

9. Experimenteller Teil

9.1 Meßgeräte und Präparationsmethoden

Präparation einer micellaren Lösung:

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

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen (AFM) sind mit Digital Instruments Nanoscope IIIa, III oder E durchgeführt worden. Die Modelle III und IIIa verfügen im Gegensatz zum Modell E auch über den dynamischen Meßmodus. Phasenverschiebungen können mit dem Zusatzgerät Extender Box EX-2 (Digital Instruments) aufgezeichnet werden. Die Phasenverschiebungen werden zeitgleich mit den Topographiemessungen durchgeführt. Vor Beginn der Messungen wird der Phasenwinkel des frei schwingenden Cantilevers auf 0° gesetzt. Der Rasterungswinkel beträgt in den meisten Fällen 90°. Für Messungen im dynamischen Modus werden Siliziumspitzen (Nanosensors) mit einer Federkonstante von 45-60 N/m und einer Resonanzfrequenz zwischen 270 und 350 kHz verwendet. Die Messungen im Kontaktmodus werden mit Siliziumnitrid-Spitzen (Nanosensors) mit einer Federkonstante von 0,3-0,7 N/m durchgeführt. Die Auflösung pro Linie beträgt in allen Fällen 512 Meßpunkte.

Filmbildung auf diversen Unterflächen:

Zur Adsorption der Micellen **50-54** auf Unterflächen werden 10 µl der micellaren Lösung in einer Konzentration von ca. 500 µM auf die Unterfläche getropft. Die überschüssige Flüssigkeit wird nach 30s abgesaugt.

Langmuir-Filme sind mit der Lauda 0,2-0,25 FW-2 Filmwaage untersucht worden. Die filmbildenden Substanzen werden in einer Konzentration von 10⁻⁴ M in Chloroform gelöst und bei 18,9°C auf gereinigtem Wasser (Milli-Q, Millipore) aufgetragen. Messungen der

Schub-Fläche-Isothermen werden bei einer Rate von $0,2-0,25 \frac{A^2}{\text{min} \cdot \text{Molekül}}$ im Langmuir-Trog durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopische Messungen (TEM) werden folgendermaßen durchgeführt:

a) getrocknete Proben: Ein Tröpfchen ($5 \mu\text{l}$) der frisch beschallten wäßrigen Lösung wird auf dem hydrophilisierten Kohlenstofffilm des Kupferdrahtnetzes aufgetragen (60s Plasmabehandlung mit 8W durch ein BALTEC MED 020 Gerät). Überschüssige Flüssigkeit wird abgesaugt und die Probe an der Luft getrocknet. Die mikroskopische Messung ist im Philips CM 12 Gerät durchgeführt worden. Die schichtartige Struktur der mehrschaligen Micellen ist bereits bei niedriger Elektronendosis ($<100 \text{ e/A}$) gut zu erkennen und wird bei stärkerer Strahlendosis ($>100 \text{ e/A}$) zerstört.

b) gefriergetrocknete Proben: Ein Tröpfchen ($5 \mu\text{l}$) der frisch beschallten wäßrigen Lösung wird auf dem hydrophilisierten Kohlenstoffgrid aufgetragen und durch Absaugen der überschüssigen Flüssigkeit in einen dünnen Film überführt. Dieser wird in flüssigem Stickstoff (98 K) eingetaucht und als glasartig gefrorene Probe in das Mikroskop transferiert. Dort wird sie 5 h lang bei -100° C getrocknet und bei niedriger Elektronendosis ($<100 \text{ e/A}$) untersucht.

c) cryo-Elektronenmikroskopie: Ein Tröpfchen ($5 \mu\text{l}$) der frisch beschallten wäßrigen Lösung wird auf dem hydrophilisierten Kohlenstoffgrid aufgetragen. Durch Absaugen der überschüssigen Flüssigkeit wird ein extrem dünner Film präpariert. Dieser wird sofort in flüssigem Ethan eingefroren. Dann wird die Probe mit einem Gatan Cryo-Halter Modell 626 in das Philips CM 12 Elektronenmikroskop transferiert und bei einer Proben temperatur von -175° C mikroskopiert. Die Defocussierung wird in allen Fällen auf $1,2 \mu$ eingestellt. Durch eine Fourier-Transformation der Bilder (Imagic V-Software; Image Science Software GmbH) sind die Abstände der repetitiven Schichtfolge bestimmt worden. Für die Micelle **52** werden Abstände von $23 \pm 1 \text{ A}$ gefunden.

Oberflächenpräparation: Glimmer (Plano) wird frisch gespalten. Die Spaltung erfolgt immer entlang der ionischen Schicht, die aus Alumosilikat-Sauerstoffionen und Kaliumkationen bestehen, weshalb die erhaltene Oberfläche negativ geladen ist. Graphit wird ebenfalls frisch

gespalten. Die oberste Schicht läßt sich leicht entfernen, indem man einen Klebebandstreifen aufklebt und abzieht. Goldoberflächen, die für rasterkraftmikroskopische Untersuchungen verwendet werden, sind wie bei [55] beschrieben präpariert worden. Goldfilme auf Glimmer werden bei einem Druck von $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa aufgedampft. Der Glimmer wird dabei auf 300°C erhitzt, um eine flachere Bedeckung zu erhalten. Goldträger werden zur Reinigung 30 s lang in einer 3:1-Mischung aus H_2O_2 und konzentrierter Schwefelsäure eingetaucht und anschließend mit gereinigtem Wasser (Milli-Q; Millipore) gespült. Siliziumoberflächen sind zur Reinigung 15 Minuten lang bei 80°C mit einer Mischung aus 30 %-iger H_2O_2 , 3M NaOH und Wasser im Verhältnis von 1:1:9 behandelt und anschließend mit gereinigtem Wasser (Milli-Q; Millipore) gespült worden.

Cyclovoltammogramme werden unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur mit einem Dreielektrodenpotentiostat (Modell PG 310, Heka GmbH, Deutschland) gemessen. Dafür ist eine Arbeitselektrode aus Glascarbon (Oberfläche von 3 mm^2), eine Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode (Sensortechnik Meinsberg GmbH) und Platindraht als Gegenelektrode benutzt worden. Tetraethyl- (TEAH) und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAH) sind als Leitsalze verwendet worden.

Absorptionsspektren sind im LAMBDA 16 Spektrometer (Perkin-Elmer) unter Verwendung von Quarz-Küvetten (Hellma) aufgezeichnet worden.

Fluoreszenzspektren sind im MPF-44-B Fluoreszenzspektrometer unter Verwendung von 10 mm Quarzküvetten (Hellma) aufgezeichnet worden.

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

Massenspektren (MS) sind mit den Geräten CF 5 DF, MAT 112S oder MAT 711 (Varian-MAT) gemessen worden. Verwendete Ionisierungsarten sind Elektronenstoßionisation (EI) oder Atomstoßionisation (FAB) mit Detektion positiver oder negativer Ionen.

Infrarot-Spektren (IR) sind an den Geräten IR 257 und IR 580 (Perkin-Elmer) aufgenommen worden. Die Messungen erfolgten an KBr-Presslingen.

Feinwägungen sind mit einer 2001 MP2 Digital-Mikrogrammwaage (Sartorius) durchgeführt worden.

Dünnschichtchromatographie (DC; HPTLC) sind auf Kieselgel- oder Alox-beschichteten Aluminiumfolien der Firma Merck durchgeführt worden. Zur Detektion werden sie mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm oder 366 nm bestrahlt, über der Bunsenbrennerflamme erhitzt oder mit KMnO_4 -Lösung besprüht.

Präparative Säulenchromatographie ist an Kieselgel 60 (230-400 mesh), Alox N oder Kieselgel RP-18 durchgeführt worden. Die verwendeten Laufmittelgemische sind bei den Synthesevorschriften aufgeführt.

Katalytische Experimente mit micellaren Pd-Katalysatoren **65** und **68** für die Castro-Stephens-Kupplung in Wasser: In einem typischen Experiment werden 10mg (10 μmol) **68** in 10ml entgastem Wasser (Milli-Q; Millipore) 30 min lang bei 25°C durch Ultraschall mit der Titanspitze (\varnothing : 2 mm, Stufe 4) des Tip-Sonicators (Heat Systems Ultrasonics, Inc. W220F) suspendiert. Die micellare Lösung **68** wird in einen 25 ml Kolben überführt und 15 min lang mit Argon begast. Dann wird das Gemisch mit einer Lösung von 39 μg (1 μmol) Natriumborhydrid in 3 ml Wasser versetzt und 15 min lang unter Argonatmosphäre gerührt. Die kolloidale Lösung wird mit 2,5 mg (5 μmol) Triphenylphosphintrisulfonsäure (TPPTS) versetzt. Dann werden 104 mg (750 μmol) Kaliumcarbonat, 124 mg (500 μmol) 4-Iodobenzoesäure **78** und 42 mg (750 μmol) Propargylalkohol **79** zugegeben. Nach weiteren 5 min werden noch 2,9 mg (15 μmol) Kupfer(I)-iodid in 2 ml destilliertem Triethylamin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt, mit 10 ml gesättigter Kochsalzlösung verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird mit 0,1 M HCl angesäuert, dreimal mit 100 ml Ether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. 10 μl der etherischen Lösung werden analytisch chromatographiert (HPLC: Säule: 125 mm x 4 mm, LiChrospher Si-60; Mobile Phase: Ether/Hexan: 80/20; Fließrate: 1 ml/min; UV-Detektion bei 271 nm mit übereinstimmenden ϵ -Werten für **78** und **80**). 4-Iodobenzoesäure **78** (Retentionszeit ca. 7,5 min) ist vollständig umgesetzt worden. Das Produkt **80** ergibt ein breites Signal mit einer Retentionszeit von ca. 15 min.

9.2 Die Synthesevorschriften:

5-Methyl-2,2'-bipyridin **5**

5g (13,7mmol) 2-(Tributylstannyl)pyridin, 2,3g (13,5mmol) 2-Brom-5-methylpyridin und 0,85g (5mol-%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) werden in 50ml entgastem absolutem Toluol unter Inertgas-Atmosphäre 48h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur werden 10ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird viermal mit 25ml Toluol extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird in 50ml konzentrierter Salzsäure aufgenommen und dreimal mit 30ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die saure Phase wird mit zerstoßenem Natriumhydroxid neutralisiert und anschließend viermal mit 100ml Methylenchlorid extrahiert. Der Rückstand wird mit einem Laufmittelgemisch aus zwölf Volumenteil Chloroform und einem Volumenteil Methanol an Kieselgel chromatographiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Es werden 1,8g (11mmol) **5** isoliert, das entspricht einer Ausbeute von 77% d.Th..

$C_{11}H_{10}N_2$ Ber. 170

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,7 (d, $^3J= 5$ Hz, 1H, H-6'); 8,5 (s, 1H, H-6); 8,4 (d, $^3J= 7$ Hz, 1H, H-3'); 8,3 (d, $^3J= 8$ Hz, 1H, H-3); 7,8 (dd, $^3J= 8, 7$ Hz, 1H, H-4'); 7,6 (d, $^3J= 8$ Hz, 1H, H-4); 7,3 (dd, $^3J= 5, 8$ Hz 1H, H-5'); 2,4 (s, 3H, CH_3)

MS(EI.): 170 (M^+); 156 (M^+-CH_2); 144 ($M^+-C_2H_2$); 128 ($M^+-C_3H_6$)

6-Methyl-2,2'-bipyridin **10**

Unter Inertgas-Atmosphäre werden 10 g (64 mmol) 2,2'-Bipyridin in 300 ml absolutem Diethylether vorgelegt, auf 0° C gekühlt und innerhalb von 20 min tropfenweise mit 40 ml (64 mmol) 1,6 M Methyllithium in Ether versetzt. Dann wird die tiefrote Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit ca. 100 ml Eiswasser hydrolysiert. Es wird viermal mit 100ml Ether extrahiert. Die vereinigte etherische Phase wird mit ca. 25 ml gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Der ölige Rückstand wird in 250 ml Aceton aufgenommen und portionsweise mit ca. 4 g

pulverisiertem Kaliumpermanganat versetzt, bis die blasse violette Färbung dauerhaft bestehen bleibt. Ausgefällter Braunstein wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Die gesammelte acetonische Phase wird zur Trockene eingengt und mit einem Laufmittelgemisch aus drei Teilen Hexan und zwei Teilen Essigester an Kieselgel chromatographiert. Dabei werden ca. 4 g (24 mmol) **10** als farbloses Öl isoliert (37 % d.Th.).

$C_{11}H_{10}N_2$ Ber 170,22

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ in ppm): 8,7 (d, $J=5Hz$, 1H, H-6'); 8,5 (d, $J=5Hz$, 1H, H-3'); 8,2 (d, $J=8Hz$, 1H, H-3); 7,7 (t, 1H, H-4); 7,8 (t, 1H, H-4'); 7,2 (t, $J=8Hz$, 1H, H-4); 7,1 (t, $J=8Hz$, 1H, H-4'); 2,6 (s, 3H, CH_3)

2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure **11**

16g (0,08 mol) 1,10-Phenanthrolin **11a**, 6,4 g (0,16 mol) Natriumhydroxid und 38 g (0,24 mol) Kaliumpermanganat werden in 700 ml Wasser gelöst und 2,5 h lang unter Rückfluß erhitzt. Ausgefallener Braunstein wird in der Hitze abfiltriert. Das Filtrat auf 300 ml eingengt und mit 25 % Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Die Lösung wird mit einem Spatel Aktivkohle versetzt und 10 min lang unter Rückfluß erhitzt. Aktivkohle wird abfiltriert. Das Filtrat wird auf 200 ml eingengt. Über Nacht kristallisiert die Disäure bei 4 °C in farblosen Nadeln aus. Die Kristalle werden abgesaugt, mit kaltem Wasser und kaltem Ethanol gewaschen und über Phosphorpentaoxid getrocknet (Ausbeute: 11,7 g (0,048 mol) **11**, 60 % d. Th.).

$C_{12}H_8N_2O_4$ Ber 244,2

1H -NMR ($DMSO-D_6$, 250 MHz, δ in ppm): 13 (s(br), 2H, COOH); 8,8 (d, 2H, H-6,6'); 8,3 (dd, 2H, H-4,4'); 7,6 (dd, 2H, H-5,5').

6-(Brommethyl)-2,2'-bipyridin **13**

3 g (18 mmol) 6-Methyl-2,2'-bipyridin, 3,2 g (18 mmol) N-Bromsuccinimid (NBS) und etwas AIBN werden 2 h unter Rühren in 75 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden weitere 1,7 g (9,5 mmol) NBS und 2ml Eisessig hinzugefügt. Unter Belichtung mit einer Wolframlampe (300W) wird weitere 12h erhitzt. Anschließend

läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, um mit Natriumhydrogencarbonat zu neutralisieren. Die organische Phase wird einmal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird an Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe III mit einem Laufmittelgemisch aus 40 Teilen Hexan und einem Teil Essigester chromatographiert. Dabei werden 1,6g (6 mmol) (Brommethyl)-2,2'-bipyridin **13** (36 % d. Th.) als braunes Öl isoliert.

$C_{11}H_9BrN_2$ Ber 249,11

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,6 (d, 1H, H-6'); 8,4 (d, 1H, H-3'); 8,3 (d, 1H, H-3); 7,8 (t, 1H, H-4); 7,7 (t, 1H, H-4'); 7,4 (t, 1H, H-4); 7,3 (t, 1H, H-4'); 4,6 (s, 3H, CH_3)

2-Bipyridin-6-ylmethylmalonsäurediethylester **14**

In 100ml Dimethylformamid werden 1,9g (12 mmol) Diethylmalonat, 0,8g (3,2 mmol) 6-(1-Brommethyl)-2,2'-bipyridin **13** und 2,7g Cäsiumcarbonat drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure neutralisiert (pH 7-8) und mit 100ml Methylenchlorid verdünnt. Die wäßrige Phase wird separiert und dreimal mit 100ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird auf 100ml eingengt und viermal mit 100ml 1M Salzsäure extrahiert. Die saure Phase wird mit 10M Natronlauge abgestumpft, mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung auf pH 8-9 eingestellt und mit Essigester extrahiert. Dann wird sie über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus drei teilen Hexan und einem Teil Essigester chromatgraphiert. Es werden 0,66g (2 mmol) des Malonesters **14** eluiert (17 % d.Th.).

$C_{18}H_{20}N_2O_2$ Ber 328,37

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,6 (d, 1H, H-6'); 8,4 (d, 1H, H-3'); 8,2 (d, 1H, H-3); 7,8 (t, 1H, H-4); 7,7 (t, 1H, H-4'); 7,4 (t, 1H, H-5); 7,3 (t, 1H, H-5'); 4,2 (m, 5H, $CH_2CH(CO_2Et)_2$, OCH_2); 3,5 (m, 2H, $CH_2CH(CO_2Et)_2$); 1,2 (q, 6H, CH_3)

2,2'-Bipyridin-6-ylmethylmalonsäure **15**

0,65g (2 mmol) 2-Bipyridin-6-ylmethylmalonsäurediethylester **14** und 0,40g (7 mmol) zerstoßenes Kaliumhydroxid werden in 10ml Wasser und 20ml Ethanol 6h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 20ml Wasser aufgenommen und unter Eiskühlung mit 1,5ml halbkonzentrierter HClO₄ (30 %) versetzt. Die Lösung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und anschließend filtriert. Der Filtrerrückstand wird in 15ml Methanol aufgeschlämmt und abgesaugt. Die vereinigten flüssigen Phasen werden im Vakuum zur Trockene eingengt. Es werde 0,5g (92 % d.Th.) des kristallinen Feststoffs **15** gewonnen.

C₁₃H₁₀N₂O₄ Ber. 272,26

¹H-NMR (DMSO-D₆, 250 MHz, δ in ppm): 8,9 (d, 1H, H-6'); 8,7 (d, 1H, H-3'); 8,5 (d, 1H, H-3); 8,3 (t, 1H, H-4); 8,1 (t, 1H, H-4'); 8,0 (t, 1H, H-5'); 7,6 (t, 1H, H-5); 4,3 (m, 5H, CH₂CH(CO₂H)₂); 3,4 (m, 2H, CH₂CH(CO₂H)₂)

Dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat **16**

0,5 g (1,8 mmol) 2-(2,2'-Bipyridin-6-ylmethyl)malonsäure **15** werden in 20 ml Wasser gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 1g (4 mmol) Tetrabutylammoniumhydroxid versetzt und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 200 ml Dimethylformamid aufgenommen und unter Inertgas-Atmosphäre mit 3,25 g (9,75 mmol) Bromoctadecan drei Tage lang bei 60°C gerührt. Dimethylformamid wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 250ml Aceton aufgenommen und über Nacht im Tiefkühler aufbewahrt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und bei 0 °C mit Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert. Es werden 1,25 g (1,6 mmol) eines farblosen, wachsartigen Produkts **16** isoliert (88 % d. Th.).

C₅₀H₈₄N₂O₄ Ber. 777,24

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, δ in ppm): 8,7 (d, J=5Hz, 1H, H-6'); 8,5 (d, J=5Hz, 1H, H-3'); 8,2 (d, J=8Hz, 1H, H-3); 7,7 (t, 1H, H-4); 7,8 (t, 1H, H-4'); 7,2 (t, J=8Hz, 1H, H-4); 7,1 (t, J=8Hz, 1H, H-4'); 4,3 (m, 5H, OCH₂, CH₂CH(CO₂R)₂); 3,5 (m, 2H, CH₂CH(CO₂R)₂); 1,5 (m, 4H, CH₂); 1,3 (s, 54H, CH₂); 0,9 (t, 6H, CH₃)

4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-carbaldehyd **17**

Ein Gemisch aus 12,5 g (68 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** und 7,5 g (68 mmol) sublimiertem Selendioxid werden 24 h lang in Dioxan unter Rückfluß erhitzt. Es wird heiß filtriert und das Filtrat zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in einem Liter heißem Wasser aufgenommen, filtriert, mit 2,5M NaOH auf pH 9-10 eingestellt und viermal mit 300ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird mit 10 ml gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Anschließend wird die Verbindung an Kieselgel chromatographiert (Füllhöhe: 10 cm, Laufmittel: Essigester). Dabei werden 5,3g (27 mmol) des farblosen Stoffs **17** gewonnen (40% d. Th.).

$C_{12}H_{10}N_2O$ Ber. 198,22

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 10,1 (s, 1H, CHO); 8,8-7,1 (m, 6H, Py); 2,5 (s, 6H, CH_3)

MS(EI): 198 (M^+); 184 ($^+M-CH_2$); 170 (^+M-CO)

4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-methanol **18**

Eine gerührte Lösung von 5,3g (27 mmol) 4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-carbaldehyd **17** in 350ml absolutem Ethanol werden portionsweise mit 3g (79 mmol) Natriumborhydrid versetzt und 4h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 300ml Wasser tropfenweise dazugegeben und über Nacht gerührt. Die Lösung wird auf 100ml eingengt und viermal mit 250ml Chloroform extrahiert. Die gesammelte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird an Kieselgel (Füllhöhe 15cm) chromatographiert (Laufmittel: $CHCl_3/MeOH$ 9:1). Es werden 4,5g eines farblosen Öls **18** eluiert (84 % d. Th.).

$C_{12}H_{12}N_2O$ Ber. 200,24

1H -NMR (CD_3OD , 250 MHz, δ in ppm): 8,8 (d, 2H, H-6); 8,6 (d, 2H, H-6'); 8,4 (s, 1H, H-3'); 8,3 (d, 1H, H-3); 7,6 (d, 1H, H-5'); 7,5 (dd, 1H, H-5); 4,5 (s, 2H, CH_2O); 2,5 (s, 3H, CH_3)

MS(EI): 200 (M^+); 170 (M^+-CH_2O)

Die anschließende Bromierung von 4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-methanol **18b** mit Thionylbromid hat nicht funktioniert.

4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-carbonsäure **19**

Eine heftig gerührte Suspension aus 3,6 g (32 mmol) Selendioxid und 5 g (26 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** in 300 ml Dioxan wird 24h lang unter Rückfluß erhitzt und anschließend in der Hitze über Kieselgur (Celite) filtriert. Man läßt abkühlen, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und suspendiert den Rückstand in 95 %-igem Ethanol. Dann gibt man eine wäßrige Lösung aus 5 g (30 mmol) Silbernitrat in 50 ml Wasser und innerhalb von 20 min tropfenweise 120 ml 1M Natronlauge dazu. Das dunkle Reaktionsgemisch wird 15h lang gerührt, auf 40 ml eingengt und durch eine Glasfritte (Typ G4) filtriert. Der Rückstand wird zweimal mit 40 ml 1,3 M Natronlauge und einmal mit 40 ml Wasser ausgewaschen. Die vereinigten alkalischen Filtrate werden viermal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Dann wird die Lösung mit einem Gemisch aus gleichen Volumenteilen 4 M Salzsäure und Eisessig auf pH 3,5 eingestellt. Im Tiefkühler (-18 °C) fällt über Nacht ein weißer Feststoff aus. Dieser wird isoliert und 72 h lang in einer Soxhlet-Apparatur mit 1 l getrocknetem Aceton extrahiert. Das Extrakt wird zur Trockene eingengt. Dabei werden 6,4g (30 mmol) eines weißen Festoffs **19** in einer Ausbeute von 95 % d.Th. isoliert.

$C_{12}H_{10}N_2O_2$ Ber 214,22

1H -NMR (CD_3OD , 250 MHz, δ in ppm): 9,1 (d, 1H, H-6); 8,8 (s, 1H, H-3'); 8,6 (m, 3H, H-3, 6'); 8,3 (d, 1H, H-5'); 7,9 (d, 1H, H-5); 2,8 (s, 3H, CH_3)

2-[(4'-Methylbipyridin-4-ylcarbonyl)-amino]malonsäurediethylester **20**

2,1 g (10 mmol) 4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-carbonsäure **19** werden in 50 ml Thionylchlorid 10 h unter Rückfluß erhitzt. Thionylchlorid wird abdestilliert. Das Säurechlorid wird 2 h lang im Hochvakuum getrocknet, mit Argon belüftet und in 80 ml wasserfreiem Methylenchlorid aufgenommen. Unter Eiskühlung werden 2,6 g (15 mmol) getrockneter Aminomalonsäurediethylester **20a** unter schwachem Inertgas-Gegenstrom portionsweise zugefügt. Es werden 4 ml (28 mmol) wasserfreies Triethylamin und 1 mg

Dimethylaminopyridin in 33 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und innerhalb von 30 min langsam dazugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 5h lang unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in 250 ml Essigester aufgenommen und filtriert. Der Filtrerrückstand wird in Wasser gelöst und einmal mit 100 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockene eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wird mit einem Laufmittelgemisch aus zwölf Volumenteil Chloroform und einem Volumenteil Methanol an Kieselgel chromatographiert. Es werden 2,8 g (7,6 mmol) 2-[(4'-Methylbipyridin-4-ylcarbonyl)-amino]malonsäurediethylester **20** (76 % d.Th.) eluiert.

$C_{19}H_{21}N_3O_5$ Ber. 371,39

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,7 (d, 2H, H-6,6'); 8,5 (d, 1H, H-3); 8,2 (s, 1H, H-3'); 7,7 (dd, 1H, H-5); 7,4 (d, $J=15Hz$, 1H, NH); 7,2 (d, 1H, H-5'); 5,2 (d, $J=15Hz$, 1H, NCH); 4,3 (q, 4H, OCH_2); 2,5 (s, 3H, CH_3); 1,2 (t, 6H, CH_3)

MS(EI): 371 (M^+); 326 ($^+M-CO_2H$); 298 ($^+M-CO_2Et$)

MS(FAB pos.): 372 ($M+H^+$); 298 ($^+M-CO_2Et$)

2-[(4-Methyl-2,2'-bipyridin-4'-ylcarbonyl)-amino]malonsäuredimethylester **22a**

Aus 2,2g (10 mmol) 4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-carbonsäure **19** und 4,5 g (25 mmol) Dimethylaminomalonat werden 0,7g (2 mmol) des 2-[(4-Methyl-2,2'-bipyridin-4'-ylcarbonyl)-amino]malonsäuredimethylester **22a** (20 % d. Th.) synthetisiert.

$C_{17}H_{17}N_3O_5$ Ber. 343,37

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,7 (d, 2H, H-6,6'); 8,5 (d, 1H, H-3); 8,2 (s, 1H, H-3'); 7,7 (dd, 1H, H-5); 7,4 (d, 1H, NH); 7,2 (d, 1H, H-5'); 5,3 (d, 1H, NCH); 4,2 (s, 6H, OCH_3); 2,4 (s, 3H, CH_3)

2-[(4'-Methylbipyridin-4-ylcarbonyl)-amino]malonsäure **21**

2,8g (7,6 mmol) 2-[(4'-Methylbipyridin-4-ylcarbonyl)-amino]malonsäurediethylester **20** und 1,5g (27 mmol) zerstoßenes Kaliumhydroxid werden in 10ml Wasser und 20ml Ethanol 6h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 20ml Wasser aufgenommen und unter Eiskühlung mit 5,5ml halbkonzentrierter HClO₄ (30 %) versetzt. Die Lösung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und anschließend filtriert. Der Filtrerrückstand wird in 15ml Methanol aufgeschlämmt und abgesaugt. Die vereinigten flüssigen Phasen werden im Vakuum bei 40°C zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Ether/Methanol umkristallisiert. Es werde 2,3g (7,3 mmol) der kristallinen, weißen 2-[(4'-Methylbipyridin-4-ylcarbonyl)-amino]malonsäure **21** isoliert (96 % d.Th.).

C₁₅H₁₃N₃O₅ Ber 315.28

¹H-NMR (D₂O, 250 MHz, δ in ppm): 8,8 (d, 1H, H-6); 8,7 (s, 1H, H-3); 8,5 (d, 1H, H-6'); 7,6 (d, 1H, H-5); 7,5 (s, 1H, H-3'); 7,1 (d, 1H, H-5'); 2,3 (s, 1H, CH₃)

¹H-NMR (CD₃OD, 250 MHz, δ in ppm): 8,6 (m, 1H, H-6'); 8,3-8,0 (m, 4H, H-6',3,3',5); 7,6-7,2 (m, 2H, H-5', NH); 5,4 (d, 1H, NCH); 2,3 (s, 1H, CH₃)

¹³C-NMR (D₂O, 63 MHz, δ in ppm): 176 (NH); 169 (CO₂H); 158 (C-2); 156 (C-2'); 154 (C-4'); 153 (C-6) 152 (C-6'); 144 (C-4); 128 (C-3'); 125 (C-3); 124 (C-5'); 121 (C-5); 65 (NCR₂); 23 (CH₃)

DEPT(135°)-NMR (D₂O, 63 MHz, δ in ppm): 153 (C-6); 152 (C-6'); 144 (C-4); 128 (C-3'); 125 (C-3); 124 (C-5'); 121 (C-5); 65 (NCR₂); 23 (CH₃)

Octadecyl[(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbonyl)amino]acetat **22**

4,7 g (15 mmol) 2-[(4-Methyl-2,2'-bipyridin-4'-ylcarbonyl)-amino]malonsäure **21** werden mit 20 ml (30 mmol) einer wäßrigen 1,5 M Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid in Wasser versetzt und zur Trockene eingengt. Dabei tritt Decarboxylierung ein. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet, in 100 ml Aceton aufgenommen, filtriert und zur Trockene eingengt. Der rote Rückstand wird mit 13 g (39 mmol) Octadecylbromid in 150 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst und 12 h lang unter Inertgas-Atmosphäre bei 60 h gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf 50 ml eingengt und an Kieselgel chromatographiert.

Unumgesetztes Octadecylbromid wird mit einem Laufmittelgemisch aus 10 Teilen Hexan und einem Teil Essigester abgetrennt. Anschließend eluiert man das Produkt mit einem Gemisch aus gleichen Volumenteilen Hexan und Essigester. Die Produktfraktion wird zur Trockene eingengt und 4h im Vakuum getrocknet. Man erhält 5,2 g (10 mmol) des Monoesters **21** (66 % d. Th.).

$C_{32}H_{49}N_3O_3$ Ber 523,75

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,8 (d, 1H, H-6); 8,7 (s, 1H, H-3'); 8,5 (d, 1H, H-6'); 8,2 (s, 1H, H-3'); 7,7 (d, 1H, H-5); 7,1 (d, 1H, H-5); 4,2 (d, 1H, CH); 4,1 (t, 2H, OCH_2); 1,6 (s, 2H, CH_2); 0,8 (t, 3H, CH_3)

MS(EI): 585 (M^+)

N-(Aminoethyl)acetamid **23**

140g (2,3mol) Ethylendiamin werden mit 100 g (1,1 mol) Ethylacetat 24h lang unter Rückfluß erhitzt. Nicht umgesetztes Ethylacetat wird im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird bei einem Druck von 2mbar und einer Siedetemperatur von 140 °C destilliert und aus Dioxan umkristallisiert. Man erhält 58 g (0,57mol) N-(Aminoethyl)acetamid **23**, was einer Ausbeute von 52 % d.Th. entspricht.

$C_4H_{10}N_2O$ Ber 102,1

1H -NMR (CD_3OD , 250 MHz, δ in ppm): 6,8 (m, 1H, NH); 3,3 (q, 2H, NCH_2); 2,5 (t, 1H, NCH_2); 2,4 (t, 4H, NCH_2CH_2); 2,0 (s, 3H, CH_3); 1,6 (s, 2H, CH_3)

MS(EI): 103 ($[M+H]^+$); 86 ($M^+-C_3H_7$)

N-[2-Dioctadecylamino)ethyl]acetamid **24**

20,2g (0,2mol) N-[(2-Amino)ethyl]acetamid **23**, 133g (0,4mol) 1-Bromooctadecan und 34g (0,4mol) fein pulverisiertes Natriumhydrogencarbonat werden in 150ml Ethanol gerührt und 7 Tage unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Liter Chloroform gelöst, filtriert und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird zuerst aus reinem Ethanol und

anschließend aus Methanol/Ethanol 3:1 umkristallisiert. Es werden 85g (0,14mol) X isoliert, was einer Ausbeute von 70 % d. Th.entspricht.

$C_{40}H_{82}N_2O$ Ber 606,64

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 6,7 (s, 1H, NHCO); 3,4 (q, 2H, OCHNCH₂); 2,7 (t, 2H, NCH₂); 2,5 (t, 4H, NCH₂); 2,0 (s, 3H, COCH₃); 1,5 (m, 4H, CH₂); 1,3 (s, 60H, CH₂); 0,9 (t, 6H, CH₃)

N,N-Dioctadecyl-1,2-ethylendiamin **25**

4,3 g (42 mmol) N-[(2-Amino)ethyl]acetamid **23**, 28 g (85 mmol) 1-Bromooctadecan und 7,3 g (85 mmol) fein pulverisiertes Natriumhydrogencarbonat werden in 40 ml Ethanol gerührt und 7 Tage unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in ca. 250ml Chloroform gelöst, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird zunächst aus reinem Ethanol und anschließend aus Methanol/Ethanol 3:1 umkristallisiert. Dabei werden 18,2 g (30 mmol) N-[2-(Dioctadecylamino)ethyl]acetamid **24** isoliert. Diese werden 3 Tage lang in einem Gemisch aus 100 ml Ethanol und 80ml 10 M NaOH unter Rückfluß erhitzt. Nach Trennung der Phasen wird die oberste Phase abgetrennt, in 500ml Chloroform aufgenommen und mit ges. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird eingeeengt und der Rückstand aus Ether und Aceton kristallisiert. Dabei werden 12 g (18,5 mmol) **25** isoliert (44 % d. Th.).

$C_{38}H_{80}N_2 \cdot 2HCl$ Ber. 637,98

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 2,7 (t, 2H, NCH₂); 2,5 (t, 6H, NCH₂); 1,4 (m, 4H, CH₂); 1,3 (s, 60H, CH₂); 0,9 (t, 6H, CH₃)

MS(EI): 603 ($M^+ + HCl$); 564 (M^+); 534 ($M^+ - CH_2NH_2$); 520 ($M^+ - C_2H_4NH_2$)

N-(N,N-Dioctadecyl-1,2-diaminoethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-carbonamid **26**

2,1g (10 mmol) 4'-Methyl-2,2'-Bipyridin-4-carbonsäure **19** werden in 50 ml Thionylchlorid 10h unter Rückfluß erhitzt. Thionylchlorid wird abdestilliert. Der Rückstand wird 2h im Hochvakuum getrocknet, mit Argon belüftet und in 80 ml wasserfreiem Dimethylformamid

aufgenommen. Unter Eiskühlung werden 8,5 g (15 mmol) N,N-Dioctadecyl-1,2-ethylendiamin **25** im Inertgas-Gegenstrom portionsweise zugefügt. Dann werden 2,5 ml (33 mmol) wasserfreies Triethylamin und 1 mg 4-Dimethylaminopyridin in 33 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst und innerhalb von 30 min langsam dazugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 250 ml Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit 10 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit einem Laufmittelgemisch aus neun Volumenteilen Chloroform und einem Volumenteil Methanol an Kieselgel chromatographiert. Es werden 6,1 g (8 mmol) N-(N,N-Dioctadecyl-1,2-diaminoethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-carbonamid **26** (80 % d.Th.) eluiert.

$C_{50}H_{88}N_4O$ Ber. 761,27

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 9,1 (d, 1H, H-6); 8,8 (s, 1H, H-3'); 8,6 (m, 3H, H-3, 6'); 8,3 (d, 1H, H-5'); 7,9 (d, 1H, H-5); 3,6 (t, 2H, NCH_2); 3,0 (t, 2H, CH_2N); 2,8 (s, 3H, CH_3); 2,6 (t, 4H, NCH_2); 4,3 (q, 4H, OCH_2); 2,5 (s, 3H, CH_3); 1,6 (m, 4H, CH_2); 1,3 (m, 64H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3)

2,2'-Bipyridin-5-carbonsäure **28**

1,5g (8,8 mmol) 5-Methyl-2,2'-bipyridin **5** werden in 80 ml Wasser gerührt und bei 10°C portionsweise mit 2,4 g (16 mmol) zerriebenem Kaliumpermanganat versetzt. Das Gemisch wird 30 min lang gerührt und anschließend 24h unter Rückfluß erhitzt. Ausgefallenes Braunstein wird abgesaugt und in der Hitze mit 50 ml heißer 0,01 M Salzsäure extrahiert. Die wäßrigen Phasen werden auf pH 5-6 eingestellt, auf 50 ml eingengt und unter Umkehrphasenbedingungen an silanisierendem Kieselgel (RP-18) chromatographiert. Es wird mit Wasser und 0,01 M Salzsäure eluiert. Die wäßrige Phase wird zur Trockene eingengt und mit der Trockenpistole über Phosphorpentoxid getrocknet. Es werden 1,4 g **28** (78 % d. Th.) eines farblosen Pulvers erhalten.

$C_{11}H_8N_2O_2$ Ber. 200

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , 250 MHz, δ in ppm): 9,3 (s, 1H, H-6); 8,8 (s, 1H, H-6'); 8,6 (m, 2H, H-3,3'); 8,4 (d, 1H, H-4'); 8,3 (t, 1H, H-4); 7,8 (dd, 1H, H-5')

N-(N,N-Dioctadecyl-1,2-diaminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carbonamid **29**

2g (10 mmol) 2,2'-Bipyridin-5-carbonsäure **28** werden in 50 ml Thionylchlorid 10 h unter Rückfluß erhitzt. Thionylchlorid wird abdestilliert. Der Rückstand wird 2 h im Hochvakuum getrocknet, mit Argon belüftet und in 80ml wasserfreiem Dimethylformamid aufgenommen. Unter Eiskühlung werden 8,5 g (15 mmol) N,N-Dioctadecyl-1,2-ethylendiamin **25** im Inertgas-Gegenstrom portionsweise zugefügt. Dann werden 2,5ml (33 mmol) wasserfreies Triethylamin und 1 mg 4-Dimethylaminopyridin in 33 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst und innerhalb von 30 min langsam dazugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 250 ml Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit 10 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit einem Laufmittelgemisch aus neun Volumenteilen Chloroform und einem Volumenteil Methanol an Kieselgel chromatographiert. Es werden 6 g (8 mmol) N-(N,N-Dioctadecyl-1,2-diaminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carbonamid **29** (68 % d.Th.) eluiert.

$\text{C}_{49}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}$ Ber. 747,24

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, δ in ppm): 9,3 (s, 1H, H-6); 8,8 (s, 1H, H-6'); 8,6 (t, 2H, H-3,3'); 8,4 (d, 1H, H-4); 8,3 (m(br), 1H, NH); 7,9 (t, 1H, H-4'); 7,5 (t, 1H, H-5'); 3,6 (t, 2H, NCH_2); 3,0 (t, 2H, CH_2N); 2,6 (t, 4H, NCH_2); 4,3 (q, 4H, OCH_2); 2,5 (s, 3H, CH_3); 1,6 (m, 4H, CH_2); 1,3 (m, 64H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3)

2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäurediester **30, 31**

2,5 g (10 mmol) 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure **11** werden in 100 ml Wasser gelöst und tropfenweise mit 13,5 ml 1,5M Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (20 mmol) versetzt. Die Lösung wird zur Trockene eingeeengt und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

a) 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäuredioctadecylester **31**

13g (39 mmol) 1-Bromoctadecan und 7,3g (10 mmol) des Ditetrabutylammoniumsalzes **von 11** werden in 300 ml Dimethylformamid 72 h lang bei 60°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 500 ml Aceton gelöst und bei 0°C auskristallisiert, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird in Chloroform gelöst und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: zunächst Chloroform, später Chloroform/Methanol 9:1). Es werden 5,5g **31** (74 % d. Th.) eines weißen, wachsartigen Pulvers eluiert.

$C_{48}H_{80}N_2O_4$ Ber. 748

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 13 (s(br), 2H, COOH); 8,8 (d, 2H, H-6,6'); 8,3 (dd, 2H, H-4,4'); 7,6 (dd, 2H, H-5,5'); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 1,5 (qt, 4H, CH_2); 1,3 (s, 52H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

b) 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäuredioctadecylester **30**

12g (39 mmol) 1-Bromhexadecan und 7,3g (10 mmol) des Ditetrabutylammoniumsalzes von **11** werden in 300ml Dimethylformamid 72h lang bei 60°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 500ml Aceton gelöst und bei 0°C auskristallisiert, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird in Chloroform gelöst und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: zunächst Chloroform, später Chloroform/Methanol 9:1). Es werden 5,5g **30** (80 % d. Th.) eines weißen, wachsartigen Pulvers eluiert.

$C_{44}H_{72}N_2O_4$ Ber. 692

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 13 (s(br), 2H, COOH); 8,8 (d, 2H, H-6,6'); 8,3 (dd, 2H, H-4,4'); 7,6 (dd, 2H, H-5,5'); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 1,5 (qt, 4H, CH_2); 1,3 (s, 60H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

N,N'-Di(heptadecylcarbonylamino)benzoesäure **32**

16 g (24 mmol) 3,4-Diaminobenzoesäure werden in 500ml abs Dioxan vorgelegt, unter Eiskühlung mit 24 ml (72 mmol) Steaorylchlorid und einem Tropfen Pyridin versetzt und solange zum Sieden erhitzt bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht (Silikonschleuse, Gasableitung in den Abzugsschacht). Dann wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 200 ml Chloroform aufgeschlämmt und über Kieselgur filtriert. Der Filtrückstand wird mit Aceton, 0,1 N Salzsäure, dest. Wasser, gesättigter Natriumcarbonat-Lösung, 1 %-iger Salzsäure und reichlich dest. Wasser gewaschen und trocken gesaugt. Der Feststoff wird in heißem Aceton aufgeschlämmt, über Nacht stehen gelassen und anschließend über Cellite abgesaugt. Zweckmäßiger Weise wird die Celliteschicht zur Filtration mit einem Blatt Filterpapier abgedeckt, worauf sich ein zähflüssiges Gel abscheidet, das samt Filterpapier in ein Becherglas überführt und im Vakuumofen über Nacht bei ca. 50° getrocknet wird. Man erhält 12 g eines hellgelben Pulvers (73 % d.Th), das in DMSO-D₆, Methanol-D₄, Aceton-D₆ und Deuteriochloroform unlöslich ist. Auf der Dünnschicht wird keine chromatographische Trennung erzielt (Laufmittel Chloroform/Methanol 9:1).

MS (FAB neg., Xenon): 683 [M-H]⁻; 655 [M-CO]⁻, 627 [M-2CO]⁻

3,4-Di(heptadecylcarbonylamino)benzoesäure-N,N-di(pyridin-2-yl)amid **34**

12 g (17,5 mmol) 3,4-Di(heptadecylcarbonylamino)benzoesäure **32** und 1,4 ml (18 mmol) abs. Pyridin werden in 200ml abs. Methylenchlorid vorgelegt und tropfenweise mit 2,3 ml (18 mmol) Trimethylsilylchlorid versetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch 4 h bei Raumtemperatur gerührt und auf 0 °C abgekühlt. Nun werden 1,6 ml (18 mmol) Oxalylchlorid und ein Tropfen DMF zugegeben. Es wird 1h bei 0 °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch wieder auf 0 °C gekühlt, mit 3,3 g (18 mmol) 2,2'-Dipyridylamin **12a** und 4,2 ml (53 mmol) abs Pyridin versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 300 ml Methylenchlorid verdünnt und mit 100 ml Wasser, 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, sowie nochmals mit 100 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Methanol aufgenommen, mit einer Spatelspitze Aktivkohle versetzt und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt und an Kieselgel chromatographiert

(Laufmittel: Chloroform:Methanol 10:1). Man erhält 11 g eines hellgelben feinkristallinen Pulvers **34** (75 % d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , 250 MHz, δ in ppm): 9,7 (s,1H,NH); 8,3 (d,1H,Ph); 8,2 (m, 2H,Py); 7,7 (m,6H,Py,Ph); 7,2 (s(br),1H,NH); 6,8 (t,2H,Py); 2,3 (m,4H,COCH₂); 1,4 (m, 4H, CH₂); 1,2 (m,40H,CH₂); 0,8 (t,6H,CH₃).

MS(FAB⁺):838 (M+H⁺).

MS (EI): 837 (M⁺); 667 ([M-C₁₀H₈N₃]⁺); 284 (HNCOC₁₇H₃₅⁺); 170 (C₁₀H₈N₃⁺).

2-[Di(pyridin-2-yl)methylen]malonsäurediethylester **35**

Bei 0°C werden 0,1 mol Titan(IV)-chlorid in 25ml Tetrachlormethan unter Stickstoffatmosphäre in 200 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Es werden 9,2g (0,05mol) 2,2'-Dipyridylketon **12b** und 8g (0,05 mol) Diethylmalonat hinzugefügt. Dann werden 15,6 g (0,2mol) abs. Pyridin in 50 ml abs. Tetrahydrofuran innerhalb von 45 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 d gerührt. Man hydrolysiert mit 50 ml Wasser, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit 50 ml Ethylacetat. Die vereinigte organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Der Ester kristallisiert aus Ether/Hexan und wird nochmals mit Ether oder Ethylacetat/Hexan umkristallisiert. Es werden 11g hellrosa Kristalle **35** (34 % d. Th.) erhalten.

C₁₈H₂₆N₄O₂ Ber. 334,41

Smp. 72°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 250 MHz): 8,6 (d, 2H); 7,7 (dd, 2H); 7,3 (dd, 2H); 7,2 (dd, 2H); 4,2 (q, 4H); 1,1 (t, 6H).

MS (EI): 326 (M); 298 (M-C₂H₄); 297 (M-Et); 253 (M-CO₂Et).

2,2'-Di(pyridin-2-yl)methylen]malonsäuredioctadecylester **38**

5,3g (20 mmol) 2-[2,2'-Di(pyridin-2-yl)methylen]malonsäure **41** werden in 100ml Wasser gelöst und tropfenweise mit 27 ml 1,5 M Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung versetzt. Die

Lösung wird zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bei 30 °C eingedampft. Der Rückstand wird im Vakuum über Nacht getrocknet. Das Produkt kann chromatographiert werden (20 cm Kieselgel-60 silanisiert, Laufmittel: MeOH/H₂O 1:9).

25g (75 mmol) 1-Bromooctadecan und 11,3 g (15 mmol) des Ditetraäthylammoniumsalzes von **41** werden in 350 ml DMF 72h bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum auf die Hälfte seines Volumens eingengt und mit 1 l Aceton verdünnt. Das Produkt fällt über Nacht bei 4 °C im Kühlschrank aus. Es wird abfiltriert, erneut aus Aceton gefällt, mit 50 ml Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach der Umkristallisation aus Aceton/Chloroform und Trocknen im Vakuum über Nacht werden 9,5 g (82 % d. Th.) eines farblosen, wachsartigen Pulvers **38** erhalten.

C₅₀H₈₂N₂O₄ Ber. 775.21

¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz, δ in ppm): 8,6 (d, 2H, H-6,6'); 7,7 (t, 2H, H-4,4'); 7,3 (dd, 2H, H-5,5'); 7,1 (d, 2H, H-3,3'); 4,1 (t, 4H, CO₂CH₂); 1,5 (qt, 4H, CH₂); 1,3 (s, 44H, CH₂); 0,9 (t, 6H, CH₃).

(Dipyridinyl-2-ylmethyl)malonsäureditetradecylester **36**

11,3 g (15 mmol) des Ditetraäthylammoniumsalzes von **41** werden mit 16,6g (60 mmol) 1-Bromotetradecan in 300 ml trockenem Dimethylformamid unter Inertgasatmosphäre umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird zur Trockene eingengt, in 500 ml Aceton aufgenommen und bei -18 °C kristallisiert. Man läßt auf 0 °C erwärmen, dekantiert und saugt den Niederschlag mit einem eisgekühlten Büchnertrichter ab. Dieser Vorgang wird einmal wiederholt. Anschließend wird das Produkt bei -18 °C aus Diethylether kristallisiert. Der Feststoff wird durch Dekantieren abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Es werden 3 g (4,5 mmol) des weißen Feststoffes **36** isoliert (30 % d. Th.).

C₄₂H₆₆N₂O₄ Ber. 662.99

¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz, δ in ppm): 8,6 (d, 2H, H-6,6'); 7,7 (t, 2H, H-4,4'); 7,3 (dd, 2H, H-5,5'); 7,1 (d, 2H, H-3,3'); 4,1 (t, 4H, CO₂CH₂); 1,5 (qt, 4H, CH₂); 1,3 (s, 44H, CH₂); 0,9 (t, 6H, CH₃).

(Dipyridyl-2-ylmethylene)malonsäuredihexadecylester **37**

11,3 g (15 mmol) des Ditetrabutylammoniumsalzes von **41** werden mit 20,8g (75 mmol) 1-Bromhexadecan zwei Tage lang bei 60 °C in 250 ml Dimethylformamid unter Inertgasatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen, filtriert und zur Trockene eingeeengt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 6 g (8 mmol) eines farblosen Pulvers **37** gewonnen (53 % d. Th.).

$C_{46}H_{74}N_2O_4$ Ber. 719.10

1H -NMR ($CDCl_3$, 250MHz, δ in ppm): 8,6 (d, 2H, H-6,6'); 7,7 (t, 2H, H-4,4'); 7,3 (dd, 2H, H-5,5'); 7,1 (d, 2H, H-3,3'); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 1,5 (qt, 4H, CH_2); 1,3 (s, 52H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

(Dipyridin-2-ylmethylene)malonsäuredieicosylester **39**

11,3g (15 mmol) des Ditetrabutylammoniumsalzes von **41** und 21,7 g (60 mmol) 1-Bromeicosan werden 72h lang bei 60°C unter Inertgasatmosphäre in Dimethylformamid gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 400 ml Aceton gelöst. Der Dieicosylester kristallisiert über Nacht im Tiefkühler aus. Es wird dekantiert, aus Chloroform (+ 5 % Methanol) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 4g (4,8 mmol) eines farblosen Pulvers **39** (32 % d. Th.).

$C_{54}H_{90}N_2O_4$ Ber. 831.31

1H -NMR ($CDCl_3$, 250MHz, δ in ppm): 8,6 (d, 2H, H-6,6'); 7,7 (t, 2H, H-4,4'); 7,3 (dd, 2H, H-5,5'); 7,1 (d, 2H, H-3,3'); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 1,5 (qt, 4H, CH_2); 1,3 (s, 76H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

(Dipyridyl-2-ylmethylene)malonsäuredidocosylester **40**

11,3g (15 mmol) des Ditetrabutylammoniumsalzes von **41** und 23,3g (60 mmol) 1-Bromdocosan werden 72h lang bei 60°C unter Inertgasatmosphäre in Dimethylformamid

gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 400ml Aceton gelöst. Der Dieicosylester kristallisiert über Nacht im Tiefkühler aus. Es wird dekantiert, aus Hexan (+ 5 % Methylenchlorid) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 4g (4,8 mmol) eines farblosen Pulvers **40** (32 % d. Th.).

$C_{58}H_{98}N_2O_4$ Ber. 887.42

1H -NMR ($CDCl_3$, 250MHz, δ in ppm): 8,7 (d, 2H, H-6,6'); 7,7 (t, 2H, H-4,4'); 7,3 (dd, 2H, H-5,5'); 7,1 (d, 2H, H-3,3'); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 1,5 (qt, 4H, CH_2); 1,3 (s, 76H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

MS(FAB pos.): 926 ($M+K^+$); 888 ($M+H^+$); 844 ($M+H^+-CO_2$); 562 ($M^+-OC_{22}H_{45}$).

Di(12-hydroxydodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **42**

1,1g (1,5 mmol) des Ditetra-butylammoniumsalzes von **41** und 1,6g (6 mmol) 1-Bromdodecanol werden 48h lang bei 60°C unter Inertgasatmosphäre in 100ml Dimethylformamid gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bis auf etwa 50ml abdestilliert und mit 50ml Wasser versetzt. Man läßt den farblosen Diester im Kühlschrank auskristallisieren, saugt ihn ab, wäscht viermal mit 5ml Hexan und trocknet im Vakuum. Man erhält 0,6g (0,94 mmol) Diester **42** (63 % d. Th.).

$C_{38}H_{58}N_2O_6$ Ber. 638.88

1H -NMR ($CDCl_3$, 250MHz, δ in ppm): 8,6 (d, 2H, H-6,6'); 7,7 (t, 2H, H-4,4'); 7,2 (dd, 2H, H-5,5'); 7,1 (d, 2H, H-3,3'); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 3,6 (t, 4H, OCH_2); 2,6 (s, 1H, OH); 1,6-1,1 (m, 40H, CH_2).

Di(ethylxanthogenyl-S-dodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **44**

1,5g (2 mmol) des Ditetra-butylammoniumsalzes von **41** und 4g (12,8 mmol) 8-Bromooctylxanthogenat **46** werden in 250ml Dimethylformamid 72h lang bei 60°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockene eingengt, in Chloroform aufgenommen und an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert.

Es werden 1,3g (1,8 mmol) Di(ethylxanthogenyl-S-dodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **44** (90 % d. Th.) erhalten.

$C_{44}H_{66}N_2O_6S_4$ Ber. 847.25

1H -NMR ($CDCl_3$, 250MHz, δ in ppm): 8,7 (d, 2H, H-6,6'); 7,8 (t, 2H, H-4,4'); 7,3 (dd, 2H, H-5,5'); 7,1 (d, 2H, H-3,3'); 4,6 (q, 2H, OCH_2CH_3); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 3,5 (q, 2H, SCH_2); 3,2 (t, 2H, CH_2S); 2,8 (t, 2H, SCH_2); 1,3 (m, 30H, CH_2 , CH_3).

MS(FAB pos.): 735 ($M+H^+$); 707 (M^+-Et); 647 ($M^+-CSO-C_2H_4$); 557 (647-HS(CS)OEt).

MS(EI): 674 (M^+-COS); 645 (674- C_2H_5); 557 (647-HS(CS)OEt).

Di(methacryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **43**

11,3g (15 mmol) des Ditetraäthylammoniumsalzes von **41** und 18g (45 mmol) 12-Bromdodecylmethacrylat **45** werden in 350ml Dimethylformamid 72h lang bei 60°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockene eingengt, in Chloroform aufgenommen und an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus 20 Volumenteilen Chloroform und einem Volumenteil Methanol chromatographiert. Es werden 9,9g (12,8 mmol) Di(methacryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **43** (85 % d. Th.) erhalten.

$C_{46}H_{66}N_2O_8$ Ber. 775.03

1H -NMR ($CDCl_3$, 250MHz, δ in ppm): 8,7 (d, 2H, H-6,6'); 7,8 (t, 2H, H-4,4'); 7,3 (dd, 2H, H-5,5'); 7,0 (d, 2H, H-3,3'); 6,1 (q, 1H, H-vinyl); 5,6 (s, $|^4J_{trans}| = 2-3Hz$, 1H, H-vinyl); 4,1 (m, 8H, CO_2CH_2 , CH_2OCO); 2,0 (s, 3H, CH_3); 1,9 (m, 2H, CH_2); 1,7 (m, 2H, CH_2); 1,3 (m, 28H, CH_2).

4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4**

700g (7,6mol) frisch destilliertes 4-Methylpyridin und 28g Palladium auf Aktivkohle (10%) werden drei Tage lang unter Rückfluß erhitzt. Es werden 250ml absolutes Benzol hinzugegeben und weitere 30 min erhitzt. Das Gemisch wird heiß filtriert und im Vakuum auf 300ml eingengt. Dabei kristallisiert das Produkt aus und wird anschließend aus

Essigester umkristallisiert. Es werden 40g farblose Kristalle isoliert (0,22mol) (2,9 % d. Th.). Unumgesetztes 4-Methylpyridin kann durch Destillation zurückgewonnen werden.

$C_{12}H_{12}N_2$ Ber 184

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,5 (d, 2H, H-6,6'); 8,2 (t, 2H, H-3,3'); 7,1 (dd, 2H, H-3); 2,2 (s, 6H, CH_3)

2-(Dipyridin-2-ylmethylen)malonsäure **41**

10g (30 mmol) 2-(Dipyridin-2-ylmethylen)malonsäurediethylester **35** werden mit 5,9g (105 mmol) Kaliumhydroxid in 120ml wäßrigem Ethanol (1:2) 4h unter Rückfluß erhitzt und anschließend zur Trockene eingengt.

a) Der Rückstand wird in 90 ml Wasser aufgenommen und mit 52 ml kalter 12 %-iger Perchlorsäure versetzt. Kaliumperchlorat kristallisiert bei 4 °C im Kühlschrank aus und wird abfiltriert. Der Filtrerrückstand wird bei Raumtemperatur getrocknet und mit 30 ml Methanol ausgewaschen. Die Filtrate werden vereinigt und bei 30°C im Vakuum zur Trockene eingengt. Man erhält 8g (99 %) farblose Kristalle. Das Produkt enthält noch ca. 1 % $KClO_4$. Eine chromatographische Reinigung (10 cm Kieselgel-60, Eluens: Aceton/Methanol/Wasser 6:2:1) ist möglich, jedoch nicht erforderlich.

1H -NMR (D_2O , 250 MHz): 8,7 (d, 2H); 8,4 (t, 2H); 7,7 (m, 4H).

MS (EI): 272 ($M^+ + 2$); 254 ($272 - H_2O$); 225 ($M^+ - CO_2H$); 209 ($M^+ - CO_2 - OH$); 181 ($M^+ - CO_2 - CO_2H$).

b) Der Rückstand wird zur Trockene eingengt, in 50ml Wasser aufgenommen und mit 50 mmol kalter verd. Perchlorsäure titriert. Kaliumperchlorat wird in der Kälte abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird chromatographiert (Kieselgel-60, Eluens: Aceton/Methanol/Wasser 6:2:1). Es werden 5g des Dikaliumsalzes von **41** (72,5 % d. Th.) erhalten.

1H -NMR (D_2O , 250 MHz): 8,4 (d, 2H); 7,9 (t, 2H); 7,6 (d, 2H); 7,4 (dd, 2H).

8-Bromododecylmethacrylat **45**

13,3g (50 mmol) Bromdodecanol und ein Tropfen Pyridin werden in 250ml absolutem Methylenchlorid gelöst und auf 4°C abgekühlt. Unter Rühren werden 7,8g (75 mmol) Methacrylsäurechlorid in 100ml abs. Methylenchlorid tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 5h lang unter Rückfluß erhitzt. Lösungsmittel und überschüssiges Säurechlorid wird abdestilliert. Der Rückstand wird in Essigester aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittelgemisch: Hexan/Essigester 5:1). Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet (16g, 98 % d. Th.).

$C_{16}H_{29}O_2Br$ Ber. 333,30

1H -NMR ($CDCl_3$, 250MHz, δ in ppm): 6,1 (s, 1H, H^{cis} -vinyl); 5,5 (s, 1H, H^{trans} -vinyl); 4,2 (t, 2H, $BrCH_2$); 3,4 (t, 2H, CH_2O); 1,8 (5, 4H, $\underline{CH_2}CH_2Br$); 1,7 (5, 4H, $\underline{CH_2}CH_2O$); 1,4 (m, 14H, CH_2).

8-Bromooctylxanthogenat **46**

10g (36 mmol) 1,8-Dibromoctan werden in 100ml wasserfreiem Aceton gelöst und auf 4°C abgekühlt. Unter Rühren werden 4g (25 mmol) Kaliummethyldithiocarbonat in 100ml wasserfreiem Aceton tropfenweise hinzugegeben. Nach 24h wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Diethylether und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird separiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Anschließend wird nicht umgesetztes 1,8-Dibromoctan im Hochvakuum (Siedepunkt 140°C bei 0,1mbar) abdestilliert. Es bleiben 6g (20 mmol) eines gelblichen Öls **46** (80 % d.Th.).

$C_{11}H_{21}OS_2Br$ Ber. 313

1H -NMR ($CDCl_3$, 250MHz, δ in ppm): 4,6 (q, 2H, $\underline{CH_2}CH_3$); 3,4 (t, 2H, $BrCH_2$); 3,1 (t, 2H, CH_2CS); 1,8 (m, 4H, CH_2); 1,7 (m, 4H, CH_2); 1,4 (t, 3H, CH_3); 1,3 (m, 8H, CH_2);
MS(EI): 314 (M^+); 312 (M^+)

[cis-Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(III)-chlorid]dihydrat

1g (6,4 mmol) Kaliumhexachloroosmat(IV) und 2,2'-Bipyridin werden in 20ml Dimethylformamid 1h lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und trennt ausgefallenes Kaliumchlorid durch Filtrieren ab. Es werden 10ml Ethanol zugegeben. Dann wird der Komplex unter Rühren durch langsame Zugabe von 500ml Diethylether ausgefällt. Nachdem das dunkelbraune Öl vollständig auskristallisiert ist, werden die Kristalle abgesaugt (Glasfritte G3) und an der Luft getrocknet.

cis-Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II) **47e**

1,3g (2 mmol) [Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(III)-chlorid]dihydrat werden in einem Gemisch aus 25ml Dimethylformamid und 15ml Methanol gelöst. Innerhalb von 30 min werden unter Rühren 250 ml einer wäßrigen Lösung von 2,6 g Natriumdithionit dazugegeben. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und hinterher für kurze Zeit mit Ultraschall behandelt. Dabei kristallisiert das dunkle Öl zu einem dunkelbraun Pulver, welches in einem Glasfiltrertiegel (G3) gesammelt G3 und gewaschen wird (je zweimal mit 10 ml Wasser, Methanol und Ether). Anschließend wird der Stoff über Phosphorpentoxid getrocknet. Man erhält 1,1 g **47e** (2 mmol) (96 % d. Th.).

$C_{20}H_{16}N_4Cl_2Os$ Ber. 573.47

Bis(2,2'-bipyridin){[2-di(pyridin-2-yl)methylen]malonato}ruthenium(II) **48**

2 g (6 mmol) 2-Di(pyridin-2-yl)methylenmalonsäurediethylester **35** wird mit 40 ml 0,5 M Kalilauge in 40 ml Ethanol 4h unter Rückfluß erhitzt. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und in der Kälte mit 33 ml 12 %-iger $HClO_4$ (8 mmol) versetzt und abgesaugt und mit 20ml Methanol gespült. Das Filtrat wird mit 25 %-iger Salzsäure auf pH 7-8 eingestellt. Dann gibt man 2 g (4 mmol) cis-Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II)-dihydrat **47c** und 80ml Methanol dazu. Das Gemisch wird 15 min lang entgast und unter Stickstoffatmosphäre 5h lang zum Sieden erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an 15cm Kieselgel 60 RP 18 mit Wasser als Laufmittel chromatographiert. Die farbigen Fraktionen werden gesammelt, eingengt und mit Aceton/Methanol/Wasser 6:2:1 an 10cm Kieselgel 60 chromatographiert. **47c** wird als violette

Fraktion abgetrennt. Der dunkelrote Komplex wird mit einem Laufmittelgemisch aus vier Volumenteilen Methanol und einem Volumenteil Wasser eluiert, zur Trockene eingengt und im Hochvakuum getrocknet. (Ausbeute: 350 mg **48** (13 % d. Th.) des inneren Salzes). Das Ruthenat kann auch mit wäßriger Hexafluorophosphorsäure gefällt werden. Die dunkelroten Kristalle werden abgesaugt, mit 25 ml Wasser, 25 ml Toluol und 25 ml Pentan gewaschen und zwei Tage im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

$C_{34}H_{24}N_6O_4Ru$ Ber. 681

UV./VIS (Wasser): 456(15600); 286(72600); 369(34300).

1H -NMR (DMSO- D_6 , 250 MHz): 9,2 (d, 1-2H H_L -6,6'); 8,6 (m, 6-7H, H_L ,bpy); 8-7 (m, 14H); 6,8 (t, 2H, H_L -5,5').

MS(FAB neg., Xenon): 682 $[M]^-$; 653 $[M-CO]^-$.

{Bis(2,2'-bipyridyl)[(2,2'-dipyridyl)methylenmalonat]osmium(II)} -dihexafluorophosphat **49**

0,4 g (1,4 mmol) 2,2'-Dipyridylmethylenmalonsäure werden mit 2 ml (2,8 mmol) einer 1,5 M wäßrigen Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid deprotoniert, im Vakuum in Gegenwart von P_4O_{10} über Nacht getrocknet und in 50 ml Ethylenglykol/Ethanol 5:1 suspendiert und am Rotationsverdampfer bei 70 °C eingengt und auf 10mbar evakuiert. Dann wird die Lösung 5 min lang mit Stickstoff entgast, mit 1 g (1,7 mmol) cis-Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II) versetzt und wiederholt mit Stickstoff begast. Anschließend wird das Reaktionsgemisch solange unter Rückfluß erhitzt, bis das Ammoniumsalz auf der Dünnschicht (DC, Fließmittel: Aceton/Methanol/Wasser 6:3:1) nicht mehr nachweisbar ist. Die Lösung wird im Vakuum eingengt, mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Hexafluorophosphorsäure gefällt. Der Niederschlag wird über Kieselgur abgesaugt, mit 10 ml Wasser und 10 ml Toluol gewaschen. Der dunkle Rückstand wird in Aceton aufgenommen und zur Trockene eingengt. Es wird aus Toluol/Aceton umkristallisiert (0,8 g).

$C_{34}H_{27}N_6O_4OsP_2F_{12}$ Ber. 1063,7

$C_{34}H_{25}N_6O_4Os$ Ber. 773,2

MS(FAB pos., Matrix : MNBA/ Acetonitril): 773 (M^+).

MS(FAB pos., Matrix : MNBA/Aceton/DMSO): 773 (M^+).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , 250 MHz): 9,0 (d, 1H, $\text{H}_\text{L-6}$); 8,8 (d, 1H, $\text{H}_\text{L-6}'$); 8,6 (t, 2H, $\text{H}_\text{L,bpy}$); 8,7 (t, 2H, $\text{H}_\text{L,bpy}$); 8,0-6,8 (m, div.H); 6,8 (t, 2H, $\text{H}_\text{L-5,5}'$).

Di(2,2'-bipyridin){dioctadecyl(dipyridylmethylen)malonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **52**

2,6 g (5 mmol) cis-(2,2'-Bipyridyl)dichlororuthenium(II) **47c** und 3,7 g (4,8 mmol) Dioctadecyl(dipyridylmethylen)malonat **38** werden 5 h lang in 200ml Ethanol unter Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 20:1) und angehalten, wenn das Edukt nicht mehr nachweisbar ist (KMnO_4 -Ansprühreagenz). Das Lösungsmittelvolumen wird auf 100 ml eingengt und mit 200 ml Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (50 mM) versetzt. Die Mischung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Es tritt ein hellroter, voluminöse Niederschlag auf, welcher über Kieselgur abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in 250 ml Aceton aufgenommen wird. Man läßt die Lösung einen Tag lang im Kühlschrank stehen, filtriert eventuelle farblose Flocken (Ligand **38**) ab und zieht das Lösungsmittel wieder ab. Der Rückstand wird mit einem Gemisch aus 95 Volumenteil Pentan und 5 Volumenteil Acetonitril aufgeschlämmt, über Kieselgur filtriert. Die hellroten Kristalle werden mit 25 ml Wasser, 25 ml Ether und 25 ml Pentan gewaschen, trocken gesaugt und in Acetonitril aufgenommen, dann eingengt und in Diethylether umkristallisiert. Anschließend werden die roten Kristalle im Hochvakuum getrocknet (3,5 g, 49 % d. Th.).

$\text{C}_{70}\text{H}_{98}\text{N}_6\text{O}_4\text{RuP}_2\text{F}_{12}$ Ber. 1496,59

UV/VIS (Acetonitril): 450(12000); 287(61300); 255(30800).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , 250 MHz): 9,0 (m, 4H, $\text{H}^{\text{bpy-6}}$, $\text{H}^{\text{L-6,6}'}$); 8,5 (dd, 2H, $\text{H}^{\text{bpy-6}'}$); 8,4-7,4 (m, 18H); 7,2 (t, 2H); 4,2 (t, 2H, CO_2CH); 3,6 (dt, 2H, CO_2CH); 1,2 (m, 64H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

MS(FAB pos.): 1333,6 (M- PF_6); 1188 (M-2 PF_6).

$\text{C}_{70}\text{H}_{98}\text{N}_6\text{O}_4\text{RuP}_2\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Ber.	C 56,18%	H 6,73%	N 5,62%
(1496,59)	Gef.	C 55,97%	H 6,35%	N 5,21%

Di-2,2'-bipyridin{dioctadecyl(dipyridylmethylen)malonat}ruthenium(II)-dichlorid **52**

2,6g (5 mmol) cis-(2,2'-Bipyridyl)dichlororuthenium(II) **47c** und 3,7g (4,8 mmol) Dioctadecyl(dipyridylmethylen)malonat **38** werden 5h lang in siedendem Ethanol (200ml) unter Inertgasatmosphäre umgesetzt, anschließend bei 4°C in Aceton (500ml) über Nacht stehen gelassen und filtriert. Die Lösung wird auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und über Nacht im Tiefkühler aufbewahrt. Der dunkelrote Niederschlag wird über Kieselgur abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Acetonitril (100ml) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt, zweimal aus Aceton umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{70}H_{98}N_6O_4RuCl_2$ Ber. 1496,59

UV/VIS (Acetonitril): 450(12000); 287(60000); 255(30000).

1H -NMR (DMSO- D_6 , 250 MHz): 9,0 (m, 4H, H^{bpy-6} , $H^L-6,6'$); 8,5 (dd, 2H, $H^{bpy-6'}$); 8,4-7,4 (m, 18H); 7,2 (t, 2H); 4,2 (t, 2H, CO_2CH); 3,6 (dt, 2H, CO_2CH); 1,2 (m, 64H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

MS(FAB pos.): 1223,6 (M-Cl); 1188,7 (M-HCl-Cl).

Di(2,2'-bipyridin){ditetradecyl(dipyridylmethylen)malonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **50**

2,6g (5 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 1,32g (2 mmol) Ditetradecyl(dipyridylmethylen)malonat **36** werden 8h lang in siedendem Ethanol (100ml) unter Inertgasatmosphäre umgesetzt, auf 50ml eingeengt und mit wäßriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (8 mmol) gefällt, über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und abgesaugt. Das Produkt wird aus Toluol/Hexan/Aceton 90:9:1 umkristallisiert (1,5g (1,1 mmol) **50**, 25 % d. Th.).

$C_{62}H_{82}N_6O_4RuP_2F_{12}$ Ber. 1366,36

UV/VIS (Acetonitril): 450(12000); 287(61300); 255(30800).

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): 9,2 (d, 2H, H^L -6,6'); 8,6 (dd, 4H, H^{bpy} -6,6'); 8,4-7,4 (m, 16H, H-div.); 7,1 (t, 4H, H^L -4,4'); 4,4 (t, 2H, CO_2CH); 3,8 (dt, 2H, CO_2CH); 1,8 (m, 4H); 1,2 (m, 44H); 0,9 (t, 6H).

MS(FAB pos.): 1221 $[M-PF_6]^+$ und 1076 $[M-(PF_6)_2]^+$.

$C_{62}H_{82}N_6O_4RuP_2F_{12}$	Ber.	C 54,50%	H 6,05%	N 6,15%
(1366,36)	Gef.	C 54,30%	H 6,00%	N 6,10%

Di(2,2'-bipyridin){dihexadecyl(dipyridylmethylen)malonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **51**

2,6g (5 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 1,44g (2 mmol) Dihexadecyl(dipyridylmethylen)malonat **37** werden einen Tag lang in siedendem Ethanol (100ml) unter Inertgasatmosphäre umgesetzt, eingeengt und mit wäßriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (8 mmol) gefällt, über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und abgesaugt. Die Kristalle werden mit Chloroform, Essigester und Wasser gewaschen und aus Aceton oder Toluol/Hexan/Aceton 90:9:1 umkristallisiert (4g (2,8 mmol) **51**, 90 % d. Th.).

$C_{66}H_{90}N_6O_4RuP_2F_{12}$ Ber. 1422,47

UV/VIS (Acetonitril): 453(10000); 289(65000); 244(30400).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 9,2 (d, 2H, H^L-6,6'); 8,6 (dd, 4H, H^{bpy}-6,6'); 8,4-7,4 (m, 16H, H-div.); 7,1 (t, 4H, H^L-4,4'); 4,4 (t, 2H, CO₂CH); 3,8 (dt, 2H, CO₂CH); 1,8 (m, 4H); 1,2 (m, 52H); 0,9 (t, 6H).

MS(FAB pos.): 1305 (M-PF₆)

Di(2,2'-bipyridin){dieicosyl(dipyridylmethylen)malonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **53**

2,6g (5 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 1,66g (2 mmol) Dieicosyl(dipyridylmethylen)malonat **39** werden einen Tag lang in siedendem Ethanol unter Inertgasatmosphäre (100ml) umgesetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, in Aceton aufgenommen, filtriert. Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt, mit Ether (25ml) gewaschen, in Aceton (10ml) aufgenommen und mit wäßriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (8 mmol) gefällt, über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und abgesaugt. Die Kristalle werden mit Chloroform (25ml) und Wasser gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Im Tiefkühler kristallisieren feine dunkelrote Kristalle aus (1,69g (1,1 mmol) **53**, 25 % d. Th.).

C₇₄H₁₀₆N₆O₄RuP₂F₁₂ Ber. 1534,69

UV/VIS (Acetonitril): 450(12000); 287(61300); 255(30800).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 9,2 (d, 2H, H^L-6,6'); 8,6 (dd, 4H, H^{bpy}-6,6'); 8,4-7,4 (m, 16H, H-div.); 7,1 (t, 4H, H^L-4,4'); 4,4 (t, 2H, CO₂CH); 3,8 (dt, 2H, CO₂CH); 1,8 (m, 4H); 1,2 (m, 68H); 0,9 (t, 6H).

MS(FAB pos.): 1390 (M-PF₆), 1245 (M-2PF₆)

Di(2,2'-bipyridin){didocosyl(dipyridylmethylen)malonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **54**

2,6g (5 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 1,77g (2 mmol) Didocosyl(dipyridylmethylen)malonat **40** werden einen Tag lang in siedendem Ethanol (100ml) unter Inertgasatmosphäre umgesetzt. Die Lösung wird eingeeengt und mit wäßriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (8 mmol) gefällt, abgesaugt und in der Hitze mit

wäßrigem Ethanol gewaschen, getrocknet und dreimal aus Chloroform umkristallisiert. Im Tiefkühler kristallisieren feine dunkelrote Kristalle aus (0,48g (0,3 mmol) **54**, 15 % d. Th.).

$C_{78}H_{114}N_6O_4RuP_2F_{12}$ Ber. 1590,79

UV/VIS (Acetonitril): 443(12000); 287(67600); 255(35300).

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): 9,2 (d, 2H, H^L -6,6'); 8,6 (dd, 4H, H^{bpy} -6,6'); 8,4-7,4 (m, 16H, H-div.); 7,1 (t, 4H, H^L -4,4'); 4,4 (t, 2H, CO_2CH); 3,8 (dt, 2H, CO_2CH); 1,8 (m, 4H, CH_2); 1,2 (m, 76H, CH_2); 0,9 (t, 6H).

MS(FAB pos.): (M- PF_6), (M-2 PF_6)

Di(2,2'-bipyridin){di(methacryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **55**

2,6g (5 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 1,5g (2 mmol) Di(methacryloxycarbonyldodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **43** werden einen Tag lang in siedendem Methanol (300ml) unter Inertgasatmosphäre umgesetzt. Die Lösung wird auf 50ml eingeeengt und mit 50ml Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (8 mmol) versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: $CHCl_3/MeOH$ 9:1). Dabei werden 0,48g (0,3 mmol) **55** des hellroten Stoffs eluiert (15 % d. Th.).

$C_{66}H_{82}N_6O_8RuP_2F_{12}$ Ber. 1590,79

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): 9,3 (d, 2H, H^L -6); 8,6 (dd, 4H, H^{bpy} -6,6'); 8,4-7,4 (m, 16H, H-div.); 7,1 (t, 2H, H^L -4,4'); 6,1 (s, 1H, H-vinyl); 5,5 (s, 1H, H-vinyl); 4,3 (t, 2H, CO_2CH_2); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 3,9 (m, 2H, CO_2CH); 2,3 (m, 2H, CH_3); 1,8 (m, 4H, CH_2); 1,2 (m, 72H, CH_3 , CH_2); 0,9 (m, 4H, CH_2).

MS(FAB pos.): 1333 (M- PF_6), 1189 (M-2 PF_6).

Di(2,2'-bipyridin){di(ethylxanthogenyl-S-dodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat}ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **56**

2,6g (5 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 1,55 g (2 mmol) Di(ethylxanthogenyl-S-dodecyl)di(pyridin-2-yl)methylenmalonat **56** werden 10 h lang in

siedendem Ethanol (100ml) unter Inertgasatmosphäre umgesetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert. Anschließend wird der Stoff an Kieselgel-60 chromatographiert (Laufmittel 1.Chloroform, 2.Chloroform/Acetonitril 1:1). Es werden 0,48 g (0,3 mmol) des hellroten Dixanthogenats **56** eluiert (15 % d. Th.).

$C_{64}H_{82}N_8O_6S_4RuP_2F_{12}$ Ber. 1550,63

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): 9,2 (d, 1H, H^L -6,6'); 8,6 (dd, 4H, H^{bpy} -6,6'); 8,4-7,4 (m, 16H, H-div.); 7,1 (t, 4H, H^L -4,4'); 4,8 (q, 2H, CO_2CH_2); 4,4 (t, 2H, CO_2CH); 4,0 (m, 2H, CO_2CH); 3,5 (t, 4H, CO_2CH); 3,2 (m, 4H, OCH_2 , SCH_2); 2,8 (m, 4H, SCH_2); 1-1,8 (m, 40H, CH_2).

MS(FAB pos.): 1293 (M- PF_6), 1147 (M- PF_6 - HPF_6).

{Bis(2,2'-bipyridyl)[dihexadecyl(2,2'-dipyridyl)methylenmalonat]osmium(II)}-dihexafluorophosphat **57**

0,8 g (0,5 mmol) des Di(tetrabutylammonium)salzes von **41** und 1 g (1,7 mmol) cis-Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II) **47e** werden in 100 ml Dimethylformamid bei 60°C über Nacht unter Inertgasatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 10 ml Aceton aufgenommen, mit 0,44 g Hexafluorophosphorsäure (3 mmol) in 5 ml Wasser und 20 ml Ethanol versetzt, über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und über Kieselgur filtriert. Der Rückstand wird zweimal mit 10 ml Wasser und 10 ml Toluol gewaschen, in Aceton aufgenommen, zur Trockene eingengt. Die Disäure wird mit 0,2 g (0,75 mmol) Ditetra-butylammoniumhydroxid in 1 ml Methanol versetzt. Der Alkohol wird bei Raumtemperatur abgezogen. Dann wird der Rückstand in 100 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,5 g (1,6 mmol) Hexadecylbromid über Nacht bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei 60°C abdestilliert. Der Rückstand wird in der Wärme in 25 ml Aceton gelöst. Das Amphiphil **57** wird durch Zugabe von 100 ml Diethylether in der Kälte ausgefällt und über Kieselgur abfiltriert. Der Rückstand wird mit einer Lösung aus 0,25 g Ammonhexafluorophosphat in 25 ml Wasser, 10ml Wasser und 10 ml Ether gewaschen. Der getrocknete Rückstand wird in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen, eingedampft und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,4 g (0,27 mmol) eines dunklen Pulvers (54 % d. Th.).

$C_{66}H_{90}N_6O_4OsP_2F_{12}$ Ber. 1511.60

MS(FAB pos.): 1367 ($M^+ - PF_6^-$); 997 ($C_{50}H_{57}N_6O_4Os^+$).

1H -NMR (Aceton- D_6 , $CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 9,2 (s, 1H, H_L -4); 9,0-7,2 (m, 23H, div. H); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 1,5 (qt, 4H, CH_2); 1,3 (s, 52H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

[Bis(2,2'-bipyridyl)(di(2-decanoyloxyethyl)(2,2'-dipyridylmethylen)malonat)osmium(II)]-dihexafluorophosphat **58**

1 g (1,7 mmol) cis-Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II) **47e** werden in 50 ml entgastem Ethylenglykol suspendiert. Man gibt 1,4 mmol 2,2'-Dipyridylmethylenmalonester z.B. **38** in 5ml Methylenchlorid hinzu und erhitzt das Gemisch 1,5 h unter Inertgasatmosphäre zum Sieden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in wäßrigem Ethanol (50 Vol-%) aufgenommen, mit 30 ml gesättigter Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung versetzt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der Niederschlag wird über einen Glasfildertiegel abgesaugt, der mit Kieselgur (1 cm) und Kieselgel-60 (1 cm) beschichtet ist. Der Rückstand wird mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen (jeweils 20 ml) und mit Aceton eluiert. Die braune Lösung wird zur Trocken eingengt. Der Diglykolester **57a** wird im Hochvakuum getrocknet (1,1 g).

$C_{38}H_{34}N_6O_6OsP_2F_{12}$ Ber. 1150.85

MS(FAB pos.): 1008 ($M+H^+-PF_6^-$); 861 ($M-PF_6^- -HPF_6^-$).

1,1g (0,96 mmol) des Diglykolesters **57a** werden in 50ml absolutem Methylenchlorid gelöst. Dann werden 1,4g (7 mmol) Caprinsäurechlorid in 10ml Methylenchlorid und ein Tropfen Pyridin dazugegeben, über Nacht unter Schutzgasatmosphäre gerührt und hinterher 3h lang unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird mit 150ml Methylenchlorid verdünnt und mit 50ml 0,2M Natronlauge ausgeschüttelt. Die organische Phase wird separiert, filtriert und zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 20ml Ethanol aufgenommen und mit 40ml gesättigte Ammoniumhexafluorophosphat Lösung versetzt. Der Niederschlag wird über Kieselgur filtriert, zweimal mit 10ml Wasser und 10ml Toluol gewaschen, in Aceton aufgenommen und zur Trockene eingengt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,8g (0,54 mmol) eines dunklen Pulvers **57** (32 % d. Th.).

$C_{58}H_{70}N_6O_8OsP_2F_{12}$ Ber. 1459.35

MS(FAB pos.): 1315 ($M+H^+-PF_6^-$); 1168 ($M-2HPF_6^-$).

1H -NMR (Aceton- D_6 , $CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 9,2 (s, 1H, H_{L-4}); 9,0-7,2 (m, 23H, div. H); 4,1 (m, 2H, CO_2CH_2); 4,4 (m, 2H, CH_2O_2C); 4,6 (m, 4H, CH_2O); 1,5 (m, 4H, CH_2); 1,1 (m, 4H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

Bis(2,2'-bipyridin)[dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat]ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **59**

0,8g (1,65 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 1,2g (1,6 mmol) Dioctadecyl-2-(2,2'-bipyridin-6-ylmethyl)malonat **18** werden in 150ml entlüftetem abs. Ethanol ca. 6h unter Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Dann wird das Gemisch auf ca. 50ml eingengt und mit 0,5g Ammoniumhexafluorophosphat in 50ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und anschließend über Cellite abgesaugt. Der hellrote, feinkristalline Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und mit 250ml Aceton extrahiert. Die Lösung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und aus Ether/Acetonitril umkristallisiert. Danach wird im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 0,6g (29 % d. Th.) des roten, feinkristallinen Rutheniumkomplexes.

$C_{70}H_{100}N_6O_4RuP_2F_{12}$ Ber. 1480,60

UV./VIS (Acetonitril, λ in nm, ϵ in $l(Mcm)^{-1}$): 447(12000); 419(10000) ; 287(61300); 248(30800) ; 220(30000).

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,7-7,1 (m, 23H, Py-H); 4,1 (m, 1H, $CH_2CH(CO_2R)_2$); 3,3 (m, 4H, OCH_2); 3,2 (m, 2H, $CH_2CH(CO_2R)_2$); 1,5 (m, 4H, CH_2); 1,3 (s, 54H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3)

MS(FAB pos.): 1333 (M- PF_6); 1189 (M-2 PF_6); 1033 (M-bpy-2 PF_6)

$C_{70}H_{100}N_6O_4RuP_2F_{12}$	Ber.	C 56,79%	H 6,81%	N 5,68%
(1480,60)	Gef.	C 55,77%	H 6,43%	N 5,65%

Bis(2,2'-bipyridin)[octadecyl(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)carbonylaminoacetat]ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **60**

0,8 g (1,65 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) und 0,84 g (1,6 mmol) Octadecyl[(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbonyl)amino]acetat **22** werden in 150ml entlüftetem abs. Ethanol ca. 5h unter Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Gemisch auf 50ml eingengt und mit einer Lösung aus 0,5g Ammoniumhexafluorophosphat in 10ml Wasser versetzt. Die Lösung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und hinterher über Cellite abgesaugt. Die Kristalle werden in Chloroform aufgenommen und auf Kieselgel (10cm) aufgetragen. Edukte werden mit Chloroform eluiert. Dann wird das dunkelrote Produkt mit einem Laufmittelgemisch aus neun Teilen Chloroform und einem Teil Methanol eluiert. Die Fraktion wird zur Trockene eingengt und 4h lang im Hochvakuum getrocknet (Ausbeute 0,8g (0,65 mmol), 39 % d. Th.).

$C_{52}H_{65}N_7O_3RuP_2F_{12}$ Ber. 1227,13

UV./VIS (Acetonitril): 456(12000); 289(62000); 255(30000).

1H -NMR (Aceton- D_6 , 250 MHz, δ in ppm): 9,1 (s, 1H, H_{L-4}); 8,8 (d, 4H, $H_{bpy-6,6'}$); 8,6 (m, 1H, NH); 8,25 (d, 1H, H_{L-6}); 8,2 (t, 4H, $H_{bpy-4,4'}$); 8,15 (d, 1H, $H_{L-6'}$); 8,05 (m, 4H, $H_{bpy-5,5'}$); 7,9 (t, 2H, $H_{L-5,5'}$); 7,6 (m, 4H, $H_{bpy-3,3'}$); 7,5 (d, 1H, $H_{L-3'}$); 4,2 (d, 2H, NCH_2); 4,1 (t, 2H, OCH_2); 1,6 (s, 2H, CH_2); 1,3 (m, 30H, CH_2); 0,8 (t, 3H, CH_3)

MS(FAB pos.): 1082 (M- PF_6); 937 (M-2 PF_6); 1033 (M-bpy-2 PF_6)

Bis(2,2'-bipyridin)(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarbonsäuredioctadecylester)ruthenium(II)-
dihexafluorophosphat **62**

0,8g (1,65 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 1,2g (1,6 mmol) 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäuredioctadecylester **31** werden in 150ml entlüftetem Ethanol 12h lang unter Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird auf 50ml eingengt und mit 0,75g Ammoniumhexafluorophosphat in 75ml Wasser versetzt. Der hellrote, feinkristalline Niederschlag wird über Kieselgur abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit Aceton extrahiert, eingengt und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: zunächst Chloroform, später Chloroform/Methanol 9:1). Es werden 0,7g (29 % d. Th.) des roten, feinkristallinen Stoffs **62** eluiert.

$C_{72}H_{96}N_6O_4RuP_2F_{12}$ Ber. 1500,59

UV./VIS (Acetonitril): 450(12000); 287(61300); 255(30800).

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,8 (d, 2H, $H_{L-6,6'}$); 8,7 (d, 2H, H_{bpy-6}); 8,5 (d, 2H, $H_{bpy-6'}$); 8,2 (t, 4H, $H_{L-4,4'}$); 8,0 (d, 2H, $H_{bpy-4,4'}$); 7,8-7,5 (m, 6H, $H_{bpy-5,5'}$; $H_{L-5,5'}$); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 1,5 (qt, 4H, CH_2); 1,3 (s, 60H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

MS(FAB pos.): 1466 ($M^+ + 1$); 1320 ($M^+ - PF_6$); 1175 ($M^+ - 2PF_6$); 1018 ($M^+ - bpy - HPF_6 - PF_6$)

Bis(2,2'-bipyridin)(2,2'-bipyridin-3,3'-dicarbonsäuredihexadecylester)ruthenium(II)-
dihexafluorophosphat **61**

0,8 g (1,65 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 1,2 g (1,6 mmol) 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäuredihexadecylester **30** werden Ethanol 12h lang unter Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt, 50ml eingeengt und mit 0,75g wäßriger Ammoniumhexafluorophosphat (5 mmol) versetzt. Der hellrote, feinkristalline Niederschlag wird über Kieselgur abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Aceton aufgenommen, eingeengt und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: zunächst Chloroform, später Chloroform/Methanol 12:1). Es werden 0,9 g (40 % d. Th.) des roten, feinkristallinen Stoffs **61** eluiert.

$C_{68}H_{88}N_6ORuP_2F_{12}$ Ber. 1444,48

UV./VIS (Acetonitril): 450(12000); 287(61300); 255(30800).

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,8 (d, 2H, H_L -6,6'); 8,7 (d, 2H, H_{bpy} -6); 8,5 (d, 2H, H_{bpy} -6'); 8,2 (t, 4H, H_L -4,4'); 8,0 (d, 2H, H_{bpy} -4,4'); 7,8-7,5 (m, 6H, H_{bpy} -5,5'; H_L -5,5'); 4,1 (t, 4H, CO_2CH_2); 1,5 (qt, 4H, CH_2); 1,3 (s, 52H, CH_2); 0,9 (t, 6H, CH_3).

MS(FAB pos.): 1466 ($M^+ + 1$); 1320 ($M^+ - PF_6$); 1175 ($M^+ - 2PF_6$); 1018 ($M^+ - bpy - HPF_6 - PF_6$)

Bis(2,2'-bipyridin)[N-(N,N-dioctadecyl-1,2-diaminoethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carbamid]ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **63**

0,8 g (1,65 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 2,3 g (1,6 mmol) N-(N,N-Dioctadecyl-1,2-diaminoethyl)-4-methyl-2,2'-bipyridin-4'-carbamid **26** werden in 150 ml entlüftetem abs. Ethanol ca. 6h unter Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Dann wird das Gemisch auf 50 ml eingeeengt und mit 0,5 g Ammoniumhexafluorophosphat in 50 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und anschließend über Cellite abgesaugt. Der hellrote, feinkristalline Niederschlag wird mit 250 ml Aceton extrahiert, auf 25 ml eingeeengt und an Kieselgel chromatographiert (zunächst Chloroform, später Chloroform/Methanol 9:1). Es werden 0,6g (26 % d. Th.) des roten, feinkristallinen Stoffs **63** eluiert.

$C_{70}H_{104}N_8ORuP_2F_{12}$ Ber. 1464,64

UV./VIS (Acetonitril): 450(12000); 287(61300); 255(30800).

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 9,1 (s, 1H, H_{L-3}); 8,8 (d, 4H, $H_{bpy-6,6'}$); 8,7 (s, 1H, $H_{L-3'}$); 8,6 (t, 1H, NH); 8,25 (t, 4H, $H_{bpy-4,4'}$); 8,2 (s, 1H, H_{L-6}); 8,05 (m, 4H, $H_{bpy-5,5'}$); 7,9 (t, 2H, $H_{L-5,5'}$); 7,6 (m, 4H, $H_{bpy-3,3'}$); 7,5 (d, 1H, $H_{L-6'}$); 3,9 (m, 2H, CONHCH₂); 3,3 (t, 2H, CH₂N); 3,2 (t, 4H, N(CH₂)₂); 2,8 (m, 4H, CH₃); 1,9 (m, 4H, CH₂); 1,3 (s, 60H, CH₂); 0,9 (t, 6H, CH₃)

MS(FAB pos.): 1466 ($M^+ + 1$); 1320 ($M^+ - PF_6$); 1175 ($M^+ - 2PF_6$); 1018 ($M^+ - bpy - HPF_6 - PF_6$)

Bis(2,2'-bipyridin)[N-(N,N-dioctadecyl-1,2-diaminoethyl)-2,2'-bipyridin-5'-carbamid]ruthenium(II)-dihexafluorophosphat **64**

0,8g (1,65 mmol) cis-(2,2'-Bipyridin)dichlororuthenium(II) **47c** und 1,2 g (1,6 mmol) N-(N,N-Dioctadecyl-1,2-diaminoethyl)-2,2'-bipyridin-5-carbonamid **29** werden in 150ml entlüftetem Methanol über Nacht unter Inertgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Es wird zur Trockene eingeeengt, in Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen, in 50ml Ethanol aufgenommen und mit 0,5g Ammoniumhexafluorophosphat in 50ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und anschließend über Kieselgur abgesaugt. Man erhält 1,2g (0,83 mmol) eines roten, feinkristallinen Rutheniumkomplexes **64** (Ausbeute: 50 % d. Th.).

$C_{69}H_{102}N_8ORuP_2F_{12}$ Ber. 1450,62

UV./VIS (Acetonitril): 450(12000); 287(61300); 255(30800).

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 9,1 (s, 1H, H_L -6); 8,8 (s, 1H, H_L -6'); 8,4 (m, 6H, H_{bpy} -6,6',3,3'), 8,3 (s, 1H, NH); 8,2 (s, 13H, H_L); 3,9 (m, 2H, CONHCH₂); 3,3 (t, 2H, CH₂N); 3,2 (t, 4H, N(CH₂)₂); 2,8 (m, 4H, CH₃); 1,9 (m, 4H, CH₂); 1,3 (s, 60H, CH₂); 0,9 (t, 6H, CH₃)
MS(FAB pos.): 1306 (M^+ -PF₆); 1161 (M^+ -2PF₆)

Dichloro[3,4-(distaorylamino)benzoesäure-N,N'-dipyridylamid]palladium(II) **65**

170mg (1 mmol) Palladium(II)-chlorid werden einer gerührten Lösung von 0,5g (0,6 mmol) 3,4-Di(steaorylamino)benzoesäure-N,N'-di(pyridin-2-yl)amid **34** in 50ml abs. Methanol bei 60°C zugefügt und über Nacht unter Argonatmosphäre gerührt. Die Lösung wird eingengt und mit 50ml heißem Ethanol verdünnt. Im Kühlschrank kristallisiert der Komplex langsam aus. Anschließend wird das Produkt abfiltriert, mit 25ml 10 %-iger wäßriger Trifluoressigsäure, 50ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und viel Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es werden ca. 400mg des hellgelben feinkristallinen Komplexes (68 % d.Th.) erhalten.

¹H-NMR (DMSO-D₆, 500 MHz, δ in ppm): 11 (s,1H,NH); 9,3 (s(br),1H,NH); 8,6 (s(br),2H,Py); 8,1 (s,1H,Ph), 8,0 (t,2H,Py), 7,8 (dd,1H,Ph); 7,3 (d,2H,Py); 7,1 (t,2H,Py); 2,4 (m,4H,(CO)CH₂); 1,6 (m, 4H, CH₂); 1,2 (m,40H,CH₂); 0,9 (t,6H,CH₃).

MS(FAB+):983 (M⁺); 952 [M-Cl]⁺; 915 [M-2Cl]; 887 [M-2Cl-CO]; 773 [M-C₁₅H₃₀]

4-Acetoxybenzaldehyd **66**

Unter Rühren werden 61 g (0,60 mol) Essigsäureanhydrid bei 4°C mit 61g (0,5mol) 4-Hydroxybenzaldehyd und 0,5ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wird 2h auf 100 °C erhitzt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, gießt das Gemisch auf 250ml Eiswasser und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit 100ml Diethylether. Die gesammelte etherische Phase wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf pH 6 abgestumpft und mit Wasser gewaschen. Die Etherphase wird über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand wird im Öpumpenvakuum bei 0,3 mbar fraktioniert destilliert. Das Produkt siedet bei 90 °C. Es werden 57 g (0,35 mol) des geschützten Phenols **66** isoliert (70 % d.Th.).

C₉H₈O₃ Ber. 102,1

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, δ in ppm): 9,9 (s, 1H, CHO); 7,9 (d, 2H, H-2,6); 7,2 (d, 2H, H-3,5); 2,2 (s, 3H, CH₃).

5,10,15,20-Tetrakis(4-acetoxyphenyl)porphyrin **67**

250 ml destillierte Propionsäure werden zum Sieden erhitzt. Es werden 24,4 g (149 mmol) 4-Acetoxybenzaldehyd **66** und 10,1 g (150 mmol) destilliertes Pyrrol zugefügt. Die Reaktionsmischung wird 1h lang unter Rückfluß erhitzt und anschließend über Nacht im Tiefkühler bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefällt. Das Porphyrin wird über Kieselgur abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 6 g (7 mmol) violetter Kristalle **67** isoliert (19 % d.Th.).

$\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8$ Ber. 846,89

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 250 MHz, δ in ppm): 8,9 (s, 8H, H-2,3,7,8,12,13,17,18); 8,2 (d, 8H, H-Phenyl); 7,5 (d, 8H, H-Phenyl); 2,5 (s, 12H, CH_3).

5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin **68**

6,5 g (7,7 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-acetoxyphenyl)porphyrin **67** werden in 95 %-igem Ethanol mit 8 g (0,14mol) pulverisiertem Kaliumhydroxid über Nacht zum Sieden erhitzt. Am nächsten Tag werden 8 ml Eisessig hinzugegeben. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird in 500 ml heißem Ethanol extrahiert, abgesaugt und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in heißem Methanol aufgenommen und wiederholt langsam über Kieselgur abgesaugt. Dabei kristallisiert das dunkelblaue Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin **68** aus. Das Produkt wird mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Es werden 4,8 g (7 mmol) **68** isoliert (91 % d.Th.).

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$ Ber. 678,8

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 250 MHz, δ in ppm): 8,9 (s(br), 8H, H-2,3,7,8,12,13,17,18); 8,0 (d, 8H, H-Phenyl); 7,2 (d, 8H, H-Phenyl).

MS(EI, m/z): 678 (M^+); 339 (M^{2+}).

5,10,15,20-Tetrakis(11-undecenoxy-4-phenyl)porphyrin **70**

0,25 g (0,2 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin **68** werden in 100ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 4,4 g (20 mmol) Zink(II)-acetat Dihydrat in 100ml Methanol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (CHCl_3) und angehalten, wenn das Edukt nicht mehr nachweisbar ist. Das Zink-Chelat wird zur Trockene eingengt, in 200 ml Methylenchlorid gelöst, mit 10 %-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen und an Kieselgel-60 mit Hexan chromatographiert. (Ausbeute: 0,24 g (0,18 mmol) violetter Kristalle **70**, 90 % d. Th.).

$\text{C}_{88}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$ Ber. 1351,22

UV/VIS (Chloroform, λ in nm, ϵ in $\text{l}(\text{Mcm})^{-1}$): 418(220000); 516(8800); 551(6700); 590(2300); 650(2400)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, δ in ppm): 8,9 (s, 8H, H-2,3,7,8,12,13,17,18); 8,1 (d, 8H, H-[o-Phenyl]); 7,3 (d, 8H, H-[m-Phenyl]); 5,9 (q, 4H, $J_{\text{trans}}=15\text{Hz}$, $J_{\text{cis}}=10\text{Hz}$, $J=3,5\text{Hz}$, H-10,10',10'',10'''); 5,0 (dd, 4H, $J_{\text{trans}}=15\text{Hz}$, $J_{\text{gem.}}=1\text{Hz}$); 4,8 (dd, 4H, $J_{\text{cis}}=10\text{Hz}$, $J_{\text{gem.}}=1\text{Hz}$); 4,3 (t, 8H, OCH_2); 2,3-1,75 (m, 56H, div. CH_2); -2,8 (s, 2H, NH).

MS(FAB pos.): 1352 ($\text{M}+\text{H}^+$); 1214 ($\text{M}^+-\text{C}_{10}\text{H}_{18}$).

5,10,15,20-Tetrakis(tetradecyloxy-4-phenyl)porphyrin **69**

Ausbeute: 0,2g (95 % d.Th).

$\text{C}_{101}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_4$ Ber. 1464,25

UV/VIS (Chloroform, λ in nm, ϵ in $\text{l}(\text{Mcm})^{-1}$): 420(220000); 515(9000); 550(6000); 590(2000); 650(2500)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, δ in ppm): 8,9 (s, 8H, H-Pyrrol); 8,1 (d, 8H, H-[o-Phenyl]); 7,2 (d, 8H, H-[m-Phenyl]); 4,3 (t, 8H, OCH_2); 2,1 (s, 8H, CH_2); 1,8-1,2 (m, H, div. CH_2); 0,8 (t, 12H, CH_3); -2,8 (s, 2H, NH).

MS(FAB pos.): ($\text{M}+\text{H}^+$).

5,10,15,20-Tetrakis(11-undecenoxy-4-phenyl)porphyrin, Zinkchelate **71**

0,25 g (0,2 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin **68** werden in 100 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 4,4 g (20 mmol) Zink(II)-acetat Dihydrat in 100 ml Methanol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (CHCl_3) und angehalten, wenn das Edukt nicht mehr nachweisbar ist. Das Zink-Chelate wird zur Trockene eingedunstet, in 200 ml Methylenchlorid gelöst, mit 10 %-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen und an Kieselgel-60 mit Hexan chromatographiert. (Ausbeute: 0,24 g (0,18 mmol) violetter Kristalle **71**, 90 % d. Th.).

$\text{C}_{88}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$ Ber. 1351,22

UV/VIS (Chloroform, λ in nm, ϵ in $\text{l}(\text{Mcm})^{-1}$): 418(220000); 516(8800); 551(6700); 590(2300); 650(2400)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, δ in ppm): 8,9 (s, 8H, H-2,3,7,8,12,13,17,18); 8,1 (d, 8H, H-[o-Phenyl]); 7,3 (d, 8H, H-[m-Phenyl]); 5,9 (q, 4H, $J_{\text{trans}}=15\text{Hz}$, $J_{\text{cis}}=10\text{Hz}$, $J=3,5\text{Hz}$, H-10,10',10'',10'''); 5,0 (dd, 4H, $J_{\text{trans}}=15\text{Hz}$, $J_{\text{gem.}}=1\text{Hz}$); 4,8 (dd, 4H, $J_{\text{cis}}=10\text{Hz}$, $J_{\text{gem.}}=1\text{Hz}$); 4,3 (t, 8H, OCH_2); 2,3-1,75 (m, 56H, div. CH_2); -2,8 (s, 2H, NH).

MS(FAB pos.): 1352 ($\text{M}+\text{H}^+$); 1214 ($\text{M}^+-\text{C}_{10}\text{H}_{18}$).

Di(2,2'-pyridyl)methanol **73**

7,1 g (0,039 mol) 2,2'-Dipyridylketon **12b** werden in 250 ml absolutem Ethanol gelöst, bei 4 °C portionsweise mit 1,4 g (0,038 mol) Natriumborhydrid versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag werden weitere 1,4 g (0,038 mol) Natriumborhydrid hinzugefügt. Nach 48 h wird die Lösung mit Bortrifluorid-Etherat-Komplex neutralisiert. Dann werden nochmals 1,4 g (0,038 mol) Natriumborhydrid hinzugefügt. Nach 12 h wird die Lösung 20 min unter Rückfluß erhitzt, mit 1M Salzsäure neutralisiert und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 250 ml Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit 25ml gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 5,4 g (0,03 mol) eines gelben Öls **73** (77 % d. Th.).

$C_{11}H_{10}N_2O$ Ber. 186,21

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,7 (d, 2H, H-6,6'); 7,8 (t, 2H, H-4,4'); 7,4 (t, 2H, H-5,5'); 5,9 (s, 1H, CHOH); 5,0 (s(br), 1H, OH).

(Di(2,2'-pyridyl)methyl)methylsulfonat **74**

5,9 g (0,032 mol) Di(2,2'-pyridyl)methanol **73** werden unter Inertgasatmosphäre in 100 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und mit 18 ml (0,125 mol) Triethylamin versetzt. Unter Eiskühlung und Rühren werden 4 ml (0,05 mol) Methansulfonylchlorid zugetropft. Nach 24 h und 48 h werden weitere 2 ml Methansulfonylchlorid (Σ 0,05mol) zugegeben. Nach weiteren 24 h wird die Lösung mit 300 ml Essigester verdünnt und viermal mit 80 ml Wasser ausgeschüttelt. Der Rückstand wird über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und an Kieselgel-60 mit Essigester chromatographiert. Dabei werden 5 g (0,019mol) des Methansulfonates **74** eluiert (59 % d. Th.) und bei 30 °C (Badtemperatur) im Vakuum zur Trockene eingeengt. Das orangerote Öl sollte maximal einen Tag lang im Tiefkühler aufbewahrt werden.

$C_{12}H_{12}N_2O_3S$ Ber. 260,35

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,6 (d, 2H, H-6,6'); 7,8 (t, 2H, H-4,4'); 7,6 (d, 2H, H-3,3'); 7,3 (dd, 2H, H-5,5'); 6,8 (s, 1H, CHOS); 3,1 (s, 1H, OSO_2CH_3).

MS(EI.): 264 (M^+).

1-Brom-1,1-di(2,2'-pyridyl)methan **75**

5g (0,019mol) Di(2,2'-pyridyl)methylmesylat **74** werden in 70ml trockenem Dimethylformamid und 13,4g (0,15mol) Lithiumbromid 4h lang unter Inertgasatmosphäre gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit 250ml Essigester und 250ml Hexan verdünnt und dreimal mit 50ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Dann werden die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Es bleiben 4,7g (18,9 mmol) eines farblosen Öls **75** (98 % d. Th.) zurück.

$C_{11}H_9N_2Br$ Ber. 249,10

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 8,6 (d, 2H, H-6,6'); 7,8 (t, 2H, H-4,4'); 7,7 (d, 2H, H-3,3'); 7,2 (t, 2H, H-5,5'); 6,4 (s, 1H, CHBr).

4-(Di(pyridin-2-yl)methoxy)benzaldehyd **76**

2,4 g (0,02 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd **66** und 6,4 g Cäsiumcarbonat werden in 250 ml Dimethylformamid erhitzt, bis eine violette Färbung eintritt. Nach dem Abkühlen werden 5,5 g (0,02 mol) des Bromdi(2,2'-pyridyl)methans **75** in 150 ml Dimethylformamid dazugegeben und 12 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 200 ml Essigester aufgenommen, filtriert, eingengt und an Kieselgel-60 mit einem Laufmittelgemisch aus 20 Volumenteilen Essigester, 10 Volumenteilen Hexan und 10 Volumenteilen Ethanol chromatographiert. Es werden 2,3 g (8 mmol) von **76** eluiert (40 % d. Th.).

$C_{18}H_{14}N_2O_2$ Ber. 290,34

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, δ in ppm): 9,8 (s, 1H, CHO); 8,6 (d, 2H, H-6,6'); 7,8 (t, 2H, H-4,4'); 7,7 (d, 2H, H-5,5'); 7,2 (d, 2H, H-3,3'); 7,1 (d, 2H, H-Ph); 6,7 (s, 1H, $Py_2\text{HCO}$).

5,10,15,20-Tetrakis(2,2'-dipyridylmethoxy-4-phenyl)porphyrin 77

25 ml destillierte Propionsäure werden zum Sieden erhitzt. Es werden 2,2 g (7,6 mmol) 4-[Di(pyridin-2-yl)methoxy]benzaldehyd 76 und 10,1 g (150 mmol) destilliertes Pyrrol hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h lang unter Rückfluß erhitzt und anschließend über Nacht gerührt. Anschließend wird die Propionsäure abdestilliert und der Rückstand viermal an Kieselgel-60 chromatographiert. Als Laufmittel sind Chloroform/Methanol-Gemische verwendet worden, und zwar 1. (CHCl₃:CH₃OH 9:1), 2. (CHCl₃:CH₃OH 12:1) und 3. (CHCl₃:CH₃OH). Es werden 6 g (7 mmol) violetter Kristalle 77 isoliert (19 % d. Th.).

C₈₈H₆₂N₁₂O₄ Ber. 1351,5

¹H-NMR (CD₃OD, 250 MHz, δ in ppm): 8,5 (d, 8H, Py-H-6,6'); 7,9 (d, 8H, Py-H-4,4'); 7,8 (d, 8H, H-Phenyl); 7,6 (m, 8H, Py-H-5,5'); 7,2 (d, 8H, H-Ph); 7,1 (dd, 8H, H-Ph); 6,6 (s, 4H, Py₂CHOPh).

MS (FAB pos.): 1352 (M+H⁺); 1183 (M⁺-C₁₁H₉N₂); 1015 (M⁺-2 C₁₁H₉N₂); 845 (M⁺-3 C₁₁H₉N₂).