

11 Experimenteller Teil

11 Experimenteller Teil

11.1 Allgemeine Angaben

11.1.1 Synthetischer und analytischer Teil

11.1.1.1 Chemikalien

Die für die Synthesen benötigten Lösungsmittel und Chemikalien wurden von den Firmen Acros Organics, Aldrich, Fluka Chemie, Lancaster, Sigma und VWR bezogen.

11.1.1.2 Verwendete Geräte

Schmelzpunktbestimmung:

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Büchi Schmelzpunktapparatur 530 bestimmt.

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Infrarotspektroskopie:

Die Messung erfolgte an einem ATI Mattson Genesis Serie FT-IR Spektrometer.

Die Intensitätsangaben sind wie folgt abgekürzt: w = schwach, m = mittelstark, s = stark, br = breite Bandenform. Die Frequenzangabe (ν_{max}) erfolgt in cm^{-1} .

Kernresonanzspektroskopie:

Für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren wurde ein Avance/DPX 400 der Bruker Analytische Messtechnik GmbH mit einer Betriebsfrequenz von 400.13 MHz verwendet. Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind relativ zu Tetramethylsilan als internen Standard in ppm angegeben.

Es gelten folgende Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett vom Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett, br = breite Bandenform, nJ = Betrag der Kopplungskonstanten über n Bindungen.

Massenspektroskopie:

Für die Aufnahme der Massenspektren standen die beiden folgenden Geräte zur Verfügung.

Die Elektronenstossionisations-Massenspektren (EI-MS) wurden an einem CH-7A-Varian MAT (70eV) gemessen. Die Verdampfungstemperatur sowie die jeweiligen Signalintensitäten sind angegeben.

Die FAB-Spektren wurden mit einem CH5 DF-Gerät (Varian MAT, Bremen) modifiziert mit FAB-gun (AMD-Intectra) aufgenommen. Dabei wurde als Reaktionsgas Xe, eine 3 kV Ionenbeschleunigung und eine fokussierte Nachbeschleunigung mit 7 kV verwendet.

Elementaranalyse:

Die Elementaranalysen wurden an einem Perkin Elmer Elementaranalysatoren 240 B und 240 C durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie:

Für die UV/Vis-Spektroskopie wurde eine Uvikon 930-Photometer der Firma Kontron Instruments verwendet.

Dünnschichtchromatographie:

Die dünnenschichtchromatographischen Untersuchungen wurden auf Kieselgel-60-F₂₅₄-Folien der Firma Merck durchgeführt.

11.1.2 Biochemischer und pharmakologischer Teil

11.1.2.1 Biologisches Material

BV173 humane Ph¹-positive akute Leukämiezelllinie^[246]

COS7-Zelllinie: Nierenfibroblastenzellen der afrikanischen Affenart *Cercopithecus aethiops*, die mit viralen SV-40 DNA-Sequenzen transformiert sind, ATCC (*American Type Culture Collection*)

HeLa-Zelllinie: humane Zervixkarzinomzelllinie, ATCC

K562-Zelllinie: humane chronische myeloide Leukämiezelllinie

LAMA84-Zelllinie:	humane chronische myeloide Leukämiezelllinie
LNCaP/FGC-Zelllinie:	humane Prostatakarzinomzelllinie, ATCC
MCF7-Zelllinie:	hormonabhängige, humane Mammakarzinomzelllinie, ATCC
MDA-MB-231-Zelllinie:	hormonunabhängige, humane Mammakarzinomzelllinie, ATCC

11.1.2.2 Verwendete Geräte

Allgemein:

Analysenwaage BP211D	Sartorius
Autoklav 2540 ELV Dampf-Sterilisator	Trutthauer
CO ₂ -Begasungsbrutschrank B 5060 EK-CO ₂	Heraeus
CO ₂ -Begasungsbrutschrank SNW 300TVBB	Nalge Nunc International
Ein- und Mehrkanalpipetten	Eppendorf
FIREBOY® plus Sicherheitsbunsenbrenner	Integra Biosciences
Inversmikroskope Axiovert 135 und 40 CFL	Carl Zeiss Jena
8-Kanalabsauger	Integra Biosciences
Multipette® plus	Eppendorf
Neubauerzählkammer (0.100mm, 0.0025 mm ²)	Carl Zeiss Jena
pH-Meter 410 A	Orion Research Inc.
Pipettierhilfe Pipetus Standard	Integra Biosciences
Sterilfilterhalter	Sartorius
Sterilwerkbank MICROFLOW BIOLOGICAL	
SAFTY CABINET	Nalge Nunc International
Stickstofftank GT 11	Air Liquide
Thermostat K 20	Haake
Ultraschallbad	Kontron Instruments
VACUBOY® Handoperator	Integra Biosciences
Vakuumpumpe	KNF Neuberger GmbH
Vortexer REAX top	Heidolph
Wasserbad SW-21C	Julabo Labortechnik
Zentrifuge Megafuge® 1.0 R	Heraeus

Zytotoxizitätstests:

FLASHScan S12 Mikroplattenreader	Analytikjena AG
Schüttelmaschine LS10	Gerhardt
Software für Zellkulturfotos: Easy Measure	Inteq Informationstechnik GmbH

Zellaufnahmen / Atomabsorptionsspektroskopie:

Für die Bestimmung der Zellaufnahme wurde das Graphitrohr-Atomabsorptions-spektrometer Vario 6 der Analytikjena AG verwendet.

11.1.2.3 Verbrauchsmaterialien:

96-Well-Mikrotiterplatten (steril)	Nunc
24-Well-Mikrotiterplatten (steril)	Nunc
12-Well-Mikrotiterplatten (steril)	Nunc
Einmalkanülen	Braun
Einmalspritzen	Braun
Membranfilter (0.2 µm, Ø 50 mm)	Sartorius
Pasteurpipetten	Braun
Pipettenspitzen	Eppendorf
Polysterol-Einmalküvetten	Sarstedt
Reaktionsgefäß 1.5 und 2 ml	Eppendorf
Serumpipetten 2, 10, 25 ml (steril)	Sarstedt
Spritzen für Multipette® plus	Eppendorf
Sterilfilter für Einmalspritzen (0.2 µm)	Nalge Europe Ltd.
Zellkulturflaschen 75 cm ² (steril)	Nunc
Zentrifugenröhrchen konisch (15 ml, 50 ml)	Sarstedt

11.1.2.4 Reagenzien und Lösungen

Die verwendeten Chemikalien und Reagenzien wurden, soweit nicht anders erwähnt, von den Firmen Aldrich, Fluka, Sigma und VWR bezogen.

Calf thymus DNA Lyophilisat	Sigma
Ethanol 96 %	VWR
Glutardialdehyd (25 %-ige Lösung in Wasser)	Merck-Schuchardt

Kristallviolett	Fluka
p-Nitrosodimethylanilin	Acros Organics
Triton X-100	Sigma
Bradford-Reagenz:	250 mg Serva Blue G, 250 ml Ethanol 96 %, 500 ml H ₃ PO ₄ 86 %, 250 ml H ₂ O. Vor Gebrauch mit Aqua dest. 1:5 verdünnen.
DNA-Pufferlösung:	788 mg Tris-HCl in 500 ml Milli-Q-Wasser; pH 7.5
Glutardialdehyd-Lsg.:	1 %, 25 %-ige wässrige Lösung mit PBS verdünnt
Kristallviolett-Lsg.:	0.02 % Kristallviolett in dest. Wasser
Ladepuffer für die Gel-elektrophorese:	0.25 % Bromphenolblau, 0.25 % Xylencyanol und 30 % Glycerol in H ₂ O
PBS (<i>phosphate buffered saline</i>):	8.0 g NaCl, 1.0 g Na ₂ HPO ₄ x 2 H ₂ O, 0.15 g NaH ₂ PO ₄ x H ₂ O, 0.2 g KCl, 0.2 g KH ₂ PO ₄ , mit Aqua bidest. auf 1 l auffüllen
TBE-Puffer:	89 mM Tris-Borat, 1 mM EDTA; pH 8.3
Trypsinlösung:	0.05 % Trypsin (ICN), 0.02 % EDTA in PBS

11.1.2.5 Zellkulturmedien

Die Pulvermedien werden in ¾ des herzustellenden Volumens bidestilliertem Wasser gelöst. Nach Zusatz der weiteren Medienbestandteile und vollständiger Lösung wird auf das jeweilige Volumen aufgefüllt und der pH-Wert des Mediums mit 0.1 N NaOH bzw. 0.1 N HCl auf 7.4 bis 7.5 eingestellt. Die erhaltene Lösung wird mit Hilfe eines 0.2 µm Membranfilters sterilfiltriert und bei 2 bis 8 °C aufbewahrt. Die Medien werden erst vor Gebrauch mit FCS (fetales Kälberserum) in entsprechender Konzentration versetzt.

MCF7-Medium

EMEM (*Eagle's Minimum Essential Medium*) Pulvermedium (Sigma)
 2.2 g/l Natriumhydrogencarbonat (Merck)
 110 mg/l Natriumpyruvat (Gibco, Life Technologies Inc., Invitro GmbH)
 50 mg/l Gentamycinsulfat (PAN Biotech GmbH)
 10 % FCS (PAN Biotech GmbH, BIOCHROM AG)

MDA-MB-231-Medium

McCoy's 5A Pulvermedium (Sigma)
2.2 g/l Natriumhydrogencarbonat (Merck)
110 mg/l Natriumpyruvat (Gibco, Life Technologies Inc., Invitro GmbH)
50 mg/l Gentamycinsulfat (PAN Biotech GmbH)
5 % FCS (PAN Biotech GmbH, BIOCHROM AG)

LNCaP/FGC-, HeLa-, COS7- und Leukämiezellmedium

RPMi 1640 Pulvermedium (Sigma)
2.2 g/l Natriumhydrogencarbonat (Merck)
110 mg/l Natriumpyruvat (Gibco, Life Technologies Inc., Invitro GmbH)
50 mg/l Gentamycinsulfat (PAN Biotech GmbH)
10 % FCS (PAN Biotech GmbH, BIOCHROM AG)

Alle weiteren Reagenzien wurden von Aldrich, Merck, Fluka oder Serva bezogen.

Im pharmakologischen Teil wurde stets mit Millipore-Wasser (Milli Q Water System, Fa. Millipore) oder bidestilliertem Wasser gearbeitet.

11.2 Synthesevorschriften – Analytische Daten

11.2.1 Synthese der Liganden

11.2.1.1 Synthese der Salenliganden und deren Analoga

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Salen und Salen-Analoga:

Ethylendiamin wird in abs. Acetonitril gelöst und langsam zu einer Lösung des entsprechenden Salicylaldehyds in abs. Acetonitril zugegeben. Das Gemisch wird unter Rückfluss erhitzt, wobei die Umsetzung sehr rasch erfolgt (DC-Kontrolle). Die erhaltenen Kristalle werden mit wenig eiskaltem Diethylether gewaschen und in der Trockenpistole über CaSO₄ bei 70 °C getrocknet.

1,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (1)**[Bis(salicylidene)ethylendiimin; Salen]**

Aus 50.4 mmol (6.15 g) Salicylaldehyd und 25.0 mmol (1672 µl) Ethylen diamin.

Ausbeute: 13.71 mmol (3.68 g), 55 %

C₁₆H₁₆N₂O₂ (268.31)

leuchtend gelbe, glänzende, plättchenförmige Kristalle; Schmp.: 129 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 2899 \text{ w}; 2636 \text{ w}; 1635 \text{ s}; 1578 \text{ s}; 1497 \text{ s}; 1459 \text{ s}; 1417 \text{ s}; 1284 \text{ s}; 1042 \text{ m}; 856 \text{ s}; 747 \text{ s}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.92 \text{ (s, 4H, } CH_2\text{)}; 6.85\text{--}6.90 \text{ (m, 4H, ArH-3, ArH-5);}$
 $7.29\text{--}7.34 \text{ (m, 2H, ArH-4); } 7.42 \text{ (dd, } ^4J = 1.4 \text{ Hz, } ^3J = 7.6 \text{ Hz, 2H, ArH-6); } 8.60 \text{ (s, 2H, }$
 $NCH\text{); } 13.37 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 71.62 H 6.01 N 10.44 gef.: C 71.81 H 6.06 N 10.37

1,6-Bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (2)

Aus 7.51 mmol (1037.4 mg) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd und 3.75 mmol (225.4 mg) Ethylen diamin.

Ausbeute: 3.45 mmol (1037.4 mg), 92 %

C₁₆H₁₆N₂O₄ (300.31)

dunkeloranges Pulver; Schmp.: 203 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ s br (OH); } 1635 \text{ s; } 1463 \text{ m; } 1272 \text{ m; } 1243 \text{ m; } 737 \text{ w}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.93 \text{ (s, 4H, } CH_2\text{)}; 6.63\text{--}6.66 \text{ (t, } ^3J = 7.8 \text{ Hz, 2H, ArH-4);}$
 $6.81\text{--}6.86 \text{ (m, 4H, ArH-5, ArH-6); } 8.54 \text{ (s, 2H, NCH\text{); } 13.44 \text{ (s, br, 4H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 63.99 H 5.37 N 9.33 gef.: C 63.89 H 5.59 N 9.72

1,6-Bis(2,4-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (3)

Aus 20.0 mmol (2.76 g) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd und 10.0 mmol (670 µl) Ethylen diamin.

Ausbeute: 9.14 mmol (2.73 g), 91 %

C₁₆H₁₆N₂O₄ (300.31)

orangefarbenes Pulver; Schmp.: 216 °C unter Zersetzung

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3800 \text{ - } 2800 \text{ br (OH); } 1635 \text{ s br; } 1585 \text{ s; } 1476 \text{ s; } 1359 \text{ s; } 1284 \text{ s;}$
 $1233 \text{ s; } 1168 \text{ s; } 1117 \text{ s; } 977 \text{ m; } 840 \text{ m; } 802 \text{ m}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 3.78$ (s, 4H, CH_2), 6.15 (d, $^4\text{J} = 2.2$ Hz, 2H, ArH-3); 6.24-6.27 (dd, $^4\text{J} = 2.2$ Hz, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, 2H, ArH-5); 7.15 (d, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, 2H, ArH-6); 8.36 (s, 2H, NCH); 9.38 (s, br, 2H, ArOH); 13.67 (s, br, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 63.99 H 5.37 N 9.33 gef.: C 63.99 H 5.73 N 9.38

1,6-Bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (4)

Aus 3.62 mmol (501.1 mg) 2,5-Dihydroxybenzaldehyd und 1.81 mmol (122 μl) Ethylen-diamin.

Ausbeute: 1.66 mmol (497.6 mg), 92 %

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (300.31)

orangefarbenes, feines Pulver; Schmp.: 234 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3299$ s br (OH); 1639 s; 1596 s; 1455 s; 1409 s br; 1259 s; 1219 s; 1161 m; 1044 m; 832 m; 792 m

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 3.88$ (s, 4H, CH_2); 6.67 (d, $^3\text{J} = 8.6$ Hz, 2H, ArH-3); 6.74-6.79 (m, 4H, ArH-4, ArH-6); 8.47 (s, 2H, NCH); 8.99 (s, 2H, ArOH); 12.49 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 63.99 H 5.37 N 9.33 gef.: C 64.11 H 5.60 N 9.68

11.2.1.2 Synthese des meso-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethans

meso-1,2-Diamino- N,N' -dibenzoyl-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (5)

1 mol (250 g) Benzil wird unter Erwärmen in 1200 ml Ethanol gelöst. Man gibt 2 mol (290 g) Salicylaldehyd zu und leitet anschließend 4 h lang in schwachem Strom NH_3 -Gas ein. Die Reaktionstemperatur wird dabei zwischen 45 und 76 °C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur saugt man den feinkristallinen Niederschlag ab und wäscht ihn mit eiskaltem Ethanol. Das Produkt wird im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute: 0.96 mol (438 g), 96 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (452.50)

dunkelgelbe Kristalle; Schmp.: 283 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3800-2800$ m br (OH); 3420 m (NH); 3258 m (NH); 1641 s (C=O); 1531 s; 1487 s; 1459 s; 1349 m; 1252 m; 1183 w; 755 m

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 5.87$ (s, 2H, CH); 6.72-6.78 (m, 4H, ArH); 6.98-7.02 (m, 2H, ArH); 7.38-7.43 (m, 4H, ArH); 7.45-7.50 (m, 4H, ArH); 7.6-7.65 (m, 4H, ArH); 8.56 (s, 2H, CONH); 9.94 (s, 2H, ArOH)

meso-O,O',N,N'-Tetraacetyl-1,2-diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (6)

0.96 mol (438 g) *meso*-1,2-Diamino-*N,N'*-dibenzoyl-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**5**) werden in 1000 ml Acetanhydrid suspendiert und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man den farblosen Niederschlag aus der dunkelbraunen Suspension ab, wäscht ihn mit eiskaltem Acetanhydrid und trocknet ihn im Exsikkator über P_2O_5 .

Ausbeute: 0.57 mol (236.7 g), 59 %

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ (412.44)

farblose, feine Kristalle; Schmp.: 213 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3354$ m (NH); 3251 m (NH); 1765 s (C=O); 1654 s; 1540 s; 1372 s; 1201 s.

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 1.54$ (s, 6H, CH_3CON); 2.28 (s, 6H, CH_3COOAr); 5.67 (s, 2H, CH); 7.02-7.05 (m, 2H, ArH); 7.18-7.29 (m, 4H, ArH); 7.50-7.52 (m, 2H, ArH)

meso-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (7)

0.57 mol (236.7 g) *meso*-O,O',N,N'-Tetraacetyl-1,2-diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)-ethan (**6**) werden in 900 ml 47 %-iger HBr suspendiert und 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen filtriert man das Dihydrobromid des Diaminoethans ab, wäscht den Rückstand mit ca. 150 ml Eiswasser und löst ihn in heißem Wasser (70 bis 80 °C) auf. Die heiße Lösung wird filtriert und mit 20 %-iger NaOH auf pH 7 bis 8 eingestellt. Das Produkt wird dadurch in Form der freien Phenolbase aus dem Filtrat ausgefällt. Man filtriert den Niederschlag ab und trocknet ihn im Exsikkator über P_2O_5 .

Ausbeute: 0.43 mol (105.6 g), 75 %

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (244.29)

gelbes, feines Pulver; Schmp.: 190 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3500$ -2500 s, br (OH); 3374 m (NH₂); 3354 m (NH₂); 3284 m (NH); 1588 s; 1458 s; 1408 m; 1257 s; 757 s

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 3.37$ (s, br, 4H, NH₂); 4.19 (s, 2H, CH); 5.37 (s, br, 2H, ArOH); 6.65-6.73 (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 6.96-7.07 (m, 4H, ArH-4, ArH-6)

11.2.1.3 *meso*-3,4-Diaryl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der *meso*-3,4-Diaryl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate:

0.100 mol *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) werden in 250 ml trockenem Acetonitril suspendiert und mit 0.200 mol des betreffenden Benzaldehyds versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch unter Rückfluss. Da die Reaktionszeit von der Reaktivität des entsprechenden Benzaldehyds abhängig ist, wird der Ansatz unter DC-Kontrolle so lange erhitzt, bis sich der Benzaldehyd vollständig umgesetzt hat. In der Regel ist die Umsetzung bereits nach 5 h abgeschlossen und das Produkt fällt noch in der Hitze aus. Die erhaltene Suspension wird auf das halbe Volumen eingeengt und über Nacht kühl gestellt. Nach abgeschlossener Kristallisation filtriert man die erhaltenen *meso*-3,4-Diaryl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-diene ab, wäscht sie mit wenig eiskaltem Diethylether und trocknet sie über CaSO₄ in der Trockenpistole bei 70 °C. Die Umkristallisation eventuell verunreinigter Produkte erfolgt in heißem Acetonitril.

***meso*-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**8**)**

Aus 25.05 mmol (6.12 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 50.0 mmol (5.31 g) Benzaldehyd. Das Produkt wird in heißem Acetonitril umkristallisiert und in Methanol gewaschen.

Ausbeute: 20.28 mmol (8.71 g), 81 %

C₂₈H₂₄N₂O₂ × 0.5 H₂O (429.50)

feines, hellgelbes Pulver; Schmp.: 200 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3465 \text{ w br}; 3060 \text{ w}; 1626 \text{ s}; 1495 \text{ m}; 1279 \text{ m}; 1053 \text{ w}; 759 \text{ s}; 702 \text{ m}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): δ = 5.13 (s, 2H, CH); 6.91 (t, ³J = 7.3 Hz, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.26-7.31 (m, 2H, ArH-4); 7.33-7.39 (m, 12H, ArH-6, Ar'H-2, Ar'H-3, Ar'H-4, Ar'H-5, Ar'H-6); 8.50 (s, 2H, NCH); 13.24 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 78.30 H 5.87 N 6.52 gef.: C 78.22 H 5.73 N 6.52

***meso*-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (9)**

Aus 49.94 mmol (12.20 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 100.48 mmol (13.68 g) 2-Methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 42.51 mmol (20.43 g), 85 %

C₃₆H₂₈N₂O₄ (480.55)

hellgelbes Pulver; Schmp.: 211 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3426 w br (OH); 2937 m; 2837 m; 1626 s; 1492 s; 1461 s; 1278 s; 1247 s; 1050 m; 1031 m; 831 m; 752 s; 735 m

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): δ = 3.68 (s, 6H, OCH₃); 5.41 (s, 2H, CH); 6.83 (t, 4H, ArH-3, Ar'H-3); 6.91 (t, 4H, ArH-5, Ar'H-5); 7.18-7.33 (m, 8H, ArH-4, ArH-6, Ar'H-4, Ar'H-6); 8.40 (s, 2H, NCH); 13.36 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 74.98 H 5.87 N 5.83 gef.: C 75.02 H 5.85 N 5.75

***meso*-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (10)**

Aus 50.43 mmol (12.32 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 100.55 mmol (13.69 g) 3-Methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 41.08 mmol (20.11 g), 82 %

C₃₆H₂₈N₂O₄ x 0.5 H₂O (489.55)

hellgelbes Pulver; Schmp.: 197 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3429 w br (OH); 2835 w (OCH₃); 1628 s; 1599 s; 1493 s; 1461 m; 1279 s; 1260 s; 1152 m; 1030 m; 757 s; 700 m

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): δ = 3.68 (s, 6H, OCH₃); 5.03 (s, 2H, CH); 6.79 (dd, ⁴J = 2.0 HArH-3); 6.83-6.87 (m, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 6.90 (m, 4H, ArH-5, Ar'H-4); 7.17-7.33 (m, 6H, ArH-4, ArH-6, Ar'H-5); 8.40 (s, 2H, NCH); 13.36 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 73.60 H 5.97 N 5.72 gef.: C 73.87 H 6.04 N 5.71

***meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (11)**

Aus 50.19 mmol (12.26 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 100.48 mmol (13.68 g) 4-Methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 41.63 mmol (20.76 g), 83 %

C₃₆H₂₈N₂O₄ x H₂O (498.57)

hellgelbes Pulver; Schmp.: 187 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3426 \text{ w, br (OH); } 2836 \text{ w (OCH}_3\text{); } 1628 \text{ s; } 1581 \text{ s; } 1511 \text{ s; } 1461 \text{ m; }$
 $1278 \text{ s; } 1250 \text{ s; } 1175 \text{ s; } 1032 \text{ s; } 830 \text{ m; } 757 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.69 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{); } 4.98 \text{ (s, 2H, CH); } 6.83\text{-}6.88 \text{ (m, }$
 $8\text{H, ArH-3, ArH-5, Ar}'\text{H-3, Ar}'\text{H-5); } 7.23\text{-}7.32 \text{ (m, 8H, ArH-4, ArH-6, Ar}'\text{H-2, Ar}'\text{H-6); } 8.42$
 $(\text{s, 2H, NCH); } 13.24 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 72.27 H 6.06 N 5.62 gef.: C 72.62 H 6.05 N 5.62

***meso*-3,4-Bis(2,4-dimethoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (12)**

Aus 6.0 mmol (1.47 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (7) und 12.03 mmol (2.0 g) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 4.42 mmol (2.51 g), 73 %

C₃₂H₃₂N₂O₆ x 1.5 H₂O (567.61)

leuchtend gelbes Pulver; Schmp.: 171 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ m br; } 2936 \text{ w; } 1628 \text{ s; } 1586 \text{ m; } 1506 \text{ s; } 1462 \text{ m; } 1280 \text{ m br; }$
 $1208 \text{ s; } 1158 \text{ m; } 1116 \text{ m; } 1041 \text{ m br; } 834 \text{ w br; } 758 \text{ m}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.69 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{); } 3.71 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{); } 5.31 \text{ (s, 2H, }$
 $CH\text{); } 6.47\text{-}6.51 \text{ (m, 4H, Ar}'\text{H-3, Ar}'\text{H-5); } 6.82 \text{ (t, } ^3\text{J} = 7.8 \text{ Hz, 4H, ArH-3, ArH-5); } 7.15 \text{ (d, }$
 $^3\text{J} = 8.3 \text{ Hz, 2H, Ar}'\text{H-6); } 7.27\text{-}7.33 \text{ (m, 4H, ArH-4, ArH-6); } 8.36 \text{ (s, 2H, NCH); } 13.42 \text{ (s, }$
 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 67.71 H 6.21 N 4.94 gef.: C 67.42 H 5.89 N 4.87

***meso*-3,4-Bis(2-chlor-4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (13)**

Aus 1.52 mmol (370.08 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (7) und 3.0 mmol (512.40 g) 2-Chlor-4-methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 1.32 mmol (726.4 mg), 87 %

C₃₀H₂₆Cl₂N₂O₄ (549.44)

hellgelbes Pulver; Schmp.: 194 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ w br; } 3060 \text{ w; } 2836 \text{ w (OCH}_3\text{); } 1627 \text{ s; } 1605 \text{ s (C=N); } 1495 \text{ s; }$
 $1281 \text{ s; } 1239 \text{ s; } 1042 \text{ s; } 757 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 3.73$ (s, 6H, OCH_3); 5.47 (s, 2H, CH); 6.85-6.89 (m, 4H, $\text{Ar}'\text{H}-3$, $\text{Ar}'\text{H}-5$); 6.95-6.99 (m, 4H, $\text{ArH}-3$, $\text{ArH}-5$); 7.31-7.35 (m, 2H, $\text{Ar}'\text{H}-6$); 7.36-7.40 (m, 4H, $\text{ArH}-4$, $\text{ArH}-6$); 8.50 (s, 2H, NCH); 12.89 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 65.58 H 4.77 N 5.10 gef.: C 65.38 H 4.93 N 4.81

meso-3,4-Bis(2-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (14)

Aus 25.07 mmol (6.12 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (7) und 50.0 mmol (6.21 g) 2-Fluorbenzaldehyd. Das Produkt wird in Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 22.42 mmol (10.23 g), 90 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_2$ (456.48)

feines, farbloses Pulver; Schmp.: 221 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3428$ w br; 3045 m br; 2886 m br; 2756 m br; 2653 w br; 1628 s; 1580 m; 1490 s; 1459 m; 1397 m br; 1277 s; 1228 m; 1151 m; 1044 m; 1025 m; 842 m; 755 s; 659 w

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 5.37$ (s, 2H, CH); 6.85 (t, ${}^3\text{J} = 7.7$ Hz, 4H, $\text{ArH}-3$, $\text{ArH}-5$); 7.13-7.23 (m, 4H, $\text{Ar}'\text{H}-3$, $\text{Ar}'\text{H}-5$); 7.29-7.34 (m, 6H, $\text{ArH}-4$, $\text{Ar}'\text{H}-4$, $\text{Ar}'\text{H}-6$); 7.45-7.49 (m, 2H, $\text{ArH}-6$); 8.50 (s, 2H, NCH); 12.89 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 73.67 H 4.86 N 6.14 gef.: C 73.80 H 4.88 N 6.12

meso-3,4-Bis(3-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (15)

Aus 25.01 mmol (6.12 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (7) und 50.0 mmol (6.21 g) 3-Fluorbenzaldehyd. Das Produkt wird in Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 21.21 mmol (9.87 g), 85 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_2 \times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (465.48)

leuchtend gelbes Pulver; Schmp.: 220 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3452$ w br; 2884 w; 1630 s; 1592 m; 1492 m; 1274 m; 1051 w; 753 s; 701 m

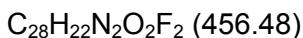
$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 5.15$ (s, 2H, CH); 6.86 (t, ${}^3\text{J} = 7.7$ Hz, 4H, $\text{ArH}-3$, $\text{Ar}'\text{H}-4$); 7.05-7.10 (m, 2H, $\text{Ar}'\text{H}-2$); 7.16-7.20 (m, 4H, $\text{ArH}-5$, $\text{Ar}'\text{H}-6$); 7.30-7.39 (m, 6H, $\text{ArH}-4$, $\text{ArH}-6$, $\text{Ar}'\text{H}-5$); 8.45 (s, 2H, NCH); 12.92 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 72.25 H 4.98 N 6.02 gef.: C 71.98 H 5.03 N 6.07

meso-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (16)

Aus 99.07 mmol (24.20 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 203.10 mmol (24.80 g) 4-Fluorbenzaldehyd. Das Produkt wird in Acetonitril umkristallisiert und in Methanol gewaschen.

Ausbeute: 56.02 mmol (25.57 g), 57 %



große, rhombische, gelbe Kristalle; Schmp.: 180 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3370 \text{ w}$; 3049 w; 2882 w; 1627 s; 1509 s; 1258 s; 1224 s; 842 m; 756 s

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.09$ (s, 2H, CH); 6.85-6.88 (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.16 (t, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.30-7.36 (m, 8H, ArH-4, ArH-6, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.45 (s, 2H, NCH); 13.03 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 73.67 H 4.86 N 6.14 gef.: C 73.67 H 4.93 N 5.97

meso-3,4-Bis(2,4-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (17)

Aus 6.03 mmol (1.47 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 12.0 mmol (1.71 g) 2,4-Difluorbenzaldehyd. Das Produkt wird in Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 4.75 mmol (2.34 g), 79 %



gelbes Pulver; Schmp.: 197 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3432 \text{ m}$; 3079 w; 2738 w; 1624 s; 1500 s; 1425 m br; 1276 m; 1144 m; 1093 w; 1056 m; 965 m; 839 m br; 760 m; 612 w

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.33$ (s, 2H, CH); 6.81-6.89 (m, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.10-7.15 (m, 2H, ArH-3); 7.20-7.26 (m, 2H, ArH-5); 7.29-7.38 (m, 4H, ArH-4, Ar'H-6); 7.49 (q, 2H, ArH-6); 8.53 (s, 2H, NCH); 12.78 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 68.29 H 4.09 N 5.69 gef.: C 68.15 H 3.97 N 5.72

meso-3,4-Bis(2,5-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (18)

Aus 6.02 mmol (1.47 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 12.0 mmol (1.71 g) 2,5-Difluorbenzaldehyd. Das Produkt wird in Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 5.04 mmol (2.48 g), 84 %



feines, farbloses Pulver; Schmp.: 244 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ w br}; 3083 \text{ w br}; 2916 \text{ w br}; 1630 \text{ s}; 1579 \text{ m}; 1494 \text{ s}; 1392 \text{ m}; 1278 \text{ m}; 1177 \text{ m}; 1045 \text{ m}; 817 \text{ m}; 782 \text{ m}; 753 \text{ s}; 743 \text{ s}; 659 \text{ w}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 5.38 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.87 \text{ (t, } ^3\text{J} = 8.0 \text{ Hz, 4H, ArH-3, Ar'H-4); 7.15-7.36 \text{ (m, 8H, ArH-4, ArH-5, Ar'H-3, Ar'H-6); 7.38 \text{ (m, 2H, ArH-6); 8.54 \text{ (s, 2H, NCH); 12.65 \text{ (s, 2H, ArOH)}}$

CHN: ber.: C 68.29 H 4.09 N 5.69 gef.: C 68.08 H 4.02 N 5.65

meso-3,4-Bis(2,6-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (19)

Aus 6.02 mmol (1.47 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (7) und 12.0 mmol (1.71 g) 2,6-Difluorbenzaldehyd. Das Produkt wird in Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 4.38 mmol (2.16 g), 73 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (492.46)

farbloses Pulver; Schmp.: 261 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ w br}; 3056 \text{ w br}; 2863 \text{ w br}; 2659 \text{ w br}; 1626 \text{ s}; 1580 \text{ m br}; 1469 \text{ s}; 1404 \text{ w br}; 1279 \text{ s}; 1214 \text{ m}; 1041 \text{ m}; 991 \text{ s}; 835 \text{ m}; 792 \text{ m}; 753 \text{ s}; 658 \text{ w}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 5.61 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.82 \text{ (t, } ^3\text{J} = 8.0 \text{ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.14 \text{ (t, } ^3\text{J} = 9.1 \text{ Hz, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.28-7.34 \text{ (m, 4H, ArH-4, Ar'H-4); 7.38-7.45 \text{ (m, 2H, ArH-6); 8.50 \text{ (s, 2H, NCH); 12.75 \text{ (s, 2H, ArOH)}}$

CHN: ber.: C 68.29 H 4.09 N 5.69 gef.: C 68.23 H 4.09 N 5.57

meso-3,4-Bis(3,4-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (20)

Aus 6.02 mmol (1.47 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (7) und 12.0 mmol (1.71 g) 3,4-Difluorbenzaldehyd. Das Produkt wird in Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 4.66 mmol (2.29 g), 78 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (492.46)

leuchtend gelbes Pulver; Schmp.: 216 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 4320 \text{ w br}; 3061 \text{ m}; 2923 \text{ m}; 2728 \text{ m}; 2635 \text{ m}; 2583 \text{ m}; 1626 \text{ s br}; 1579 \text{ s}; 1520 \text{ s}; 1494 \text{ s}; 1434 \text{ s}; 1275 \text{ s br}; 1206 \text{ s}; 1151 \text{ s}; 1116 \text{ s}; 1036 \text{ m}; 1008 \text{ m}; 905 \text{ m}; 780 \text{ s}; 756 \text{ s}; 624 \text{ m}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 5.14$ (s, 2H, CH); 6.85-6.88 (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.17 (m, 2H, Ar'H-2); 7.31-7.47 (m, 8H, ArH-4, ArH-6, Ar'H-5, Ar'H-6); 8.44 (s, 2H, NCH); 12.78 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 68.29 H 4.09 N 5.69 gef.: C 68.50 H 3.99 N 5.51

***meso*-3,4-Bis(3-hydroxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (21)**

Aus 2.50 mmol (611.7 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 5.0 mmol (611.0 mg) 3-Hydroxybenzaldehyd. Das Produkt wird in Methanol gewaschen.

Ausbeute: 1.93 mmol (872.8 mg), 77 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (470.52)

leuchtend gelbes Pulver; Schmp.: 223 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3368$ m br; 3055 m br; 2879 w br; 2730 w br; 1626 s br; 1492 m; 1457 m; 1277 s; 1153 m; 998 w; 757 s; 701 m; 620 w

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 4.89$ (s, 2H, CH); 6.59 (d, $^3\text{J} = 9.0$ Hz, 2H, Ar'H-4); 6.77 (m, 8H, ArH-3, ArH-5, Ar'H-2, Ar'H-6); 7.08 (t, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 2H, Ar'H-5); 7.30 (m, 4H, ArH-4, ArH-6); 8.40 (s, 2H, NCH); 9.37 (s, 2H, ArOH); 13.22 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 71.47 H 5.57 N 5.95 gef.: C 71.66 H 5.66 N 6.16

***meso*-3,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (22)**

Aus 2.50 mmol (611.8 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 5.0 mmol (610.7 mg) 4-Hydroxybenzaldehyd. Das Produkt wird in Methanol gewaschen.

Ausbeute: 2.13 mmol (963.4 mg), 85 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (452.50)

feines, dunkelgelbes Pulver; Schmp.: 223 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3364$ m br; 3026 m br; 2879 m br; 2612 m br; 1626 s br; 1515 s; 1458 m br; 1381 m br; 1276 s; 1257 s; 1234 s br; 1166 m br; 836 m; 757 s

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 4.85$ (s, 2H, CH); 6.67 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 6.82-6.86 (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.09 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 7.28-7.31 (m, 4H, ArH-4, ArH-6); 8.38 (s, 2H, NCH); 9.34 (s, 2H, ArOH); 13.30 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 74.34 H 5.31 N 6.19 gef.: C 73.94 H 5.22 N 5.96

***meso*-3,4-Bis(3-acetoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien
(23)**

Aus 2.29 mmol (559.1 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 4.57 mmol (750.0 mg) 3-Acetoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 1.16 mmol (653.8 mg), 51 %

$C_{32}H_{28}N_2O_6 \times 1.5 H_2O$ (563.57)

feines, weißgelbes Pulver; Schmp.: 189 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3430 w br; 3058 w br; 2876 w br; 1764 s; 1627 s; 1488 m; 1278 m; 1205 s br; 758 m

1H -NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): δ = 2.25 (s, 6H, OCH₃); 5.11 (s, 2H, CH); 6.85 (t, ³J = 6.8 Hz, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.00 (m, 2H, Ar'H-4); 7.15 (m, 2H, Ar'H-2); 7.20 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, Ar'H-6); 7.29-7.35 (m, 6H, ArH-4, ArH-6, Ar'H-5); 8.43 (s, 2H, NCH); 12.95 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 71.63 H 5.26 N 5.22 gef.: C 68.01 H 5.28 N 4.77

***meso*-3,4-Bis(4-acetoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien
(24)**

Aus 2.29 mmol (558.3 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 4.57 mmol (750.0 mg) 4-Acetoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 1.65 mmol (917.0 mg), 72 %

$C_{32}H_{28}N_2O_6 \times H_2O$ (554.57)

hellgelbes Pulver; Schmp.: 218 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3437 w br; 2876 w; 1756 m; 1628 s; 1504 m; 1203 s; 1017 w; 913 w; 758 m

1H -NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): δ = 2.22 (s, 6H, OCH₃); 5.09 (s, 2H CH); 6.84-6.87 (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.07 (d, ³J = 8,6 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.30-7.36 (m, 8H, ArH-4, ArH-6, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.36 (s, 2H, NCH); 13.42 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 69.30 H 5.45 N 5.05 gef.: C 69.38 H 5.18 N 4.77

***meso*-3,4-Bis(4-trifluormethylphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (25)**

Aus 1.44 mmol (351.0 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 2.91 mmol (506.1 mg) 4-Trifluormethylbenzaldehyd.

Ausbeute: 1.0 mmol (558.2 mg), 70 %

$C_{30}H_{22}F_6N_2O_2$ (556.50)

große, gelbe, rhombische Kristalle; Schmp.: 197 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ w br}; 3056 \text{ w br}; 2882 \text{ w br}; 1629 \text{ s}; 1580 \text{ w}; 1418 \text{ w}; 1327 \text{ s}; 1278 \text{ m}; 1167 \text{ m}; 1126 \text{ s br}; 1068 \text{ s}; 1018 \text{ m}; 829 \text{ w}; 757 \text{ m}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.28 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.87 \text{ (m, 4H, ArH-3, ArH-5)}; 7.32-7.37 \text{ (m, 4H, ArH-4, ArH-6)}; 7.55 \text{ (d, } ^3\text{J} = 8.1 \text{ Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6)}; 7.71 \text{ (d, } ^3\text{J} = 8.2 \text{ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5)}; 8.52 \text{ (s, 2H, NCH)}; 12.86 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 64.75 H 3.98 N 5.03 gef.: C 64.74 H 4.16 N 5.10

***meso*-3,4-Bis(4-nitrophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (26)**

Aus 2.50 mmol (611.3 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 5.0 mmol (755.8 mg) 4-Nitrobenzaldehyd. Das Produkt wird in Methanol gewaschen.

Ausbeute: 1.26 mmol (644.4 mg), 50 %

C₂₈H₂₂N₄O₆ (510.50)

feines, hellorangefarbenes Pulver; Schmp.: 208 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ m br}; 2868 \text{ w}; 1628 \text{ s}; 1523 \text{ s}; 1347 \text{ s}; 1277 \text{ m}; 1152 \text{ w}; 857 \text{ w}; 756 \text{ m}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.38 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.82-6.89 \text{ (m, 4H, ArH-3, ArH-5)}; 7.29-7.40 \text{ (m, 4H, ArH-4, ArH-6)}; 7.61 \text{ (AA'BB', } ^3\text{J} = 8.7 \text{ Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6)}; 8.21 \text{ (AA'BB', } ^3\text{J} = 8.7 \text{ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5)}; 8.55 \text{ (s, 2H, NCH)}; 12.68 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 65.88 H 4.34 N 10.97 gef.: C 65.95 H 4.22 N 10.82

***meso*-3,4-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (27)**

Aus 20.76 mmol (5.07 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 41.5 mmol (6.19 g) 4-Dimethylaminobenzaldehyd.

Ausbeute: 12.65 mmol (6.52 g), 61 %

C₃₂H₃₄N₄O₂ x 0.5 H₂O (515.64)

farbloses Pulver; Schmp.: 203 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3007 \text{ s br}; 2884 \text{ s br}; 2858 \text{ s br}; 2638 \text{ m br}; 1640 \text{ s}; 1604 \text{ s br (C=N)}; 1528 \text{ s}; 1469 \text{ s}; 1365 \text{ s}; 1313 \text{ s}; 1254 \text{ s br}; 1178 \text{ s br}; 817 \text{ s}; 755 \text{ s}$

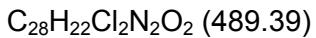
$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 2.82 \text{ (s, 12H, N(OCH}_3)_2\text{)}; 4.89 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.64 \text{ (AA'BB', } ^3\text{J} = 8.7 \text{ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5)}; 6.83 \text{ (m, 4H, ArH-3, ArH-5)}; 7.14 \text{ (AA'BB', } ^3\text{J} = 8.7 \text{ Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6)}; 7.26-7.30 \text{ (m, 4H, ArH-4, ArH-6)}; 8.40 \text{ (s, 2H, NCH)}; 13.41 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 74.54 H 6.84 N 10.87 gef.: C 74.74 H 6.70 N 10.86

meso-3,4-Bis(2-chlorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (28)

Aus 1.51 mmol (368.9 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (**7**) und 3.02 mmol (425.1 mg) 2-Chlorbenzaldehyd.

Ausbeute: 1.32 mmol (644.4 mg), 87 %



leicht hellgelbes Pulver; Schmp.: 220 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3434$ w br; 3055 w; 1624 s; 1494 m; 1278 m; 1040 w; 754 s

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.57$ (s, 2H, CH); 6.85-6.88 (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.28-7.33 (m, 4H, Ar'H-4, Ar'H-6); 7.36-7.41 (m, 6H, ArH-4, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.48 (d, ³J = 7.4 Hz, 2H, ArH-6); 8.53 (s, 2H, NCH); 12.81 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 68.72 H 4.53 N 5.72 gef.: C 68.71 H 4.76 N 5.70

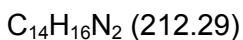
11.2.1.4 Synthese der *meso*-1,2-Diamino-1,2-diarylethan – Derivate**Allgemeine Vorschrift zur Synthese der *meso*-1,2-Diamino-1,2-diarylethan – Derivate:**

0.100 mol *meso*-3,4-Diaryl-1,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (siehe 11.2.1.3) werden in 200 ml 6 N H₂SO₄ suspendiert und zum Sieden erhitzt. Der freiwerdende Salicylaldehyd wird mittels Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wobei die Temperatur des Heizbades so eingestellt wird, dass die Flüssigkeitsmenge konstant bleibt. Sobald im Destillat kein Salicylaldehyd mehr nachzuweisen ist (DC-Kontrolle), wird die noch heiße Lösung filtriert und unter Eiskühlung mit 20 %-iger NaOH alkalisiert. Die ausgefallene Base wird mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt kann durch Umkristallisation der entsprechenden Hydrochloride gereinigt werden.

***meso*-1,2-Diamino-1,2-diphenylethan (29)**

Aus 32.67 mmol (15.55 g) *meso*-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**8**).

Ausbeute: 32.67 mmol (6.94 g), 92 %



weißes Pulver; Schmp.: 119 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3422 \text{ w br}; 3347 \text{ m}; 3274 \text{ m}; 2875 \text{ m}; 1592 \text{ m br}; 1493 \text{ m}; 1453 \text{ m}; 914 \text{ s br}; 790 \text{ m}; 759 \text{ s}; 700 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 1.59 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{)}; 3.90 \text{ (s, 2H, CH)}; 7.17\text{-}7.27 \text{ (m, 10H, ArH)}$

CHN: ber.: C 79.21 H 7.60 N 13.20 gef.: C 79.01 H 7.60 N 13.21

meso-1,2-Diamino-1,2-bis(2-methoxyphenyl)ethan (30)

Aus 20.59 mmol (10.08 g) *meso*-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**9**).

Ausbeute: 18.29 mmol (4.98 g), 87 %

C₁₆H₂₀N₂O₂ x 0.25 H₂O (276.84)

hellbraunes Pulver; Schmp.: 84 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3368 \text{ m (NH)}; 2939 \text{ w}; 2836 \text{ w (OCH}_3\text{)}; 1596 \text{ m}; 1493 \text{ s}; 1463 \text{ s}; 1292 \text{ m}; 1240 \text{ s}; 1021 \text{ s}; 877 \text{ m br}; 753 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 1.72 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{)}; 3.54 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{)}; 4.42 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.78\text{-}6.82 \text{ (m, 4H, ArH-3, ArH-5)}; 7.07\text{-}7.13 \text{ (m, 4H, ArH-4, ArH-6)}$

CHN: ber.: C 69.04 H 7.48 N 10.06 gef.: C 69.36 H 7.45 N 10.08

meso-1,2-Diamino-1,2-bis(3-methoxyphenyl)ethan (31)

Aus 31.08 mmol (15.06 g) *meso*-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**10**).

Ausbeute: 28.6 mmol (7.80 g), 92 %

C₁₆H₂₀N₂O₂ (272.34)

farbloses Pulver; Schmp.: 120 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3349 \text{ s (NH)}; 3262 \text{ m}; 2852 \text{ s}; 2834 \text{ m (OCH}_3\text{)}; 1596 \text{ s br}; 1492 \text{ s}; 1461 \text{ s}; 1345 \text{ s}; 1271 \text{ s}; 1253 \text{ s}; 1149 \text{ s}; 1038 \text{ s}; 900 \text{ s}; 857 \text{ s}; 793 \text{ s}; 698 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 1.62 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{)}; 3.69 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{)}; 3.86 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.75\text{-}6.81 \text{ (m, 6H, ArH-2, ArH-4, ArH-6)}; 7.14\text{-}7.18 \text{ (m, 2H, ArH-5)}$

CHN: ber.: C 70.56 H 7.40 N 10.29 gef.: C 70.52 H 7.41 N 10.21

meso-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (32)

Aus 32.23 mmol (15.49 g) *meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**11**).

Ausbeute: 23.94 mmol (6.52 g), 74 %

C₁₆H₂₀N₂O₂ (272.34)

farbloses Pulver; Schmp.: 150 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3368 \text{ w (NH); } 2961 \text{ w; } 2906 \text{ w; } 2831 \text{ w (OCH}_3\text{); } 1612 \text{ m; } 1511 \text{ s; }$
 $1460 \text{ m; } 1249 \text{ s; } 1176 \text{ s; } 1028 \text{ s; } 835 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 1.48 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{); } 3.72 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{); } 3.79 \text{ (s, 2H, CH); }$
 $6.84 \text{ (AA'BB', } ^4\text{J} = 1.8 \text{ Hz, } ^3\text{J} = 8.7 \text{ Hz, 4H, ArH-3, ArH-5); } 7.12 \text{ (AA'BB', }$
 $^4\text{J} = 1.8 \text{ Hz, } ^3\text{J} = 8.7 \text{ Hz, 4H, ArH-2, ArH-6)}$

CHN: ber.: C 70.56 H 7.40 N 10.29 gef.: C 70.66 H 7.36 N 10.09

meso-1,2-Diamino-1,2-bis(2-fluorophenyl)ethan (33)

Aus 15.74 mmol (7.18 g) *meso*-3,4-Bis(2-fluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**12**).

Ausbeute: 13.49 mmol (3.35 g), 86 %

C₁₄H₁₄F₂N₂ (248.27)

weiße Kristalle, perlmuttartig glänzend; Schmp.: 107 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3357 \text{ s; } 3283 \text{ s; } 2941 \text{ m; } 1585 \text{ s; } 1491 \text{ s; } 1451 \text{ s; } 1216 \text{ s; } 1177 \text{ s; } 915 \text{ s br; }$
 $827 \text{ s; } 758 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 1.86 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{); } 4.35 \text{ (s, 2H, CH); } 6.97 \text{ (m, 2H, ArH-3); }$
 $7.06 \text{ (m, 2H, ArH-5); } 7.17\text{-}7.23 \text{ (m, 2H, ArH-4); } 7.27\text{-}7.31 \text{ (m, 2H, ArH-6)}$

CHN: ber.: C 67.73 H 5.68 N 11.28 gef.: C 67.83 H 5.56 N 11.45

meso-1,2-Diamino-1,2-bis(3-fluorophenyl)ethan (34)

Aus 14.22 mmol (6.49 g) *meso*-3,4-Bis(3-fluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**15**).

Ausbeute: 12.96 mmol (3.22 g), 91 %

C₁₄H₁₄F₂N₂ (248.27)

hellbraunes Pulver; Schmp.: 65 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3354 \text{ m; } 3274 \text{ m; } 2889 \text{ m; } 1589 \text{ s; } 1484 \text{ s; } 1447 \text{ s; } 1245 \text{ s br; } 911 \text{ s br; }$
 $880 \text{ s br; } 790 \text{ s; } 699 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 1.74 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{); } 3.96 \text{ (s, 2H, CH); } 6.99 \text{ (t, }$
 $^3\text{J} = 9.6 \text{ Hz, 6H, ArH-2, ArH-4, ArH-6); } 7.23\text{-}7.29 \text{ (m, 2H, ArH-5)}$

CHN: ber.: C 67.73 H 5.68 N 11.28 gef.: C 67.80 H 5.58 N 11.16

meso-1,2-Diamino-1,2-bis(4-fluorophenyl)ethan (35)

Aus 66.86 mmol (30.52 g) *meso*-3,4-Bis(4-fluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**16**).

Ausbeute: 63.28 mmol (15.71 g), 95 %

$C_{14}H_{14}F_2N_2$ (248.27)

farblose, glänzende Kristalle; Schmp.: 98 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3385 \text{ m}$; 3043 s; 2869 m; 1603 s; 1508 s; 1227 s; 1153 m; 839 s br; 743 m; 637 w

1H -NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 1.67$ (s, 4H, NH₂); 3.92 (s, 2H, CH); 7.05 (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.19 (m, 4H, ArH-2, ArH-6)

CHN: ber.: C 67.73 H 5.68 N 11.28 gef.: C 67.54 H 5.59 N 11.40

11.2.1.5 Verschieden substituierte meso-1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der verschieden substituierten meso-1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate:

Die Synthese der verschiedenen substituierten meso-1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate erfolgt analog der Darstellung der meso-3,4-Diaryl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate (vgl. Kapitel 11.2.1.3). Dabei werden die meso-1,2-Diamino-1,2-diarylethan – Derivate mit verschiedenen substituierten Benzaldehyden kombiniert. Die erhaltenen Produkte werden mit wenig eiskaltem Ether gewaschen und in der Trockenpistole über CaSO₄ bei 70 °C getrocknet.

meso-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (36)

Aus 1.75 mmol (477.7 mg) meso-1,2-Diamino-1,2-bis(2-methoxyphenyl)ethan (**30**) und 3.52 mmol (486.4 mg) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd.

Ausbeute: 1.68 mmol (859.2 mg), 96 %

$C_{30}H_{28}N_2O_6$ (512.55)

orangefarbenes Pulver; Schmp.: 241 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3420 \text{ m br}$; 2839 m (OCH₃); 2600 w br; 1623 s (C=N); 1535 m; 1496 s; 1464 s; 1370 m; 1246 s; 1226 s; 1177 m; 1122 m; 1043 m; 976 w; 848 m; 754 m

1H -NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.67$ (s, 6H, OCH₃); 5.43 (s, 2H, CH); 6.62 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H, ArH-4); 6.77-6.82 (m, 4H, ArH-3, Ar'H-3); 6.88-6.94 (q, 4H, Ar'H-4, Ar'H-5); 7.20-7.24 (t, ³J = 7.6 Hz, 4H, ArH-6, Ar'H-6); 8.38 (s, 2H, NCH); 8.97 (s, 2H, ArOH); 13.51 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 70.30 H 5.51 N 5.47 gef.: C 70.10 H 5.63 N 5.38

***meso*-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (37)**

Aus 2.02 mmol (550.8 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(3-methoxyphenyl)ethan (**31**) und 4.0 mmol (552.9 mg) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd.

Ausbeute: 1.88 mmol (964.8 mg), 94 %

C₃₀H₂₈N₂O₆ (512.55)

orangefarbenes Pulver; Schmp.: 245 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3422 \text{ m br}$; 2835 m (OCH₃); 2360 w; 1628 s; 1599 s; 1492 m; 1466 s; 1385 m br; 1270 s br; 1227 m; 1164 m; 1033 m br; 850 w br; 782 m; 732 m; 702 m; 614 w

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.68$ (s, 6H, OCH₃); 5.03 (s, 2H, CH); 6.65 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, Ar'H-4); 6.63-6.90 (m, 10H, ArH-4, ArH-5, ArH-6, Ar'H-2, Ar'H-6); 7.22 (t, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar'H-5); 8.43 (s, 2H, NCH); 8.62 (s, 2H, ArOH); 13.34 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 70.30 H 5.51 N 5.47 gef.: C 70.03 H 5.44 N 5.56

***meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (38)**

Aus 2.52 mmol (625.8 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (**32**) und 5.03 mmol (694.6 mg) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd.

Ausbeute: 2.44 mmol (1.25 g), 97 %

C₃₀H₂₈N₂O₆ (512.55)

leuchtend gelbes Pulver; Schmp.: 214 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3413 \text{ m br}$; 2837 w (OCH₃); 1626 s; 1513 s; 1465 s; 1340 m; 1272 s br; 1224 s br; 1177 s; 1031s; 845 m; 736 m

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.70$ (s, 6H, OCH₃); 4.99 (s, 2H, CH); 6.65 (t, ³J = 7.9 Hz, 2H, ArH-4); 6.74-6.77 (dd, ⁴J = 1.3 Hz, ³J = 7.9 Hz, 2H, ArH-5); 6.81-6.83 (m, 2H, ArH-6); 6.87 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.22 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.40 (s, 2H, NCH); 9.00 (s, 2H, ArOH); 13.38 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 70.30 H 5.51 N 5.47 gef.: C 70.06 H 5.55 N 5.64

***meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,4-dihydroxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (39)**

Aus 5.07 mmol (1.38 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (**32**) und 10.07 mmol (1.39 g) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd.

Ausbeute: 4.86 mmol (2.49 g), 96 %

C₃₀H₂₈N₂O₆ (512.55)

feines, hellgelbes Pulver; Schmp.: Zersetzung ab 260 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3420 \text{ m br}$; 2837 w (OCH₃); 1624 s br; 1513 s; 1474 s; 1253 s br; 1223 s br; 1178 s; 1120 m; 1029 m; 834 m

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.70$ (s, 6H, OCH₃); 4.83 (s, 2H, CH); 6.16 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2H, ArH-3); 6.23 (dd, ⁴J = 2.3 Hz, ³J = 8.5 Hz, 2H, ArH-5); 6.84 (AA'BB', ³J = 8.8 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.06 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, ArH-6); 7.17 (AA'BB', ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.23 (s, 2H, NCH); 10.00 (s, 2H, ArOH); 13.56 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 70.30 H 5.51 N 5.47 gef.: C 70.27 H 5.44 N 5.43

***meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (40)**

Aus 2.50 mmol (681.5 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (**32**) und 5.00 mmol (690.6 mg) 2,5-Dihydroxybenzaldehyd.

Ausbeute: 2.32 mmol (1.19 g), 93 %

C₃₀H₂₈N₂O₆ (512.55)

dunkel orangefarbenes Pulver; Schmp.: 223 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3393 \text{ s br}$; 2838 w (OCH₃); 1634 s; 1594 s; 1510 s; 1250 s; 1176 m; 1031 w; 834 m; 793 m

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.70$ (s, 6H, OCH₃); 4.91 (s, 2H, CH); 6.67 (m, 4H, ArH-3, ArH-4); 6.74 (m, 2H, ArH-6); 6.86 (AA'BB', ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.20 (AA'BB', ³J = 8.6 Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.31 (s, 2H, NCH); 8.96 (s, 2H, ArOH); 12.40 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 70.30 H 5.51 N 5.47 gef.: C 70.29 H 5.87 N 5.43

***meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (41)**

Aus 5.03 mmol (1.37 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (**32**) und 10.40 mmol (1.58 g) 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 4.63 mmol (2.50 g), 92 %

C₃₂H₃₂N₂O₆ (540.61)

gelbes Pulver; Schmp.: 212 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ m br}$; 2936 w br; 2836 w (OCH_3); 1626 s; 1513 s; 1464 s; 1252 s; 1176 m; 1033 m; 838 m br; 737 m

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.70$ (s, 6H, OCH_3); 3.76 (s, 6H, OCH_3); 4.98 (s, 2H, CH); 6.77 (t, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H, ArH-4); 6.88 (t, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 6H, ArH-5, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.01 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH-6); 7.22 (AA'BB', $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.42 (s, 2H, NCH); 13.44 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 71.09 H 5.97 N 5.18 gef.: C 70.98 H 5.96 N 5.16

***meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (42)**

Aus 2.50 mmol (681.3 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (**32**) und 5.0 mmol (760.7 mg) 2-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 2.26 mmol (1.22 g), 90 %

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ (540.61)

leuchtend hellgelbes Pulver; Schmp.: 201 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3428 \text{ w br}$; 3004 m; 2958 m; 2836 m (OCH_3); 2633 w br; 1624 s br; 1580 s; 1512 s; 1292 s; 1249 s; 1166 s; 1137 s; 1137 s; 1115 s; 1032 s; 965 m; 836 s; 645 w

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.70$ (s, 6H, OCH_3); 3.74 (s, 6H, OCH_3); 4.89 (s, 2H, CH); 6.35 (d, $^4J = 2.3 \text{ Hz}$, 2H, ArH-3); 6.39 (m, 2H, ArH-5); 6.85 (AA'BB', $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.17-7.21 (q, 6H, ArH-6, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.29 (s, 2H, NCH); 13.74 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 71.09 H 5.97 N 5.18 gef.: C 71.02 H 5.94 N 5.13

***meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (43)**

Aus 2.50 mmol (682.0 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (**32**) und 5.0 mmol (760.7 mg) 2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 2.18 mmol (1.18 g), 87%

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ (540.61)

hellgelbes Pulver; Schmp.: 174 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3430 \text{ w br}; 3000 \text{ w}; 2933 \text{ w br}; 2825 \text{ m}; 1635 \text{ s}; 1586 \text{ s}; 1512 \text{ s}; 1492 \text{ s}; 1271 \text{ s}; 1251 \text{ s}; 1177 \text{ s}; 1159 \text{ s}; 1038 \text{ s}; 823 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.66 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{)}; 3.70 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{)}; 4.96 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.77 \text{ (d, } ^3\text{J} = 8.6 \text{ Hz, 2H, ArH-4)}; 6.88 \text{ (m, 6H, ArH-3, Ar'H-3, Ar'H-5)}; 6.93 \text{ (d, } ^4\text{J} = 3.1 \text{ Hz, 2H, ArH-6)}; 7.23 \text{ (AA'BB', } ^3\text{J} = 8.6 \text{ Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6)}; 8.38 \text{ (s, 2H, NCH)}; 12.62 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 71.09 H 5.97 N 5.18 gef.: C 71.43 H 5.88 N 5.41

***meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (44)**

Aus 2.49 mmol (617.2 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-fluorphenyl)ethan (**35**) und 5.02 mmol (693.5 mg) 2,5-Dihydroxybenzaldehyd.

Ausbeute: 1.62 mmol (789.8 mg), 65 %

C₂₈H₂₂F₂N₂O₄ (488.48)

dunkelgelbes Pulver; Schmp.: 205 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3391 \text{ s br}; 2877 \text{ m br}; 1635 \text{ s}; 1591 \text{ s}; 1508 \text{ s}; 1282 \text{ s br}; 1224 \text{ s br}; 1158 \text{ s}; 1058 \text{ m}; 833 \text{ s br}; 805 \text{ s}; 789 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.02 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.70 \text{ (t, } ^3\text{J} = 8.3 \text{ Hz, 4H, ArH-3, ArH-4)}; 6.77 \text{ (m, 2H, ArH-6)}; 7.16 \text{ (t, } ^3\text{J} = 8.9 \text{ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5)}; 7.32 \text{ (m, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6)}; 8.35 \text{ (s, 2H, NCH)}; 9.00 \text{ (s, 2H, ArOH)}; 12.22 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 68.85 H 4.54 N 5.73 gef.: C 69.02 H 4.73 N 5.52

***meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (45)**

Aus 5.0 mmol (1.24 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-fluorphenyl)ethan (**35**) und 10.0 mmol (1.52 mg) 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 4.54 mmol (2.34 g), 91 %

C₃₀H₂₆F₂N₂O₄ (516.54)

dunkelgelbes Pulver; Schmp.: 208 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3435 \text{ w br}; 3067 \text{ w}; 2963 \text{ w}; 2940 \text{ w br}; 2879 \text{ w br}; 2840 \text{ w br}; 2716 \text{ w br}; 1626 \text{ s}; 1509 \text{ s}; 1467 \text{ s}; 1254 \text{ s}; 1226 \text{ s}; 1080 \text{ s}; 969 \text{ m}; 839 \text{ s}; 737 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.77 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{)}; 5.08 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.79 \text{ (t, } ^3\text{J} = 7.9 \text{ Hz, 2H, ArH-4)}; 6.91 \text{ (dd, } ^4\text{J} = 1.3 \text{ Hz, } ^3\text{J} = 7.9 \text{ Hz, 2H, ArH-5)}; 7.03 \text{ (dd, } ^4\text{J} = 1.2 \text{ Hz, } ^3\text{J} = 8.0 \text{ Hz, 2H, ArH-6)}; 7.16 \text{ (t, } ^3\text{J} = 8.9 \text{ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5)}; 7.31-7.35 \text{ (m, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6)}; 8.45 \text{ (s, 2H, NCH)}; 13.23 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 69.76 H 5.07 N 5.42 gef.: C 69.74 H 5.17 N 5.33

***meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (46)**

Aus 2.52 mmol (624.9 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-fluorphenyl)ethan (**35**) und 5.0 mmol (761.5 mg) 2-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 2.15 mmol (1.11 g), 86 %

C₃₀H₂₆F₂N₂O₄ (516.54)

leuchtend hellgelbes Pulver; Schmp.: 226 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3073 w; 3007 m; 2943 m; 2894 m; 2842 m; 2649 m br; 2461 m br; 1618 s br; 1574 s br, 1407 s; 1296 s; 1223 s br; 1167 s; 1132 s; 1058 s; 1028 s; 860 s; 848 s; 797 s

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): δ = 3.75 (s, 6H, OCH₃); 4.98 (s, 2H, CH); 6.38-6.44 (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.15 (t, ³J = 8.8 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.21 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, ArH-6); 7.30 (m, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.32 (s, 2H, NCH); 13.54 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 69.76 H 5.07 N 5.42 gef.: C 69.73 H 5.18 N 5.32

***meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (47)**

Aus 2.52 mmol (626.3 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-fluorphenyl)ethan (**35**) und 5.0 mmol (761.5 mg) 2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 1.90 mmol (857.6 mg), 76 %

C₃₀H₂₆F₂N₂O₄ (516.54)

feine, hellgelbe Kristalle; Schmp.: 198 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3428 w br; 2941 w br; 2836 w (OCH₃); 1633 s; 1587 s; 1509 s; 1492 s; 1271 s; 1226 s; 1157 s; 1061 m; 832 m; 771 m

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): δ = 3.67 (s, 6H, OCH₃); 5.06 (s, 2H, CH); 6.79 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, ArH-4); 6.93 (m, 4H, ArH-3, ArH-6); 7.16 (t, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.34 (m, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.41 (s, 2H, NCH); 12.41 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 69.76 H 5.07 N 5.42 gef.: C 69.85 H 5.19 N 5.33

11.2.1.6 Identisch substituierte *meso*-1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der identisch substituierten *meso*-1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate:

Die identisch substituierten *meso*-1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate sind die Vorstufen der *d,l*-1,2-Diamino-1,2-diarylethan – Derivate (Kapitel 11.2.1.7). Ihre Synthese erfolgt ebenfalls analog der Darstellung der *meso*-3,4-Diaryl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-diene (Kapitel 11.2.1.3). Dabei werden die *meso*-1,2-Diamino-1,2-diarylethan – Derivate mit identisch substituierten Benzaldehyden umgesetzt. Die dabei erhaltenen Produkte werden mit wenig eiskaltem Ether gewaschen und in der Trockenpistole bei 70 °C über CaSO₄ getrocknet.

meso-1,3,4,6-Tetrakisphenyl-2,5-diazahexa-1,5-dien (48)

Aus 10.62 mmol (2.25 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-diphenylethan (**29**) und 21.23 mmol (2.25 g) Benzaldehyd.

Ausbeute: 10.52 mmol (4.09 g), 99 %

C₂₈H₂₄N₂ (388.50)

farblose, glänzende Kristalle; Schmp.: 167 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3428 \text{ w br}; 3029 \text{ m}; 2849 \text{ m}; 1645 \text{ s}; 1452 \text{ m}; 1373 \text{ m}; 1218 \text{ w}; 1027 \text{ m}; 751 \text{ s}; 694 \text{ s}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 4.87 \text{ (s, 2H, CH)}; 7.14 \text{ (t, } ^3J = 7.3 \text{ Hz, 2H, Ar'H-4)}; 7.25 \text{ (t, } ^3J = 7.4 \text{ Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6)}; 7.36-7.44 \text{ (m, 10H, ArH-3, ArH-4, ArH-5, Ar'H-3, Ar'H-5)}; 7.62 \text{ (m, 4H, ArH-2, ArH-6)}; 8.12 \text{ (s, 2H, NCH)}$

CHN: ber.: C 86.56 H 6.23 N 7.21 gef.: C 86.52 H 6.22 N 7.23

meso-1,3,4,6-Tetrakis(2-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (49)

Aus 49.74 mmol (13.77 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-methoxyphenyl)ethan (**30**) und 100.0 mmol (13.62 g) 2-Methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 43.84 mmol (22.30 g), 88 %

C₃₂H₃₂N₂O₄ (508.57)

farbloses Pulver; Schmp.: 210 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3406 \text{ w br}; 2937 \text{ w br}; 2835 \text{ w (OCH}_3\text{)}; 1634 \text{ m}; 1560 \text{ m}; 1489 \text{ m}; 1465 \text{ m}; 1248 \text{ s}; 1029 \text{ m}; 753 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): δ = 3.68 (s, 6H, OCH₃); 3.78 (s, 6H, OCH₃); 5.32 (s, 2H, CH); 6.85 (m, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 6.95 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, ArH-5); 7.03 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, ArH-3); 7.12 (m, 2H, Ar'H-4); 7.37-7.42 (m, 2H, Ar'H-6); 7.44 (dd, ⁴J = 1.7 Hz, ³J = 7.9 Hz, ArH-4); 7.76-7.78 (dd, ⁴J = 1.6 Hz, ³J = 7.7 Hz, 2H, ArH-6); 8.51 (s, 2H, NCH)

CHN: ber.: C 75.57 H 6.34 N 5.51 gef.: C 75.59 H 6.18 N 5.57

meso-1,3,4,6-Tetrakis(3-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (50)

Aus 27.83 mmol (7.58 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(3-methoxyphenyl)ethan (**31**) und 55.67 mmol (7.65 g) 3-Methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 25.28 mmol (12.86 g), 91 %

C₃₂H₃₂N₂O₄ (508.57)

farbloses Pulver; Schmp.: 126 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3431 w br; 2939 m; 2875 m; 2836 m (OCH₃); 1640 s; 1585 s br; 1487 s; 1467 s; 1436 s; 1267 s br; 1155 s br; 1045 s; 870 s; 790 s; 702 s; 689 s

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): δ = 3.67 (s, 6H, OCH₃); 3.76 (s, 6H, OCH₃); 4.83 (s, 2H, CH); 6.72 (dd, ⁴J = 2.3 Hz, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar'H-4); 6.99 (d, ³J = 8.2 Hz, 6H, ArH-4, Ar'H-2, Ar'H-6); 7.14-7.21 (m, 6H, ArH-2, ArH-5; Ar'H-5); 7.31 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, ArH-6); 8.11 (s, 2H, NCH)

CHN: ber.: C 75.57 H 6.34 N 5.51 gef.: C 75.69 H 6.45 N 5.42

meso-1,3,4,6-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (51)

Aus 22.84 mmol (6.22 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (**32**) und 46.05 mmol (6.27 g) 4-Methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 22.71 mmol (11.55 g), 99 %

C₃₂H₃₂N₂O₄ (508.57)

farbloses Pulver; Schmp.: 178 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3432 w br; 3000 m; 2934 m; 2836 s (OCH₃); 1637 s; 1605 s (C=N); 1512 s; 1463 s; 1248 s br; 1164 s; 1031 s; 827 s

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): δ = 3.66 (s, 6H, OCH₃); 3.76 (s, 6H, OCH₃); 4.71 (s, 2H, CH); 6.78 (AA'BB', ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 6.93 (AA'BB', ³J = 8.7 Hz, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.29 (AA'BB', ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 7.56 (AA'BB', ³J = 8.7 Hz, 4H, ArH-2, ArH-6); 8.01 (s, 2H, NCH)

CHN: ber.: C 75.57 H 6.34 N 5.51 gef.: C 75.50 H 6.32 N 5.54

meso-1,3,4,6-Tetrakis(2-fluorphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (52)

Aus 12.37 mmol (3.07 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-fluorphenyl)ethan (**33**) und 24.98 mmol (3.10 g) 2-Fluorbenzaldehyd.

Ausbeute: 11.72 mmol (5.40 g), 95 %

$C_{28}H_{20}F_4N_2$ (460.47)

farblose, glänzende Kristalle; Schmp.: 186 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ w br}; 2903 \text{ w}; 1638 \text{ s}; 1583 \text{ m}; 1488 \text{ s}; 1457 \text{ s}; 1384 \text{ m}; 1236 \text{ s}; 1102 \text{ m}; 1023 \text{ m}; 811 \text{ m}; 756 \text{ s}$

1H -NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.33$ (s, 2H, CH); 7.07 (t, ³J = 9.3 Hz, 2H, Ar'H-3); 7.17-7.29 (m, 8H, ArH-3, ArH-5, Ar'H-4, Ar'H-5); 7.47-7.53 (m, 2H, Ar'H-6); 7.68-7.72 (m, 2H, ArH-4); 7.84 (m, 2H, ArH-6); 8.41 (s, 2H, NCH)

CHN: ber.: C 73.03 H 4.38 N 6.08 gef.: C 72.95 H 4.37 N 5.99

meso-1,3,4,6-Tetrakis(3-fluorphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (53)

Aus 10.76 mmol (2.67 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(3-fluorphenyl)ethan (**34**) und 21.92 mmol (2.72 g) 3-Fluorbenzaldehyd.

Ausbeute: 8.58 mmol (3.95 g), 80 %

$C_{28}H_{20}F_4N_2$ (460.47)

farblose, glänzende Kristalle; Schmp.: 152 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ m br}; 3074 \text{ w}; 2851 \text{ m}; 1647 \text{ s}; 1589 \text{ s}; 1486 \text{ s}; 1449 \text{ s}; 1374 \text{ m}; 1266 \text{ s}; 1138 \text{ m}; 972 \text{ w}; 785 \text{ s}; 691 \text{ m}$

1H -NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 4.92$ (s, 2H, CH); 6.98-7.03 (m, 2H, Ar'H-4); 7.21-7.33 (m, 8H, ArH-4, Ar'H-2, Ar'H-5, Ar'H-6); 7.46-7.50 (m, 6H, ArH-2, ArH-5, ArH-6); 8.17 (s, 2H, NCH)

CHN: ber.: C 73.03 H 4.38 N 6.08 gef.: C 73.07 H 4.55 N 6.19

meso-1,3,4,6-Tetrakis(4-fluorphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (54)

Aus 59.74 mmol (14.83 g) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-fluorphenyl)ethan (**35**) und 120.94 mmol (15.01 g) 4-Fluorbenzaldehyd.

Ausbeute: 53.45 mmol (24.61 g), 89 %

$C_{28}H_{20}F_4N_2$ (460.47)

farblose, glänzende Kristalle; Schmp.: 161 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3440 \text{ w br}; 2874 \text{ w}; 1637 \text{ m}; 1602 \text{ s (C=N)}; 1510 \text{ s}; 1382 \text{ w}; 1228 \text{ s}; 1152 \text{ m}; 1013 \text{ w}; 837 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 4.83$ (s, 2H, CH); 7.08 (t, $^3\text{J} = 8.8$ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.24 (t, $^3\text{J} = 8.8$ Hz, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.39-7.43 (m, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 7.69-7.73 (m, 4H, ArH-2, ArH-6); 8.13 (s, 2H, NCH)

CHN: ber.: C 73.03 H 4.38 N 6.08 gef.: C 72.95 H 4.28 N 6.08

11.2.1.7 Synthese der *d,l*-1,2-Diamino-1,2-diarylethan – Derivate

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der *d,l*-1,2-Diamino-1,2-diarylethan – Derivate:

0.100 mol identisch substituierte *meso*-1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate (siehe Kapitel 11.2.1.6) werden in einem 2 l-Dreihalskolben unter Röhren so lange erhitzt, bis die Kristallmasse völlig geschmolzen ist. Man röhrt noch 5 min und lässt die Schmelze dann abkühlen. Die erhaltene glasartige Masse wird mit 300 ml 3 N H_2SO_4 versetzt und so lange einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis kein Aldehyd mehr übergeht (DC-Kontrolle). Man filtriert die noch heiße Lösung, lässt sie abkühlen und saugt das auskristallisierte Sulfat ab. Das erhaltene Salz wird in wenig Wasser umkristallisiert, im Scheidetrichter mit 1 N NaOH versetzt und die freiwerdende Base mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die oben erhaltene Mutterlauge wird eingeengt, worauf nochmals Sulfat-Salz auskristallisiert, das - wie beschrieben - aufgearbeitet wird. Aus dem Filtrat wird mit 20 %-iger NaOH das nicht umgesetzte *meso*-1,2-Diamino-1,2-diarylethan freigesetzt und analog isoliert.

d,l-1,2-Diamino-1,2-diphenylethan (55)

Aus 25.3 mmol (9.81 g) *meso*-1,3,4,6-Tetrakisphenyl-2,5-diazahexa-1,5-dien (**48**).

Reaktionstemperatur in der Schmelze: ca. 223 °C

Ausbeute: 6.04 mmol (1.28 g), 24 %

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (212.29)

farbloses Pulver; Schmp.: 81 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3387$ m; 3355 m; 3272 m; 2884 m; 1600 m br; 1583 m br; 1547 w; 1490 m; 1452 m; 1262 w; 1065 m; 959 m; 933 m; 806 m; 767 s; 700 s

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 1.94$ (s, 4H, NH_2); 3.81 (s, 2H, CH); 7.06-7.15 (m, 10H, ArH-2, ArH-3, ArH-4 ArH-5, ArH-6)

CHN: ber.: C 79.21 H 7.60 N 13.20 gef.: 79.11 H 7.64 N 12.98

d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(2-methoxyphenylethan) (56)

Aus 22.91 mmol (11.65 g) *meso*-1,3,4,6-Tetrakis(2-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**49**).

Reaktionstemperatur in der Schmelze: ca. 207 °C

Ausbeute: 6.40 mmol (1.74 g), 28 %

C₁₆H₂₀N₂O₂ (272.34)

farbloses Pulver; Schmp.: 85 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3362 \text{ m}; 3269 \text{ w}; 2948 \text{ w}; 2833 \text{ w} (\text{OCH}_3); 1586 \text{ m}; 1490 \text{ s}; 1463 \text{ s}; 1249 \text{ s br}; 1029 \text{ m}; 931 \text{ m}; 752 \text{ s}; 680 \text{ w}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 1.93 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{)}; 3.65 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{)}; 4.21 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.77 \text{ (t, }^3\text{J} = 7.2 \text{ Hz, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.06 (t, }^3\text{J} = 7.7 \text{ Hz, 2H, ArH-4); 7.21 (d, }^3\text{J} = 7.1 \text{ Hz, 2H, ArH-6)}$

CHN: ber.: C 70.56 H 7.40 N 10.29 gef.: C 70.49 H 7.51 N 10.20

d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(3-methoxyphenylethan) (57)

Aus 16.00 mmol (8.13 g) *meso*-1,3,4,6-Tetrakis(3-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**50**).

Reaktionstemperatur in der Schmelze: ca. 164 °C

Ausbeute: 4.57 mmol (1.25 g), 29 %

C₁₆H₂₀N₂O₂ (272.34)

farbloses Pulver; Schmp.: 96 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ s br}; 3378 \text{ s}; 2836 \text{ m} (\text{OCH}_3); 2360 \text{ w}; 1605 \text{ s}; 1584 \text{ s}; 1488 \text{ s}; 1264 \text{ s br}; 1041 \text{ s}; 781 \text{ m}; 703 \text{ m}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 2.02 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{)}; 3.65 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{)}; 3.79 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.66 \text{ (d, }^3\text{J} = 7.2 \text{ Hz, 4H, ArH-2); 6.74 (d, }^3\text{J} = 7.2 \text{ Hz, 2H, ArH-4, ArH-6); 7.07 (t, }^3\text{J} = 8.0 \text{ Hz, 2H, ArH-5)}$

CHN: ber.: C 70.56 H 7.40 N 10.29 gef.: C 70.46 H 7.28 N 10.40

d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenylethan) (58)

Aus 22.7 mmol (11.55 g) *meso*-1,3,4,6-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**51**).

Reaktionstemperatur in der Schmelze: ca. 165 °C

Ausbeute: 8.4 mmol (2.29 g), 37 %

C₁₆H₂₀N₂O₂ (272.34)

farbloses Pulver; Schmp.: 112 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ m, br; } 3378 \text{ m; } 3174 \text{ w; } 2837 \text{ m (OCH}_3\text{); } 1609 \text{ s; } 1514 \text{ s; } 1460 \text{ m; }$
 $1250 \text{ s; } 1179 \text{ m; } 1026 \text{ m; } 838 \text{ m; } 715 \text{ w; } 674 \text{ w}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 1.95 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{); } 3.67 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{); } 3.74 \text{ (s, 2H, CH); }$
 $6.72 \text{ (AA'BB', } ^3\text{J} = 8.7 \text{ Hz, 4H, ArH-3, ArH-5); } 7.05 \text{ (AA'BB', } ^3\text{J} = 8.6 \text{ Hz, 4H, ArH-2, ArH-6)}$

CHN: ber.: C 70.56 H 7.40 N 10.29 gef.: C 70.74 H 7.55 N 9.98

d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(2-fluorophenylethan) (59)

Aus 10.88 mmol (5.01 g) *meso*-1,3,4,6-Tetrakis(2-fluorophenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**52**).

Reaktionstemperatur in der Schmelze: ca. 191 °C

Ausbeute: 1.08 mmol (268.8 mg), 10 %

C₁₄H₁₄F₂N₂ (248.27)

lange nadelförmige Kristalle; Schmp.: 85 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3422 \text{ m br; } 3379 \text{ s; } 3283 \text{ m br; } 2923 \text{ w; } 2870 \text{ w; } 2360 \text{ w; } 1582 \text{ m br; }$
 $1486 \text{ s; } 1454 \text{ m; } 1226 \text{ m; } 1096 \text{ w br; } 927 \text{ m br; } 805 \text{ w; } 762 \text{ s; } 672 \text{ w}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 2.03 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{); } 4.14 \text{ (s, 2H, CH); } 6.89 \text{ (t, } ^3\text{J} = 9.0 \text{ Hz, 2H, ArH-3); } 7.06 \text{ (m, 2H, ArH-5); } 7.10\text{-}7.16 \text{ (m, 2H, ArH-4); } 7.43\text{-}7.47 \text{ (m, 2H, ArH-6)}$

CHN: ber.: C 67.73 H 5.68 N 11.28 gef.: C 67.79 H 5.55 N 11.36

d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(3-fluorophenylethan) (60)

Aus 8.30 mmol (3.82 g) *meso*-1,3,4,6-Tetrakis(3-fluorophenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**53**).

Reaktionstemperatur in der Schmelze: ca. 143 °C

Ausbeute: 2.81 mmol (697.4 mg), 34 %

C₁₄H₁₄F₂N₂ (248.27)

farblose Kristalle; Schmp: 63 °C

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ([D₆]-DMSO): $\delta = 2.02 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{); } 3.84 \text{ (s, 2H, CH); } 6.89\text{-}6.96 \text{ (m, 4H, ArH-2, ArH-4); } 6.99\text{-}7.05 \text{ (m, 2H, ArH-6); } 7.15\text{-}7.21 \text{ (m, 2H, ArH-5)}$

CHN: ber.: C 67.73 H 5.68 N 11.28 gef.: C 67.91 H 5.76 N 11.21

d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(4-fluorphenylethan) (61)

Aus 20.63 mmol (9.42 g) *meso*-1,3,4,6-Tetrakis(4-fluorphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**54**).

Reaktionstemperatur in der Schmelze: ca. 226 °C

Ausbeute: 5.79 mmol (1.44 g), 28 %

C₁₄H₁₄F₂N₂ (248.27)

farblose Kristalle; Schmp.: 67 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 1603 \text{ s}; 1578 \text{ m}; 1508 \text{ s}; 1420 \text{ m}; 1342 \text{ m}; 1299 \text{ m}; 1272 \text{ m}; 1222 \text{ s}; 1155 \text{ s}; 1094 \text{ s}; 1048 \text{ m}; 1015 \text{ m}; 835 \text{ s}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 2.09 \text{ (s, 4H, NH}_2\text{)}; 3.78 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.96 \text{ (t, 4H, ArH-3, ArH-5)}; 7.13 \text{ (m, 4H, ArH-2, ArH-6)}$

CHN: ber.: C 67.73 H 5.68 N 11.28 gef.: C 67.81 H 5.53 N 11.09

11.2.1.8 Etherspaltung mit Bortribromid

Allgemeine Vorschrift zur Etherspaltung methoxysubstituierter *d,l*-1,2-Diamino-1,2-diarylethan – Derivate:

Zu einer Lösung von 1.0 mmol des zu spaltenden Edukts in 20 ml abs. Dichlormethan tropft man bei -70 °C eine Lösung aus Bortribromid gelöst in 5 ml abs. Dichlormethan zu. Dabei werden pro abzuspaltender Methylgruppe 2.25 Äquivalente Bortribromid eingesetzt. Nach vollendeter Zugabe wird noch 30 min im Kältebad gerührt. Man lässt den Ansatz langsam auf Raumtemperatur kommen und röhrt ihn weitere 24 h bis zur vollständigen Umsetzung.

Das Reaktionsgemisch wird nun unter Eiskühlung dreimal in 20 ml Methanol aufgenommen und die Lösung am Rotationsverdampfer jeweils bis zur Trockne eingeengt. Man erhält das Dihydrobromid, dessen freie Base nach Auflösen in 30 ml H₂O bei pH 9 ausgefällt wird. Das farblose Produkt wird bei 70 °C in der Trockenpistole getrocknet.

d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)ethan (62)

Aus 1.17 mmol (318.5 mg) *d,l*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-methoxyphenyl)ethan (**30**) und 5.30 mmol (5.3 ml einer 1 molaren Lösung) Bortribromid.

Ausbeute: 0.75 mmol (183.12 mg), 64 %

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ (244.28)

farbloses Pulver; Schmp.: 144 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3346$ s; 3292 m; 2552 m br; 1609 m; 1579 s; 1483 s; 1434 m; 1264 s; 962 m; 853 w; 758 s; 608 w

1H -NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 4.10$ (s, 2H, CH); 5.90-6.21 (s br, 4H, ArOH); 6.54 (m, 2H, ArH-5); 6.66 (dd, $^4J = 0.7$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, ArH-3); 6.80 (dd, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, ArH-6); 6.97 (m, 2H, ArH-4)

CHN: ber.: C 68.84 H 6.59 N 11.47 gef.: C 68.21 H 6.48 N 11.22

11.2.1.9 *d,l*-1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der *d,l*-3,4-Diaryl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate:

Die Synthese der *d,l*-3,4-Diaryl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien – Derivate erfolgt analog der Darstellung der *meso*-konfigurierten Diastereomere (vgl. Kapitel 11.2.1.3). Dabei werden die erhaltenen *d,l*-1,2-Diamino-1,2-diarylethan – Derivate mit Salicylaldehyd umgesetzt und die Produkte mit wenig eiskaltem Ether gewaschen.

d,l-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (63)

Aus 2.68 mmol (567.8 mg) *d,l*-1,2-Diamino-1,2-diphenylethan (**55**) und 5.35 mmol (653.0 mg) Salicylaldehyd.

Ausbeute: 2.37 mmol (994.3 mg), 88 %

$C_{28}H_{24}N_2O_2$ (420.50)

beigefarbenes Pulver; Schmp.: 179 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434$ w br; 3059 w br; 2879 w br; 2659 w br; 1628 s; 1581 m; 1493 m; 1455 w; 1277 m; 1061 w; 843 w br; 756 m; 701 m

1H -NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.10$ (s, 2H, CH); 6.82-6.88 (q, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.17 (m, 2H, Ar'H-4); 7.24-7.34 (m, 12H, ArH-4, ArH-6, Ar'H-2, Ar'H-3, Ar'H-5, Ar'H-6); 8.54 (s, 2H, NCH); 13.30 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 79.98; H 5.75 N 6.66 gef.: C 79.96 H 5.75 N 6.60

d,l-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (64)

Aus 1.25 mmol (340.4 mg) *d,l*-1,2-Diamino-1,2-bis(2-methoxyphenyl)ethan (**56**) und 2.50 mmol (305.3 mg) Salicylaldehyd.

Ausbeute: 0.98 mmol (471.7 mg), 79 %

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (480.55)

feine, dunkelgelbe Kristalle; Schmp.: 195°C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ w br; } 2936 \text{ m; } 2836 \text{ m (OCH}_3\text{); } 1628 \text{ s; } 1584 \text{ s; } 1493 \text{ s; } 1461 \text{ s; }$
 $1402 \text{ m br; } 1278 \text{ s; } 1246 \text{ s; } 1151 \text{ m; } 1050 \text{ m; } 1029 \text{ m; } 851 \text{ m; } 753 \text{ s}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): δ = 3.79 (s, 6H, OCH₃); 5.44 (s, 2H, CH); 6.81 (t, ³J = 7.4 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 6.86 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, ArH-3); 6.94 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, ArH-5); 7.16 (m, 2H, Ar'H-4); 7.22-7.31 (m, 6H, ArH-4, ArH-6, Ar'H-6); 8.38 (s, 2H, NCH); 13.63 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 74.98 H 5.87 N 5.83 gef.: C 75.03 H 5.74 N 6.04

d,l-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien
(65)

Aus 1.26 mmol (343.8 mg) *d,l*-1,2-Diamino-1,2-bis(3-methoxyphenyl)ethan (**57**) und 2.50 mmol (305.3 mg) Salicylaldehyd.

Ausbeute: 0.96 mmol (459.9 mg), 77 %

$C_{30}H_{28}N_2O_4$ (480.55)

feine, gelbe Kristalle; Schmp.: 121 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3428 \text{ w br; } 3056 \text{ w br; } 3003 \text{ w br; } 2956 \text{ w br; } 2879 \text{ w br; } 2836 \text{ w}$
 $(\text{OCH}_3); 2658 \text{ w br; } 1628 \text{ s; } 1600 \text{ s; } 1584 \text{ s; } 1492 \text{ s; } 1460 \text{ m; } 1277 \text{ s br; } 1152 \text{ m; }$
 $1041 \text{ m; } 863 \text{ w br; } 786 \text{ m; } 757 \text{ s; } 707 \text{ m br}$

¹H-NMR (MHz) ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.66$ (s, 6H, OCH₃); 5.08 (s, 2H, CH); 6.76 (dd, $^4J = 1.6$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, Ar'H-4); 6.83-6.92 (m, 8H, ArH-3, ArH-5, Ar'H-2, Ar'H-6); 7.18 (t, 2H, Ar'H-5); 7.29-7.35 (m, 4H, ArH-4, ArH-6); 8.52 (s, 2H, NCH); 13.31 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 74.98 H 5.87 N 5.83 gef.: C 74.94 H 5.85 N 6.07

d,l-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (66)

Aus 1.85 mmol (503.9 mg) d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (**58**) und 3.70 mmol (390 µl) Salicylaldehyd.

Ausbeute: 1.24 mmol (595.0 mg), 67 %

C₃₀H₂₈N₂O₄ (480.55)

gelbe, nadelförmige Kristalle; Schmp.: 186 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ m br}; 2836 \text{ w (OCH}_3\text{)}; 1628 \text{ s}; 1512 \text{ s}; 1278 \text{ m}; 1249 \text{ s}; 1177 \text{ m}; 1033 \text{ m}; 834 \text{ m}; 757 \text{ m}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.68 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{)}; 5.01 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.83 \text{ (t, }^3J = 8.9 \text{ Hz, 8H, ArH-3, ArH-5, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.22-7.33 (m, 8H, ArH-4, ArH-6, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.52 \text{ (s, 2H, NCH)}; 13.33 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 74.98 H 5.87 N 5.83 gef.: C 74.96 H 5.99 N 5.99

d,l-3,4-Bis(2-fluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (67)

Aus 0.67 mmol (165.4 mg) d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(2-fluorophenyl)ethan (**59**) und 1.34 mmol (163.0 mg) Salicylaldehyd.

Ausbeute: 0.28 mmol (127.4 mg), 42 %

C₂₈H₂₂F₂N₂O₂ (456.48)

feine, leuchtend gelbe Kristalle; Schmp.: 164 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3417 \text{ w br}; 3062 \text{ w br}; 2881 \text{ w br}; 1628 \text{ s}; 1492 \text{ s}; 1277 \text{ s}; 1227 \text{ m br}; 755 \text{ s}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.39 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.82-6.88 \text{ (q, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.11 (q, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.23-7.38 (m, 6H, ArH-4, Ar'H-4, Ar'H-6); 7.45 (m, 2H, ArH-6); 8.61 \text{ (s, 2H, NCH)}; 13.09 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 73.67 H 4.86 N 6.14 gef.: C 73.82 H 4.75 N 5.99

d,l-3,4-Bis(3-fluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (68)

Aus 2.81 mmol (697.4 mg) d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(3-fluorophenyl)ethan (**60**) und 5.62 mmol (686.0 mg) Salicylaldehyd.

Ausbeute: 1.54 mmol (701.4 mg), 55 %

C₂₈H₂₂F₂N₂O₂ (456.48)

feine, gelbe Kristalle; Schmp.: 165 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ w br}; 3063 \text{ m}; 2879 \text{ m}; 2660 \text{ w}; 2594 \text{ w}; 1630 \text{ s br}; 1590 \text{ s}; 1489 \text{ s}; 1276 \text{ s br}; 1246 \text{ m}; 942 \text{ m}; 784 \text{ s}; 754 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 5.17$ (s, 2H, CH); 6.83-6.89 (m, 4H, ArH-3, Ar'H-4); 7.01-7.06 (m, 2H, Ar'H-2); 7.15 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, Ar'H-6); 7.20-7.23 (m, 2H, ArH-5); 7.29-7.33 (m, 4H, ArH-4, Ar'H-5); 7.35 (m, 2H, ArH-6) 8.53 (s, 2H, NCH); 13.09 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 73.67 H 4.86 N 6.14 gef.: C 73.62 H 4.90 N 6.15

d,l-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (69)

Aus 2.93 mmol (726.0 mg) d,l-1,2-Diamino-1,2-bis(4-fluorphenyl)ethan (61) und 5.85 mmol (733.1 mg) Salicylaldehyd.

Ausbeute: 1.85 mmol (843.7 mg), 63 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (456.48)

gelbe, rhombenförmige Kristalle; Schmp.: 196 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3437$ w br; 3047 w; 2879 m br; 2738 m br; 1628 s br; 1580 m; 1507 s; 1276 s; 1223 s br; 1159 s; 840 s; 757 s

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 5.11$ (s, 2H, CH); 6.83-6.87 (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.11 (t, $^3J = 8.8$ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.28-7.36 (m, 8H, ArH-4, ArH-6, Ar'H-2, Ar'H-6); 8.53 (s, 2H, NCH); 13.09 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 73.67 H 4.86 N 6.14 gef.: C 73.68 H 4.93 N 6.24

d,l-3,4-Bis(2,5-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (70)

Aus 1.0 mmol (244.3 mg) d,l-1,2-Diamino-bis(2-hydroxyphenylethan) (62) und 2.0 mmol (284.22 mg) 2,5-Difluorbenzaldehyd.

Ausbeute: 0.68 mmol (332.8 mg), 68 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (492.46)

hellgelbe, feine Kristalle; Schmp.: 191 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3420$ w br; 3067 w br; 2926 w br; 2879 w br; 2782 w br; 2599 w br; 1631 s; 1494 s; 1403 m; 1270 s; 1174 m; 1139 m; 1050 m; 890 m br; 820 s; 757 s; 668 w

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 5.41$ (s, 2H, CH); 6.87 (m, 4H, ArH-3, Ar'H-4); 7.11-7.22 (m, 4H, Ar'H-3, Ar'H-6); 7.29-7.34 (m, 2H, ArH-5); 7.35-7.40 (m, 4H, ArH-4; ArH-6); 8.64 (s, 2H, NCH); 12.81 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 68.29 H 4.09 N 5.69 gef.: C 68.17 H 4.10 N 5.80

**d,l-3,4-Bis(2,6-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien
(71)**

Aus 1.50 mmol (366.7 mg) d,l-1,2-Diamino-bis(2-hydroxyphenylethan) (62) und 3.0 mmol (426.6 mg) 2,6-Difluorbenzaldehyd.

Ausbeute: 0.82 mmol (401.5 mg), 54 %

C₂₈H₂₀F₄N₂O₂ (492.46)

hellgelbe, feine Kristalle; Schmp.: 162 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ w br}; 2884 \text{ w br}; 2754 \text{ w br}; 1626 \text{ s}; 1470 \text{ s}; 1279 \text{ m}; 985 \text{ m}; 792 \text{ m}; 757 \text{ m}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.62 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.85 \text{ (t, } ^3J = 7.9 \text{ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.04 (t, } ^3J = 9.1 \text{ Hz, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.30-7.38 (m, 4H, ArH-4, Ar'H-4); 7.44 (dd, } ^4J = 1.2 \text{ Hz, } ^3J = 7.8 \text{ Hz, 2H, ArH-6); 8.72 (s, 2H, NCH); 13.01 (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 68.29 H 4.09 N 5.69 gef.: C 68.43 H 4.41 N 5.61

**d,l-3,4-Bis(3,4-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien
(72)**

Aus 1.01 mmol (247.1 mg) d,l-1,2-Diamino-bis(2-hydroxyphenylethan) (62) und 2.0 mmol (284.2 mg) 3,4-Difluorbenzaldehyd.

Ausbeute: 0.72 mmol (356.5 mg), 72 %

C₂₈H₂₀F₄N₂O₂ (492.46)

große, gelbe, rhombenförmige Kristalle; Schmp.: 196 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3424 \text{ w br}; 3059 \text{ w br}; 2880 \text{ w br}; 2742 \text{ w br}; 2660 \text{ w br}; 1628 \text{ s}; 1518 \text{ s}; 1433 \text{ m}; 1280 \text{ s}; 1210 \text{ m}; 1116 \text{ m}; 1086 \text{ w}; 822 \text{ w}; 757 \text{ s br}; 622 \text{ w}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 5.16 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.84-6.89 \text{ (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 6.86 (m, 2H, Ar'H-2); 7.27-7.39 (m, 6H, ArH-4, Ar'H-5, Ar'H-6); 7.49 (m, 2H, ArH-6); 8.52 (s, 2H, NCH); 12.94 (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 68.29 H 4.09 N 5.69 gef.: C 68.29 H 4.25 N 5.73

11.2.1.10 Synthese der Liganden mit abweichender Grundstruktur

11.2.1.10.1 Salen-Analoga

N,N'-Bis(salicylidene)phenylen-1,2-diamin (73)

Aus 15.01 mmol (1.62 g) 1,2-Phenylendiamin und 30.0 mmol (3.66 g) Salicylaldehyd.

Ausbeute: 14.24 mmol (4.50 g), 95 %

C₂₀H₁₆N₂O₂ (316.35)

glänzende, orangefarbene, große, rhombenförmige Kristalle; Schmp.: 164 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ w br}; 3055 \text{ w}; 2715 \text{ w br}; 2330 \text{ w}; 1595 \text{ s br}; 1481 \text{ s}; 1278 \text{ s}; 1193 \text{ s}; 1110 \text{ s}; 909 \text{ s}; 809 \text{ s}; 759 \text{ s}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 6.98 \text{ (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.42 \text{ (m, 4H, Ar'H-3, Ar'H-4, Ar'H-5, Ar'H-6); 7.47 \text{ (m, 2H, ArH-4); 7.67 \text{ (dd, } ^4J = 1.2 \text{ Hz, } ^3J = 7.5 \text{ Hz, 2H, ArH-6); 8.94 \text{ (s, 2H, NCH); 12.93 \text{ (s, 2H, ArOH)}}$

CHN: ber.: C 75.93 H 5.10 N 8.86 gef.: C 75.97 H 5.26 N 8.64

1,7-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,6-diazahepta-1,6-dien (74)

Aus 15.00 mmol (1.11 g) 1,3-Diaminopropan und 30.0 mmol (3.66 g) Salicylaldehyd.

Ausbeute: 14.89 mmol (4.20 g), 99 %

C₁₇H₁₈N₂O₂ (282.34)

leuchtend gelbe, plättchenförmige Kristalle; Schmp.: 55 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3465 \text{ w br}; 2868 \text{ w}; 1635 \text{ s}; 1581 \text{ m}; 1499 \text{ m}; 1280 \text{ m}; 1211 \text{ w}; 881 \text{ w}; 753 \text{ s}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 1.99-2.06 \text{ (m, 2H, CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{); 3.69 (t, } ^3J = 6.7 \text{ Hz, 4H, NCH}_2\text{); 6.87-6.91 \text{ (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.33 (dt, } ^4J = 1.5 \text{ Hz, } ^3J = 7.8 \text{ Hz, 2H, ArH-4); 7.44 (dd, } ^4J = 1.4 \text{ Hz, } ^3J = 7.5 \text{ Hz, 2H, ArH-6); 8.59 \text{ (s, 2H, NCH); 13.49 \text{ (s, 2H, ArOH)}}$

CHN: ber.: C 72.32 H 6.43 N 9.92 gef.: C 72.29 H 6.41 N 9.90

1,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,6-dimethyl-2,5-diazahexa-1,5-dien (75)

Aus 15.0 mmol (901.5 mg) Ethylenediamin und 30.0 mmol (4.09 g) 2-Hydroxyacetophenon.

Ausbeute: 14.60 mmol (4.33 g), 97 %

C₁₈H₂₀N₂O₂ (296.36)

leuchtend gelbe, plättchenförmige Kristalle; Schmp.: 196 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3447$ w br; 2899 w; 1610 s; 1446 m; 1293 m; 1241 m; 759 s

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 2.41$ (s, 6H, CH_3); 3.94 (s, 4H, CH_2); 6.75 (m, 4H, ArH-3, ArH-5); 7.27 (dt, 2H, ArH-4); 7.67 (dd, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 2H, ArH-6); 16.04 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 72.95 H 6.80 N 9.45 gef.: C 73.07 H 6.87 N 9.65

1,6-Bis(2-hydroxynaphthyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (76)

Aus 3.0 mmol (180.3 mg) Ethylenediamin und 6.01 mmol (1035.5 mg) 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd.

Ausbeute: 2.63 mmol (969.2 mg), 88 %

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (368.43)

gelbes Pulver; Schmp.: 295 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3432$ w br; 3027 w; 1635 s br; 1543 s; 1354 m; 1206 s; 996 w; 836 m; 745 m

$^1\text{H-NMR}_{400 \text{ MHz}}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 3.60$ (m, 4H, CH_2); 6.47 (m, 2H, ArH-3); 6.88 (m, 2H, ArH-6); 7.04-7.23 (m, 4H, ArH-7, ArH-8); 7.43-7.53 (m, 2H, ArH-5); 7.68-7.76 (m, 2H, ArH-4); 8.11 (s, 2H, NCH)

CHN: ber.: C 78.24 H 5.47 N 7.60 gef.: C 77.92 H 5.53 N 7.66

11.2.1.10.2 Diarylsalen-Analoga

meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-1,6-dimethyl-2,5-diazahexa-1,5-dien (77)

Aus 2.50 mmol (681.2 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (**32**) und 5.0 mmol (680.8 mg) 2-Hydroxyacetophenon.

Ausbeute: 2.0 mmol (1.02 g), 79 %

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4 \times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (517.66)

hellgelbe Kristalle; Schmp.: 198 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3433$ m br; 2836 w (OCH_3); 1610 s; 1511 s; 1305 m; 1251 s; 1177 m; 1032 w; 834 w; 755 m

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): δ = 2.15 (s, 6H, CH₃); 3.69 (s, 6H, OCH₃); 6.73 (dt, ³J = 7.5 Hz, 2H, ArH-3); 6.78 (dd, ³J = 8.2 Hz, 2H, ArH-5); 6.85 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.24 (m, 2H, ArH-4); 7.30 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6); 7.52 (dd, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArH-6); 15.84 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 74.25 H 6.43 N 5.41 gef.: C 73.97 H 6.49 N 5.72

***meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxynaphthyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (78)**

Aus 2.50 mmol (680.9 mg) *meso*-1,2-Diamino-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan (**32**) und 4.99 mmol (859.6 mg) 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd.

Ausbeute: 2.27 mmol (1.32 g), 91 %

C₃₈H₃₂N₂O₄ (580.67)

zitronengelbes Pulver; Schmp.: 212 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3433 m br; 2836 w (OCH₃); 1626 s br; 1584 m; 1513 s; 1251 s; 1179 m; 1033 m; 828 m; 749 m

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): δ = 3.69 (s, 6H, OCH₃); 5.40 (s, 2H, CH); 6.87 (d, ³J = 9.2 Hz, 2H, ArH-3); 6.92 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-5); 7.25-7.32 (m, 6H, ArH-6, Ar'H-2, Ar'H-6); 7.45 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, ArH-7); 7.72 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, ArH-8); 7.81 (d, ³J = 9.3 Hz, 2H, ArH-5); 7.98 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, ArH-4); 9.23 (s, 2H, NCH); 15.04 (s, 2H, ArOH)

CHN: ber.: C 78.60 H 5.55 N 4.82 gef.: C 78.61 H 5.24 N 4.85

11.2.1.10.3 Hydrierte Salen- bzw. Diarylsalenliganden

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der hydrierten Liganden:

Die Synthese der hydrierten Liganden erfolgt nach [37, 247]. Dabei werden bei Raumtemperatur 3.73 mmol NaBH₄ in kleinen Portionen zu einer Lösung von 1.86 mmol der Salenverbindung in 20 ml abs. Methanol gegeben. Nach einer Stunde Rühren erfolgt die Hydrolyse mit 10 ml gesättigter Seignettelösung. Mit 20 %-iger NaOH wird der Ansatz alkaliert, und die gewünschte Verbindung mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ scheiden sich die hydrierten Liganden beim Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Kristalle ab.

N,N'-(2-Hydroxybenzyl)ethan-1,2-diamin (79)

Aus 2.80 mmol (751.3 mg) 1,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**1**) und 6.6 mmol (249.6 mg) NaBH₄.

Ausbeute: 1.11 mmol (301.0 mg), 39.5 %

C₁₆H₂₀N₂O₂ (272.34)

farblose permuttartig glänzende Kristalle; Schmp.: 123 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3385 \text{ w br}; 3276 \text{ s}; 2919 \text{ m br}; 2860 \text{ s}; 2770 \text{ m br}; 2710 \text{ m br}; 2630 \text{ m br}; 1590 \text{ s}; 1495 \text{ s}; 1468 \text{ s}; 1414 \text{ s}; 1257 \text{ s}; 1101 \text{ s}; 965 \text{ s}; 796 \text{ m}; 761 \text{ s}; 747 \text{ s}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 2.63 \text{ (s, 4H, CH}_2\text{-CH}_2\text{)}; 3.79 \text{ (s, 4H, CH}_2\text{Ar)}; 6.68\text{-}6.73 \text{ (m, 4H, ArH-3, ArH-5)}; 7.06 \text{ (t, }^3\text{J} = 7.4 \text{ Hz, 4H, ArH-4, ArH-6)}$

CHN: ber.: C 70.56 H 7.40 N 10.29 gef.: C 70.63 H 7.64 N 9.92

MS (EI, 90 °C): m/z (%) = 272.2 [M]⁺ (12); 137.0 [C₈H₁₁NO]⁺ (26); 136.0 [C₈H₁₀NO]⁺ (46); 107.0 (100)

meso-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-N,N'-(2-hydroxybenzyl)ethan-1,2-diamin (80)

Aus 2.62 mmol (1.347 g) *meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**11**) und 5.59 mmol (211.5 mg) NaBH₄.

Ausbeute: 2.62 mmol (1.27 g), 94 %

C₃₀H₃₂N₂O₄ x 0.5 H₂O (493.59)

farbloses Pulver; Schmp.: 168°C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ m br}; 2956 \text{ m}; 2836 \text{ m (OCH}_3\text{)}; 1611 \text{ m}; 1512 \text{ s}; 1462 \text{ m}; 1250 \text{ s}; 1177 \text{ m}; 1034 \text{ m}; 834 \text{ m}; 757 \text{ m}; 640 \text{ w}$

¹H-NMR_{400 MHz} ([D₆]-DMSO): $\delta = 3.69 \text{ (s, 4H, CH}_2\text{)}; 3.76 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{)}; 5.76 \text{ (s, 2H, CH)}; 6.62 \text{ (t, }^3\text{J} = 7.6 \text{ Hz, 4H, Ar'H-3, Ar'H-6)}; 6.78 \text{ (d, }^3\text{J} = 7.3 \text{ Hz, 2H, ArH-3)}; 6.89 \text{ (d, }^3\text{J} = 8.6 \text{ Hz, 4H, Ar'H-2, Ar'H-6)}; 6.99 \text{ (t, }^3\text{J} = 7.7 \text{ Hz, 2H, ArH-5)}; 7.19 \text{ (d, }^3\text{J} = 8.5 \text{ Hz, 4H, ArH-4, ArH-6)}; 9.59 \text{ (s, 2H, ArOH)}$

CHN: ber.: C 73.00 H 6.74 N 5.68 gef.: C 73.09 H 6.77 N 5.32

MS (EI, 170 °C): m/z (%) = 242.2 [C₁₅H₁₆NO₂]⁺ (100); 136.0 (88); 107.0 (25)

11.2.2 Synthese der metallorganischen Komplexe

Allgemeine Vorschrift zur Komplexierung der 1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-dien-Liganden mit Eisen(II) bzw. Eisen(III):

0.30 mmol 1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-dien-Ligand werden in 5 ml argongesättigtem Ethanol suspendiert und unter Argonatmosphäre zum Sieden erhitzt. 0.30 mmol Eisen(II)-acetat werden ebenfalls in 5 ml argongesättigtem Ethanol suspendiert und bis zur Präzipitatbildung erwärmt. Das Eisen(II)-Präzipitat wird mit einer Spritze aufgezogen und durch ein Septum der Ligandensuspension zugesetzt. Die Komplexbildung erfolgt sehr rasch und lässt sich anhand der Farbänderung des Reaktionsgemischs gut verfolgen.

In der Regel fallen die Eisen(II)-Komplexe noch in der Hitze aus. Im Fall der *d,l*-Komplexe sollte mit konzentrierteren Reaktionsgemischen gearbeitet werden, da diese im Vergleich zu den *meso*-konfigurierten Komplexen eine höhere Löslichkeit in Ethanol aufweisen.

Die Darstellung der Eisen(III)-Komplexe erfolgt analog. Hierzu werden 0.30 mmol Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O in argongesättigtem Ethanol gelöst und durch ein Septum der argongesättigten Ligandensuspension in Ethanol zugesetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch in der Regel 1 h unter Rückfluss röhren (bei Liganden, die sich sehr leicht umsetzen, reicht einstündiges Rühren bei RT) und leitet während der gesamten Reaktionszeit Schutzgas durch die Suspension.

Nach dem Abkühlen werden die erhaltenen Kristalle in einer stickstoffgefüllten *glove-box* abgesaugt und mit wenig argongesättigtem Ethanol gewaschen. Die intensiv gefärbten Kristalle werden im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet und anschließend in einer Argon-Atmosphäre lichtgeschützt aufbewahrt.^[44, 45, 49-51, 247, 248]

11.2.2.1 Synthese der Eisen(II)/(III)(salen) – Derivate

[1,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) [Fe^{II}salen] (81)

Aus 0.30 mmol (81.3 mg) 1,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**1**) und 0.31 mmol (53.6 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.27 mmol (85.6 mg), 88 %

C₁₆H₁₄FeN₂O₂ (322.14)

rostrotes Pulver; Schmp.: unter Zersetzung ab 261 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ w br}; 2922 \text{ w}; 1626 \text{ s}; 1542 \text{ s}; 1468 \text{ s}; 1446 \text{ s}; 1297 \text{ s br}; 1150 \text{ m}; 906 \text{ m}; 761 \text{ m}; 618 \text{ m}$

CHN: ber.: C 58.03 H 4.57 N 8.46 gef.: C 57.74 H 4.64 N 8.09

FAB (+): (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 344.7 [M+Na]⁺ (4); 322.9 [M+H]⁺ (55); 321.9 [M]⁺⁺ (100); 228.9 (12); 201.9 (9)

[1,6-Bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II)

[Fe^{II}(3OH) salen] (82)

Aus 0.30 mmol (90.7 mg) 1,6-Bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**2**) und 0.30 mmol (52.5 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.22 mmol (83.4 mg); 75 %

C₁₆H₁₄FeN₂O₄ x H₂O (372.15)

schwarzes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ m br}; 3054 \text{ m br}; 2925 \text{ w br}; 1637 \text{ s br}; 1588 \text{ s}; 1449 \text{ s}; 1259 \text{ s br}; 1214 \text{ s}; 1043 \text{ w br}; 862 \text{ w}; 742 \text{ m}; 610 \text{ w br}$

CHN: ber.: C 51.64 H 4.33 N 7.53 gef.: C 51.91 H 4.44 N 7.28

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 377.1 [M+Na]⁺ (44); 355.0 [M+H]⁺ (51); 353.9 [M]⁺⁺ (100)

[1,6-Bis(2,4-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II)

[Fe^{II}(4OH) salen] (83)

Aus 0.60 mmol (180.6 mg) 1,6-Bis(2,4-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**3**) und 0.61 mmol (106.2 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.37 mmol (131.0 mg); 62 %

C₁₆H₁₄FeN₂O₄ (354.14)

rotbraunes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3399 \text{ m br}; 3175 \text{ m br}; 2922 \text{ m br}; 2600 \text{ w br}; 1605 \text{ s br}; 1586 \text{ s br}; 1542 \text{ s}; 1478 \text{ s}; 1445 \text{ s}; 1339 \text{ m}; 1230 \text{ s br}; 1171 \text{ s}; 1128 \text{ s}; 984 \text{ m}; 851 \text{ m br}; 801 \text{ m br}; 639 \text{ m}; 605 \text{ m}$

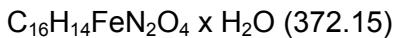
CHN: ber.: C 54.36 H 3.98 N 7.91 gef.: C 54.36 H 4.12 N 7.93

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 376.8 [M+Na]⁺ (56); 355.0 [M+H]⁺ (89); 353.9 [M]⁺⁺ (100); 301 (75)

[1,6-Bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II)**[Fe^{II}(5OH) salen] (84)**

Aus 0.30 mmol (90.0 mg) 1,6-Bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**4**) und 0.30 mmol (52.5 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.22 mmol (83.4 mg), 75 %



schwarzes Pulver; Schmp.: unter Zersetzung ab 270 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ s br}; 2934 \text{ w br}; 1626 \text{ s}; 1548 \text{ m}; 1282 \text{ s}; 1161 \text{ m}; 814 \text{ s}; 609 \text{ w br}$

CHN: ber.: C 51.64 H 4.33 N 7.53 gef.: C 52.00 H 4.64 N 7.37

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 377.2 [M+Na]⁺ (21); 354.0 [M]⁺ (100); 244.7 (28); 225.9 (24); 191.8 (15)

[1,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid**[Fe^{III}salen]Cl (85)**

Aus 1.0 mmol (268.3 mg) 1,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**1**) und 1.02 mmol (274.8 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.54 mmol (211.2 mg); 54 %



silbrig glänzendes, graubraunes Pulver; Schmp.: 250-258 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3431 \text{ m br}; 3194 \text{ s br}; 3015 \text{ m br}; 2925 \text{ m br}; 1618 \text{ s}; 1544 \text{ m}; 1445 \text{ m}; 1294 \text{ s}; 1151 \text{ w}; 1034 \text{ w}; 906 \text{ w}; 759 \text{ m}; 621 \text{ m}$

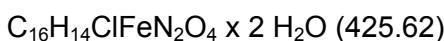
CHN: ber.: C 48.82 H 4.61 N 7.12 gef.: C 48.64 H 4.93 N 7.06

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 379.9 [M+Na]⁺ (6); 356.8 [M]⁺ (10); 321.8 [M-Cl]⁺ (100); 214.0 (12); 193.9 (24)

[1,6-Bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid**[Fe^{III}(3OH) salen]Cl (86)**

Aus 0.25 mmol (75.1 mg) 1,6-Bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**2**) und 0.25 mmol (67.9 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.16 mmol (68.3 mg); 64 %



schwarzes Pulver; Schmp.: unter Zersetzung ab 240 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3430 \text{ m br}$; 3198 m br; 2998 s br; 2915 m br; 2806 m br; 1641 s br; 1616 s; 1484 m; 1451 m; 1247 s br; 1211 s; 1035 m; 865 w; 784 w; 744 s; 606 w

CHN: ber.: C 45.15 H 4.26 N 6.58 gef.: C 45.48 H 4.10 N 6.67

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 411.9 [M+Na]⁺ (19); 388.9 [M]⁺ (20); 376.9 [C₁₆H₁₄FeN₂O₄Na]²⁺ (12); 353.7 [M-Cl]⁺ (100)

[1,6-Bis(2,4-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid

[Fe^{III}(4OH) salen]Cl (87)

Aus 0.25 mmol (75.3 mg) 1,6-Bis(2,4-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**3**) und 0.25 mmol (67.7 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.12 mmol (48.8 mg); 46 %

C₁₆H₁₄ClFeN₂O₄ x 2 H₂O (425.62)

schwarzes Pulver; Schmp.: unter Zersetzung ab 254 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ s br}$; 3190 m br; 2978 s br; 2914 s br; 2804 m; 1604 m br; 1508 s; 1035 m

CHN: ber.: C 45.15 H 4.26 N 6.58 gef.: C 45.32 H 4.41 N 6.82

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 411.9 [M+Na]⁺ (14); 388.9 [M]⁺ (22); 377.0 [C₁₆H₁₄FeN₂O₄Na]²⁺ (9); 353.7 [M-Cl]⁺ (100)

[1,6-Bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid

[Fe^{III}(5OH) salen]Cl (88)

Aus 0.25 mmol (75.7 mg) 1,6-Bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**4**) und 0.27 mmol (73.6 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.07 mmol (28.6 mg), 27 %

C₁₆H₁₄ClFeN₂O₄ x 2 H₂O (425.62)

schwarzes Pulver; Schmp.: unter Zersetzung ab 240 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3391 \text{ s br}$; 1624 s br; 1551 m; 1442 m; 1286 s; 1161 m; 813 m; 610 w

CHN: ber.: C 45.15 H 4.26 N 6.58 gef.: C 45.38 H 4.15 N 6.95

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 411.7 [M+Na]⁺ (10); 388.9 [M]⁺ (18); 369.8 (8.65); 353.7 [M-Cl]⁺ (100); 244.8 (19); 214.0 (18); 191.9 (36)

11.2.2.2 Synthese der Eisen(II)/(III)(diarylsalen) – Derivate

11.2.2.2.1 Eisen(II)/(III)(diarylsalen)-Komplexe ohne Substituenten an den „Brücken“-Aromaten

[meso-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) m[Fe^{II}DPS] (89m)

Aus 0.30 mmol (131.9 mg) meso-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**8**) und 0.30 mmol (52.1 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.26 mmol (123.1 mg), 85 %

C₂₈H₂₂FeN₂O₂ x 0.5 H₂O (483.33)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 165 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3429 \text{ w br}; 3060 \text{ w}; 3028 \text{ w}; 2892 \text{ w}; 1614 \text{ s br}; 1540 \text{ s}; 1451 \text{ m}; 1315 \text{ m br}; 1301 \text{ m br}; 1150 \text{ m}; 825 \text{ w br}; 757 \text{ m}; 703 \text{ m}; 606 \text{ w}$

CHN: ber.: C 69.58 H 4.80 N 5.80 gef.: C 69.87 H 5.04 N 5.43

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 496.9 [M+Na]⁺ (10); 473.7 [M]⁺ (100); 420.8 (9); 353.9 (27); 264.4 [C₁₄H₁₁FeNO]⁺ (19); 209.7 [C₁₄H₁₁NO]⁺ (58)

[d,l-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) d,l[Fe^{II}DPS] (89d,l)

Aus 0.26 mmol (109.5 mg) d,l-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**63**) und 0.26 mmol (46.0 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.19 mmol (89.0 mg), 72 %

C₂₈H₂₂FeN₂O₂ (474.33)

rotbraunes Pulver; Schmp.: Zersetzung ab 204 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3418 \text{ w br}; 3061 \text{ w}; 3029 \text{ w}; 2351 \text{ s}; 1619 \text{ s br}; 1542 \text{ s}; 1469 \text{ m}; 1444 \text{ m br}; 1314 \text{ m br}; 1199 \text{ m br}; 1150 \text{ m}; 853 \text{ w br}; 758 \text{ m}; 703 \text{ m}; 606 \text{ w}$

CHN: ber.: C 70.90 H 4.67 N 5.91 gef.: C 70.84 H 4.73 N 6.03

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 496.9 [M+Na]⁺ (16); 473.7 [M]⁺ (100); 420.9 (22); 353.9 (22); 264.4 [C₁₄H₁₁FeNO]⁺ (18); 209.7 [C₁₄H₁₁NO]⁺ (67)

[meso-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid *m*[Fe^{III}DPS]Cl (90m)

Aus 0.25 mmol (109.8 mg) *meso*-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**8**) und 0.27 mmol (71.8 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.10 mmol (49.6 mg), 39 %

C₂₈H₂₂ClFeN₂O₂ (509.78)

rotbraunes, fast schwarzes Pulver; Schmp.: 283 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3430 w br; 3029 w; 1605 s; 1541 m; 1447 w br; 1294 m br; 1150 w; 908 w; 760 m; 704 m; 612 w

CHN: ber.: C 65.97 H 4.35 N 5.50 gef.: C 65.87 H 4.57 N 5.66

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 532.2 [M+Na]⁺ (1); 510.4 [M+H]⁺ (5); 509.4 [M]⁺ (6); 474.1 [M-Cl] (100); 354.1 (24); 300.2 [C₁₄H₁₁ClFeNO]⁺ (19); 264.6 (18); 209.9 [C₁₄H₁₁NO]⁺ (9)

[d,l-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid *d,l*[Fe^{III}DPS]Cl (90d,l)

Aus 0.26 mmol (111.1 mg) *d,l*-3,4-Diphenyl-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**63**) und 0.27 mmol (72.4 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.18 mmol (89.6 mg), 67 %

C₂₈H₂₂ClFeN₂O₂ (509.78)

rotbraunes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3433 w br; 3060 w; 3028 w; 2907 w; 1604 s br; 1542 s; 1444 m; 1301 m br; 1150 m; 762 m; 702 m; 637 m; 613 m

CHN: ber.: C 65.97 H 4.35 N 5.50 gef.: C 65.97 H 4.59 N 5.53

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 532.1 [M+Na]⁺ (7); 509.1 [M]⁺ (6); 474.2 [M-Cl]⁺ (100); 353.9 (28); 299.8 [C₁₄H₁₁ClFeNO]⁺ (21); 265.3 [C₁₄H₁₁FeNO]⁺ (21); 207.9 [C₁₄H₁₁NO]⁺ (11)

11.2.2.2 Eisen(II)/(III)(diarylsalen)-Komplexe mit 2'-Methoxysubstitution der „Brücken“-Aromaten

[meso-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) m[Fe^{II}2'OCH₃] (91m)

Aus 0.60 mmol (293.7 mg) meso-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**9**) und 0.61 mmol (105.2 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.43 mmol (232.1 mg); 72 %

C₃₀H₂₆FeN₂O₄ (534.38)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 200 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ w br}; 2836 (\text{OCH}_3); 1628 \text{ s}; 1492 \text{ s}; 1462 \text{ m}; 1279 \text{ m}; 1245 \text{ m}; 1050 \text{ m}; 1027 \text{ m}; 834 \text{ w}; 755 \text{ s}; 614 \text{ w}$

CHN: ber.: C 67.43 H 4.90 N 5.24 gef.: C 67.08 H 5.17 N 5.18

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 556.5 [M+Na]⁺ (6); 533.9 [M]⁺ (58); 481.0 (13); 360.2 (12) 279.8 (100); 239.5 [C₁₅H₁₃NO₂]⁺ (92)

[d,l-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(II) d,/[Fe^{II}2'OCH₃] (91d,l)

Aus 0.25 mmol (120.4 mg) d,l-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**64**) und 0.26 mmol (45.7 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.19 mmol (105.5 mg), 76 %

C₃₀H₂₆FeN₂O₄ x H₂O (552.40)

rostrotes Pulver; Schmp.: Zersetzung ab 213 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ m br}; 1614 \text{ s br}; 1543 \text{ s}; 1467 \text{ s}; 1444 \text{ s}; 1302 \text{ s}; 1247 \text{ s}; 1150 \text{ m}; 1026 \text{ m}; 813 \text{ m}; 755 \text{ s br}; 614 \text{ m}$

CHN: ber.: C 65.23 H 5.11 N 5.07 gef.: C 64.98 H 5.03 N 4.92

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 557.0 [M+Na]⁺ (11); 535.0 [M+H]⁺ (49); 534.0 [M]⁺⁺ (100); 240.2 [C₁₅H₁₄NO₂]⁺ (27)

[meso-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) m[Fe^{II}(3OH) 2'OCH₃] (92m)

Aus 0.25 mmol (129.1 mg) meso-1,6-Bis(2,3-dihydroxyphenyl)-3,4-bis(2-methoxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (**36**) und 0.26 mmol (45.8 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.10 mmol (54.5 mg), 38 %

C₃₀H₂₆FeN₂O₆ (566.38)

schwarzes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3401 \text{ m br}$; 3262 m br; 2936 m; 2836 w (OCH₃); 1605 s br; 1491 s; 1445 s; 1388 m; 1267 s; 1247 s; 1224 s; 1111 m; 1029 m; 868 m; 754 s; 738 s; 620 w

CHN: ber.: C 63.62 H 4.63 N 4.95 gef.: C 63.56 H 4.63 N 5.14

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 565.9 [M]⁺⁺ (62); 296.0 (100); 256.2 [C₁₅H₁₄NO₃]⁺ (16)

[meso-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid *m*[Fe^{III}2'OCH₃]Cl (93m)

Aus 0.5 mmol (240.7 mg) *meso*-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**9**) und 0.51 mmol (137.4 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.16 mmol (91.9 mg); 32 %

C₃₀H₂₆ClFeN₂O₄ (569.84)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 176 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ s br}$; 2932 w; 1608 s br (C=N); 1542 m; 1443 m; 1294 m; 1247 m; 1028 w; 757 m; 613 m

CHN: ber.: C 63.23 H 4.60 N 4.92 gef.: C 63.10 H 4.58 N 4.78

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 592.3 [M+Na]⁺ (3); 569.1 [M]⁺⁺ (3); 557.2 [C₃₀H₂₆FeN₂O₄Na]⁺ (9); 534.2 [M-Cl]⁺ (100); 330.1 [C₁₅H₁₃ClFeNO₂]⁺ (11); 280.3 (96); 240.3 [C₁₅H₁₄NO₂]⁺ (13)

[d,l-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid *d,l*[Fe^{III}2'OCH₃]Cl (93d,l)

Aus 0.25 mmol (120.5 mg) *d,l*-3,4-Bis(2-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**64**) und 0.25 mmol (68.1 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.06 mmol (34.2 mg); 24 %

C₃₀H₂₆ClFeN₂O₄ (569.84)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 253 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ m br}$; 2921 w; 1608 s; 1543 m; 1443 m; 1302 m; 1247 m; 757 m; 614 w

CHN: ber.: C 63.23 H 4.60 N 4.92 gef.: C 63.59 H 4.75 N 4.73

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 592.3 [M+Na]⁺ (3); 569.2 [M]⁺⁺ (4); 534.2 [M-Cl]⁺ (100); 329.9 [C₁₅H₁₃ClFeNO₂]⁺ (15); 295.7 [C₁₅H₁₄FeNO₂]⁺ (7); 280.0 (95)

11.2.2.2.3 Eisen(II)/(III)(diarylsalen)-Komplexe mit 3'-Methoxysubstitution der „Brücken“-Aromaten

[meso-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) $m[\text{Fe}^{\text{II}}\text{3}'\text{OCH}_3]$ (94m)

Aus 0.60 mmol (293.7 mg) meso-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**10**) und 0.61 mmol (106.6 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.32 mmol (169.7 mg); 53 %

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{FeN}_2\text{O}_4$ (534.38)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 173 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3431 \text{ m br}$; 3058 w br; 2937 w br; 2835 w (OCH_3); 1616 s; 1614 s; 1467 m; 1278 m; 1261 m; 1151 m; 1041 m; 788 m; 758 m; 606 w

CHN: ber.: C 67.43 H 4.90 N 5.24 gef.: C 67.42 H 4.92 N 5.29

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 556.5 [M+Na]⁺ (10); 534.2 [M]⁺ (100); 481.2 (5); 414 (24); 239.5 [$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$]⁺ (70)

[d,l-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(II) $d,\text{l}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{3}'\text{OCH}_3]$ (94d,l)

Aus 0.25 mmol (120.1 mg) d,l-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**65**) und 0.26 mmol (45.5 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.14 mmol (76.5 mg); 57 %

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{FeN}_2\text{O}_4$ (534.38)

orangefarbenes Pulver; Schmp.: 271 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ m br}$; 1612 s br; 1540 m; 1469 m; 1445 m; 1324 m br; 1262 m; 1150 m; 1042 w br; 818 m; 757 m; 614 w

CHN: ber.: C 67.43 H 4.90 N 5.24 gef.: C 67.34 H 4.85 N 5.17

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 533.9 [M]⁺⁺ (76); 307.0 (39); 289.3 (10); 240.3 [$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2$]⁺ (7)

[meso-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) $m[\text{Fe}^{\text{II}}(3\text{OH})\text{3}'\text{OCH}_3]\text{Cl}$ (95m)

Aus 0.25 mmol (129.0 mg) meso-1,6-Bis(2,3-dihydroxyphenyl)-3,4-bis(3-methoxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (**37**) und 0.26 mmol (44.5 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.03 mmol (17.4 mg); 12 %

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{FeN}_2\text{O}_6$ (566.38)

schwarzes Pulver; Schmp.: 242 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ m br}; 1620 \text{ s br}; 1492 \text{ m}; 1452 \text{ s}; 1388 \text{ m}; 1264 \text{ s br}; 1233 \text{ s br}; 1039 \text{ m br}; 867 \text{ m br}; 739 \text{ m}$

CHN: ber.: C 63.62 H 4.63 N 4.95 gef.: C 63.31 H 4.86 N 4.90

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 566.6 [M]⁺⁺ (49); 306.7 (32); 288.8 (17)

[meso-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid *m*[Fe^{III}3'OCH₃]Cl (96m)

Aus 0.50 mmol (240.7 mg) meso-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**10**) und 0.50 mmol (135.8 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.35 mmol (204.2 mg); 69 %

C₃₀H₂₆ClFeN₂O₄ x H₂O (587.85)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 206 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ m br}; 3000 \text{ m}; 2936 \text{ s}; 2897 \text{ s}; 2838 \text{ s}; 2726 \text{ m}; 2578 \text{ m}; 1603 \text{ s br}; 1541 \text{ s}; 1492 \text{ s}; 1467 \text{ s}; 1447 \text{ s}; 1389 \text{ m}; 1291 \text{ s}; 1266 \text{ s}; 1231 \text{ m}; 1152 \text{ m}; 1048 \text{ m br}; 911 \text{ m}; 816 \text{ m}; 781 \text{ m}; 761 \text{ m}; 697 \text{ m}; 617 \text{ m}$

CHN: ber.: C 61.29 H 4.80 N 4.77 gef.: C 61.57 H 5.14 N 4.73

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 569.7 [M]⁺⁺ (4); 557.7 [C₃₀H₂₆FeN₂ONa]⁺ (3); 534.7 [M-Cl]⁺ (100); 414.5 (30); 307.4 (23); 295.3 [C₁₅H₁₃FeNO₂]⁺ (25); 256.4 (31); 240.4 [C₁₅H₁₄NO₂]⁺ (18)

[d,l-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid d,l/[Fe^{III}3'OCH₃]Cl (96d,l)

Aus 0.25 mmol (120.2 mg) d,l-3,4-Bis(3-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**65**) und 0.25 mmol (67.9 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.12 mmol (69.6 mg); 47 %

C₃₀H₂₆ClFeN₂O₄ x 0.5 H₂O (587.84)

dunkles, rotbraunes Pulver; Schmp.: 280 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ w br}; 2936 \text{ w}; 2835 \text{ w} (\text{OCH}_3); 1603 \text{ s} (\text{C=N}); 1542 \text{ s}; 1469 \text{ s}; 1442 \text{ s}; 1387 \text{ m}; 1321 \text{ s}; 1297 \text{ s br}; 1151 \text{ m}; 1044 \text{ m br}; 913 \text{ m}; 822 \text{ m}; 788 \text{ m}; 761 \text{ s}; 719 \text{ w}; 618 \text{ m}$

CHN: ber.: C 62.25 H 4.70 N 4.84 gef.: C 62.31 H 4.67 N 4.69

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 592.3 [M+Na]⁺ (5); 569.3 [M]⁺⁺ (6); 557.2 [C₃₀H₂₆FeN₂O₄Na]⁺ (4); 534.2 [M-Cl]⁺ (100); 330.0 [C₁₅H₁₃ClFeNO₂]⁺ (13); 294.7 [C₁₅H₁₃FeNO₂]⁺ (29)

11.2.2.2.4 Eisen(II)/(III)(diarylsalen)-Komplexe mit 4'-Methoxysubstitution der „Brücken“-Aromaten

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) *m*[Fe^{II}4'OCH₃] (97m)

Aus 0.30 mmol (146.9 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**11**) und 0.32 mmol (55.9 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.22 mmol (115.9 mg), 72 %

C₃₀H₂₆FeN₂O₄ (534.38)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 195 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3434 w br; 2836 w (OCH₃); 1614 s br; 1512 s; 1443 m; 1252 m; 1179 m; 1032 m; 826 m; 759 m; 610 w

CHN: ber.: C 67.43 H 4.90 N 5.24 gef.: C 67.29 H 4.92 N 5.09

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 557.1 [M+Na]⁺ (11); 534.2 [M]⁺⁺ (100); 413.7 (39); 295.9 [C₁₅H₁₃FeNO₂]⁺ (21); 239.9 [C₁₅H₁₄NO₂]⁺ (41)

[d,l-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) *d,l*[Fe^{II}4'OCH₃] (97d,l)

Aus 0.25 mmol (120.6 mg) *d,l*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**66**) und 0.27 mmol (47.0 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.15 mmol (83.6 mg); 60 %

C₃₀H₂₆FeN₂O₄ x H₂O (552.40)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 277 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3433 m br; 1612 s; 1513 s; 1444 m; 1305 m; 1252 m; 1179 m; 1031 m; 809 m; 759 m; 612 w

CHN: ber.: C 65.23 H 5.11 N 5.07 gef.: C 65.10 H 5.00 N 5.25

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 534.2 [M]⁺⁺ (100); 414.7 (53); 295.3 [C₁₅H₁₃FeNO₂]⁺ (19); 240.4 [C₁₅H₁₄NO₂]⁺ (46)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) $m[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{3OH})\text{4}'\text{OCH}_3]$ (98m)

Aus 0.25 mmol (129.8 mg) meso-1,6-Bis(2,3-dihydroxyphenyl)-3,4-bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**38**) und 0.27 mmol (46.1 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.17 mmol (97.1 mg), 66 %

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{FeN}_2\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ (584.40)

schwarzes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3411$ m br; 3004 m br; 2836 m (OCH₃); 1625 s br; 1513 s; 1451 s br; 1389 m br; 1254 s br; 1179 s; 1031 s; 833 m; 738 m; 616 w

CHN: ber.: C 61.66 H 4.83 N 4.79 gef.: C 61.51 H 4.95 N 4.75

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 589.0 [M+Na]⁺ (23); 566.1 [M]⁺⁺ (53); 428.3 (34); 375.3 (18); 311.5 [C₁₅H₁₃FeNO₃]⁺ (10); 256.1 [C₁₅H₁₄NO₃]⁺ (100)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,4-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) $m[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{4OH})\text{4}'\text{OCH}_3]$ (99m)

Aus 0.25 mmol (128.1 mg) meso-1,6-Bis(2,4-dihydroxyphenyl)-3,4-bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (**39**) und 0.26 mmol (45.4 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.12 mmol (67.1 mg), 46 %

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{FeN}_2\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ (584.40)

rotbraunes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3392$ m br; 3064 m br; 2837 m (OCH₃); 2606 w; 1612 s br; 1513 s; 1442 m; 1357 m br; 1252 s br; 1232 s br; 1178 s; 1124 s; 1031 m; 835 m; 623 m

CHN: ber.: C 61.66 H 4.83 N 4.79 gef.: C 61.47 H 4.95 N 4.91

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 589.0 [M+Na]⁺ (9); 566.0 [M]⁺⁺ (87); 428.3 (47); 375.3 (25); 311.4 [C₁₅H₁₄FeNO₃]⁺ (20); 256.0 [C₁₅H₁₄NO₃]⁺ (100)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) $m[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{5OH})\text{4}'\text{OCH}_3]$ (100m)

Aus 0.25 mmol (128.9 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**40**) und 0.27 mmol (46.1 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.17 mmol (95.5 mg), 67 %

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{FeN}_2\text{O}_6$ (566.38)

schwarzes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3401$ m br; 3006 w br; 2836 w (OCH₃); 1610 s; 1543 s; 1512 s; 1463 m; 1285 s br; 1254 s; 1179 m; 1031 m; 832 s; 672 w

CHN: ber.: C 63.62 H 4.63 N 4.95 gef.: C 63.61 H 4.61 N 5.07

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 589.2 [M+Na]⁺ (18); 566.3 [M]⁺⁺ (80); 428.4 (32); 311.5 [C₁₅H₁₄FeNO₃]⁺ (16); 256.2 [C₁₅H₁₄NO₃]⁺ (100)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien]eisen(II) m[Fe^{II}(3OCH₃) 4'OCH₃] (101m)

Aus 0.25 mmol (136.4 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**41**) und 0.26 mmol (45.3 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.21 mmol (129.2 mg), 84 %

C₃₂H₃₀FeN₂O₆ x H₂O (612.45)

dunkles rotviolettes Pulver; Schmp.: 204 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3432 m br; 2934 w; 2836 w (OCH₃); 1611 s br; 1513 s; 1469 s; 1251 s; 1179 m; 1032 m; 857 m; 739 m; 643 w

CHN: ber.: C 62.75 H 5.27 N 4.57 gef.: C 62.69 H 5.46 N 4.44

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 617.0 [M+Na]⁺ (100); 594.4 [M]⁺⁺ (29); 593.3 [M-H]⁺ (58); 443.9 (23); 325.0 [C₁₆H₁₅FeNO₃]⁺ (8); 269.8 [C₁₆H₁₆NO₃]⁺ (35)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien]eisen(II) m[Fe^{II}(4OCH₃) 4'OCH₃] (102m)

Aus 0.26 mmol (140.2 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**42**) und 0.27 mmol (47.3 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.20 mmol (138.3 mg), 81 %

C₃₂H₃₀FeN₂O₆ x H₂O (612.45)

schwarzes Pulver; Schmp.: 231 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3439 m br; 2937 w; 2837 w (OCH₃); 1614 s; 1532 s; 1513 s; 1254 s; 1224 s; 1177 m; 1031 m; 837 m; 622 w; 606 w

CHN: ber.: C 62.75 H 5.27 N 4.57 gef.: C 62.40 H 5.54 N 4.30

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 617.0 [M+Na]⁺ (8); 594.9 [M+H]⁺ (46); 594.0 [M]⁺⁺ (100); 444.0 (46); 325.9 [C₁₆H₁₆FeNO₃]⁺ (32); 269.9 [C₁₆H₁₆NO₃]⁺ (10)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien]eisen(II) m[Fe^{II}(5OCH₃) 4'OCH₃] (103m)

Aus 0.25 mmol (136.1 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**43**) und 0.26 mmol (45.6 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.20 mmol (121.0 mg), 81 %



schwarzes Pulver; Schmp.: 182 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3431 \text{ w br}; 2934 \text{ w br}; 2834 \text{ w (OCH}_3\text{)}; 1609 \text{ s br}; 1512 \text{ s}; 1465 \text{ s}; 1255 \text{ s br}; 1177 \text{ m}; 1035 \text{ m}; 829 \text{ m br}; 740 \text{ w}; 633 \text{ w}$

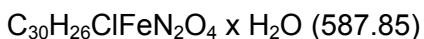
CHN: ber.: C 64.66 H 5.09 N 4.71 gef.: C 64.28 H 5.15 N 4.52

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 617.2 [M+Na]⁺ (10); 594.3 [M]⁺ (87); 542.6 (11); 443.9 (26); 325.7 [C₁₆H₁₆FeNO₃]⁺ (13); 269.8 [C₁₆H₁₆NO₃]⁺ (100)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}4'OCH₃]Cl (104m)

Aus 0.50 mmol (245.0 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**11**) und 0.50 mmol (136.2 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O. Der Ansatz wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0.29 mmol (171.4 mg); 58 %



dunkles rotbraunes, fast schwarzes Pulver; Schmp.: 251 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3434 \text{ m br}; 2836 \text{ m (OCH}_3\text{)}; 1610 \text{ s}; 1542 \text{ s}; 1513 \text{ s}; 1441 \text{ m}; 1295 \text{ m}; 1255 \text{ s}; 1181 \text{ m}; 1031 \text{ m}; 909 \text{ m}; 812 \text{ m}; 760 \text{ m}; 612 \text{ m}$

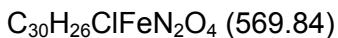
CHN: ber.: C 61.29 H 4.80 N 4.77 gef.: C 61.55 H 5.05 N 4.96

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 592.1 [M+Na]⁺ (4); 569.8 [M]⁺ (5); 556.8 [C₃₀H₂₆FeN₂O₄Na]⁺ (6); 533.8 [M-Cl]⁺⁺ (100); 481.0 (10); 413.8 (34); 389.1 (17); 329.8 [C₁₅H₁₃ClFeNO₂]⁺ (27); 255.8 (95); 239.9 [C₁₅H₁₄NO₂]⁺ (48)

[d,l-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid d,l/[Fe^{III}4'OCH₃]Cl (104d,l)

Aus 0.25 mmol (120.4 mg) d,l-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**66**) und 0.25 mmol (68.2 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O. Der Ansatz wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0.13 mmol (75.0 mg); 52 %



rotbraunes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3434 \text{ w br}; 2933 \text{ w}; 2836 \text{ w (OCH}_3\text{)}; 1608 \text{ s br (C=N)}; 1542 \text{ s}; 1514 \text{ s}; 1443 \text{ m}; 1386 \text{ w}; 1305 \text{ s}; 1253 \text{ s}; 1179 \text{ m}; 1151 \text{ m}; 1031 \text{ m}; 978 \text{ w}; 914 \text{ w}; 812 \text{ m}; 760 \text{ m}; 615 \text{ m}$

CHN: ber.: C 62.25 H 4.70 N 4.84 gef.: C 62.21 H 4.62 N 4.51

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 592.3 [M+Na]⁺ (10); 569.2 [M]⁺⁺ (6); 557.2 [C₃₀H₂₆FeN₂O₄Na]⁺ (10); 534.2 [M-Cl]⁺ (100); 330.0 [C₁₅H₁₃ClFeNO₂]⁺ (31); 294.8 [C₁₅H₁₄FeNO₂]⁺ (15); 240.1 [C₁₅H₁₄NO₂]⁺ (12)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}(3OH) 4'OCH₃]Cl (105m)

Aus 0.25 mmol (128.5 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,3-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**34**) und 0.26 mmol (69.1 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.18 mmol (115.1 mg), 72 %

C₃₀H₂₆ClFeN₂O₆ (637.87)

schwarzes Pulver; Schmp.: Zersetzung ab 201 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3402 m br; 2905 s br; 2838 s br (OCH₃); 2598 s br; 1630 s br; 1516 s; 1484 s; 1255 s br; 1218 s br; 1181 s; 1031m; 836 m; 742 m; 631 w

CHN: ber.: C 56.49 H 4.74 N 4.39 gef.: C 56.78 H 4.91 N 4.49

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 623.9 [M+Na]⁺ (5); 589.1 [C₃₀H₂₆FeN₂O₆Na]²⁺ (4); 566.2 [M-Cl]⁺ (27); 256.2 [C₁₅H₁₄NO₃]⁺ (95); 240.1 (21)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,4-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}(4OH) 4'OCH₃]Cl (106m)

Aus 0.26 mmol (130.7 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,4-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**39**) und 0.26 mmol (70.6 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.13 mmol (78.2 mg), 50 %

C₃₀H₂₆ClFeN₂O₆ x H₂O (619.85)

rotbraunes Pulver; Schmp.: unter Zersetzung 224 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3399 m br; 2902 m; 2853 m; 1612 s br; 1595 s br; 1514 s; 1441 m; 1249 s; 1181 s; 1128 m; 1033 m; 837 m; 628 m; 609 w

CHN: ber.: C 58.13 H 4.55 N 4.52 gef.: C 57.93 H 4.58 N 4.55

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 623.9 [M+Na]⁺ (8); 602.2 [M]⁺⁺ (4); 589.2 [C₃₀H₂₆FeN₂O₆Na]⁺ (11); 566.2 [M-Cl]⁺ (100); 428.3 (48); 388.2 (34); 345.7 [C₁₅H₁₃ClFeNO₃]⁺ (30); 256.2 [C₁₅H₁₄NO₃]⁺ (92)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid $m[\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{OH})\text{4}'\text{OCH}_3]\text{Cl}$ (107m)

Aus 0.26 mmol (131.4 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**40**) und 0.26 mmol (69.5 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.05 mmol (34.3 mg), 21 %

C₃₀H₂₆ClFeN₂O₆ x 2 H₂O (637.87)

schwarzes Pulver; Schmp.: 209 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ s br}; 3000 \text{ m}; 2904 \text{ s br}; 2841 \text{ s br}; 2571 \text{ w}; 1611 \text{ s}; 1516 \text{ s}; 1466 \text{ m}; 1256 \text{ s}; 1182 \text{ m}; 1031 \text{ m}; 835 \text{ m}; 672 \text{ w}$

CHN: ber.: C 56.49 H 4.74 N 4.39 gef.: C 56.50 H 4.98 N 4.22

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 624.0 [M+Na]⁺ (4); 602.2 [M]⁺⁺ (10); 589.2 [C₃₀H₂₆FeN₂O₆Na]⁺ (9); 566.3 [M-Cl]⁺ (65); 428.3 (21); 388.2 (41); 345.7 [C₁₅H₁₃ClFeNO₃]⁺ (32); 256.2 [C₁₅H₁₄NO₃]⁺ (89)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid $m[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{OCH}_3)\text{4}'\text{OCH}_3]\text{Cl}$ (108m)

Aus 0.25 mmol (135.5 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**41**) und 0.25 mmol (68.6 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O. Der Ansatz wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0.12 mmol (79.6 mg); 49 %

C₃₂H₃₀ClFeN₂O₆ x H₂O (647.90)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 211 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3528 \text{ w br}; 3433 \text{ w br}; 2933 \text{ s}; 2901 \text{ s}; 2838 \text{ s} (\text{OCH}_3); 1605 \text{ s br}; 1513 \text{ s}; 1439 \text{ s}; 1301 \text{ s}; 1253 \text{ s br}; 1180 \text{ s}; 1029 \text{ s}; 988 \text{ s}; 858 \text{ m}; 840 \text{ m}; 742 \text{ s}; 606 \text{ w}$

CHN: ber.: C 59.32 H 4.98 N 4.32 gef.: C 59.29 H 5.24 N 4.49

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 651.9 [M+Na]⁺ (5); 629.9 [M]⁺⁺ (9); 594.1 [M-Cl]⁺ (100); 444.0 (26); 359.9 [C₁₆H₁₅ClFeNO₃]⁺ (19); 256.0 [C₁₆H₁₅NO₃]⁺ (44)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid $m[\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{OCH}_3)\text{4}'\text{OCH}_3]\text{Cl}$ (109m)

Aus 0.25 mmol (135.0 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**42**) und 0.26 mmol (70.4 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.07 mmol (42.72 mg), 26 %

$C_{32}H_{30}ClFeN_2O_6 \times H_2O$ (647.90)

schwarzes Pulver; Schmp.: 223 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3434 m br; 2936 m br; 2838 m br (OCH_3); 2573 w; 1609 s br (C=N); 1597 s br; 1513 s br; 1255 s; 1227 s; 1181 s; 1123 s; 1031 s; 975 m; 838 m; 740 w; 624 m; 608 m (Metallchelat)

CHN: ber.: C 59.32 H 4.98 N 4.32 gef.: C 59.28 H 4.83 N 4.28

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 652.2 [M+Na]⁺ (4); 629.1 [M]⁺ (4); 617.2 [$C_{32}H_{30}FeN_2O_6Na$]⁺ (14); 594.3 [M-Cl]⁺ (100); 360.0 [$C_{16}H_{15}ClFeNO_3$]⁺ (16); 324.3 [$C_{16}H_{15}FeNO_3$]⁺ (17); 268.5 [$C_{16}H_{15}NO_3$]⁺ (9)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-2,5-diaza-hexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid $m[Fe^{III}(5OCH_3) 4' OCH_3]Cl$ (110m)

Aus 0.25 mmol (135.7 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**43**) und 0.26 mmol (70.9 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H_2O .

Ausbeute: 0.17 mmol (108.5 mg), 67 %

$C_{32}H_{30}ClFeN_2O_6 \times H_2O$ (647.90)

schwarzes Pulver mit violettem Schimmer; Schmp.: 204 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3433 m br; 2902 s br; 2837 s (OCH_3); 2575 m; 1603 s br; 1542 s br; 1512 s br; 1464 s br; 1357 m br; 1285 s br; 1257 s br; 1180 s; 1033 s; 831 s br; 740 m; 670 m; 609 w

CHN: ber.: C 59.32 H 4.98 N 4.32 gef.: C 58.99 H 5.29 N 4.59

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 652.3 [M+Na]⁺ (5); 629.2 [M]⁺ (8); 617.1 [$C_{32}H_{30}FeN_2O_6Na$]⁺ (9); 593.9 [M-Cl]⁺ (91); 360.0 [$C_{16}H_{15}ClFeNO_3$]⁺ (34); 323.8 [$C_{16}H_{15}FeNO_3$]⁺ (14); 270.1 [$C_{16}H_{16}NO_3$]⁺ (9)

[meso-3,4-Bis(2,4-dimethoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid $m[Fe^{III}2', 4' OCH_3]Cl$ (111m)

Aus 0.25 mmol (142.5 mg) meso-3,4-Bis(2,4-dimethoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-phenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**12**) und 0.27 mmol (71.9 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H_2O .

Ausbeute: 0.13 mmol (82.5 mg); 51 %

$C_{32}H_{30}ClFeN_2O_6 \times H_2O$ (647.9)

feine, schwarze Kristalle; Schmp.: 286 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ w br}; 2935 \text{ w br}; 2837 \text{ w (OCH}_3\text{)}; 1609 \text{ s br}; 1542 \text{ m}; 1506 \text{ m}; 1441 \text{ m br}; 1294 \text{ s br}; 1209 \text{ s}; 1159 \text{ m}; 1125 \text{ m}; 1031 \text{ m br}; 907 \text{ w}; 759 \text{ m}; 612 \text{ m}$

CHN: ber.: C 59.32 H 4.98 N 4.32 gef.: C 59.68 H 4.92 N 4.11

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 652 [M+Na]⁺ (2); 617.1 [C₃₂H₃₀FeN₂O₆Na]²⁺ (8); 593.9 [M-Cl]⁺ (71); 360.1 [C₁₆H₁₅ClFeNO₃]⁺ (15); 310.1 (100)

[meso-3,4-Bis(2-chlor-4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}2'Cl, 4'OCH₃]Cl (112m)

Aus 0.26 mmol (140.9 mg) meso-3,4-Bis(2-chlor-4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**13**) und 0.26 mmol (70.4 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.11 mmol (69.5 mg), 42 %

C₃₀H₂₄Cl₃FeN₂O₄ (638.73)

dunkles, rotbraunes, fast schwarzes Pulver; Schmp.: 281 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3429 \text{ m br}; 1606 \text{ s}; 1541 \text{ w}; 1442 \text{ w}; 1294 \text{ m}; 1239 \text{ w}; 1038 \text{ m}; 760 \text{ w}; 653 \text{ w}$

CHN: ber.: C 56.41 H 3.79 N 4.39 gef.: C 56.43 H 3.77 N 4.40

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 601.7 [M-Cl]⁺ (92); 364.2 [C₁₅H₁₂Cl₂FeNO₂]⁺ (39); 329.2 [C₁₅H₁₂ClFeNO₂]⁺ (100); 274.0 [C₁₅H₁₂CINO₂]⁺ (39)

11.2.2.2.5 Eisen(II)/(III)(diarylsalen)-Komplexe mit 2'-Fluorsubstitution der „Brücken“-Aromaten

[meso-3,4-Bis(2-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) m[Fe^{II}2'F] (113m)

Aus 0.30 mmol (141.9 mg) meso-3,4-Bis(2-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**14**) und 0.32 mmol (54.9 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.16 mmol (83.5 mg), 54 %

C₂₈H₂₀F₂FeN₂O₂ (510.31)

dunkles, rotbraunes Pulver; Schmp.: 188 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3431 \text{ m br}; 3063 \text{ w br}; 2782 \text{ w br}; 1626 \text{ s br}; 1540 \text{ m}; 1490 \text{ m}; 1451 \text{ m br}; 1303 \text{ m br}; 1278 \text{ m}; 1227 \text{ m}; 1151 \text{ m}; 817 \text{ m}; 756 \text{ s}; 608 \text{ w (Metallchelat)}$

CHN: ber.: C 65.90 H 3.95 N 5.49 gef.: C 65.71 H 4.34 N 5.15

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 533.1 [M+Na]⁺ (7); 510.1 [M]⁺⁺ (100); 263.1 (36); 228.0 [C₁₄H₁₀FNO]⁺ (40)

[d,l-3,4-Bis(2-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(II) d,l/[Fe^{II}2'F] (113d,l)

Aus 0.15 mmol (67.8 mg) d,l-3,4-Bis(2-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**67**) und 0.16 mmol (27.6 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.06 mmol (33.6 mg); 43 %

C₂₈H₂₀F₂FeN₂O₂ x H₂O (528.33)

orangerotes Pulver; Schmp.: 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ m br}$; 2922 w br; 1616 s br; 1541 m; 1445 m; 1310 m br; 1150 m; 817 m; 758 m; 608 w

CHN: ber.: C 63.65 H 4.20 N 5.30 gef.: C 63.53 H 4.17 N 5.36

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 532.9 [M+Na]⁺ (21); 510.9 [M+H]⁺ (46); 509.9 [M]⁺⁺ (100); 283.1 [C₁₄H₁₀FFeNO]⁺ (9); 227.9 [C₁₄H₁₁FNO]⁺ (12)

[meso-3,4-Bis(2-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}2'F]Cl (114m)

Aus 0.25 mmol (116.6 mg) meso-3,4-Bis(2-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**14**) und 0.25 mmol (68.6 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.09 mmol (51.3 mg), 38 %

C₂₈H₂₀ClF₂FeN₂O₂ (545.77)

schwarzes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3435 \text{ s br}$; 1608 s (C=N); 1542 w; 1295 w; 1033 w; 759 w

CHN: ber.: C 61.62 H 3.69 N 5.13 gef.: C 61.22 H 3.66 N 4.95

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 568.1 [M+Na]⁺ (1); 545.1 [M]⁺⁺ (4); 510.4 [M-Cl]⁺ (100); 457.4 (19); 318.4 [C₁₄H₁₀ClFFeNO]⁺ (17) 263.2 (31); 228.4 [C₁₄H₁₀FNO]⁺ (79)

[d,l-3,4-Bis(2-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid d,l/[Fe^{III}2'F]Cl (114d,l)

Aus 0.13 mmol (57.3 mg) d,l-3,4-Bis(2-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**67**) und 0.13 mmol (35.8 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.06 mmol (31.7 mg), 46 %

C₂₈H₂₀ClF₂FeN₂O₂ (545.77)

schwarzes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3430 \text{ m br}; 1607 \text{ s}; 1543 \text{ m}; 1445 \text{ w}; 1301 \text{ w}; 1229 \text{ w}; 760 \text{ m}; 615 \text{ w}$

CHN: ber.: C 61.62 H 3.69 N 5.13 gef.: C 61.65 H 3.79 N 4.85

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 568.0 [M+Na]⁺ (2); 533.4 [C₂₈H₂₀F₂FeN₂O₂Na]²⁺ (10); 510.0 [M-Cl]⁺ (100); 263.0 (25); 228.0 [C₁₄H₁₀FNO]⁺ (8)

11.2.2.2.6 Eisen(II)/(III)(diarylsalen)-Komplexe mit 3'-Fluorsubstitution der „Brücken“-Aromaten

[meso-3,4-Bis(3-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(II) *m*[Fe^{II}3'F] (115m)

Aus 0.30 mmol (139.9 mg) meso-3,4-Bis(3-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**15**) und 0.32 mmol (55.8 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.26 mmol (140.6 mg), 86 %

C₂₈H₂₀F₂FeN₂O₂ x 2 H₂O (546.33)

dunkelrotes Pulver; Schmp.: 210 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3430 \text{ w br}; 3062 \text{ w br}; 2885 \text{ w br}; 1612 \text{ s br}; 1542 \text{ m}; 1448 \text{ m}; 1295 \text{ m br}; 1251 \text{ m}; 1204 \text{ m}; 1150 \text{ m}; 911 \text{ w}; 815 \text{ m}; 758 \text{ m}; 719 \text{ w}; 608 \text{ w}$ (Metallchelat)

CHN: ber.: C 61.55 H 4.43 N 5.13 gef.: C 61.49 H 4.61 N 4.94

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 532.8 [M+Na]⁺ (4); 509.7 [M]⁺⁺ (57); 456.7 (21); 227.9 [C₁₄H₁₀FNO]⁺ (100)

[d,L-3,4-Bis(3-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(II) *d,L*[Fe^{II}3'F] (115d,L)

Aus 0.30 mmol (137.8 mg) d,L-3,4-Bis(3-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**68**) und 0.34 mmol (58.9 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.06 mmol (32.3 mg), 20 %

C₂₈H₂₀F₂FeN₂O₂ x 2 H₂O (546.34)

rostoranges Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3418 \text{ m br}; 2932 \text{ w br}; 1612 \text{ s}; 1542 \text{ m}; 1445 \text{ m}; 1258 \text{ m}; 1150 \text{ m}; 821 \text{ w}; 758 \text{ w}; 612 \text{ w}$

CHN: ber.: C 61.55 H 4.43 N 5.13 gef.: C 61.77 H 4.06 N 4.84

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 532.9 [M+Na]⁺ (6); 510.1 [M]⁺⁺ (100); 390.0 (14)

[meso-3,4-Bis(3-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid *m*[Fe^{III}3'F]Cl (116m)

Aus 0.25 mmol (116.4 mg) *meso*-3,4-Bis(3-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**15**) und 0.26 mmol (69.6 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.11 mmol (59.2 mg), 43 %

C₂₈H₂₀ClF₂FeN₂O₂ (545.77)

schwarzes Pulver; Schmp.: 262 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3434 m br; 1605 s (C=N); 1541 m; 1448 m; 1295 m; 1150 m; 910 w; 817 w; 760 m; 718 w; 617 w

CHN: ber.: C 61.62 H 3.69 N 5.13 gef.: C 61.33 H 3.78 N 5.02

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 545.9 [M]⁺⁺ (96); 510.4 [M-Cl]⁺ (100); 390.2 (20); 318.2 [C₁₄H₁₀ClFFeNO]⁺ (21); 283.0 [C₁₄H₁₀FeNO]⁺ (18); 227.8 [C₁₄H₁₀NO]⁺ (12)

[d,l-3,4-Bis(3-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid *d,l*[Fe^{III}3'F]Cl (116d,l)

Aus 0.25 mmol (114.7 mg) *d,l*-3,4-Bis(3-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**68**) und 0.25 mmol (68.2 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.11 mmol (58.1 mg); 42 %

C₂₈H₂₀ClF₂FeN₂O₂ (545.77)

dunkles, rotbraunes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3430 w br; 3060 w; 1605 s; 1543 m; 1447 m; 1296 m; 1150 m; 919 m; 791 m; 760 m; 616 w

CHN: ber.: C 61.62 H 3.69 N 5.13 gef.: C 61.40 H 3.75 N 4.97

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 567.5 [M+Na]⁺ (5); 544.6 [M]⁺⁺ (9); 510.1 [M-Cl]⁺ (100); 390.1 (16); 318.1 [C₁₄H₁₀ClFeNOF]⁺ (17)

11.2.2.7 Eisen(II)/(III)(diarylsalen)-Komplexe mit 4'-Fluorsubstitution der „Brücken“-Aromaten

[meso-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(II) *m*[Fe^{II}4'F] (117m)

Aus 0.60 mmol (273.8 mg) *meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**16**) und 0.62 mmol (107.9 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.30 mmol (152.1 mg); 50 %

$C_{28}H_{20}F_2FeN_2O_2$ (510.31)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 218 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3431 \text{ w br}; 3352 \text{ w}; 3060 \text{ w}; 2896 \text{ w}; 1612 \text{ s}; 1541 \text{ s}; 1512 \text{ s}; 1445 \text{ s}; 1317 \text{ m}; 1231 \text{ m}; 1149 \text{ m}; 1005 \text{ w br}; 809 \text{ w}; 758 \text{ m}; 610 \text{ w}$

CHN: ber.: C 65.90 H 3.95 N 5.49 gef.: C 65.86 H 4.13 N 5.67

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 533.0 [M+Na]⁺ (7); 511.2 [M+H]⁺ (49); 510.2 [M]⁺⁺ (100); 390.0 (25); 282.7 [C₁₄H₁₀FFeNO]⁺ (12); 227.9 [C₁₄H₁₀FNO]⁺ (6); 175.8 (31)

[d,l-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(II) d,l-[Fe^{II}4'F] (117d,l)

Aus 0.30 mmol (137.1 mg) *d,l*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**69**) und 0.32 mmol (56.0 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.13 mmol (69.0 mg), 44 %

$C_{28}H_{20}F_2FeN_2O_2 \times H_2O$ (528.32)

rotbraunes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3419 \text{ w br}; 3064 \text{ w br}; 1612 \text{ s}; 1542 \text{ m}; 1511 \text{ m}; 1445 \text{ m}; 1307 \text{ m}; 1228 \text{ m}; 1151 \text{ m}; 837 \text{ m}; 813 \text{ m}; 758 \text{ m}; 609 \text{ m}$

CHN: ber.: C 63.65 H 4.20 N 5.30 gef.: C 63.64 H 4.14 N 4.93

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 532.8 [M+Na]⁺ (11); 510.0 [M]⁺⁺ (100); 390.0 (28); 282.8 [C₁₄H₁₀FFeNO]⁺ (20)

[meso-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) m[Fe^{II}(5OH) 4'F] (118m)

Aus 0.25 mmol (122.5 mg) *meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2,5-dihydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**44**) und 0.26 mmol (44.3 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.13 mmol (70.3 mg); 52 %

$C_{28}H_{20}F_2FeN_2O_4$ (542.31)

schwarzes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3399 \text{ m br}; 3072 \text{ m br}; 1606 \text{ s br}; 1543 \text{ s}; 1510 \text{ s}; 1463 \text{ s br}; 1285 \text{ s br}; 1227 \text{ s br}; 1160 \text{ s}; 969 \text{ w}; 830 \text{ s br}; 738 \text{ m}; 670 \text{ w}$

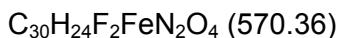
CHN: ber.: C 62.01 H 3.72 N 5.17 gef.: C 62.30 H 3.77 N 5.12

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 565.0 [M+Na]⁺ (19); 542.9 [M+H]⁺ (45); 541.9 [M]⁺⁺ (100); 298.9 [C₁₄H₁₀FFeNO₂]⁺ (22); 242.2 [C₁₄H₁₀FNO₂]⁺ (16)

[meso-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) $m[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{3OCH}_3)_2\text{F}]$ (119m)

Aus 0.25 mmol (129.4 mg) *meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**45**) und 0.26 mmol (44.9 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.21 mmol (119.2 mg), 83 %



rotbraunes Pulver; Schmp.: 222 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3443 \text{ w br}; 2935 \text{ w br}; 2836 \text{ w } (\text{OCH}_3); 1610 \text{ s br}; 1510 \text{ s}; 1468 \text{ s}; 1442 \text{ s br}; 1251 \text{ s}; 1225 \text{ s}; 1081 \text{ m}; 838 \text{ m br}; 740 \text{ m}; 692 \text{ w}$

CHN: ber.: C 63.17 H 4.24 N 4.91 gef.: C 63.08 H 4.28 N 5.00

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 593.3 [M+Na]⁺ (63); 571.1 [M+H]⁺ (50); 570.0 [M]⁺⁺ (82); 313.8 [C₁₅H₁₃FeNO₂]⁺ (14); 258.2 [C₁₅H₁₃NO₂]⁺ (100)

[meso-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) $m[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{4OCH}_3)_2\text{F}]$ (120m)

Aus 0.25 mmol (129.7 mg) *meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**46**) und 0.25 mmol (44.3 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.17 mmol (97.7 mg), 68 %



dunkelviolettes Pulver; Schmp.: 210 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3443 \text{ w br}; 3006 \text{ w}; 2841 \text{ w}; 1606 \text{ s br}; 1510 \text{ s}; 1296 \text{ m}; 1225 \text{ s}; 1166 \text{ m}; 1029 \text{ m}; 838 \text{ m}; 623 \text{ w}$

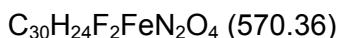
CHN: ber.: C 63.17 H 4.24 N 4.91 gef.: C 63.40 H 4.43 N 4.66

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 592.7 [M+Na]⁺ (6); 571.6 [M+H]⁺ (72); 570.5 [M]⁺⁺ (100); 418.8 (31); 313.6 [C₁₅H₁₂FFeNO₂]⁺ (22); 257.6 [C₁₅H₁₂FNO₂]⁺ (19); 205.8 (48)

[meso-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(II) $m[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{5OCH}_3)_2\text{F}]$ (121m)

Aus 0.25 mmol (130.1 mg) *meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**47**) und 0.27 mmol (0.27 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.18 mmol (102.9 mg), 72 %



schwarzes Pulver; Schmp.: 188 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3431 \text{ w br; } 2939 \text{ m; } 2835 \text{ m (OCH}_3\text{); } 1631 \text{ s; } 1604 \text{ m; } 1509 \text{ s; } 1466 \text{ s; }$
 $1271 \text{ s; } 1226 \text{ s; } 1159 \text{ s; } 1037 \text{ s; } 832 \text{ s br; } 667 \text{ w; } 606 \text{ w}$

CHN: ber.: C 63.17 H 4.24 N 4.91 gef.: C 63.43 H 4.44 N 5.01

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 592.9 [M+Na]⁺ (11); 570.9 [M+H]⁺ (42); 569.9 [M]⁺⁺ (73); 517.0 (27); 367.2 (29); 313.1 [C₁₅H₁₂FFeNO₂]⁺ (15); 257.9 [C₁₅H₁₂FNO₂]⁺ (100)

[meso-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}4'F]Cl (122m)

Aus 0.50 mmol (229.8 mg) *meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**16**) und 0.51 mmol (138.1 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.28 mmol (159.0 mg); 56 %

C₂₈H₂₀ClF₂FeN₂O₂ x H₂O (563.78)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 199 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ m br; } 2907 \text{ m br; } 2842 \text{ m br; } 1607 \text{ s; } 1511 \text{ s; } 1445 \text{ m; } 1295 \text{ m; }$
 $1233 \text{ m; } 1151 \text{ m; } 910 \text{ m; } 812 \text{ m; } 761 \text{ m; } 612 \text{ m}$

CHN: ber.: C 59.65 H 3.93 N 4.97 gef.: C 59.72 H 3.77 N 4.64

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 568.0 [M+Na]⁺ (5); 533.2 [C₂₈H₂₀F₂FeN₂O₂Na]⁺ (2); 510.2 [M-Cl]⁺ (100); 390.2 (31); 318.1 [C₁₄H₁₀ClFFeNO]⁺ (20); 282.8 (18); 232.1 (29)

[d,l-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid d,l/[Fe^{III}4'F]Cl (122d,l)

Aus 0.26 mmol (118.7 mg) *d,l*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**69**) und 0.27 mmol (72.3 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.14 mmol (79.4 mg), 55 %

C₂₈H₂₀ClF₂FeN₂O₂ (554.77)

feine, glänzende, dunkelrote Kristalle; Schmp.: unter Zersetzung ab 289 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3419 \text{ m br; } 2930 \text{ w br; } 1607 \text{ s; } 1511 \text{ m; } 1444 \text{ m; } 1303 \text{ m; } 1229 \text{ m; }$
 $1151 \text{ m; } 815 \text{ m; } 760 \text{ m; } 614 \text{ w}$

CHN: ber.: C 60.62 H 3.82 N 5.05 gef.: C 60.51 H 4.94 N 5.27

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 567.9 [M+Na]⁺ (3); 533.3 [C₂₈H₂₀F₂FeN₂O₂Na]²⁺ (10); 510.5 [M-Cl]⁺ (100); 390.4 (22); 317.7 [C₁₄H₁₀ClFFeNO]⁺ (9)

[meso-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}(3OCH₃) 4'F]Cl (123m)

Aus 0.25 mmol (130.1 mg) *meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**45**) und 0.25 mmol (68.5 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.14 mmol (87.3 mg); 56 %

C₃₀H₂₄ClF₂FeN₂O₄ x H₂O (623.83)

rotbraunes Pulver, Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ m br}; 2908 \text{ m br}; 2837 \text{ m (OCH}_3\text{)}; 1603 \text{ s}; 1551 \text{ m}; 1512 \text{ s}; 1469 \text{ m}; 1437 \text{ m}; 1391 \text{ m}; 1298 \text{ m}; 1253 \text{ s}, 1224 \text{ s}; 1162 \text{ m}; 1082 \text{ m}; 989 \text{ m}; 848 \text{ m}; 743 \text{ m}$

CHN: ber.: C 57.76 H 4.20 N 4.49 gef.: C 57.37 H 4.30 N 4.61

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 605.9 [M+H]⁺ (10); 605.0 [M]⁺⁺ (7); 570.4 [M-Cl]⁺ (100); 420.1 (13); 347.8 [C₁₅H₁₂ClFeFNO₂]⁺ (9); 297.8 (6); 232.1 (21)

[meso-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}(4OCH₃) 4'F]Cl (124m)

Aus 0.25 mmol (130.5 mg) *meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**46**) und 0.27 mmol (73.2 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.07 mmol (43.1 mg); 27 %

C₃₀H₂₄ClF₂FeN₂O₄ x H₂O (623.83)

rotbraunes, fast schwarzes Pulver; Schmp.: 209 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ m br}; 2840 \text{ w}; 1591 \text{ s br}; 1528 \text{ s}; 1510 \text{ s}; 1228 \text{ s}; 1168 \text{ m}; 1125 \text{ m}; 1028\text{w}; 842 \text{ m}; 623 \text{ w}, 607 \text{ w}$

CHN: ber.: C 57.76 H 4.20 N 4.49 gef.: C 57.42 H 4.34 N 4.70

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 606.0 [M+H]⁺ (8); 605.0 [M]⁺⁺ (6); 570.4 [M-Cl]⁺ (100); 420.1 (22); 347.9 [C₁₅H₁₂ClFeFNO₂]⁺ (33); 256.0 [C₁₅H₁₂FNO₂]⁺ (6); 232.1 (20); 206.2 (12)

[meso-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}(5OCH₃) 4'F]Cl (125m)

Aus 0.25 mmol (130.4 mg) *meso*-3,4-Bis(4-fluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**47**) und 0.26 mmol (69.8 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.13 mmol (79.6 mg); 51 %

$C_{30}H_{24}ClF_2FeN_2O_4 \times H_2O$ (623.83)

schwarzes Pulver; Schmp.: 191 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3430 m br; 2909 m br; 2836 m br (OCH_3); 1602 s; 1543 s; 1511 s; 1467 m; 1285 s; 1228 s; 1162 s; 1035 m; 826 m br; 608 w

CHN: ber.: C 57.76 H 4.20 N 4.49 gef.: C 57.86 H 4.33 N 4.65

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 606.0 [M+H]⁺ (5); 605.1 [M]⁺ (10); 570.4 [M-Cl]⁺ (100); 420.1 (15); 382.1 (12); 347.9 [$C_{15}H_{12}ClFeFNO_2$]⁺ (21); 259.0 (9); 232.1 (21)

11.2.2.2.8 Eisen(II)/(III)(diarylsalen)-Komplexe mit Difluorsubstitution der „Brücken“-Aromaten

[meso-3,4-Bis(2,4-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}2',4'F]Cl (126m)

Aus 0.25 mmol (123.0 mg) *meso*-3,4-Bis(2,4-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**17**) und 0.25 mmol (68.1 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.08 mmol (46.6 mg), 39 %

$C_{28}H_{18}ClF_4FeN_2O_2$ (581.75)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 278 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3431 m br; 1606 s br; 1542 s; 1504 s; 1440 m; 1294 m br; 1149 m; 1098 m; 966 m; 851 m; 809 m; 759 m; 608 m

CHN: ber.: C 57.81 H 3.12 N 4.82 gef.: C 57.65 H 3.18 N 4.93

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 604.3 [M+Na]⁺ (5); 580.8 [M]⁺ (7); 545.8 [M-Cl]⁺ (100); 336.1 [$C_{14}H_9ClF_2FeNO$]⁺ (23); 281.2 (40)

[meso-3,4-Bis(2,5-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}2',5'F]Cl (127m)

Aus 0.25 mmol (123.2 mg) *meso*-3,4-Bis(2,5-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**18**) und 0.25 mmol (68.1 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.08 mmol (56.3 mg), 39 %

$C_{28}H_{18}ClF_4FeN_2O_2$ (581.75)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 300 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3436 w br; 3074 w; 1604 s br; 1540 s; 1495 s; 1444 s; 1390 m; 1297 s; 1181 m; 1150 m; 911 m; 823 m; 761 m; 617 m

CHN: ber.: C 57.81 H 3.12 N 4.82 gef.: C 57.48 H 3.42 N 4.63

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 582 [M+H]⁺ (3); 581.4 [M]⁺⁺ (3); 546.3 [M-Cl]⁺ (100); 493.7 (10); 280.9 (18); 246.0 [C₁₄H₉F₂NO]⁺ (20)

[d,l-3,4-Bis(2,5-difluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid d,[Fe^{III}2',5'F]Cl (127d,I)

Aus 0.25 mmol (124.0 mg) *d,l*-3,4-Bis(2,5-difluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**70**) und 0.26 mmol (70.4 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.15 mmol (84.2 mg), 58 %

C₂₈H₁₈ClF₄FeN₂O₂ (581.75)

rotbraunes, fast schwarzes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3433 m br; 3071 w br; 1608 s br; 1542 m; 1497 s; 1445 m; 1298 m br; 1205 m br; 1151 m; 831 m; 760 m; 616 m

CHN: ber.: C 57.81 H 3.12 N 4.82 gef.: 57.81 H 3.37 N 4.89

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 603.8 [M+Na]⁺ (4); 580.8 [M]⁺⁺ (4); 545.7 [M-Cl]⁺ (100); 335.7 [C₁₄H₉ClF₂FeNO]⁺ (16); 246.0 [C₁₄H₁₀F₂NO]⁺ (11)

[meso-3,4-Bis(2,6-difluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}2',6'F]Cl (128m)

Aus 0.25 mmol (123.3 mg) *meso*-3,4-Bis(2,6-difluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**19**) und 0.26 mmol (70.6 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.10 mmol (58.2 mg), 40 %

C₂₈H₁₈ClF₄FeN₂O₂ (581.75)

feine schwarze Kristalle; Schmp.: 265 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3432 m br; 1626 s; 1608 s; 1542 m; 1469 s; 1279 m; 1150 m; 992 m; 792 m; 756 m; 613 w

CHN: ber.: C 57.81 H 3.12 N 4.82 gef.: C 58.19 H 3.44 N 5.01

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 568.8 [C₂₈H₁₈FeF₄N₂O₂Na]⁺ (17); 545.8 [M-Cl]⁺ (100); 493.3 (13); 280.9 (28); 245.6 [C₁₄H₉F₂NO]⁺ (63)

[d,l-3,4-Bis(2,6-difluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid d,[Fe^{III}2',6'F]Cl (128d,I)

Aus 0.25 mmol (123.9 mg) *d,l*-3,4-Bis(2,6-difluorophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**71**) und 0.25 mmol (68.8 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.08 mmol (46.3 mg), 32 %



feine, dunkelviolette Kristalle; Schmp.: unter Zersetzung ab 242 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3432 \text{ m br}$; 1608 s; 1543 m; 1470 m; 1445 m; 1301 m; 1207 w br; 994 m; 759 m; 617 w

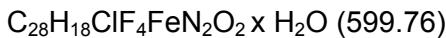
CHN: ber.: C 57.81 H 3.12 N 4.82 gef.: C 57.95 H 3.31 N 4.78

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 603.8 [M+Na]⁺ (6); 581.0 [M]⁺ (6); 546.3 [M-Cl]⁺ (100); 336.2 [C₁₄H₉FeF₂NOCl]⁺ (13); 281.0 (20); 245.4 [C₁₄H₉F₂NO]⁺ (5)

[meso-3,4-Bis(3,4-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid *m*[Fe^{III}3',4'F]Cl (129m)

Aus 0.25 mmol (123.3 mg) *meso*-3,4-Bis(3,4-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**20**) und 0.26 mmol (69.4 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.07 mmol (42.07 mg), 28 %



feine, schwarze Kristalle; Schmp.: 276 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3429 \text{ m br}$; 1604 s; 1520 s; 1440 m; 1289 m; 1214 w br; 1121 w; 813 w; 761 w

CHN: ber.: C 56.07 H 3.36 N 4.67 gef.: C 56.41 H 3.38 N 4.43

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 604.3 [M+Na]⁺ (4); 582.1 [M]⁺ (5); 569.0 [C₂₈H₁₈F₄FeN₂O₂Na]⁺ (7); 545.7 [M-Cl]⁺ (100); 335.8 [C₁₄H₉ClFeF₂NO]⁺ (11); 300.7 [C₁₄H₉FeF₂NO]⁺ (16)

[d,l-3,4-Bis(3,4-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid *d,l*[Fe^{III}3',4'F]Cl (129d,l)

Aus 0.26 mmol (129.3 mg) *d,l*-3,4-Bis(3,4-difluorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**72**) und 0.26 mmol (71.3 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.14 mmol (81.7 mg), 54 %



dunkles, rotbraunes Pulver; Schmp.: 258 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3430 \text{ m br}$; 1606 s; 1542 m; 1521 s; 1442 m; 1290 s br; 1152 w; 815 m; 761 m; 616 m

CHN: ber.: C 57.81 H 3.12 N 4.82 gef.: C 57.87 H 3.17 N 4.72

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 604.3 [M+Na]⁺ (5); 581.2 [M]⁺ (7); 545.8 [M-Cl]⁺ (100); 336.0 [C₁₄H₉ClFeF₂NO]⁺ (18); 300.8 [C₁₄H₉F₂FeNO]⁺ (18)

11.2.2.2.9 Eisen(II)/(III)(diarylsalen)-Komplexe mit unterschiedlichen Substitutionen der „Brücken“-Aromaten

[meso-3,4-Bis(3-hydroxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid $m[\text{Fe}^{\text{III}}\text{3}'\text{OH}] \text{Cl}$ (130m)

Aus 0.25 mmol (113.9 mg) meso-3,4-Bis(3-hydroxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**21**) und 0.25 mmol (67.1 mg) Eisen(III)-chlorid \times 6 H₂O. Der Ansatz wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0.07 mmol (37.1 mg), 27 %

C₂₈H₂₂ClFeN₂O₄ (541.78)

braungelbes Pulver; Schmp.: 224 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3382 m br; 3059 m br; 2884 w br; 2593 w br; 1626 s br; 1491 m br; 1456 m; 1278 s; 1153 m; 998 w; 758 m; 701 w; 618 w

CHN: ber.: C 62.07 H 4.09 N 5.17 gef.: C 62.27 H 4.05 N 4.99

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 541.7 [M]⁺⁺ (8); 606.1 [M-Cl]⁺ (82); 452.8 (32); 226.0 [C₁₄H₁₂NO₂]⁺ (100)

[meso-3,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid $m[\text{Fe}^{\text{III}}\text{4}'\text{OH}] \text{Cl}$ (131m)

Aus 0.50 mmol (226.4 mg) meso-3,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**22**) und 0.51 mmol (138.9 mg) Eisen(III)-chlorid \times 6 H₂O.

Ausbeute: 0.28 mmol (157.5 mg), 55 %

C₂₈H₂₂ClFeN₂O₄ \times 1.5 H₂O (568.79)

rotbraunes Pulver; Schmp.: 212 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3339 s br; 3179 s br; 3023 s; 2898 s; 2681 m; 1610 s; 1543 s; 1515 s; 1445 s; 1387 s; 1285 s; 1229 s; 1208 s; 1179 s; 1152 s; 1035 m br; 973 m; 908 m; 836 s; 812 s; 761 s; 653 m; 613 m

CHN: ber.: C 59.12 H 4.43 N 4.92 gef.: 58.98 H 4.35 N 4.98

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 541.9 [M+H]⁺ (9); 506.3 [M-Cl]⁺ (94); 450.2 (30); 386.2 (30); 316.2 [C₁₄H₁₁ClFeNO₂]⁺ (32); 280.0 [C₁₄H₁₀FeNO₂]⁺ (31); 225.8 [C₁₄H₁₁NO₂]⁺ (26)

[meso-3,4-Bis(3-acetoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid $m[\text{Fe}^{\text{III}}\text{3}'\text{OCOCH}_3] \text{Cl}$ (132m)

Aus 0.26 mmol (145.7 mg) meso-3,4-Bis(3-acetoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**23**) und 0.26 mmol (71.1 mg) Eisen(III)-chlorid \times 6 H₂O.

Ausbeute: 0.08 mmol (49.0 mg); 30 %



feine, rotbraune Kristalle; Schmp.: unter Zersetzung ab 234 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3435$ m br; 2934 w; 1766 m; 1606 s; 1541 m; 1446 m; 1295 m; 1206 s br; 1151 w; 761 w; 616 w br

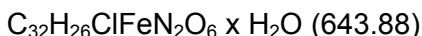
CHN: ber.: C 61.41 H 4.19 N 4.48 gef.: C 61.08 H 4.24 N 4.16

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 648.5 [M+Na]⁺ (5); 612.9 [C₃₂H₂₆FeN₂O₆Na]²⁺ (14); 590.3 [M-Cl]⁺ (100); 357.5 [C₁₆H₁₃ClFeNO₃]⁺ (13); 322.6 [C₁₆H₁₃FeNO₃]⁺ (96); 43.0 [CH₃CO]⁺ (53)

[meso-3,4-Bis(4-acetoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}4'OCOCH₃]Cl (133m)

Aus 0.25 mmol (139.5 mg) meso-3,4-Bis(4-acetoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**24**) und 0.27 mmol (72.7 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.18 mmol (116.7 mg), 72 %



rotbraunes Pulver; Schmp.: 210 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3433$ w br; 2934 m br; 2898 m br; 2853 m br; 2572 w br; 1760 s; 1606 s; 1541 s; 1507 s; 1370 m; 1296 m; 1204 s br; 1017 m; 912 m; 761 m; 702 w; 612 w;

CHN: ber.: C 59.69 H 4.38 N 4.35 gef.: C 59.32 H 4.69 N 4.46

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 589.8 [M-Cl]⁺ (100); 613.0 [C₃₂H₂₆FeN₂O₆Na]²⁺ (21); 323.4 [C₁₆H₁₃FeNO₃]⁺ (9); 428.1 (20); 386.5 (15); 43.1 [CH₃CO]⁺ (43)

[meso-3,4-Bis(4-trifluormethylphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}4'CF₃]Cl (134m)

Aus 0.25 mmol (138.9 mg) meso-3,4-Bis(4-trifluormethylphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**25**) und 0.25 mmol (67.4 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O. Der Ansatz wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0.13 mmol (84.3 mg), 51 %



glänzendes, rotbraunes Pulver; Schmp.: 223 °C

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3430$ w br; 2902 w br; 2645 w br; 1607 s; 1542 s; 1446 m; 1329 s; 1170 s; 1128 s br; 1071 s; 1018 s; 1018 m; 813 m; 760 m; 617 m br

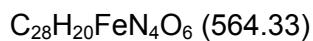
CHN: ber.: C 54.28 H 3.34 N 4.22 gef.: C 53.89 H 3.61 N 4.53

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 668.2 [M+Na]⁺ (3); 633.2 [C₃₀H₂₀F₆FeN₂O₂Na]⁺ (25); 609.9 [M-Cl]⁺ (100); 313.3 (22); 277.6 [C₁₅H₁₀F₃NO]⁺ (16); 257.8 (34)

[meso-3,4-Bis(4-nitrophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(II) m[Fe^{II}4'NO₂] (135m)

Aus 0.25 mmol (127.7 mg) meso-3,4-Bis(4-nitrophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**26**) und 0.26 mmol (45.3 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.17 mmol (94.7 mg); 67 %



hellbraunes Pulver; Schmp.: 200 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3434 w br; 3061 w br; 2868 w; 1625 s br; 1609 s br; 1524 s; 1447 m; 1348 s; 1302 m br; 1277 m; 1151 m; 858 m; 817 m br; 757 m; 704 w; 610 w

CHN: ber.: C 59.59 H 3.57 N 9.93 gef.: C 69.70 H 3.85 N 9.96

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 587.1 [M+Na]⁺ (6); 564.9 [M+H]⁺ (19); 563.9 [M]⁺⁺ (26); 310.9 [C₁₄H₁₁FeN₂O₃]⁺ (7); 280.1 (78); 255.2 [C₁₄H₁₁N₂O₃]⁺ (100)

[meso-3,4-Bis(4-nitrophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}4'NO₂]Cl (136m)

Aus 0.25 mmol (127.1 mg) meso-3,4-Bis(4-nitrophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**26**) und 0.25 mmol (68.3 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.10 mmol (59.0 mg); 40 %



schwarzes Pulver; Schmp.: 217-230 °C

IR (KBr): ν_{max} = 3430 w br; 3073 w br; 1604 s; 1526 s; 1443 m; 1348 m; 1297 m; 1151 w; 911 w; 819 w; 761 m

CHN: ber.: C 56.07 H 3.36 N 9.34 gef.: C 56.02 H 3.60 N 9.39

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 622.0 [M+Na]⁺ (6); 599.9 [M]⁺⁺ (10); 563.9 [M-Cl]⁺ (100); 344.9 [C₁₄H₁₀ClFeN₂O₃]⁺ (18)

[meso-3,4-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}4'N(CH₃)₂]Cl (137m)

Aus 0.50 mmol (254.2 mg) meso-3,4-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**27**) und 0.52 mmol (139.4 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O. Der Ansatz wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0.35 mmol (205.6 mg); 69 %

C32H32ClFeN4O2 (595.92)

rotbraunes Pulver; Schmp.: unter Zersetzung ab 183 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3428 \text{ w br}; 3288 \text{ w br}; 2926 \text{ w br}; 1597 \text{ s br}; 1546 \text{ s br}; 1481 \text{ m}; 1450 \text{ m}; 1349 \text{ s br}; 1260 \text{ m}; 1187 \text{ s br}; 1060 \text{ w br}; 819 \text{ m}; 761 \text{ m}; 611 \text{ w}$

CHN: ber.: C 64.50 H 5.41 N 9.40 gef.: C 64.51 H 5.61 N 9.34

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 596.4 [M+H]⁺ (15); 595.4 [M]⁺ (16); 559.9 [M-Cl]⁺ (100); 507.7 (24); 343.8 [C₁₆H₁₆ClFeN₂O]⁺ (5); 252.8 [C₁₆H₁₆N₂O]⁺ (84); 148.9 (78)

[meso-3,4-Bis(2-chlorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid *m*[Fe^{III}2'Cl]Cl (138m)

Aus 0.26 mmol (126.9 mg) *meso*-3,4-Bis(2-chlorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**28**) und 0.26 mmol (71.3 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.08 mmol (43.6 mg), 29 %

C28H20Cl3FeN2O2 (578.67)

schwarze, glänzende Kristalle; Schmp.: 285 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ m br}; 1604 \text{ s}; 1540 \text{ m}; 1442 \text{ m}; 1297 \text{ m}; 1037 \text{ w br}; 757 \text{ m}; 614 \text{ w}$

CHN: ber.: C 58.12 H 3.48 N 4.84 gef.: C 58.35 H 3.69 N 4.73

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 578.8 [M]⁺⁺ (8); 542.0 [M-Cl]⁺ (98); 339.9 [C₁₄H₁₀Cl₂FeNO]⁺ (33); 299.1 [C₁₄H₁₀ClFeNO]⁺ (52); 262.9 (100); 243.9 [C₁₄H₁₁ClNO]⁺ (33)

[meso-3,4-Bis(3,4-dichlorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]-eisen(III)-chlorid *m*[Fe^{III}3',4'Cl]Cl (139m)

Aus 0.22 mmol (120.5 mg) *meso*-3,4-Bis(3,4-dichlorphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien und 0.22 mmol (60.7 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.13 mmol (88.7 mg), 60 %

C28H18Cl5FeN2O2 x 2 H2O (683.93)

grauschwarzes Pulver mit silbrigem Schimmer; Schmp.: 220 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3434 \text{ m br}; 3021 \text{ m br}; 2823 \text{ m br}; 2618 \text{ m}; 1604 \text{ s}; 1541 \text{ s}; 1469 \text{ m}; 1389 \text{ m br}; 1294 \text{ m br}; 1151 \text{ m}; 1033 \text{ m}; 912 \text{ w}; 811 \text{ m br}; 759 \text{ m}; 615 \text{ w}$

CHN: ber.: C 49.20 H 3.24 N 4.10 gef.: C 49.31 H 3.34 N 4.35

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 670.0 [M+Na]⁺ (8); 647.1 [M]⁺⁺ (6); 611.9 [M-Cl]⁺ (100); 367.9 [C₁₄H₉FeCINO]⁺ (25); 333.9 [C₁₄H₉FeNO]⁺ (26); 278.0 [C₁₄H₁₀NO]⁺ (32)

11.2.2.3 Eisen(II)/(III)-Komplexe mit abweichender Grundstruktur

11.2.2.3.1 Eisen(II)/(III)(salen) – Derivate mit abweichender Grundstruktur

[N,N'-Bis(salicylidien)phenylen-1,2-diamin]eisen(II) [Fe^{II}salophen] (140)

Aus 0.51 mmol (160.2 mg) N,N'-Bis(salicylidien)phenylen-1,2-diamin (**73**) und 0.52 mmol (91.2 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.48 mmol (176.1 mg), 94 %

C₂₀H₁₄FeN₂O₂ (370.18)

rotbraunes Pulver; Schmp.: Zersetzung ab 228 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ w br}; 3056 \text{ w}; 1608 \text{ s}; 1534 \text{ s}; 1461 \text{ s}; 1379 \text{ m}; 1318 \text{ m}; 1191 \text{ m}; 921 \text{ w}; 752 \text{ s}; 610 \text{ m}$

CHN: ber.: C 64.89 H 3.81 N 7.57 gef.: C 65.13 H 3.75 N 7.82

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 393.0 [M+Na]⁺ (5); 386.0 (14); 371.0 [M+H]⁺ (57); 370 [M]⁺⁺ (100); 318.1 (34); 276.7 (22)

[N,N'-Bis(salicylidien)phenylen-1,2-diamin]eisen(III)-chlorid

[Fe^{III}salophen]Cl (141)

Aus 0.25 mmol (79.9 mg) N,N'-Bis(salicylidien)phenylen-1,2-diamin (**73**) und 0.26 mmol (69.5 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.19 mmol (78.0 mg), 74 %

C₂₀H₁₄ClFeN₂O₂ x 0.5 H₂O (414.64)

dunkles, rotbraunes Pulver; Schmp.: > 300 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ w br}; 3059 \text{ w br}; 1604 \text{ s}; 1578 \text{ s}; 1536 \text{ s}; 1461 \text{ m}; 1379 \text{ m}; 1312 \text{ m}; 1195 \text{ m}; 1150 \text{ m}; 811 \text{ m}; 755 \text{ m}; 614 \text{ m}$

CHN: ber.: C 57.93 H 3.65 N 6.76 gef.: C 57.99 H 3.91 N 6.63

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 406.0 [M+H]⁺; 405.0 [M]⁺⁺ (14); 370.0 [M-Cl]⁺ (100); 276.9 (16)

[1,7-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,6-diazahepta-1,6-dien]eisen(II) [Fe^{II}propyl] (142)

Aus 0.30 mmol (85.3 mg) 1,7-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,6-diazahepta-1,6-dien (**74**) und 0.32 mmol (56.2 mg) Eisen(II)-acetat.

Ausbeute: 0.12 mmol (44.9 mg), 41 %

C₁₇H₁₆FeN₂O₂ x 1.5 H₂O (363.18)

feine, schwarze Kristalle; Schmp.: Zersetzung ab 189 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3431 \text{ w br; } 2925 \text{ w br; } 1618 \text{ s; } 1543 \text{ m; } 1469 \text{ m; } 1446 \text{ m; } 1308 \text{ m; }$
1149 w; 904 w; 759 m

CHN: ber.: C 56.22 H 5.27 N 7.71 gef.: C 56.66 H 5.28 N 7.40

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 358.5 [M+Na]⁺ (11); 336.9 [M+H]⁺ (44); 335.9 [M]⁺⁺ (100); 283.1 (13)

**1,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,6-dimethyl-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid
[Fe^{III}CH₃salen]Cl (143)**

Aus 0.25 mmol (74.8 mg) 1,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,6-dimethyl-2,5-diazahexa-1,5-dien (**75**) und 0.26 mmol (69.0 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O. Der Ansatz wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0.21 mmol (89.0 mg), 84 %

C₁₈H₁₈ClFeN₂O₂ x 2 H₂O (421.68)

feine, schwarze Kristalle; Schmp.: Zersetzung ab 230 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3430 \text{ m br; } 2923 \text{ m br; } 1602 \text{ s br; } 1543 \text{ s; } 1505 \text{ s; } 1438 \text{ m; } 1339 \text{ s; }$
1243 m; 1155 m; 656 m; 860 m; 763 s; 614 w

CHN: ber.: C 51.27 H 5.26 N 6.64 gef.: C 50.98 H 4.98 N 6.40

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 385.9 [M+H]⁺ (11); 384.9 [M]⁺⁺ (14); 349.9 [M-Cl]⁺ (100); 296.9 (33); 179.1 (22)

**[1,6-Bis(2-hydroxynaphthyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid
[Fe^{III}naphthyl]Cl (144)**

Aus 0.25 mmol (93.0 mg) 1,6-Bis(2-hydroxynaphthyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**76**) und 0.25 mmol (67.9 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O. Der Ansatz wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0.13 mmol (63.3 mg), 51 %

C₂₄H₁₈ClFeN₂O₂ x 2 H₂O (493.73)

braunes, grünlich schimmerndes Pulver; Schmp.: Zersetzung ab 280 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3430 \text{ w br}; 3060 \text{ w br}; 1618 \text{ s br}; 1602 \text{ s}; 1576 \text{ m}; 1542 \text{ s}; 1357 \text{ s}; 1339 \text{ s}; 1295 \text{ m}; 1250 \text{ m}; 1190 \text{ m}; 977 \text{ m}; 832 \text{ s}; 753 \text{ s}; 648 \text{ w}$

CHN: ber.: C 58.38 H 4.49 N 5.67 gef.: C 58.72 H 4.09 N 5.32

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 456.8 [M]⁺ (12); 422.0 [M-Cl]⁺ (100); 398.8 (9); 246.8 (57); 168.9 (42)

11.2.2.3.2 Eisen(III)(diarylsalen) – Derivate mit abweichender Grundstruktur

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-1,6-dimethyl-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid $m[\text{Fe}^{\text{III}}\text{CH}_3\text{4}'\text{OCH}_3]\text{Cl}$ (145m)

Aus 0.26 mmol (130.9 mg) *meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-1,6-dimethyl-2,5-diazahexa-1,5-dien (**77**) und 0.26 mmol (69.7 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.22 mmol (132.8 mg); 86 %

C₃₂H₃₀ClFeN₂O₄ x 2 H₂O (597.89)

schwarzes Pulver; Schmp.: 204 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3433 \text{ m br}; 2998 \text{ m}; 2934 \text{ m}; 2838 \text{ m} (\text{OCH}_3); 1608 \text{ s br} (\text{C=N}); 1553 \text{ s}; 1513 \text{ s}; 1445 \text{ m br}; 1307 \text{ m}; 1255 \text{ s}; 1180 \text{ m}; 1030 \text{ m}; 835 \text{ m br}; 757 \text{ m}; 606 \text{ m}$ (Metallchelat)

CHN: ber.: C 60.63 H 5.41 N 4.42 gef.: C 60.78 H 5.36 N 4.49

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 598.1 [M]⁺ (10); 563.3 [C₃₂H₃₁FeN₂O₄]⁺ (53); 562.2 [M-Cl]⁺ (79); 508.9 (71); 389.0 (98); 256.0 (56)

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxynaphthyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]eisen(III)-chlorid $m[\text{Fe}^{\text{III}}\text{naphthyl}\text{4}'\text{OCH}_3]\text{Cl}$ (146m)

Aus 0.25 mmol (145.7 mg) *meso*-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxynaphthyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**78**) und 0.25 mmol (67.7 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O. Der Ansatz wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0.23 mmol (156.0 mg), 90 %

C₃₈H₃₀ClFeN₂O₄ x H₂O (687.97)

weißgrau schimmerndes, hellbraunes Pulver; Schmp.: 180 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3432 \text{ m br}; 2957 \text{ w}; 2836 \text{ w} (\text{OCH}_3); 1616 \text{ s br}; 1600 \text{ s br}; 1582 \text{ s}; 1513 \text{ s}; 1338 \text{ s}; 1254 \text{ s}; 1180 \text{ s}; 1031 \text{ m}; 830 \text{ m}; 751 \text{ m}; 610 \text{ w}$ (Metallchelat)

CHN: ber.: C 66.34 H 4.69 N 4.07 gef.: C 66.36 H 4.78 N 3.89

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 669.2 [M]⁺⁺ (7); 633.9 [M-Cl]⁺ (100); 379.9 [C₁₉H₁₅ClFeNO₂]⁺ (52); 343.9 [C₁₉H₁₅FeNO₂]⁺ (14); 290.0 [C₁₉H₁₅NO₂]⁺ (15)

11.2.2.3.3 Hydrierte Eisen(III)(salen)- bzw. Eisen(III)(diarylsalen)-Komplexe

[N,N'-(2-Hydroxybenzyl)ethan-1,2-diamin]eisen(III)-chlorid [Fe^{III}hydrosal]Cl (147)

Aus 0.25 mmol (69.1 mg) N,N'-(2-Hydroxybenzyl)ethan-1,2-diamin (**79**) und 0.25 mmol (66.3 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.05 mmol (20.1 mg), 21 %

C₁₆H₁₈ClFeN₂O₂ x 0.5 H₂O (370.62)

feine, schwarze Kristalle; Schmp.: 253 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3431 \text{ s br}; 3228 \text{ m br}; 2924 \text{ w br}; 1597 \text{ m br}; 1481 \text{ s}; 1451 \text{ s}; 1273 \text{ s}; 876 \text{ m br}; 759 \text{ s}; 618 \text{ m}$

CHN: ber.: C 51.85 H 5.17 N 7.56 gef.: C 52.15 H 5.15 N 7.32

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 362.3 [M]⁺⁺ (16); 326.2 [M-Cl]⁺ (60); 273.1 (100); 226.0 (C₈H₉ClFeNO)⁺ (32); 135.0 (C₈H₉NO)⁺ (9)

[meso-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-N,N'-(2-hydroxybenzyl)ethan-1,2-diamin]-eisen(III)-chlorid m[Fe^{III}hydro 4'OCH₃]Cl (148m)

Aus 0.25 mmol (122.5 mg) meso-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-N,N'-(2-hydroxybenzyl)-ethan-1,2-diamin (**80**) und 0.25 mmol (68.1 mg) Eisen(III)-chlorid x 6 H₂O.

Ausbeute: 0.08 mmol (50.6 mg), 33 %

C₃₀H₃₀ClFeN₂O₄ x 2 H₂O (609.90)

beigebraunes Pulver; Schmp.: 164 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3401 \text{ m br}; 3143 \text{ m br}; 2935 \text{ m br}; 2838 \text{ m (OCH}_3\text{)}; 1611 \text{ s}; 1516 \text{ s}; 1460 \text{ s}; 1254 \text{ s br}; 1182 \text{ s}; 1031 \text{ m}; 835 \text{ m}; 759 \text{ s}$

CHN: ber.: C 59.08 H 5.62 N 4.59 gef.: C 58.95 H 5.68 N 4.43

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 561.3 [C₃₀H₃₀FeN₂O₄Na]⁺ (27); 539.2 [C₃₀H₃₁FeN₂O₄]⁺ (45); 538.2 [M-Cl]⁺ (51); 362.0 (80); 242.3 [C₁₅H₁₆NO₂]⁺ (79)

11.2.2.4 Cobalt(II)(diarylsalen)-Komplexe

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Cobalt(II)(diarylsalen)-Komplexe:

Die Komplexierung der 1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexa-1,5-diene mit Co(II)-acetat erfolgt analog zur Komplexierung mit Fe(II)-acetat. Die erhaltenen Komplexe sind ebenfalls sauerstoffaktiv, so dass deren Handhabung und Aufbewahrung auch ausschließlich unter Schutzgas erfolgt.

[meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien]cobalt(II) $m[\text{Co}^{II}4'\text{OCH}_3]$ (149m)

Aus 0.50 mmol (240.3 mg) meso-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahexa-1,5-dien (**11**) und 0.51 mmol (125.8 mg) Cobalt(II)-acetat x 4 H₂O.

Ausbeute: 0.31 mmol (170.1 mg), 61 %

C₃₀H₂₆CoN₂O₄ x H₂O (555.49)

rotes Pulver; Schmp.: unter Zersetzung ab 266 °C

IR (KBr): ν_{\max} = 3434 m br; 2835 w (OCH₃); 1606 s (C=N); 1512 s; 1445 m; 1306 m; 1252 s; 1179 m; 1033 m (CO); 759 m; 628 w (Metallchelat)

CHN: ber.: C 64.87 H 5.08 N 5.04 gef.: C 65.02 H 5.34 N 4.95

FAB (+) (Matrix: DMSO/m-NO₂-Benzyl-OH): m/z % = 560.1 [M+Na]⁺ (76); 537.9 [M+H]⁺ (87); 536.9 [M]⁺⁺ (100); 417.2 (64); 297.9 [C₁₅H₁₃CoNO₂]⁺ (41)

11.3 Biochemischer und pharmakologischer Teil – Arbeitsvorschriften

11.3.1 *In vitro* Zytotoxizitätstestungen

11.3.1.1 Allgemeine Kulturbedingungen

Die verwendeten Zelllinien werden als Monolayer in 250 ml Gewebekulturflaschen mit einer Wachstumsfläche von 75 cm² in gesättigter Wasserdampfatmosphäre bei 37 °C und 5 % CO₂-Gehalt kultiviert.

11.3.1.2 Passagieren der Zellen

Die Zellkulturen werden bei Erreichen von 70 bis 90 %-iger Konfluenz passagiert. Dazu wird das verbrauchte Medium abgesaugt und die anhaftenden Zellen mit 10 ml PBS gewaschen. Nach Zugabe vom 2 ml 0.05 %-iger Trypsinlösung wird die Zellkulturflasche mehrmals (15 bis 20 mal) geschwenkt. Die Trypsinlösung wird gründlich abgesaugt und die Flasche 2 min im Brutschrank inkubiert. Die Zellen werden mit 10 ml frischem Medium aufgenommen, zur Trennung mehrmals auf und ab pipettiert und zur Weiterzucht entsprechend verdünnt in eine neue Zellkulturflasche überführt.

Da die LNCaP/FGC-Zellen stark zur Sphäroidbildung neigen, sollten diese beim Passagieren mindestens 5 min auf und ab pipettiert werden, um ein gleichmäßiges Anwachsen insbesondere im Zelltstest zu ermöglichen.

Die Zellen werden einmal pro Woche passagiert. Dabei wird die MCF7-Zelllinie 1:10, die MDA-MB-231-Zelllinie 1:100 bis 2:100, die LNCaP/FGC-Zelllinie 2:10 bis 3:10, die HeLa-Zelllinie 1:100 und die COS7-Zelllinie ebenfalls 1:100 verdünnt.

11.3.1.3 Einfrieren und Auftauen der Zellen

Zum Einfrieren werden die kurz vor der Konfluenz stehenden Zellen trypsiniert (vgl. Kapitel 11.3.1.1) und mit 5 ml Medium pro 75 cm² Kulturflasche aufgenommen. Die Zellsuspension wird in ein konisches Zentrifugenrörchen überführt und 5 min bei 2000 U/min zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen. Das Zellpellet wird in 1 ml Einfriermedium (90 % Kulturmedium, 10 % DMSO) resuspendiert und in sterile Kryorörchen überführt. Die Kryorörchen werden in Zellstoff verpackt, bei -80 °C vorgefroren und nach 24 Stunden zur endgültigen Aufbewahrung bei -196 °C in flüssigen Stickstoff überführt.

Zum Auftauen der Zellen werden die Kryorörchen in 70 %-igen Isopropanol gelegt und bei 37 °C im Wasserbad schnell aufgetaut. Die Zellsuspension wird dem Kryorörchen entnommen und in ein konisches Zentrifugenrörchen mit 10 ml Medium überführt. Die Zellen werden 5 min bei 2000 U/min abzentrifugiert, das überstehende Medium verworfen und das Zellpellet mit 10 ml Medium resuspendiert. Die erhaltene Zellsuspension wird in eine Kulturflasche überführt und im Brutschrank inkubiert.

11.3.1.4 Zellzahlbestimmung

Zur mikroskopischen Ermittlung der Zellzahl wird eine Neubauerzählkammer verwendet. Die Zählkammer besitzt acht quadratische Vertiefungen, die $0.100 \text{ mm} \times 0.01 \text{ mm}^2$ groß sind und damit ein Volumen von $1 \times 10^{-1} \text{ mm}^3$ aufweisen. Zur Zählung drückt man ein Deckgläschen bis zur Ausbildung von Newton'schen Ringen auf die Zählkammer und gibt einen kleinen Tropfen der homogenen Zellsuspension zwischen Kammer und Deckgläschen. Die Zellzahl pro ml wird bestimmt, indem man die acht Quadrate unter dem Mikroskop auszählt, den Mittelwert bildet und die so erhaltene Zellzahl mit 10^4 multipliziert (Formel 11.1).

$$\frac{\text{Zellzahl}}{\text{ml}} = \frac{\text{gezählte Zellen} \times \text{Verdünnungsfaktor}}{\text{Quadrantenanzahl}} \times 10^4 \quad \text{Gleichung 11.1}$$

11.3.1.5 Ermittlung der Generationszeiten

Der Arbeitsablauf für die Ermittlung der Wachstumskinetiken entspricht im Wesentlichen dem der Zytotoxizitätstests, so dass die Aussaat der Zellen und die Kristallviolettfärbung erst in Kapitel 11.3.1.6.4 erläutert werden. Im Unterschied zu den Zytotoxizitätstests wurden jedoch mindestens acht 96-Lochplatten ausgesät und in einem 24-Stunden-Rhythmus abgestoppt. Aus den 96 einzelnen Messpunkten wurde nach dem Anfärben mit Kristallviolett jeweils der Mittelwert berechnet. Die erhaltenen Werte werden einfach logarithmisch gegen die Inkubationsdauer aufgetragen. Aus dem linearen Teil des Graphen kann die Generationszeit nach der nebenstehenden Formel (11.2) berechnet werden. Angegeben wurde jeweils der Mittelwert zweier unabhängiger Generationszeitermittlungen.

$$\text{Generationszeit} = \frac{\ln 2 (t_2 - t_1)}{\ln (N_2 / N_1)} \quad \text{Gleichung 11.2}$$

N_1 und N_2 = optische Dichte der Farbstofflösungen zum Zeitpunkt t_1 und t_2

11.3.1.6 Zytotoxizitätstestungen an den MCF7-, MDA-MB-231-, LNCaP/FGC- und HeLa-Zelllinien

Die zytotoxischen Eigenschaften der Substanzen wurden an vier verschiedenen Zelllinien bestimmt: der hormonabhängigen MCF7-Brustkrebszelllinie, der homonunabhängigen MDA-MBA-231-Brustkrebszelllinie, der LNCaP/FGC-Prostatakarzinomzelllinie und der HeLa-Zervixkarzinomzelllinie. Es wurde ein zeitabhängiger Verlauf der Zellproliferation untersucht. Dabei wurden in einem Testdurchlauf vier verschiedene Substanzen sowie Cisplatin als Kontrolle in je drei Verdünnungen als 16-fach Bestimmung untersucht.

11.3.1.6.1 Anzucht und Aussaat der Zellen

Die Zellen werden wie unter 11.3.1.1 beschrieben kultiviert. Die Aussaat der Zellen erfolgt bei Erreichen einer 80 %-igen Konfluenz. Die Zellen werden trypsinisiert (siehe 11.3.1.2), und die Zellzahl wie unter 11.3.1.4 beschrieben bestimmt. Die jeweilige Aussaatdichte der Zelllinien ist von ihren Wachstumsparametern abhängig (siehe Tabelle 11.1). Die berechnete Menge an Zellsuspension wird in 220 ml des entsprechenden Mediums gegeben und die so erhaltene Zellsuspension mäßig auf einem Magnetrührer gerührt. Man pipettiert je 100 µl Zellsuspension in die Löcher von 16 96-Well-Mikrotiterplatten. Dies entspricht einer Zelldichte von ca. 700 bis 720 Zellen/Well bei den MCF7-Zellen bzw. 320 bis 330 Zellen/Well bei den MDA-MB-231-Zellen. Die Kulturplatten werden bis zur Substanzzugabe 2 bis 3 Tage im Brutschrank inkubiert (siehe Tabelle 11.1).

Zelllinie	Aussaatdichte (Zellen/Well)	Anwachszeit
MCF7	700 - 720	ca. 72 h
MDA-MB-231	320 - 330	ca. 52 h
LNCaP/FGC (beschichtet)	1000 - 1100	ca. 96 h
HeLa	320 - 330	ca. 52 h

Tabelle 11.1: Richtwerte für die Aussaat und die Anwachszeit der Zelltests

Für die LNCaP/FGC-Zelltests wurden die verwendeten Kulturflaschen und die 96-Wellplatten für die Zytotoxizitätstestungen mit einer sterilen Poly-D-Lysinlösung (1 mg/ml) beschichtet. Die Kulturgefäße wurden dabei mit 1 ml Lösung pro 10 cm² Wachstumsfläche (7.5 ml Lösung für die Kulturflaschen und 35 µl Lösung pro Well) beschichtet und 30 min bei 37 °C im Brutschrank inkubiert. Die Beschichtungslösung wurde abgesaugt, und die Kulturgefäße zur Entfernung verbliebener Reste dreimal mit steriler PBS-Lösung (10 ml pro Kulturflasche und 50 µl pro Well) gespült.^[82]

11.3.1.6.2 Substanzzugabe

Nach der in Tabelle 11.1 angegebenen Inkubationszeit werden die zu testenden Substanzlösungen auf die Zellen gegeben. Dazu wird für jede Verbindung zunächst eine Stammlösung von 10 mM in DMF hergestellt. Aus den Stammlösungen werden dann die entsprechenden Verdünnungen erhalten.

Für die Testung werden je 20 µl der zu testenden Verdünnung mit 20 ml Medium 1:1000 verdünnt. Das Kulturmedium wird abgesaugt und pro Well 200 µl der zu testenden Verdünnung auf die Zellen gegeben.

Jede Wirkstoffkonzentration wird als 16-fache Bestimmung getestet. Jeweils 16 Wells der Platte dienen als Kontrollkulturen, denen nur das Lösungsmittel DMF in 0.1 %-iger Konzentration (entspricht der Konzentration in den Testkulturen) zugesetzt wird. Jede Platte wird in fünffacher Ausführung pipettiert, so dass fünf Messwerte – wie nachfolgend beschrieben (vgl. 11.3.1.6.3) – aufgenommen werden können.

In jedem Test wird Cisplatin in Konzentrationen von 0.5 µM, 1 µM und 5 µM als Positivkontrolle mitgeführt. Nach vollständiger Beschickung werden die Platten im Brutschrank inkubiert. Zusätzlich wird eine Platte zur Kontrolle unverändert weiter inkubiert, und eine Platte zur Ermittlung der initialen Zelldichte (C_0 -Wert zum Zeitpunkt t_0) sofort, wie im Abschnitt 11.3.1.6.3 beschrieben, abgestoppt.

11.3.1.6.3 Aufnahme der Messpunkte bei zeitabhängiger Versuchsführung

Um eine Proliferationskinetik zu erhalten, wird nach fünf verschiedenen Inkubationszeiten das Wachstum der Zellen abgestoppt. Das Medium wird hierzu abgesaugt und die am Boden der 96-Lochplatte anhaftenden Zellen durch Zugabe von 100 µl einer frisch bereiteten Lösung aus 1 % Glutardialdehyd in PBS (MCF7, MDA-MB-231, HeLa) bzw. 3 % Glutardialdehyd in PBS (LNCaP/FGC, COS7) fixiert.

Die MCF7-, MDA-MB-231- und HeLa-Zellen werden 20 bis 30 min bei Raumtemperatur mit der Glutardialdehydlösung inkubiert, die LNCaP- und COS7 Zellen nur 15 min. Die Fixierlösung wird abgeschüttelt (bei LNCaP- und COS7-Zellen abgesaugt) und die Zellen mit je 180 µl PBS überschichtet. Die Mikrotiterplatten werden bis zum Ende des gesamten Versuchs bei 4 °C aufbewahrt.

11.3.1.6.4 Ermittlung der Zellmasse im Kristallviolett-Assay

Alle 96-Well-Platten eines Tests werden in einem Schritt gefärbt. Das PBS wird von den Platten abgeschüttelt, und 100 µl einer 0.02 %-igen Kristallviolettlösung werden zupipettiert. Nach 30 min Einwirkzeit wird die Farbstofflösung abgeschüttelt und die Platten zweimal mit Wasser gewaschen. Man lässt die Platten 15 min unter Wasser stehen, wodurch überschüssiges Kristallviolett gelöst wird, schüttelt das Wasser ab und klopft die Platten auf Zellstoff aus, um restliches Wasser zu entfernen.

Da die LNCaP/FGC- und COS7-Zellen nicht so fest an den Platten haften, müssen die Platten dieser Zelltests bei den einzelnen Färbe- und Waschschritten abgesaugt werden.

Der in den Zellen verbliebene Farbstoff wird durch Zusatz von 180 µl 70 %-igen Ethanol pro Well und dreistündigem Schütteln aus den Zellen extrahiert. Die optische Dichte der Farbstofflösung in den einzelnen Wells wird mittels Mikroplattenreader durch Messung bei 590 nm photometrisch bestimmt. Es werden der Mittelwert und die Standardabweichung aus den jeweils 16 Einzelwerten pro getesteter Konzentration und Zeitpunkt nach der Gleichung 4.1 bzw. 4.2, Kapitel 4.2 mittels Excel berechnet. Die Bestimmung des C₀-Wertes erfolgt aus 96 Einzelwerten.

11.3.1.7 Bestimmung der IC₅₀-Werte

Die Ermittlung der IC₅₀-Werte erfolgt prinzipiell analog den einzelnen Schritten der Zytotoxizitätstests. Die Aussaatmenge und die Anwachszeiten der Zellen entsprechen denen der zeitabhängigen Zelltests und können der Tabelle 11.1 entnommen werden. Die Substanzzugabe der IC₅₀-Tests erfolgt ebenfalls analog als 16-fach Bestimmung.

Für die Substanzzugabe werden aus einer Ausgangsstammlösung; je nach Empfindlichkeit der Zelllinie; mindestens sieben Verdünnungen in DMF in geeigneten Konzentrationen hergestellt. Wie bei den Zytotoxizitätstests werden auch hier die erhaltenen Stammlösungen 1:1000 mit Medium verdünnt, so dass die DMF-Konzentration in den Tests ebenfalls 0.1 % beträgt.

Zur Bestimmung der Ausgangszellmenge wird eine t_0 -Platte nach oder während der Substanzzugabe abgestoppt. Alle weiteren Platten eines IC₅₀-Tests werden für MCF7-Zellen nach 96 Stunden abgestoppt, für MDA-MB-231 nach 72 Stunden. Die abgestoppten Platten werden unter Phosphatpuffer (PBS) pH 7.4 im Kühlschrank aufbewahrt und, wie unter 11.3.1.6.4 beschrieben, gefärbt.

Nach Ermittlung der Absorptionsmittelwerte erfolgt die Berechnung des T/C_{corr}-Wertes nach der Gleichung 4.2, Kapitel 4.2. Die berechneten T/C_{corr}-Werte werden gegen den dekadischen Logarithmus der Substanzkonzentration in einem Diagramm aufgetragen und der sigmoide Kurvenverlauf mit Hilfe der Boltzmann-Funktion mittels Origin 7.0 bestimmt. Der IC₅₀-Wert kann dann als diejenige Substanzkonzentration aus der erhaltenen Kurve abgelesen bzw. berechnet werden, bei der der T/C_{corr}-Wert 50 % annimmt. Die Ergebnisse werden als Mittelwert von mindestens zwei unabhängigen Experimenten angegeben.

11.3.1.8 Zytotoxizitätstestungen an den LAMA84- und K562-Zelllinien

Die Zytotoxizitätstestung an den beiden Leukämiezelllinien wurden von Frau Univ. Doz. Dr. B. Kircher im Labor für Tumor- und Immunbiologie, Abteilung für Hämatologie und Onkologie an der Universitätsklinik für Innere Medizin der Stadt Innsbruck durchgeführt.

Die beiden verwendeten Zelllinien LAMA84 und K562 werden in RPMI-Medium ohne Phenolrot (PAN Biotech GmbH) mit einem Zusatz von 2 mM Glutamin, 1 % Penicillin/Streptomycin und 10 % FCS bei 37 °C kultiviert. Die Leukämiezelllinien werden in einer Zelldichte von 1×10^4 Zellen pro Well in eine 96-Lochplatte ausgesät und einige Stunden zum Absetzen bei 37 °C inkubiert. Für die Substanzzugabe werden die Verbindungen als Stammlösungen in DMF gelöst und mit Medium entsprechend den gewünschten Konzentrationen verdünnt. Die erhaltenen Endkonzentrationen von 0.01 µM, 0.05 µM, 1 µM, 5 µM, 10 µM, 25 µM und 50 µM werden in einem Volumen von 150 µl zupipettiert. Anschließend werden die Zellen 5 Tage bei 37 °C inkubiert und die Zelldichte mit dem EZ4U-Cell-Proliferationsassay (Cat.No.: BI-5000) der Firma Biomedica bestimmt. Für jede Konzentration erfolgt dabei eine 6-fach Bestimmung.

11.3.2 Untersuchungen zur möglichen Apoptoseauslösung

11.3.2.1 Untersuchungen auf Apoptose durch DAPI-Färbung

11.3.2.1.1 Aussaat und Substanzzugabe

Für die Untersuchung auf Apoptose durch die DAPI-Färbung werden die Zellen in 12-Lochplatten ausgesät, wobei in jedes Well ein steriles 12x12 mm Deckgläschen gelegt wird. Je nach Wachstumsgeschwindigkeit der verwendeten Zelllinie muss die Aussaatmenge der Zellen variiert werden. Für die COS7-Zelllinie wurde eine Aussatmenge von 2×10^5 Zellen/Well gewählt.

Die Zellen werden bis zur Konfluenz, wie unter 11.3.1.1 beschrieben, 1 bis 2 Tage bei 37 °C und 5 % CO₂ inkubiert. Zur Substanzzugabe wird das Medium abgesaugt und mit frischem Medium versetzt, das die zu testende Verbindung in entsprechender Konzentration enthält. Die Zellen werden 24 h im Brutschrank inkubiert. Nach Ablauf der Inkubationsdauer wird das Medium abgesaugt und die Zellen gefärbt.

11.3.2.1.2 Färbung

Um eventuelle Rückstände zu entfernen, wird zunächst jedes Well zweimal mit 500 µl PBS gewaschen. Die Zellen werden mit 500 µl einer 4 %-igen Paraformaldehydlösung in PBS 20 min bei RT abgestoppt und dann erneut einmal mit 500 µl PBS gewaschen. Jedes Well wird nachfolgend mit einer 0.2 %-igen Triton-X-100-Detergenzlösung in PBS bei Raumtemperatur inkubiert und dreimal kurz mit 500 µl PBS gewaschen. Unter möglichst geringer Lichteinwirkung wird jedes Well 5 min lang mit 500 µl einer 1:2000 Verdünnung der DAPI-Stammlösung (2 mg/ml) in PBS versetzt. Die Zellen werden wiederum zweimal mit 500 µl PBS gewaschen, wobei der Puffer jeweils 5 min einwirken sollte. Die Deckgläschen werden mit Hilfe einer Pinzette aus dem Well geholt. Dabei lässt man über ihre Seitenkante überschüssige Feuchtigkeit ablaufen. Mit 20 µl VectaShield®-Einbettflüssigkeit (Firma Vector Laboratories, Burlingame, CA, USA) werden die Deckgläschen auf dem Objektträger fixiert und unter dem Fluoreszenzmikroskop ausgewertet.

11.3.2.2 Untersuchungen auf Apoptose durch Nachweis von Einzelstrang-DNA

Die Untersuchungen auf Apoptose durch Nachweis von Einzelstrang-DNA (ssDNA) wurden ebenfalls von Frau Univ. Doz. Dr. B. Kircher im Labor für Tumor- und Immunbiologie der Universitätsklinik für Innere Medizin der Stadt Innsbruck durchgeführt. Für diese Testungen wurden die beiden Leukämiezelllinien LAMA84 und BV173 verwendet.

Die Kultivierung beider Leukämiezelllinien erfolgt wie unter Abschnitt 11.3.1.8. beschrieben. Die Zellen werden in einer Zelldichte von 1000 Zellen/Well in eine 96-Lochplatte ausgesät und einige Stunden zum Absetzen bei 37 °C inkubiert. Bei der nachfolgenden Substanzzugabe wurde Endkonzentrationen von 1, 5, 10 und 50 µM in einem Volumen von 150 µl erreicht.

Die Zellen werden für 3 Tage bei 37 °C im Brutschrank inkubiert und das Auftreten von ssDNA mit dem ssDNA Apoptose ELISA kit (Cat.No.: APT225) der Firma Chemicon International Inc. quantifiziert. Dazu werden die Löcher geleert, die Platte bei 37 °C für 30 min im Brutschrank getrocknet, 50 µl Formamid zugesetzt und 10 min bei 75 °C erhitzt, 5 min im Kühlschrank abgekühlt und das Formamid entfernt. Nach dreimaligem Waschen mit PBS werden 200 µl 3 % fettfreie Trockenmilch zugesetzt und die Zellen bei 37 °C für eine Stunde inkubiert. Die Milchlösung wird entfernt und 100 µl Antikörpermischung zupipettiert.

Nach 30 min Inkubation bei RT und dreimaligem Waschen mit Waschpuffer werden 100 µl ABTS-Lösung pro Loch zugesetzt und 15 bis 60 min inkubiert. Die Reaktion wird durch Zusatz von 100 µl einer Stopp-Lösung (HCl) abgestoppt und die Absorption bei 405 nm im Mikroplattenreader bestimmt.

11.3.3 Akkumulationsstudien mittels Atomabsorptions-spektroskopie

11.3.3.1 Anzucht und Substanzzugabe

MCF7- und MDA-MB-231-Zellen werden in 24-Lochplatten etwa eine Woche bis zum Erreichen von mindestens 70 %-iger Konfluenz angezüchtet. Die Substanzen werden in DMF gelöst, die jeweils benötigten Vorverdünnungen hergestellt und mit Medium 1:1000 verdünnt, so dass die DMF-Konzentration – wie bei den Zytotoxizitätstests – 0.1 % beträgt. Das verbrauchte Medium wird von den Zellen abgesaugt und durch 500 µl substanzhaltiges Medium ersetzt. Für die Substanzzugabe wird das gewohnte Zellmedium allerdings ohne FCS-Zusatz verwendet. Die 24-Lochplatten werden dann bei 37 °C und 5 % CO₂ im Brutschrank inkubiert.

11.3.3.2 Abstoppen der Zellaufnahme und Probenaufbereitung

Nach Ablauf der Inkubationsdauer wird das Medium abgesaugt und die Zellen mit 500 µl PBS gewaschen. Danach werden sie mit 400 µl Milli-Q-Wasser versetzt, 10 bis 15 min stehen gelassen und anschließend mittels Sonotrode lysiert. Je 200 µl der Zellsuspension werden für die Proteinbestimmung abgenommen, in ein Eppendorf-Reaktionsgefäß überführt und bis zur Bestimmung bei -20 °C im Tiefkühlschrank gelagert. Die verbleibenden 200 µl Zellsuspension werden mit 20 µl einer 1 %-igen Tritonlösung versetzt, in ein AAS-Probengefäß überführt und sofort vermessen.

11.3.3.3 Bestimmung des Eisengehaltes mit Hilfe der GF-AAS:

Detektion bei 248.3 nm

Spaltbreite 0.2 nm

Untergrundkorrektur: Deuteriumlampe

Injektionsvolumen: 15 µl

Ofenprogramm nach [31]:

Schritt	Temp. (°C)	Rate (°C/Sek.)	Zeit (Sek.)	Argon (l/min)	Funktion
1	80	10	20	2	Injektion
2	100	10	30	2	Trocknen
3	120	15	10	2	
4	150	50	30	2	
5	500	400	35	2	
6	700	200	10	2	
7	1100	200	20	2	Pyrolyse
8	1100	0	5	0	Nullabgleich
9	2100	1500	6	0	Atomisierung
10	2400	400	4	2	Ausheizen

Tabelle 11.2: Ofenprogramm für die Zellaufnahmebestimmung von Eisen(salen)-Komplexen nach [31]

11.3.3.4 Bestimmung des Proteingehaltes der Zellen

Der Gesamtproteingehalt des Zelllysates wird nach der Methode von Bradford bestimmt.^[105] Für jede Proteinbestimmung wird zur exakten Ermittlung des Proteingehalts eine neue Kalibriergerade aufgenommen. Als Referenz dient HSA (humanes Serumalbumin). Zunächst wird eine Stammlösung mit 40 mg/ml hergestellt, die als Arbeitstammlösung 1:40 verdünnt wird. Aus dieser Arbeitsstammlösung wird eine Verdünnungsreihe von 0 bis 15 µg Protein hergestellt. In diesem Bereich zeigt die Bradford-Bestimmung einen linearen Verlauf.

Das Bradford-Reagenz wird vor der Verwendung 1:5 mit Wasser verdünnt. Die Zelllysatproben werden nach entsprechender Verdünnung 20 min bei RT mit dem Reagenz inkubiert und die erhaltene Absorption mit einem Photometer bei 595 nm vermessen. Die Messzeit beträgt dabei 1 s. Die Absorption wird als Mittelwert zweier Bestimmungen angegeben.

11.3.3.5 Berechnung der aufgenommen Eisenkonzentration

Die Berechnung erfolgt als pmol Eisenkomplex pro µg Zellprotein. Pro Versuch fand eine 6-fache Bestimmung statt. Bei der Bestimmung der Zellaufnahme in Abhängigkeit von der Komplexstruktur (Kapitel 5.2.3) wurde jeweils der Mittelwert von mindestens zwei unabhängigen Experimenten angegeben.

Da 1.0 ng Zellprotein 8.85 (MCF7) bzw. 9.24 (MDA-MB-231) pl Zellvolumen entspricht, kann nach der Gleichung 5.1, Kapitel 5.2 die intrazelluläre Substanzkonzentration berechnet werden.^[38] Der Anreicherungsgrad lässt sich durch Division der ermittelten intrazellulären Substanzkonzentration und der Konzentration des Eisenkomplexes im Zellkulturmedium berechnen.

11.3.4 Wechselwirkungen zwischen DNA und Eisen(diaryl-salen)-Komplexen

11.3.4.1 DNA-Gelelektrophorese

100 µl Reaktionsgemisch enthalten 1 µg zirkuläre Plasmid-DNA pSK Bluescript, 1 µl Eisenkomplex-Lösung in DMSO (10 mM bis 10 µM) und bei Zusatz eines Reduktionsmittels 1 µl Dithiothreitol- bzw. Mercaptoethanolösung (100 µM bzw. 1 mM) in sterilem H₂O. Das Metallkomplex-DNA-Reaktionsgemisch wird für 1 h bei 37 °C inkubiert. 5 µl Reaktionsgemisch (entsprechen 50 ng Plasmid-DNA) werden mit 1 µl Ladepuffer versetzt und auf ein 0.8 %-iges Agarosegel aufgetragen.

Als Größenmarker und zur Konzentrationsabschätzung werden 2 µl einer 1-kb-Leiter verwendet (NewEnglandBiolabs, #N3232L), so dass die DNA-Menge pro Bande 15 bis 30 ng beträgt.

Die Elektrophorese wird bei 100 V für 2 h bei RT mit einem Tris-Borat-Laufpuffer (TBE-Puffer; 89 mM Tris-Borat pH 8.3, 1 mM EDTA) durchgeführt. Das Gel wird dann in einer Ethidiumbromidlösung (1 µg/ml) für 5 min inkubiert, unter einer UV-Lampe betrachtet und fotografiert.

11.3.4.2 DNA-Bindungsstudien

11.3.4.2.1 Lösungen

Tris-Pufferlösung:

788 mg Tris-HCl werden in 500 ml Milli-Q-Wasser gelöst. Der pH-Wert (bei 25 °C) wird mit 0.1 N NaOH auf 7.5 eingestellt.

DNA-Stammlösung:

5 mg Kalbsthymus-DNA ($\epsilon_{260} = 6600 \text{ cm}^{-1}$; 1 mg $\sim 20 \text{ A}_{260}$ -Einheiten) werden in 5 ml Tris-Puffer gelöst.^[37, 71]

Aus der Bestimmung des Verhältnisses der Absorption bei 260 nm (Absorptionsmaximum der Nukleotide) und 280 nm (Absorptionsmaximum der aromatischen Aminosäurereste der Proteine) erhält man eine Aussage über die Proteinkontamination der DNA-Lösung. Da $\text{A}_{260}/\text{A}_{280} > 1.8$ ist die DNA ist ausreichend proteinfrei^[71, 155, 249] und kann ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

Die Lösung kann mehrere Wochen im Kühlschrank aufbewahrt werden, ohne dass es zu einem erkennbaren Aktivitätsverlust kommt (Kontrolle über das UV-Spektrum!).

Substanz-Stammlösung:

Aus den Eisenkomplexen werden zunächst 10 mM Stammlösungen in DMSO hergestellt, die nach entsprechender Verdünnung mit Tris-Pufferlösung in Konzentrationen von 25 µM, 50 µM und 100 µM verwendet werden.

Messlösung:**a) für die Eisenkomplex/DNA-UV/Vis-Spektren**

Die Konzentration der DNA wird mit Tris-Puffer so angepasst, dass 1 ml Messlösung ohne Eisenkomplex zu einer Absorption von 1.0 führen (150 µM Basenpaare).^[250] Die Zugabe der DNA-Lösung zur Eisenkomplexlösung erfolgt unter Einstellung von $r_1 = [\mu\text{M DNA}_{\text{Phosphat}}]/[\mu\text{M Fe-Komplex}]$ -Verhältnissen von 0.0 bis 2.0. Das Messvolumen beträgt 2 ml. Als Referenzlösung dienen 2 ml Tris-Pufferlösung.

b) für die Schmelzpunktkurven

Für die Aufnahme der Schmelzpunktkurven wird die DNA-Konzentration konstant gehalten und die Konzentration an Eisen(diarylsalen)-Komplex variiert. Dabei werden $r_2 = [\mu\text{M Fe-Komplex}]/[\mu\text{M DNA}_{\text{Phosphat}}]$ -Verhältnisse von 0.0, 0.25, 0.5, 0.75 und 1.0 eingestellt. Das Messvolumen beträgt auch hier 2 ml.

11.3.4.2.2 Aufnahme der Schmelzkurven:

Die Proben werden zunächst 6 min bei 30 °C in 2 ml Quarzküvetten (Schichtdicke 1.0 cm) inkubiert, um eine DNA-Substanzbindung zu ermöglichen. Die Messung erfolgt mit einem UV/Vis-Spektrometer mit wasserummanteltem Küvettenhalter. Die Temperatur der Probe wird über ein Wasserbad mit Thermostaten geregelt. Apparaturbedingt kommt es zu einem geringfügigen Temperaturverlust, so dass die Temperatur der Probe nicht mit dem Wasserbad übereinstimmt. Aus diesem Grund wird zunächst die Korrelation zwischen Wasserbad und Küvette mittels einem direkt in der Probe befindlichen Thermometer ermittelt und ein Korrekturfaktor bestimmt.

Die Schmelztemperatur wird in einem Temperaturbereich von 30 bis 90 °C ermittelt. Die Heizrate beträgt 0.5 °C/min. Die Messung erfolgt bei einer Wellenlänge von 260 nm relativ zum Referenzpuffer. Zusätzlich wird nach jeder Temperaturerhöhung um 10 °C die Probenabsorption bei 310 nm gemessen, um Blasen und gerätebedingte Abweichungen feststellen zu können.^[173]

Die Schmelzkurve erhält man durch Auftragen der Absorption bei 260 nm (A_{260}) gegen die Temperatur (°C). Die Anfangsabsorption wird einer Denaturierung von 0 % gleichgesetzt, die maximal erreichte Absorption entspricht einer Denaturierung von 100 %. Die Schmelztemperatur T_m wird bei halbmaximaler Hyperchromie abgelesen.

11.3.5 Entfärbung von *p*-Nitrosodimethylanilin

Als PNDA-Stammlösung werden 5 mM *p*-Nitrosodimethylanilin (Fluka) in Aqua bidest. gelöst. Die Stammlösung ist im Kühlschrank unter Lichtschutz mehrere Tage stabil. Die Kontrolle erfolgt über die Aufnahme des UV/Vis-Spektrums. Die entsprechenden Eisenkomplexe werden als 10 bis 50 mM konzentrierte Lösungen in DMSO vorgelöst. H₂O₂ und Fe(OAc)₂ werden als 10 bis 100 mM konzentrierte Stammlösung in Aqua bidest. hergestellt. Als Reaktionsansatz werden die PNDA-Stammlösung, die Eisenkomplexlösungen bzw. die Fe(OAc)₂-Lösungen und die H₂O₂-Stammlösungen 1:100 mit Aqua bidest. verdünnt und bis zur photometrischen Vermessung 24 h inkubiert.

Die Absorptionsdifferenzen werden aus der erhaltenen Absorption bei 440 nm einer Vergleichslösung, die 50 µM PNDA und die entsprechende Konzentration des Eisenkomplexes ohne Zusatz von H₂O₂ enthält und der erhaltenen Absorption des Reaktionsansatzes, berechnet.