7.3 Publikationen

1. *Tuning the Properties of Guanidino-functionalized Aromatic Electron Donors by Substitution: Experiment and Theory.*
A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012(10), 1620–1631.
2. *Stable Hexacenes through Nitrogen Substitution.*
B. D. Lindner, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8747–8750; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 8588–8591.
3. *Eine effiziente Synthese substituierter Tetraazapentazene.*
O. Tverskoy, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3619–3622; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3557–3560.
4. *The First Cyanomethyl Complex of Gold, Synthesized by Reaction Between an Au(I) Complex and Acetonitril in the Presence of a New Guanidine N-superbase.*
D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783–4789.
5. *Successive Ligand and Metal Oxidation: Redox Reactions Involving Binuclear Cu(I) Complexes of Chelating Guanidine Ligands.*
D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.
6. *On the Electronic Structure of Ni^{II} Complexes That Feature Chelating Bisguanidine Ligands.*
P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel,* Ch. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1336–1350.
7. *On the Chemistry of the Strong Organic Electron Donor 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-benzene: Electron Transfer in Donor-Acceptor Couples and Binuclear Late Transition Metal Complexes.*
A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800.
8. *1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzene: Synthesis and Properties of a New Molecular Electron Donor.*
A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
9. *Mono- and Diprotonation of the Superbasic Bisguanidine 1,2-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)benzene (btmgb) and Pt^{II} and Pt^{IV} Complexes of Chelating Bisguanidines and Guanidines.*
A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 7813–7821.

8 Danksagung

Für den Abschluss meiner Dissertation schulde ich sehr vielen Menschen herzliche Worte des Dankes. Allen voran Herrn Prof. Dr. Hans-Jörg Himmel, der mir nicht nur ein außerordentliches Vertrauen entgegenbrachte und mich freundlich in seinen Arbeitskreis aufnahm, sondern mich auch während all der Zeit meiner Forschungsarbeit intensiv betreute und unterstützte.

Weiterhin gilt mein Dank dem gesamten Arbeitskreis. In ihm herrscht trotz seiner Größe eine vertrauensvolle Atmosphäre, in welcher sich nicht nur fachspezifisches Austauschen sondern auch menschliches Entgegenkommen einfindet. Den engen Zusammenhalt und die Unterstützung, die ich durch ihn erfuhr, empfand ich als wichtigen Rückhalt, ich habe mich bei Euch wohlfühlt und vieles gelernt.

Besonders danken möchte ich vorallem Frau Dr. Elisabeth Kaifer für ihre Geduld und ihr diplomatisches Geschick; Ute Wild für ihre Kraft, welche sie jedem zuteil kommen lässt, der sie benötigt; Karin Gissmann für ihre Güte und Herzlichkeit; Dr. Olaf Hübner für seinen unkonventionellen Humor; Dr. Dan Domide für seinen Optimismus in allen Lebensbereichen; Christine Trumm und Viktoria Vitske für unsere von Verständnis getragene Freundschaft; Simone Leingang für die Liebe zur Natur und Thomas Jannack dafür, dass er einen nicht ohne Liebenswürdigkeit dann und wann auf den Arm nimmt.

Gewidmet ist diese Dissertation meiner Familie, meinem Mann Christian und meinem Sohn Vincent, die es als stete, fürsorgliche Begleiter in meinem Leben erst ermöglichten, dass ich nun mit dieser Danksagung erfolgreich meine Forschungsarbeit beschließen kann.

”Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.”

Unterschrift: