

**Synthese von Stilbenylazobenzolen und
2,3-Dihydrocinnolinen durch
cobaltkatalysierte Addition von
internen Alkinen an 1,2-Diaryldiazene**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Uwe Dürr

aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 30.07.1997

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. D. Kölzow

Erstberichterstatter: Professor Dr. H. Kisch

Zweitberichterstatter: Professor Dr. U. Zenneck

Drittberichterstatter: Professor Dr. E. Anders

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1995 bis Juli 1997 am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Prof. Dr. H. Kisch durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Kisch danke ich für das anhaltende Interesse, die zahlreichen anregenden Diskussionen und die grosszügige Förderung der Arbeit.

Herrn Dr. M. Moll, Frau S. Emig und Herrn J. Utz danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Herrn U. Aulwurm, Herrn A. Reinheimer und Herrn G. Köhler danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Herrn Dr. F. Heinemann, Herrn Dr. F. Knoch und Herrn W. Donaubauer danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, Frau C. Wronna für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Ferner gilt mein Dank allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die sehr gute, freundschaftliche Zusammenarbeit und die vielen anregenden Diskussionen und allen anderen Mitgliedern und Angestellten des Institutes, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

1	Einleitung.....	1
2	Allgemeiner Teil I: Katalytische Umsetzungen von 1,2-Diaryldiazenderivaten mit Diphenylacetylen	20
2.1	Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit Diphenylacetylen zu 11 und 9a ..	23
2.2	Umsetzung von 3,5-Difluorazobenzol mit Diphenylacetylen zu 12 und 10b	25
2.3	Die Röntgenstrukturanalysen von 11 und 12 : zwei 2-trans- Stilbenylazobenzole	26
2.4	Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit Diphenyl-acetylen zu 13 und 9c	30
2.5	Umsetzung von Azobenzol und Diphenylacetylen zu 14 und 10d	31
2.6	Zur Röntgenstrukturanalyse des 2:1-Adduktes 10d : ein 2,3- Dihydrocinnolin	34
2.7	Umsetzung von 4,4'-Dichlorazobenzol mit Diphenylacetylen zu 15 und 10e	38
2.8	Umsetzung von 4,4'-Dimethylazobenzol mit Diphenylacetylen zu 16 und 10f	39
2.9	Die ¹ H-NMR-Spektren der 1:1-Addukte 11-16	40
2.10	Die ¹³ C-NMR-Spektren der 1:1-Addukte 11-16	43
2.11	Die UV/Vis-Spektren der 1:1-Addukte 11-16	47
2.12	Zur Photochromie der 1:1-Addukte 14-16	50
2.13	Die Isomerisierung der 1:1-Addukte 11-16 zu den N-Anilino-2,3- diphenylindolen 7 , 18-22	53
2.14	Diskussion der Reaktivität einzelner 1,2-Diaryldiazenderivate	59

2.15	Die NMR-Spektren der N-Anilino-2,3-diphenylindole 18-20	62
2.16	Kinetische Untersuchungen an 14	67
2.16.1	Bestimmung der Reaktionsordnungen	68
2.16.2	Bestimmung der Aktivierungsparameter.....	72
2.17	Der Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Isomerisierung des 1:1-Addukts 14 zum Indol 7	76
3	Allgemeiner Teil II: Katalytische Umsetzungen von 1,2- Diaryldiazenderivaten mit substituierten internen Alkinen	70
3.1	Umsetzungen mit symmetrisch substituierten Alkinen	70
3.1.1	Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit 4,4'-Dimethoxytolan zu 26 und 27	70
3.1.2	Die Röntgenstrukturanalyse von 27	72
3.1.3	Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit Decafluortolan zu 28-30	74
3.1.4	Die Röntgenstrukturanalysen von 28 und 30	77
3.1.5	Umsetzung von 4,4'-Dichlorazobenzol mit Decafluortolan zu 31	79
3.1.6	Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit 4,4'-Dimethyltolan zu 32 und 33	81
3.1.7	Versuche zum Einsatz weiterer symmetrisch substituierter Alkinen	82
3.2	Umsetzungen mit unsymmetrisch substituierten Alkinen	83
3.2.1	Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit 4-Methoxytolan zu 34-36	84
3.2.2	Die Röntgenstrukturanalyse von 35	87

3.2.3	Die NMR-Spektren von 34 und 35	89
3.2.4	Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit 4-Methyltolan zu 37 und 38	92
3.2.5	Umsetzung von Azobenzol und 4-Methyltolan zu 39 und 40	93
3.2.6	Versuche zum Einsatz weiterer unsymmetrisch substituierter Acetylderivate	94
3.3	Diskussion der Reaktivität verschiedener Alkin Komponenten	95
3.4	Die mechanistische Untersuchung des Cobalt-Katalysezyklus	98
3.4.1	Abspaltung von Wasserstoff aus $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$	98
3.4.2	Versuche zur Aufklärung des ersten Katalyseschrittes	99
3.4.3	Der modifizierte Cobalt-Katalysezyklus	100
3.4.4	Zur Regioselektivität der Alkininsertion	103
3.4.5	Zur Stereochemie der Alkininsertion	104
3.4.6	Der Einfluss von organischen Säuren auf die Produktbildung	108
4	Zusammenfassung	111
5	Experimenteller Teil.....	119
5.1	Allgemeines	119
5.2	Katalytische Umsetzungen zwischen Azobenzolderivaten und Diphenylacetylen	120
5.2.1	Umsetzung von Azobenzol mit Diphenylacetylen	121
5.2.2	Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit Diphenylacetylen	123
5.2.3	Umsetzung von 3,5-Difluorazobenzol mit Diphenylacetylen	125
5.2.4	Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit Diphenylacetylen	128
5.2.5	Umsetzung von 4,4'-Dichlorazobenzol mit Diphenylacetylen	130

5.2.6	Umsetzung von 4,4'-Dimethylazobenzol mit Diphenylacetylen	131
5.2.7	Isomerisierung von 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3,4-diphenyl-6,8-dimethyl-2,3-dihydrocinnolin 23 zu 2,3-Diphenyl-5,7-dimethylindol 25	133
5.3	Katalytische Umsetzungen zwischen Azobenzolderivaten und symmetrisch substituierten internen Alkinen	134
5.3.1	Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit 4,4'-Dimethoxytolan	134
5.3.2	Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit Decafluortolan	134
5.3.3	Umsetzung von 4,4'-Dichlorazobenzol mit Decafluortolan	135
5.4	Umsetzung von Azobenzolderivaten mit unsymmetrisch substituierten internen Alkinen.....	136
5.4.1	Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit 4-Methoxytolan	136
5.4.2	Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit 4-Methyltolan	138
5.4.3	Umsetzung von Azobenzol und 4-Methyltolan	138
5.5	Mechanistische Untersuchungen	139
5.5.1	Versuche zur Aufklärung des Katalysemechanismus.....	139
5.5.2	Kinetische Untersuchungen an 14	142
5.5.3	Einfluß von organischen Säuren	145
5.6	Röntgenstrukturanalysen	146
5.6.1	Allgemeine Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen.....	147
5.6.2	Bindungsabstände und Bindungswinkel von 28 und 30	150
5.6.3	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter	152
6	Literaturverzeichnis	161

1 Einleitung

Die Ausarbeitung von Synthesestrategien für stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Heterocyclen durch Retrosynthese des gewünschten Zielmoleküls führt oftmals zu schwer zugänglichen Substraten oder ist bei Einsatz billiger Edukte mit aufwendigen Reaktionssequenzen oder mässigen bis schlechten Ausbeuten verbunden. Bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts war man bei der Reaktionsplanung ausschliesslich auf klassische organische Synthesekonzepte angewiesen. Erst mit der Entdeckung des Oxo-Prozesses durch O. Roelen 1938 und der Reppe-Carbonylierung 1939 feierte eine neue chemische Disziplin ihren Durchbruch, die metallorganische Chemie.¹ Dabei werden organische Moleküle durch Koordination an Übergangsmetalle in ihren elektronischen Eigenschaften so entscheidend beeinflusst, dass ihre Funktionalisierung zu Produkten führt, die über organische Synthesen nicht zugänglich sind. Dabei können die metallorganischen Elementarreaktionen, wie z. B. die Insertion von Alkinen in Metall-Hydrid-Bindungen, durch die zusätzlich an das Metall koordinierten Hilfsliganden mit hoher Regio- und Stereoselektivität gesteuert werden.

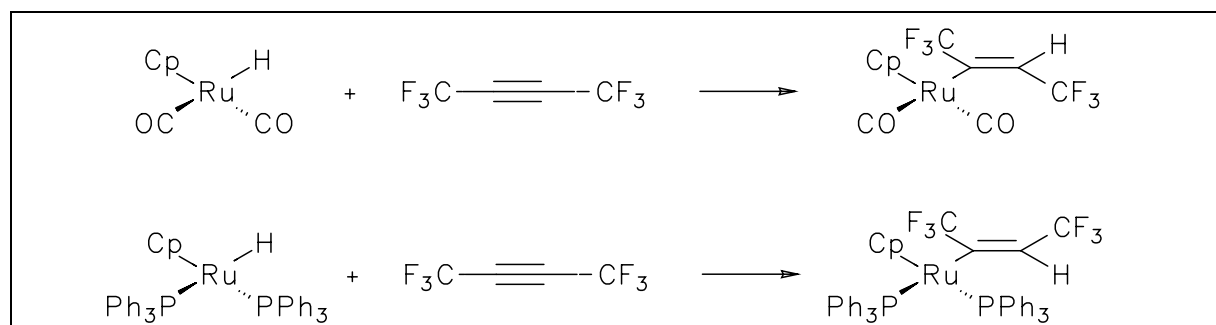


Abbildung 1.1: Stereoselektivität der Reaktion von CpRuH(CO)₂ bzw. CpRuH(PPh₃)₂ mit Hexafluorbutin-2

Bei der Reaktion von Cyclopentadienylhydridodicarbonylruthenium $\text{CpRuH}(\text{CO})_2$ mit Hexafluorbutin-2 entsteht z. B. stereoselektiv das trans-Insertionsprodukt, ein Austausch der CO-Liganden gegen Triphenylphosphin liefert dagegen stereoselektiv das cis-Insertionsprodukt.²

Die Wechselwirkung von 1,2-Diaryldiazenen (R-N=N-R) mit Übergangsmetallkomplexen in niedrigen Oxidationsstufen hat Modellcharakter für die biologische Stickstoff-Fixierung, bei der Diimin (HN=NH) als Intermediat der Reduktion zu Ammoniak auftritt.^{3,4} Ein weiterer interessanter Aspekt der Chemie der 1,2-Diaryldiazene ist die Aktivierung der N=N -Doppelbindung durch Koordination an Übergangsmetallkomplexe in Abhängigkeit von Oxidationszustand und Koordinationssphäre des Metalls sowie von der Natur der Substituenten der 1,2-Diaryldiazene und der sich daraus ergebenden Veränderungen der Reaktivität bzgl. der Knüpfung von C-N-Bindungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen.^{5,6}

Die Möglichkeiten einer direkten Heterocyclen-Synthese ohne Beteiligung von Übergangsmetallkomplexen durch Umsetzung von 1,2-Diaryldiazenen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist dann gegeben, wenn das Diazen in α,α' -Stellung elektronenziehende Substituenten trägt, z. B. bei der Diels-Alder-Reaktion zwischen dem elektronenarmen Azodicarbonsäurediethylester und dem elektronenreichen Cyclopentadien⁷ oder Styrol⁸. Wenn innerhalb eines Moleküls die N=N - und C=C -Bindungen parallel zueinander ausgerichtet sind, besteht über eine intramolekulare $[\pi_{2s}+\pi_{2s}]$ -Photocycloaddition ebenfalls die Möglichkeit, auf direktem Wege Heterocyclen darzustellen.^{9,10}

Dagegen finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele für die Synthese von Heterocyclen mit intermediärer Koordination der synthetisch leicht zugänglichen Diazenderivate an Übergangsmetallkomplexe. Cyclische Diazene wie z. B.

1,2-Diazanorboren oder funktionalisierte Pyrazolderivate werden in der Umsetzung mit Diphenylacetylen oder Acetylendicarbonsäuredimethylester durch Eisenpentacarbonyl reaktiv aktiviert¹¹ und es resultieren in einer mehrstufigen Synthese entweder 1,2-Diazepin-3-one **1**¹² oder das 1,2-Dihydropyrazol-3-on **2**¹³ (Abbildung 1.2). Die unterschiedliche Produktstruktur dieser Reaktion in Abhängigkeit der Diazen- bzw. Alkinsubstituenten belegt erneut, welche Vielfalt an verschiedenen Substanzklassen unter Beteiligung von Übergangsmetallkomplexen zugänglich wird.

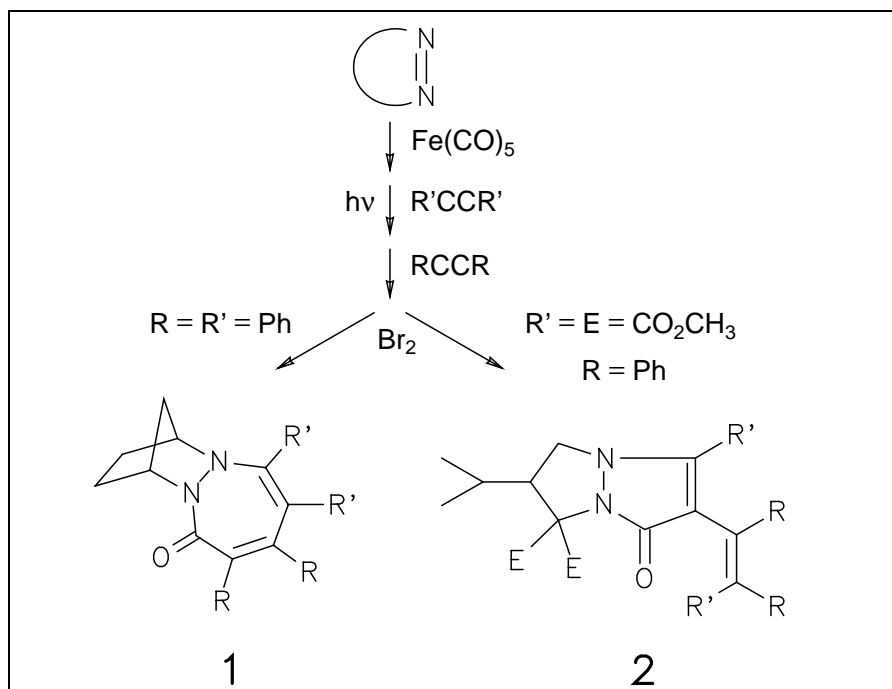


Abbildung 1.2: Reduktive Aktivierung cyclischer Diazene durch $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Die Aktivierung acyclischer arylsubstituierter Diazene wie Azobenzol durch Dicobaltoctacarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ liefert unter katalytischen Bedingungen und Insertion von Kohlenmonoxid unter Druck Indazolinone **3** (Abbildung 1.3). In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur werden unter erneuter Insertion von CO in die N-N-Bindung von **3** Chinazolindione gebildet.¹⁴ Wird dagegen Cyclopentadienyl-

dicarbonylcobalt als metallorganisches Reagens verwendet, entstehen Benzimidazolinone **4**.¹⁵ Bei der Synthese von **3** bzw. **4** wird die intermediäre Bildung eines orthometallierten Azobenzols postuliert.

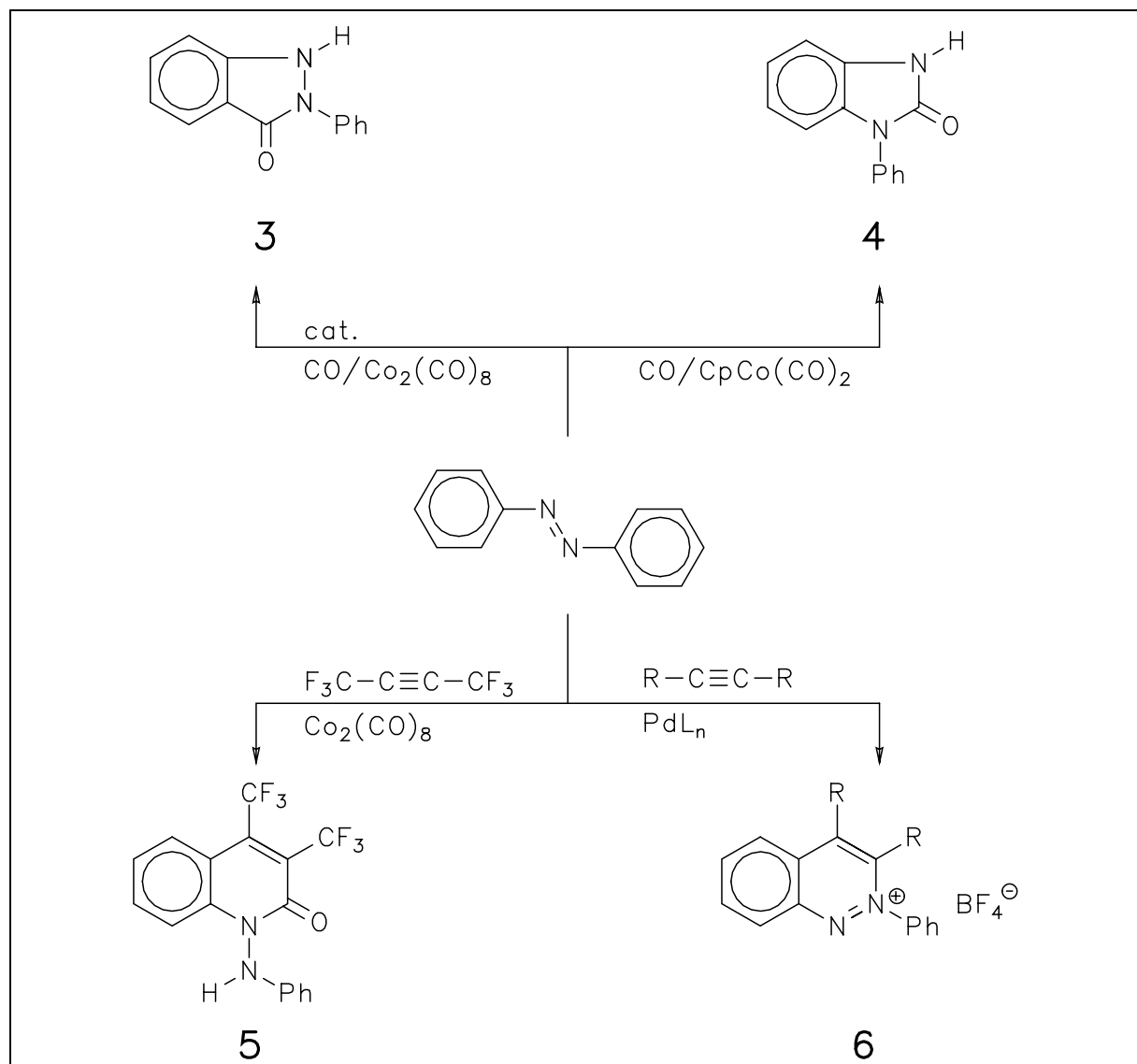


Abbildung 1.3: Übergangsmetallinduzierte Reaktionen von trans-Azobenzol

Von M. I. Bruce et al. wurde dagegen ein bereits orthometalliertes Azobenzolderivat eingesetzt, Tricarbonyl-[2-(phenylazo)phenyl-C,N]-cobalt(I), dessen Reaktion mit Hexafluorbutin-2 stöchiometrische Mengen des

N-Anilinochinolin-2-on **5** lieferte.¹⁶ Der Versuch, Alkine in σ -ÜM-C-Bindungen cyclopalladierter Azobenzole zu insertieren, verlief lange Zeit negativ.¹⁷ Erst R. F. Heck gelang es vor einigen Jahren, den Chloroliganden des Dimeren des Chloro-[2-(phenylazo)phenyl]-palladium(II) durch Reaktion mit Silbertetrafluoroborat durch Solvensmoleküle zu substituieren und somit die Koordination und Insertion von disubstituierten Alkinen in die Metall-Kohlenstoffbindung zu ermöglichen. Dabei entstehen in einer ebenfalls stöchiometrischen Umsetzung 2-Arylcinnoliniumsalze **6**;¹⁸ analog zu **5** gab es keinerlei Hinweise, dass neben sechsgliedrigen Heterocyclen auch fünfgliedrige, wie z. B. Indolderivate, entstehen können.

Das Indolgerüst ist aber als Hauptbestandteil zahlreicher Naturstoffe und synthetischer Verbindungen mit biologischer Aktivität von grundlegender Bedeutung. Anzutreffen ist der Indolgrundkörper in der Aminosäure Tryptophan als Bestandteil vieler Peptide, in den Alkaloiden Strychnin und Brucin sowie in den Antitumormitteln Ellipticin und Mitomycin C. Im letzten Jahrhundert wurde zumeist versucht, auf Indolen basierende Farbstoffe, z. B. Indigo, zu synthetisieren, während in jüngerer Zeit Indolderivate vorwiegend als pharmazeutische Präparate und Antitumormittel Verwendung finden. Für die Synthese von Indolen wurden wegen ihrer breiten Anwendungsmöglichkeiten zahlreiche Methoden erarbeitet, wobei als meistverwandte die Indolsynthese nach Fischer zu nennen ist.¹⁹ Weitere klassische organische Verfahren sind die Indolsynthesen nach Batcho-Leimgruber, Bischler, Madelung, Nenitzescu und Reissert, um nur einige zu erwähnen.²⁰ Darstellungsmöglichkeiten von Indolen unter Beteiligung von Übergangsmetallkomplexen, wobei zumeist Palladium als Metall verwendet wird, zeigt ein Übersichtsartikel von L. S. Hegedus.²¹

Eine besonders elegante Methode zur Synthese von Indolen aus den präparativ sehr leicht zugänglichen 1,2-Diaryldiazenen und Diphenylacetylen entwickelten H. Gstach und H. Kisch, bei der zu einer Schmelze der beiden Komponenten Chloro-tris(triphenylphosphin)-cobalt(I) gegeben wird. Dabei entstehen die bis dato unbekannten N-Anilino-2,3-diphenylindole **7** sowie die 2,3-Diphenylindole **8** (Abbildung 1.4).²² Durch Verwendung des homologen Komplexes Chloro-tris(triphenylphosphin)-rhodium(I) verläuft die Reaktion unter katalytischen Bedingungen.²³

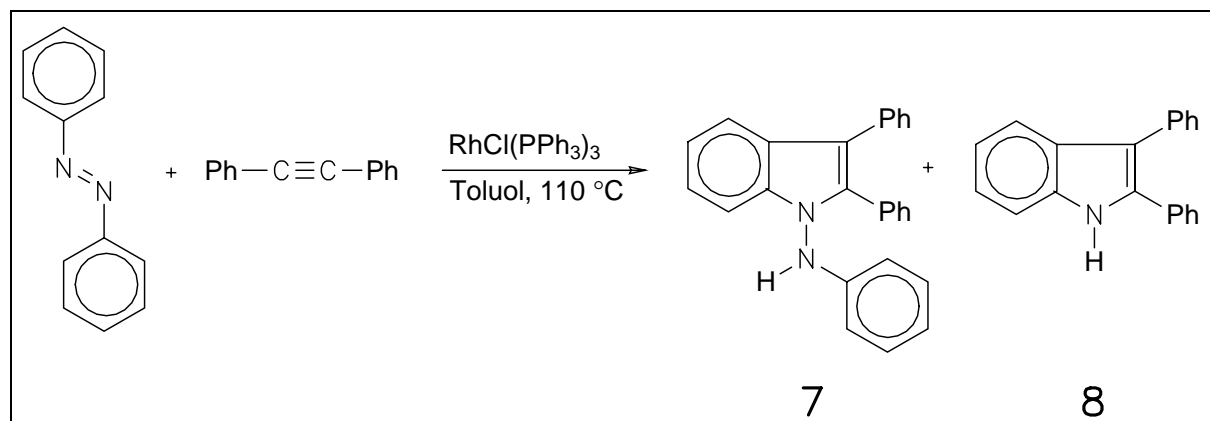


Abbildung 1.4: Rhodiumkatalysierte Synthese von Indolderivaten aus 1,2-Diaryldiazenen und Diphenylacetylen

Als Nebenprodukt der cobaltinduzierten Indolsynthese entstand eine unbekannte rote Verbindung, die von G. Halbritter durch Verwendung von Hydrido-distickstoff-tris(triphenylphosphin)-cobalt(I) oder Trihydrido-tris(triphenylphosphin)-cobalt(III) unter katalytischen Bedingungen zum Hauptprodukt der Reaktion wurde.²⁴ Bei der anschließenden Charakterisierung der Produkte wurden bislang unbekannte orange 2,6-Di(trans-stilbenyl)azobenzole **9**, die in einer thermischen Reaktion unter

C-N-Verknüpfung zu einem neuen Typ von Stickstoff-Heterocyclen, den tiefroten 2,3-Dihydrocinnolinen **10**, reagieren, gefunden.^{25,26}

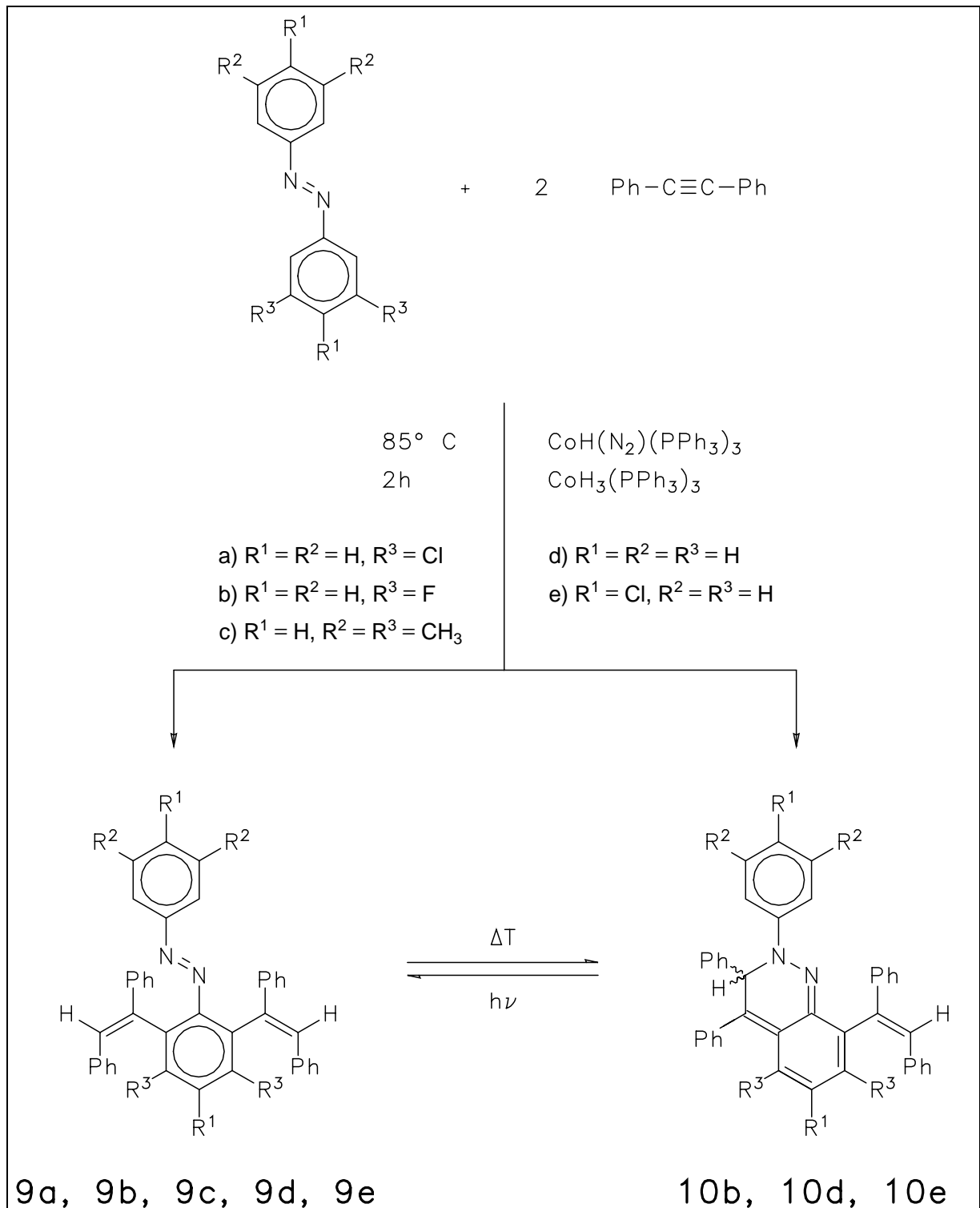


Abbildung 1.5: Cobaltkatalysierte Umsetzung zwischen 1,2-Diaryldiazenen und Diphenylacetylen in der Schmelze

Dabei ist das Substitutionsmuster des 1,2-Diaryldiazens ausschlaggebend dafür, ob **9** oder **10** gebildet wird (Abbildung 1.5). Befinden sich in beiden meta-Positionen grössere Substituenten ($R^{2,3} = \text{Cl}, \text{CH}_3$), wird die Ausbildung des für die C-N-Verknüpfung benötigten planaren Übergangszustandes behindert und die Ringschlußreaktion zu **10** unterbleibt. Die Regioselektivität der Reaktion zeigt sich bei der Umsetzung von 3,5-Dihalogenazobenzolen und Diphenylacetylen. Dabei wird ausschliesslich der halogenierte Phenylring des Diazens orthometalliert. Zudem findet die zweite Orthometallierung am gleichen Phenylring statt, sofern das Diazenderivat an dieser Stelle keinen Methylsubstituenten trägt. Dies lässt auf einen nucleophilen Angriff des Cobaltzentrums schliessen.

Für den Bildungsmechanismus der 2,6-Di(trans-stilbenyl)azobenzole **9** wurde folgender Katalysezyklus postuliert (Abbildung 1.6): zuerst wird aus $\text{CoH(L)(PPh}_3)_3$ ($L = \text{H}_2, \text{N}_2$) Wasserstoff bzw. Stickstoff abgespalten und die koordinativ ungesättigte Spezies **A** gebildet. Dann wird unter Abspaltung eines Triphenylphosphin-Liganden das 1,2-Diaryldiazon orthometalliert und es entsteht die Zwischenstufe **B**. Anschließend erfolgt die Koordination und Insertion eines Moleküls Diphenylacetylen in eine Cobalt-Hydrid-Bindung zum Intermediat **C**. Im nächsten Schritt führt die reduktive $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Eliminierung zum $\sigma\text{-N}$ -koordinierten trans-Stilbenylazobenzol **D**. Die folgende Rotation um die C-N-Einfachbindung des disubstituierten Phenylrings ermöglicht die zweite Orthometallierung, worauf eine erneute Insertion eines Diphenylacetylen-Moleküls in eine Cobalt-Hydrid-Bindung zu **E** stattfindet. Die abschliessende reduktive $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Eliminierung liefert die geforderten 2,6-Di(trans-stilbenyl)azobenzole **9** und bildet unter Aufnahme eines Triphenylphosphin-Liganden die katalytisch aktive Spezies **A** zurück.

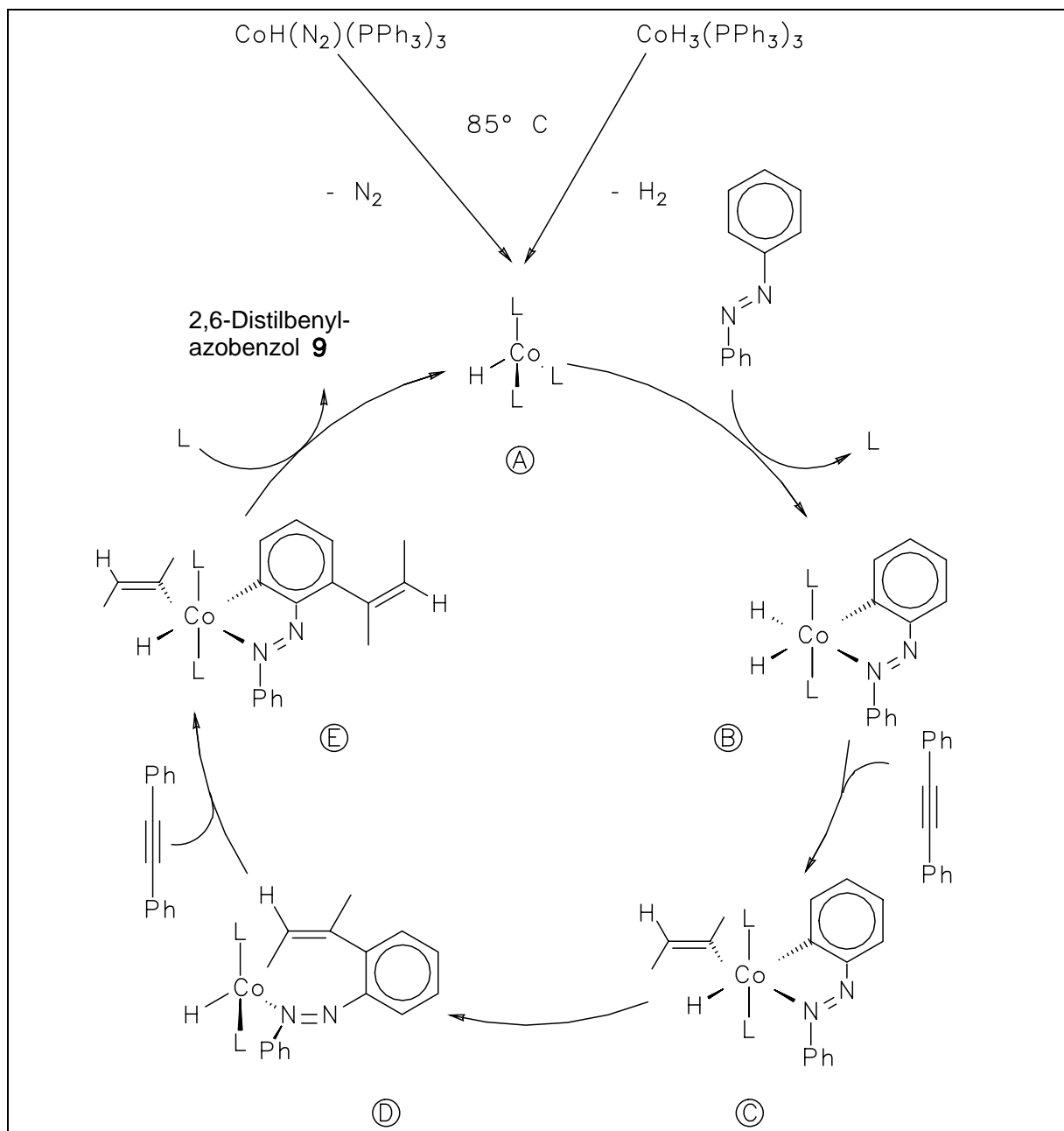


Abbildung 1.6: Postulierter Katalysezyklus

Die tiefroten 2,3-Dihydrocinnoline **10** besitzen photochrome Eigenschaften, bei kurzzeitigem Belichten einer verdünnten Lösung reagiert **10** unter Ringöffnung zu den orangen 2,6-Di(trans-stilbenyl)azobenzolen **9**, die bei Raumtemperatur binnen weniger Minuten wieder zyklisieren.

Bei der cobaltkatalysierten Umsetzung von 2,2',4,4',6-Pentamethylazobenzol, einem Diazen, bei drei der vier ortho-Positionen durch sterisch anspruchsvolle Methylgruppen blockiert sind, und Diphenylacetylen wurde von G. Halbritter ein 1:1-Addukt als 2,3-Dihydrocinnolin erhalten, das aus je einem Molekül Diazen und Tolan besteht.²⁶ Die Anwesenheit einer Methylgruppe in ortho-Stellung verhindert demnach eine mögliche Orthometallierung.

Von U. Melchinger wurde in Abwandlung der standardmässigen rhodiumkatalysierten Indolsynthese, die in siedender 1-Propanol/Essigsäurelösung durchgeführt wird, in Abwesenheit von Essigsäure aus der Reaktion von Azobenzol mit Diphenylacetylen eine labile, photochrome Zwischenstufe isoliert, die als 1:1-Addukt der beiden Substrate in Form eines 2,3-Dihydrocinnolins postuliert wurde. Erhitzt man dieses Intermediat in 1-Butanol/Essigsäurelösung auf 110 °C, entsteht das N-Anilino-2,3-diphenylindol **7**.²⁷

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war die Isolierung möglicher Zwischenprodukte - speziell der eben beschriebenen 1:1-Addukte - der cobaltkatalysierten Umsetzung von 1,2-Diaryldiazonen und internen Alkinen durch gezielte Variation der Reaktionsbedingungen und -medien. Dabei sollte zunächst versucht werden, die Reaktion in Lösung durchzuführen anstatt in der Schmelze der Edukte bei 85 °C zu arbeiten. Durch Absenkung der Reaktionstemperatur sollte der Einsatz weiterer Alkine mit von Diphenylacetylen verschiedenen elektronischen und sterischen Parametern und dadurch die Einführung weiterer funktioneller Gruppen in die Phenyl- und Stilbenylsubstituenten von **9** und **10** ermöglicht werden. Der Einsatz von unsymmetrisch substituierten internen Alkinen sollte Rückschlüsse über die Regio- und Stereoselektivität der Alkininsertion zulassen. Mechanistische Untersuchungen sollten zur Verifizierung des postulierten Katalysezyklus beitragen.

2 Allgemeiner Teil I: Katalytische Umsetzungen von 1,2-Diaryldiazenderivaten mit Diphenylacetylen

Die Umsetzung von Azobenzolderivaten mit Diphenylacetylen durch Zugabe von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ wurde von G. Halbritter immer in der Schmelze der Edukte bei 85 °C durchgeführt, in die der pulverige Katalysator eingebracht wurde. Ein erstes Ziel dieser Arbeit war, ein geeignetes Lösungsmittel für die Umsetzung der Substrate zu finden, in dem der Katalysator unzersetzt löslich ist und nicht durch Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel desaktiviert wird.

Aufgrund der Tatsache, daß bei der Synthese des $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ Ethanol zum Reinigen des Rohproduktes verwendet wird, wurde eine Reaktionsführung in alkoholischen Lösungsmitteln versucht. Sowohl bei RT als auch in siedendem Methanol (Sdp. = 61 °C) entstand nur eine Suspension des Katalysators, eine Reaktion zwischen Azobenzol und Tolan konnte nicht festgestellt werden. Der negative Reaktionsverlauf könnte seine Ursache in der zu niedrigen Reaktionstemperatur gehabt haben, denn von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ ist bekannt, dass es bei 85 °C molekularem Wasserstoff abspaltet und dabei katalytisch aktiv wird.²⁸ Warum jedoch auch in siedendem 1-Butanol bei 117 °C, d. h. 32 °C über dieser Temperatur, $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ nur suspendiert wurde und keinerlei Reaktion eintrat, konnte nicht geklärt werden. Wurde dagegen das vgl. mit Alkoholen stärker polare Methylenechlorid als Lösungsmittel verwendet, verfärbte sich die Lösung sofort nach blaugrün anstatt wie erwartet nach dunkelrot, was durch die Bildung von blauem $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ erklärt werden kann, welches durch Disproportionierung des intermediär gebildeten $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ entsteht.²⁹ Bei der Reaktionsführung in Acetonitril verfärbte sich die Lösung zwar nach rot ($R_f = 0.45$), was jedoch wegen der

unterschiedlichen R_f -Werte auf dem Dünnschichtchromatogramm nicht mit der Bildung des gewünschten 2,3-Dihydrocinnolins **10** ($R_f = 0.60$) zu erklären ist. Stattdessen wird vermutet, dass durch Abspaltung von Wasserstoff aus $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ und anschließender π -Koordination eines Moleküls Acetonitril $\text{CoH}(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_3$ gebildet wird, wie Untersuchungen von Pombeiro et al. an dem analogen Katalysator $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ ergaben.^{30,31}

Wurde die Reaktion zwischen Azobenzol und Tolan in cyclischen bzw. acyclischen Ethern wie Tetrahydrofuran bzw. Diethylether durchgeführt, verfärbte sich die orange Eduktlösung nach der Katalysatorzugabe binnen 1 min tief dunkelrot. In beiden Fällen war auf der DC-Platte die Bildung einer orangen ($R_f = 0.70$) und einer dunkelroten Fraktion ($R_f = 0.58$) neben sehr viel unumgesetztem Azobenzol zu erkennen. Ein Erhitzen des THF-Ansatzes bis zu dessen Siedepunkt bei 61 °C hatte nur nachteilige Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf. Zum einen bildeten sich unerwünschte Nebenprodukte in Form von roten Schlieren hinter dem roten Fleck auf der DC-Platte, zum anderen kam es zur Abscheidung eines grauen Niederschlages von elementarem Cobalt an der Glaswandung. Diese Nachteile konnten in dem Ansatz in Et_2O vermieden werden, indem man für 24 h bei RT rührte und auf jegliches Erhitzen verzichtete.

Die ideale Vorgehensweise zur Reaktionsführung in Lösung bestand folglich darin, das Azobenzolderivat und das Diphenylacetylen in 3 ml Diethylether bzw. Tetrahydrofuran vorzulegen und anschliessend den pulvrigen Katalysator bei RT in mehreren kleinen Portionen zuzugeben. Als Standardlösungsmittel wurde dabei Diethylether bevorzugt, da man in diesem Fall bei den Vorbereitungen zur Säulenchromatographie ein leicht handhabbares Pulver erhielt, während bei der Verwendung von Tetrahydrofuran ein zähes Öl verblieb. THF wurde immer dann

verwendet, wenn das verwendete Diazen wie z. B. 4,4'-Dichlorazobenzol oder 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol nicht in Et₂O löslich waren. Eine Übersicht über die in der cobaltkatalysierten Umsetzung von 1,2-Diaryldiazenen und Diphenylacetylen intermediär gebildeten und durch die Reaktionsführung in Lösung isolierbaren 1:1-Addukte zeigt Abbildung 2.1.³²

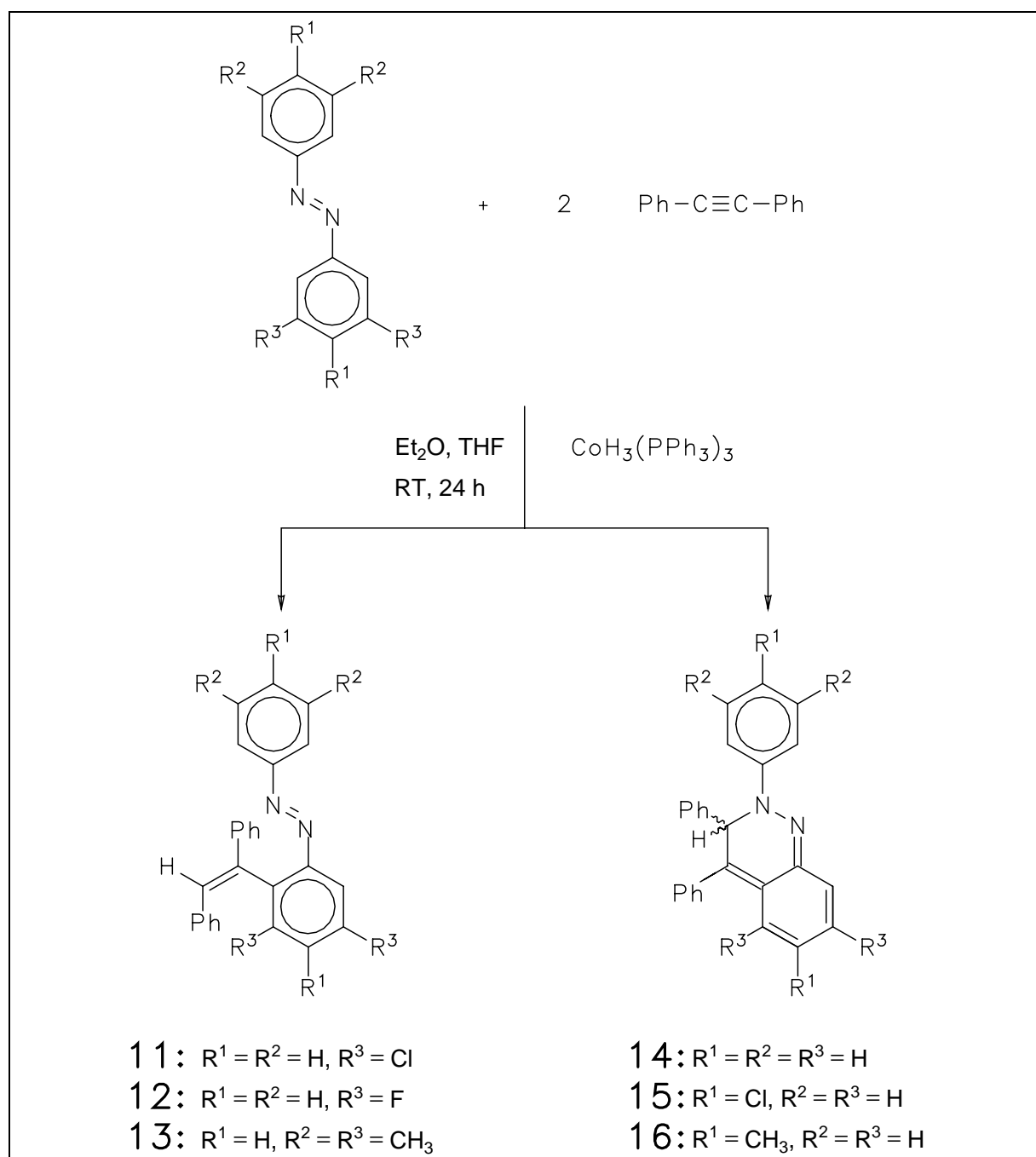
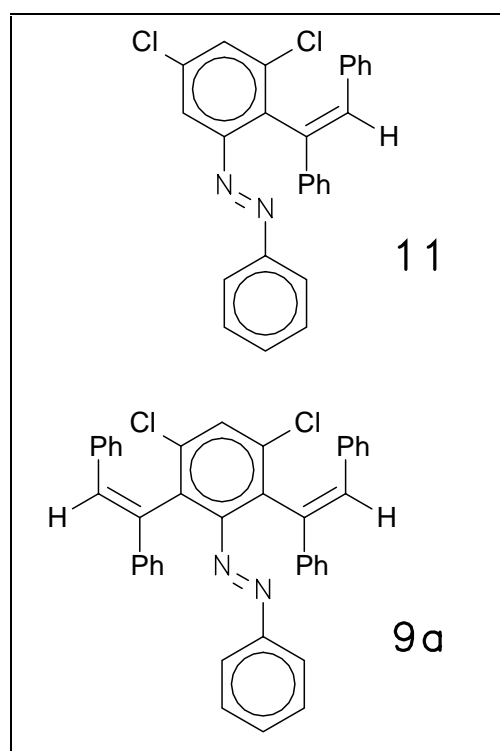


Abbildung 2.1: Übersicht über die isolierten Intermediate **11-16**

2.1 Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit Diphenylacetylen zu **11** und **9a**

Bei einer Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol und Diphenylacetylen im Molverhältnis von 1:2, die nicht in der Schmelze der Edukte bei 85 °C, sondern in 3 ml THF durchgeführt wurde, verfärbte sich die

Lösung nach der Zugabe des $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ augenblicklich von orange nach schwarz und eine leichte Gasentwicklung, die auf die Abspaltung von Wasserstoff aus dem Katalysator-Precursor zurückzuführen ist, war zu beobachten. Auf einem Dünnschichtchromatogramm erkennt man hinter dem gelben Fleck von unumgesetztem 3,5-Dichlorazobenzol zwei orange Flecke von annähernd gleicher Intensität. Nach 24-stündigem Rühren war ein



orangefarbener Niederschlag ausgefallen, der abfiltriert und getrocknet wurde.

Dieses orange Pulver mit dem niedrigerem R_f -Wert von 0.38 konnte als das bereits bekannte 2:1-Addukt 2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol (**9a**) charakterisiert

werden.²⁶ Das Filtrat wurde eingeeengt und zweimal an neutralem Aluminiumoxid mit einem Petrolether/THF-Gemisch = 20/1 (v/v) chromatographiert. Dabei konnte ein zweites oranges Pulver ($R_f = 0.62$) isoliert werden, welches dem bis dato unbekanntem 1:1-Addukt aus 3,5-Dichlorazobenzol und Tolan, dem 2-(trans-Stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol (**11**) entspricht. Durch Umkristallisieren aus

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1/2$ (v/v) konnten Einkristalle von **11** erhalten werden. Die HPLC-Analyse zeigt einen intensiven Peak von **11** bei $R_t = 12.0$ min, daneben sind bei $R_t = 6.2$ min marginale Spuren eines Isomerisierungsprodukts zu erkennen (Abbildung 2.2).

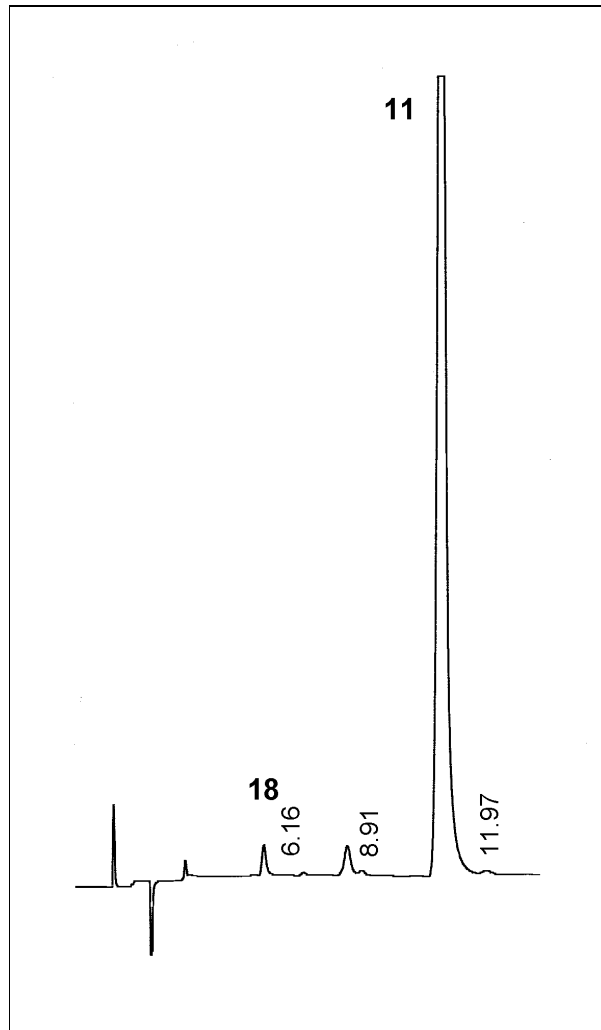
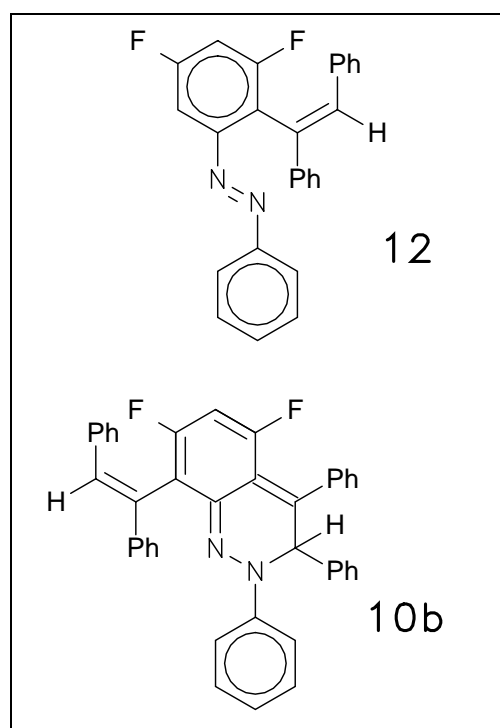


Abbildung 2.2: HPLC-Analyse von **11**

2.2 Umsetzung von 3,5-Difluorazobenzol mit Diphenylacetylen zu **12** und **10b**

Bei der Schmelzreaktion von 3,5-Difluorazobenzol und Tolan wurde zunächst das 2,3-Dihydrocinnolin **10b** erhalten, welches durch eine Tieftemperaturbelichtung in das isomere Distilbenylazobenzol **9b** überführt werden konnte.²⁵

Bei der Durchführung dieser Umsetzung in Lösung trat mit der Katalysatorzugabe ein sofortiger Farbwechsel nach dunkelrot ein, ein Beleg dafür, dass ein 2,3-Dihydrocinnolin gebildet wurde. Ein angefertigtes DC zeigte nach dem gelben Eduktfleck einen orangen ($R_f = 0.48$) und einen dunkelroten ($R_f = 0.27$) Fleck. Nachdem in diesem Fall kein Niederschlag ausgefallen war, wurde das gesamte Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Dabei konnten die orange und die rote Fraktion getrennt voneinander isoliert werden. Die rote Fraktion konnte als das bereits literaturbekannte 2,3,4-



Triphenyl-5,7-difluor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihy -

drocinnolin (**10b**) charakterisiert werden.³³ Von der orangen Fraktion verblieb nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemisches ein oranges Öl, welches gemäss HPLC-Analyse noch mit den Edukten verunreinigt war. Die Abtrennung dieser Verunreinigungen wurde mittels präparativer HPLC durchgeführt. Man erhält erneut ein oranges Pulver eines 1:1-Addukts, dem 2-(trans-Stilbenyl)-3,5-difluorazobenzol (**12**), von dem durch Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1/2$ (v/v) Einkristalle

erhalten werden konnten. **12** wies in der analytischen HPLC eine Retentionszeit von 7.3 min auf.

2.3 Die Röntgenstrukturanalysen von **11** und **12**: zwei 2-trans-Stilbenylazobenzole

Mit den erhaltenen Einkristallen von **11** und **12** konnten jeweils Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. In Tabelle 2.1 werden ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der beiden Verbindungen vergleichend gegenübergestellt. Abb. 2.3 bzw. Abb. 2.4 gibt ein Kugelstabmodell von **11** bzw. **12** wieder.

Bindungsabstände

	11	12
X(1)-C(13)	174.0(2)	136.4(3)
X(2)-C(15)	173.6(2)	136.0(3)
N(1)-N(2)	124.4(2)	124.7(2)
N(1)-C(11)	143.2(3)	143.2(3)
N(2)-C(21)	142.8(3)	142.9(3)
C(3)-C(4)	132.1(3)	133.3(3)
C(3)-C(31)	148.1(3)	148.3(3)
C(3)-C(16)	150.0(3)	150.3(3)
C(4)-C(41)	147.9(3)	147.4(3)
C(11)-C(12)	139.7(3)	139.3(3)
C(11)-C(16)	139.7(3)	140.6(3)
C(12)-C(13)	136.7(3)	135.5(4)
C(13)-C(14)	138.0(3)	136.6(4)
C(14)-C(15)	138.2(3)	137.5(4)
C(15)-C(16)	139.6(3)	137.9(3)

Bindungswinkel

	11	12
N(2)-N(1)-C(11)	115.1(2)	114.8(2)
N(1)-N(2)-C(21)	113.6(2)	113.3(2)
C(4)-C(3)-C(31)	123.6(2)	123.6(2)
C(4)-C(3)-C(16)	119.8(2)	120.6(2)
C(31)-C(3)-C(16)	116.5(2)	115.6(2)
C(3)-C(4)-C(41)	126.7(2)	126.9(2)
C(12)-C(11)-C(16)	121.4(2)	122.2(2)
C(12)-C(11)-N(1)	123.8(2)	123.8(2)
C(16)-C(11)-N(1)	114.6(2)	114.0(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.7(2)	117.3(3)
C(12)-C(13)-X(1)	119.7(2)	118.5(3)
C(12)-C(13)-C(14)	122.0(2)	124.1(3)
X(1)-C(13)-C(14)	118.2(2)	117.4(3)
C(13)-C(14)-C(15)	118.6(2)	116.8(3)
X(2)-C(15)-C(14)	117.9(2)	117.5(3)
X(2)-C(15)-C(16)	120.1(2)	118.5(2)
C(14)-C(15)-C(16)	122.0(2)	124.0(3)
C(15)-C(16)-C(11)	117.2(2)	115.7(2)
C(15)-C(16)-C(3)	121.2(2)	121.8(2)
C(11)-C(16)-C(3)	121.6(2)	122.5(2)
C(26)-C(21)-C(22)	120.4(2)	120.0(2)
C(22)-C(21)-N(2)	124.4(2)	124.1(2)
C(26)-C(21)-N(2)	115.2(2)	115.9(2)
C(36)-C(31)-C(32)	117.3(2)	117.5(2)
C(36)-C(31)-C(3)	121.3(2)	121.0(2)
C(32)-C(31)-C(3)	121.3(2)	121.5(2)
C(42)-C(41)-C(46)	117.8(2)	117.9(2)
C(42)-C(41)-C(4)	121.8(2)	122.7(2)
C(46)-C(41)-C(4)	120.3(2)	119.5(2)

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **11** und **12** im Kristall

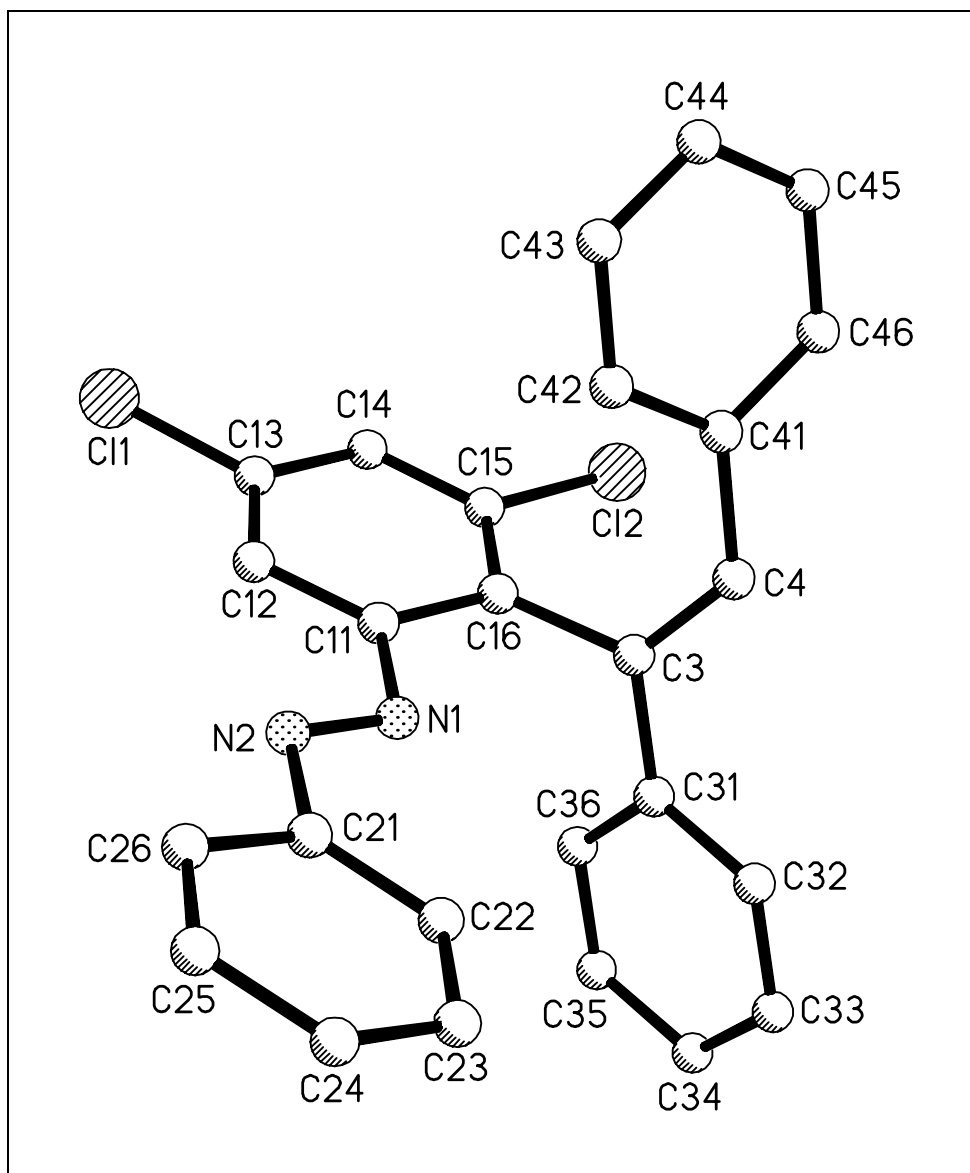


Abbildung 2.3: Struktur von **11** im Kristall

Die Molekülstrukturen von **11** und **12** zeigen, dass unter regioselektiver Insertion eines Moleküls Diphenylacetylen in eine ortho-C-H-Bindung des entsprechenden Azobenzolderivats neuartige 2-(trans-Stilbenyl)azobenzole gebildet wurden. **11** und **12** stellen Intermediate des Katalysezyklus zur cobaltkatalysierten Bildung der 2,6-Di(trans-stilbenyl)azobenzole **9a** und **9b** dar, die in der Schmelzreaktion nicht abgefangen werden können. Die Orthometallierung findet dabei ausschliesslich am halogenierten Phenylring des Diazens statt.

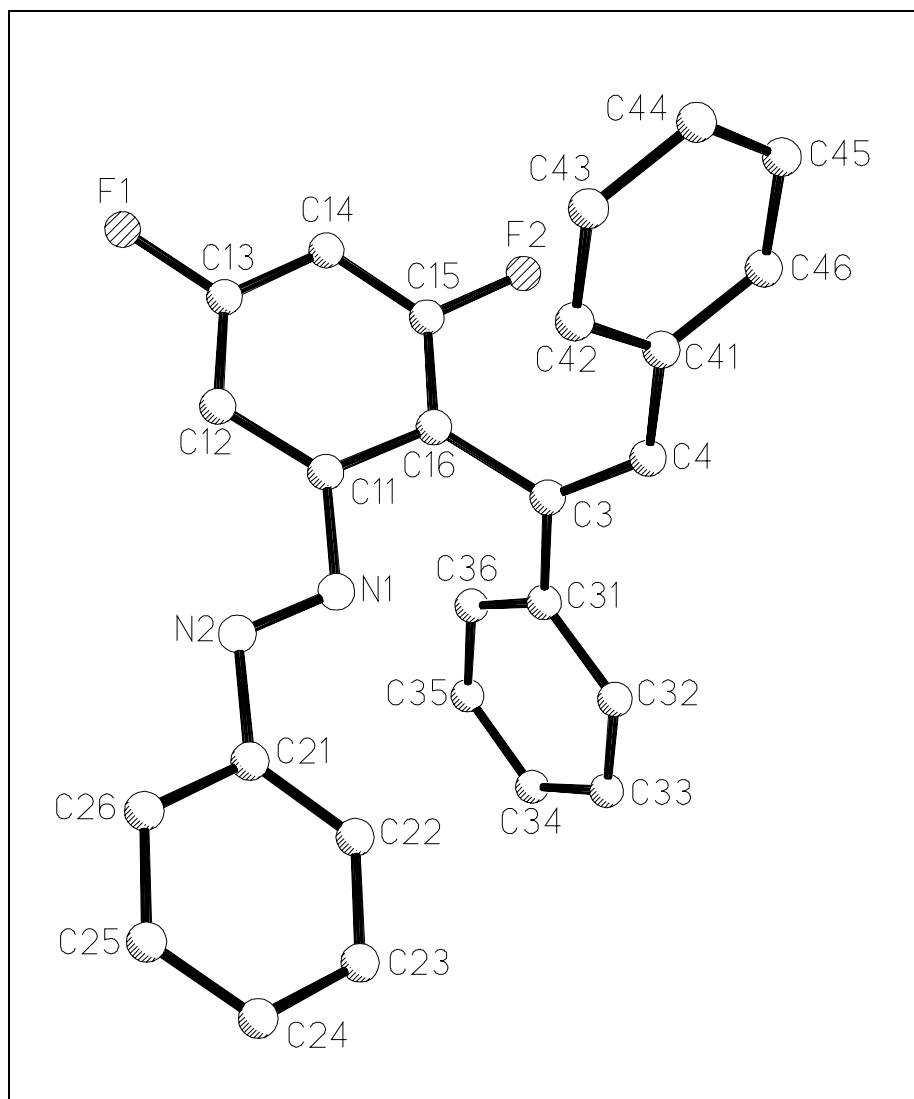


Abbildung 2.4: Struktur von **12** im Kristall

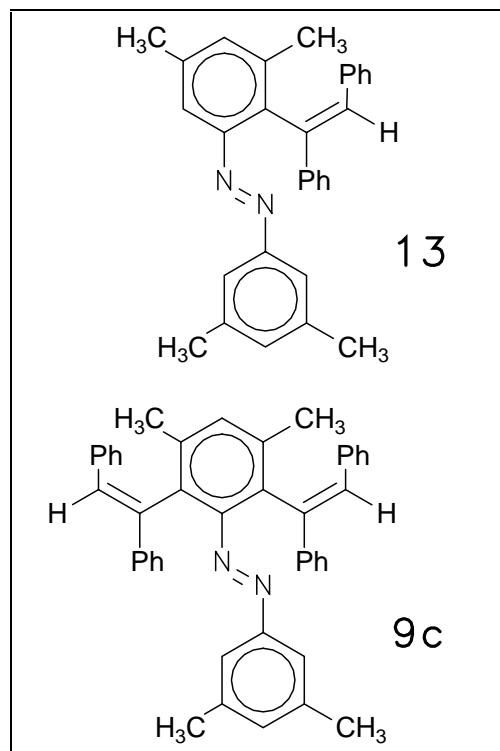
11 und **12** besitzen im Rahmen der Standardabweichung identische N1-N2-Bindungsabstände von 124.4(2) und 124.7(2) pm, die sich nicht signifikant vom N1-N2-Abstand in unsubstituiertem Azobenzol (124.3 pm)³⁴ unterscheiden. Die Phenylringe der Azobenzolfragmente sind nicht exakt koplanar angeordnet, im Falle von **11** ist der Phenylring C21-C26 gegenüber der Ebene C11-C16 um 14° verdreht, während die Größe des korrespondierenden Winkels in **12** 12° beträgt. Die Bindungsabstände C3-C4 (132.1(3) bzw. 133.3 (3) pm) der trans-Stilbenylfragmente

von **11** und **12** stimmen gut mit den Werten von trans-Stilben (131.8 pm)³⁵ oder dem kürzlich charakterisiertem **9b** (131.5 und 134.6 pm)³⁶ überein. Die Abstände C16-C3 weisen mit 150.0(3) bzw. 150.3(3) pm in **11** bzw. **12** Einfachbindungscharakter auf und sind zusammen mit den Interplanarwinkeln der Ebenen C16-C3-C4 zur Ebene C11-C16 von 73.1 bzw. 62.6° Beweis dafür, dass die Stilbenyeinheiten nur geringe Wechselwirkungen mit den Azobenzolsystemen eingehen. Die Phenylringe C31-C36 und C41-C46, deren Interplanarwinkel in **11** 76.8°, in **12** 74.5° beträgt, sind relativ zur Doppelbindungsebene C16-C3-C4 um 27.4 bzw. 49.4° (**11**) und 31.8 bzw. 42.7° (**12**) verdrillt.

2.4 Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit Diphenylacetylen zu 13 und 9c

Zur Erweiterung der Anwendungsbreite der cobaltkatalysierten Umsetzung von Diaryldiazenen und internen Alkinen sollte auch die Anwendbarkeit von nicht halogensubstituierten symmetrischen Diazenen wie z. B. 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol in THF untersucht werden.

Durch säulenchromatographische Reinigung des erhaltenen schwarzen Rohproduktes konnten erneut zwei orange Fraktionen getrennt voneinander isoliert werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieb bei der Fraktion mit dem niedrigeren R_f -Wert von 0.63 ein oranges Pulver, das als 2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol (**9c**) identifiziert werden konnte. Die Fraktion mit dem höheren R_f -Wert von 0.75 lieferte in diesem Fall auch nach dem Reinigungsschritt durch präparative HPLC nur ein oranges Öl, welches mittels HPLC- und NMR-Techniken als das 2-(trans-Stilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol (**13**) charakterisiert werden konnte. Zahlreiche Versuche zur Umkristallisation von **13** bei verschiedenen Temperaturen lieferten nicht röntgenfähige Nadelbüschel der Substanz. Die Anwesenheit mehrerer Methylsubstituenten verschlechtert folglich die Kristallisationseigenschaften der 2-(trans-Stilbenyl)azobenzole. Die HPLC-Analyse von **13** zeigte einen intensiven Peak bei 21.9 min.



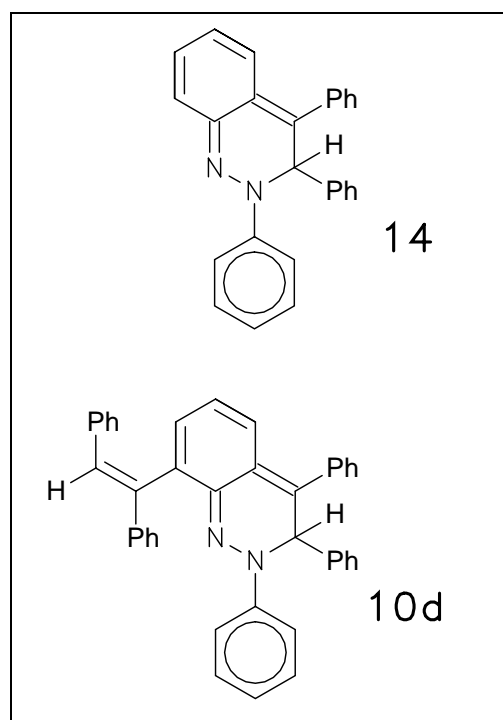
2.5 Umsetzung von Azobenzol und Diphenylacetylen zu **14** und **10d**

Das von G. Halbritter aus der Schmelzreaktion erhaltene 2:1-Addukt aus Azobenzol und Diphenylacetylen konnte bislang nur aufgrund von UV/Vis- und MS-Spektren charakterisiert werden. Mit der nun vorhandenen Möglichkeit einer

Reaktionsführung in Lösung sollte der Versuch einer vollständigen Charakterisierung unternommen werden.

Zur Aufarbeitung des aus Diethylether erhaltenen Rohproduktes wurde nach Zugabe von Al_2O_3 das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene dunkelrote Pulver an Al_2O_3 mit Petrolether/THF = 20/1 (v/v) chromatographiert, wobei sich zeigte, dass eine Trennung der orangen und der roten Fraktion wegen der sehr nahe beieinanderliegenden R_f -Werte von 0.70 bzw. 0.58 sehr schwierig ist. Durch frühzeitiges und exaktes Schneiden konnten die orange und die rote Fraktion getrennt voneinander isoliert werden. Die dunkelrote Farbe deutete auf die Bildung von 2,3,4-Triphenyl-8-(trans-stilbenyl)-2,3-Dihydrocinnolin (**10d**) hin, welches im Gegensatz zu den Ergebnissen von G. Halbritter nicht als pulvriger Rückstand, sondern als Öl erhalten wurde. Durch

Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1/2$ (v/v) konnten von **10d** tiefrote Einkristalle erhalten werden. Die orange Fraktion wurde einer weiteren Reinigung mittels präp. HPLC unterzogen, um die aufgrund des frühzeitigen Schneidens der Fraktion noch anhaftenden Eduktreste abzutrennen. Dabei verblieb als Rückstand ein orangerotes Öl, welches im FD-Massenspektrum einen einzigen Peak bei $m/z = 360$ aufwies und somit als 1:1-Addukt aus



Azobenzol und Diphenylacetylen charakterisiert werden konnte. Die HPLC-Analyse zeigte den intensivsten Peak bei einer Retentionszeit von 10.0 min und einer integrierten Fläche von 7.5×10^6 , der dem 2,3,4-Triphenyl-2,3-dihydrocinnolin (**14**)

zugeordnet wird und zwei weitere, annähernd symmetrisch um diesen Hauptpeak angeordnete Peaks bei $R_t = 8.5$ (Area = 4.3×10^5) bzw. 12.3 (Area = 2.5×10^5) min, die vermutlich den Strukturisomeren von **14**, dem 2-(trans-Stilbenyl)azobenzol und dessen cis-Stereoisomer nach erfolgter Z-E-Isomerisierung der N=N-Doppelbindung zuzuordnen sind (Abbildung 2.5). Ein weiterer Peak tritt bei $R_t = 5.3$ min und der Area von 3.9×10^5 auf, der aufgrund einer Vergleichsmessung dem N-Anilino-2,3-diphenylindol (**7**) zugeordnet werden konnte, dem Endprodukt der rhodiumkatalysierten Indolsynthese.

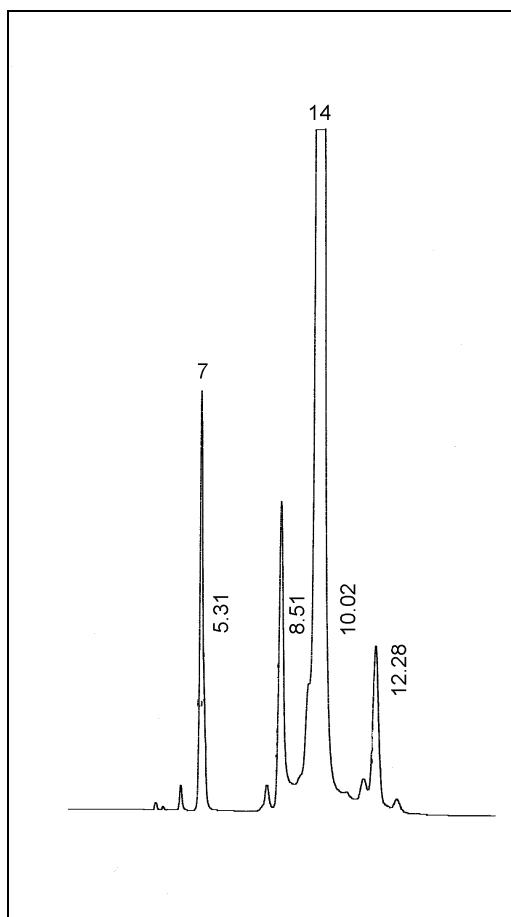


Abbildung 2.5: HPLC-Analyse von **14**

Mehrere Versuche zur Isolierung von **14** in reiner Form, wie z. B. Umsetzung bei -30 °C bzw. Zutropfen des Diphenylacetylen im äquimolaren Verhältnis und Aufarbeitung des Rohproduktes bei 0 °C brachten entweder keine bzw. identische Produktbildung, wie die entsprechenden Umsetzungen bei RT im Molverhältnis von Azobenzol/Diphenylacetylen = 1/2 (v/v) zeigen. Das Vorhandensein dieses untrennbaren, labilen, d. h. nur bei -20 °C stabilen, bei RT zu ca. 10 % pro Tag zu **7** isomerisierenden Produktgemisches verhinderte trotz zahlreicher Versuche eine mögliche Kristallisation von **14**.

2.6 Zur Röntgenstrukturanalyse des 2:1-Adduktes **10d**: ein 2,3-Dihydrocinnolin

Die nach Säulenchromatographie und Umkristallisation von **10d** erhaltenen Einkristalle konnten mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.³⁷ In Tab. 1 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammengefasst. Abb. 2.3 gibt ein Kugelstabmodell der Molekülstruktur von **10d** wieder.

Bindungsabstände

N(1)-N(2)	135.1(7)	C(15)-C(10)	143.4(9)
N(1)-C(10)	134.6(8)	C(14)-C(13)	134.2(9)
N(2)-C(4)	148.1(8)	C(13)-C(12)	142.4(10)
N(2)-C(20)	142.8(8)	C(12)-C(11)	135.2(9)
C(3)-C(4)	152.3(9)	C(11)-C(10)	145.1(9)
C(3)-C(15)	137.5(9)	C(11)-C(1)	152.5(10)
C(3)-C(50)	147.5(9)	C(1)-C(2)	126.9(11)
C(4)-C(60)	151.3(8)	C(1)-C(30)	152.8(9)
C(15)-C(14)	144.9(9)	C(2)-C(40)	146.4(11)

Bindungswinkel

N(2)-N(1)-C(10)	115.4(5)	C(13)-C(12)-C(11)	120.7(6)
N(1)-N(2)-C(4)	120.2(5)	C(12)-C(11)-C(10)	117.8(6)
N(1)-N(2)-C(20)	115.7(5)	C(12)-C(11)-C(1)	124.0(6)
C(4)-N(2)-C(20)	123.8(5)	C(10)-C(11)-C(1)	117.8(5)
C(4)-C(3)-C(15)	114.8(5)	N(1)-C(10)-C(15)	121.8(5)
C(4)-C(3)-C(50)	117.2(5)	N(1)-C(10)-C(11)	115.3(5)
C(15)-C(3)-C(50)	127.9(6)	C(15)-C(10)-C(11)	122.0(5)
N(2)-C(4)-C(3)	104.5(5)	N(2)-C(20)-C(25)	119.5(6)
N(2)-C(4)-C(60)	111.6(5)	N(2)-C(20)-C(21)	118.3(6)
C(3)-C(4)-C(60)	113.7(5)	C(25)-C(20)-C(21)	122.1(6)
C(3)-C(15)-C(14)	124.9(6)	C(11)-C(1)-C(2)	122.5(6)
C(3)-C(15)-C(10)	118.4(5)	C(11)-C(1)-C(30)	115.3(6)
C(14)-C(15)-C(10)	116.5(5)	C(2)-C(1)-C(30)	122.1(8)
C(15)-C(14)-C(13)	119.7(6)	C(1)-C(2)-C(40)	128.8(8)

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **10d** im Kristall

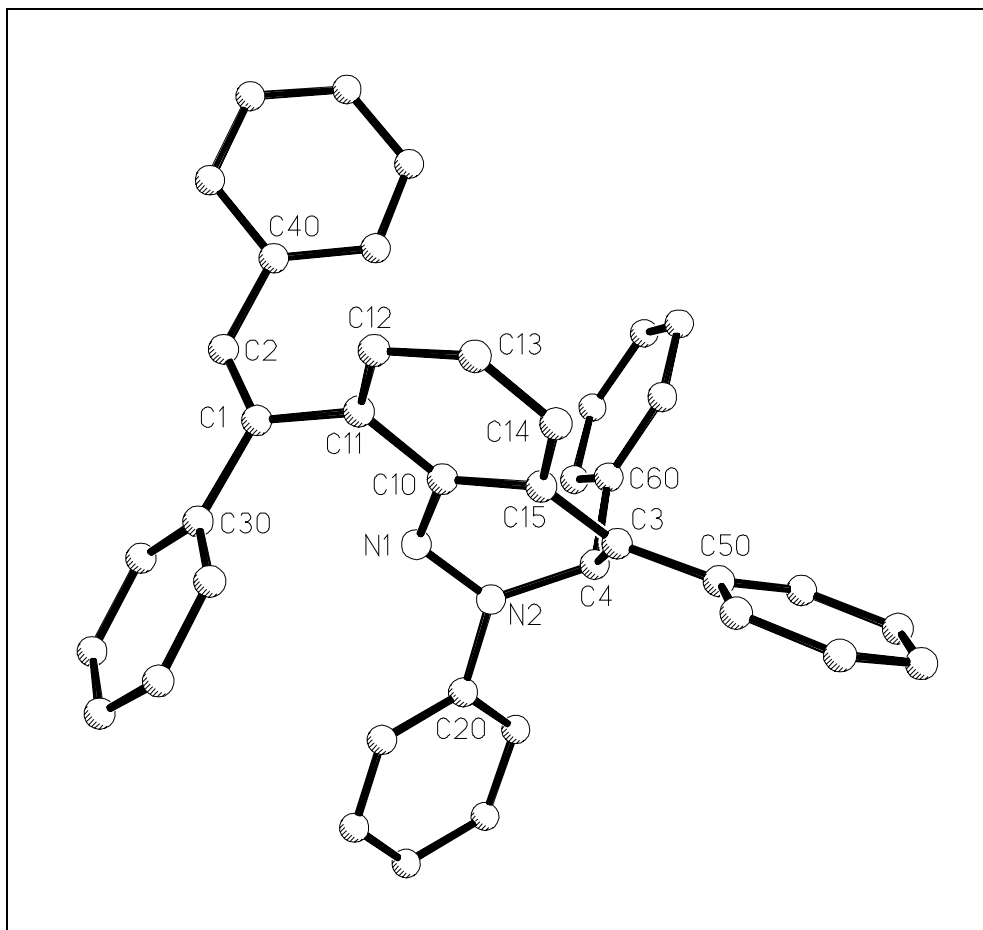


Abbildung 2.6: Struktur von **10d** im Kristall

Unter regioselektiver Einschubung zweier Moleküle Diphenylacetylen in zwei ortho-C-H-Bindungen eines Azobenzolphenylrings ist das 2,3-Dihydrocinnolin **10d** entstanden, welches ein ortho-chinoides System enthält. Die Bindungsabstände und -winkel stimmen hervorragend mit den entsprechenden Daten des kürzlich von G. Halbritter und H. Kisch publizierten 2-(4-Chlorphenyl)-3,4-diphenyl-6-chlor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolins (**10e**) überein und werden zum Vergleich in Klammern angeführt.²⁶ Lauterwein et al. lieferten ein weiteres Beispiel für ein Cinnolinderivat, welches ein ortho-chinoides System enthält.³⁸ Das ortho-chinoide System beginnt mit der Doppelbindung zwischen C10-N1 134.6 pm (132.9) und setzt sich über die Atome des benzoiden Rings mit C10-C11 145.1 (143.7), C11-C12 135.2 (135.5),

C12-C13 142.4 (142.9), C13-C14 134.2 (135.5) und C14-C15 144.9 pm (141.9) fort, an den alternierenden Bindungsabständen gut erkennbar. Die zweite exocyclische Doppelbindung C15-C3 liegt mit 137.5 (138.3) ebenfalls in dem zu erwartenden Bereich. Das ortho-chinoide System ist nicht vollkommen planar, was durch die Interplanarwinkel von 6 bzw. 12° belegt wird, die die Ebene C10-C15 zu den Ebenen C10-C15-C3 bzw. C15-C10-N1 einnimmt, sodass beide exocyclische Doppelbindungen einen Winkel von 18° einschließen.

Der N-N-Abstand beträgt 135.1 pm und ist, verglichen mit einer Einfachbindung (147 pm), erheblich verkürzt, woraus auf eine Ausdehnung des konjugierten Systems über N2 geschlossen werden kann. Einen weiteren Beleg hierfür stellt die Planarität des N2-Atoms, die sich in den Bindungswinkeln N1-N2-C4 120.2°, C4-N2-C20 123.8° und N1-N2-C20 115.7° ausdrückt, dar. Die von N2, N1, C4 und C20 aufgespannte Ebene nimmt zu der Ebene des ortho-chinoiden Systems bzw. dem Phenylring C20-C25 einen Interplanarwinkel von 38 bzw. 30° ein. Die über N2 ausgedehnte Konjugation wird ferner durch den vgl. mit einer C-N-Einfachbindung um etwa 4 pm verkürzten Abstand N2-C20 von 142.8 pm belegt. Der merklich verkürzte Bindungsabstand C3-C50 mit 147.5 pm zeigt an, dass auch der Phenylring C50-C55, der mit dem ortho-chinoiden System einen Interplanarwinkel von 49° einschließt, zur Delokalisierung der Elektronendichte des Cinnolingerüsts beiträgt.

Die sp³-Hybridisierung von C4 folgt aus den Bindungsabständen N2-C4 (142.8 pm), C4-C3 (152.3 pm), C4-C60 (151.3 pm) bzw. den Bindungswinkeln N2-C4-C3 (104.5°), C3-C4-C60 (113.7°) und C60-C4-N2 116.6°, die alle Einfachbindungscharakter aufweisen bzw. nur wenig vom Tetraederwinkel mit

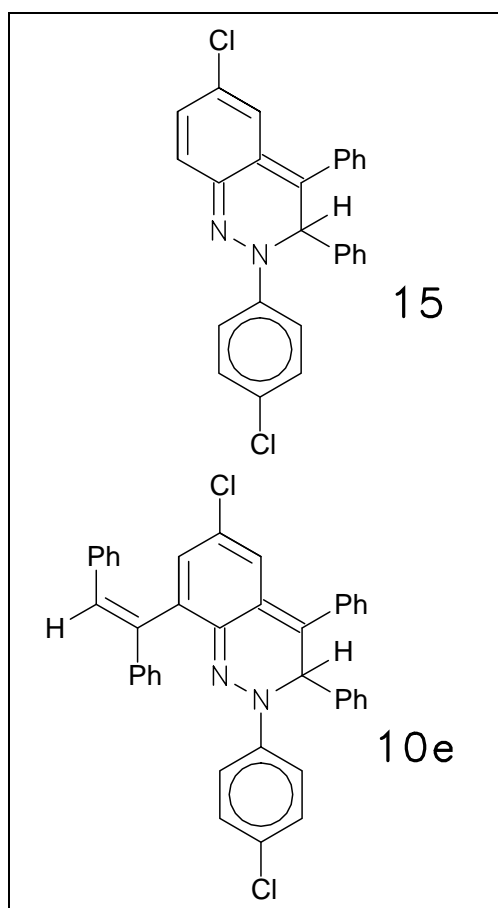
109.5° abweichen. C4 liegt zudem ca. 65 pm oberhalb der durch C10-C15 definierten Ebene des Cinnolingerüsts.

Die Bindungslänge C1-C11 von 152.5 pm und der Interplanarwinkel von 112° belegen, dass der trans-Stilbenylsubstituent nur geringe Wechselwirkungen mit dem ortho-chinoiden System eingeht. Die Phenylringe C30-C35 bzw. C40-C45 sind um 29 bzw. 147° gegenüber der Vinyleinheit verdreht.

2.7 Umsetzung von 4,4'-Dichlorazobenzol mit Diphenylacetylen zu **15** und **10e**

Aus der Umsetzung von 4,4'-Dichlorazobenzol und Tolan in der Schmelze war die Bildung des 2,3-Dihydrocinnolins **10e** bekannt. Ein in THF geführter Ansatz sollte Erkenntnisse über den Strukturtyp des dabei intermediär gebildeten 1:1-Addukts liefern.

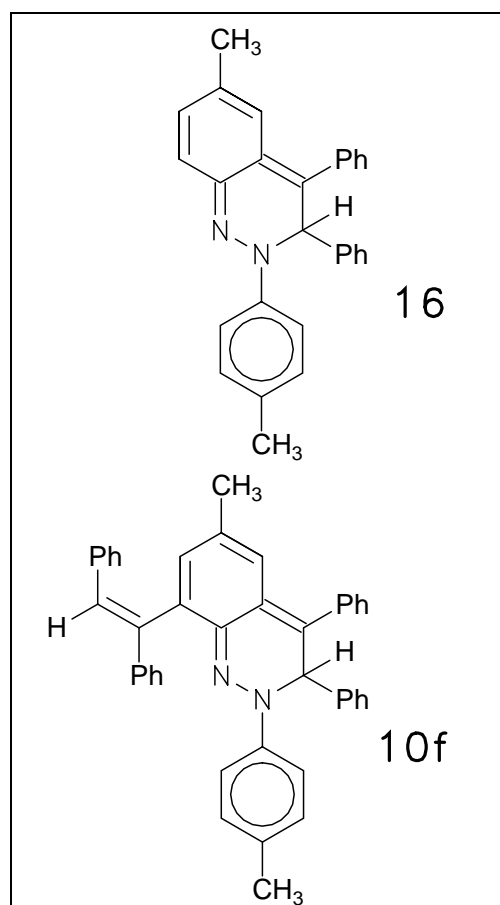
Mit der Zugabe des $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ zu einer Lösung der Edukte in THF trat die von der Bildung der 2,3-Dihydrocinnolinen gewohnte Farbänderung nach tiefrot ein. Nach der Säulenchromatographie verblieb ein dunkelroter, pulveriger Rückstand des 2:1-Addukts **10e** und ein rotes Öl des korrespondierenden 1:1-Addukts 2-(4-Chlorphenyl)-3,4-diphenyl-6-chlor-2,3-dihydro-



cinnolin (**15**), welches durch präp. HPLC von anhaftenden Substratresten befreit wurde. Dieses Öl zeigte im FD-Massenspektrum den für ein 1:1-Addukt charakteristischen Peak bei $m/z = 429$ und in der HPLC-Analyse einen identischen Habitus der Peakfolge wie bei **14**, wobei die Retentionszeiten 17.0, 19.3 (**15**) und 20.4 min betragen.

2.8 Umsetzung von 4,4'-Dimethylazobenzol mit Diphenylacetylen zu **16** und **10f**

Der schnelle Farbumschlag der orangen Lösung von Azotoluol und Tolan nach dunkelrot zeigte die erwartete Bildung eines 2,3-Dihydrocinnolins an. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rohproduktes verblieb ein dunkelroter, mikrokristalliner Rückstand ($R_f = 0.61$) des bis dato noch unbekanntes 2-Tolyl-3,4-diphenyl-6-methyl-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin (**10f**), dessen Kristallisation vermutlich aufgrund der beiden para-ständigen Methylgruppen nicht möglich war (s. Abschnitt 2.4). Die orangerote Fraktion von 2-Tolyl-3,4-diphenyl-6-methyl-2,3-dihydrocinnolin (**16**) ($R_f = 0.77$) wurde durch



präparative HPLC weiter gereinigt, ihr FD-Massenspektrum zeigte den erwarteten Molekülpeak bei $m/z = 389$. Die HPLC-Analyse einer hochkonzentrierten Lösung von **16** ($R_t = 13.0$ min) zeigte die gleiche Peakabfolge wie **14**.

2.9 Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 1:1-Addukte **11-16**

Von den durch Säulenchromatographie und präparative HPLC gereinigten 1:1-Addukten **11-16** wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spekten in CDCl_3 aufgenommen. Ein Schema mit der verwendeten Atomnumerierung zeigt Abb. 2.7, die Bezeichnung 4-H steht dabei zum Beispiel für das an C-4 gebundene Wasserstoffatom. Ferner ist anzumerken, dass die Numerierung der NMR-Signale nicht mit der Atomnumerierung der Röntgenstrukturanalysen übereinstimmt.

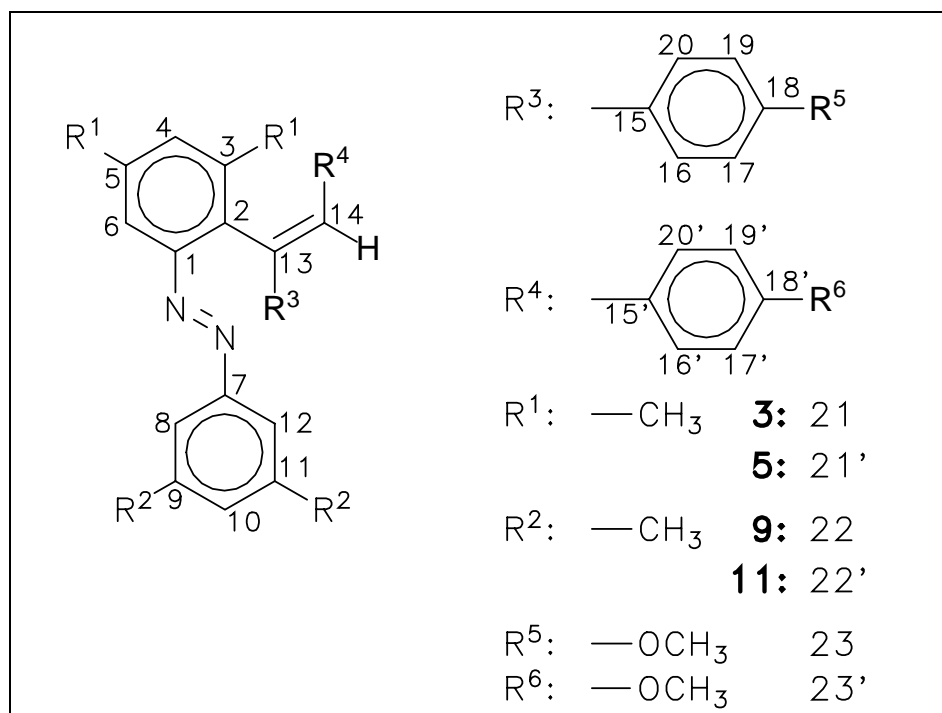


Abbildung 2.7: Atomnumerierung der 2-(trans-Stilbenyl)azobenzole

Das 1:1-Addukt aus 3,5-Dichlorazobenzol und Diphenylacetylen **11** enthält 17 aromatische Wasserstoffatome sowie das Stilbenyl-H-Atom (chemische Verschiebung in trans-Stilben = 7.03 ppm (CDCl₃)),³⁹ die alle in einem breiten Multipllett von 7.53 - 6.74 ppm erscheinen, wobei eine detaillierte Zuordnung einzelner Signale aufgrund der geringen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der einzelnen ¹H-Atome nicht möglich war. Das entsprechende Multipllett des difluorsubstituierten 1:1-Adduktes **12** erschien im Bereich von 7.59 - 6.90 ppm.

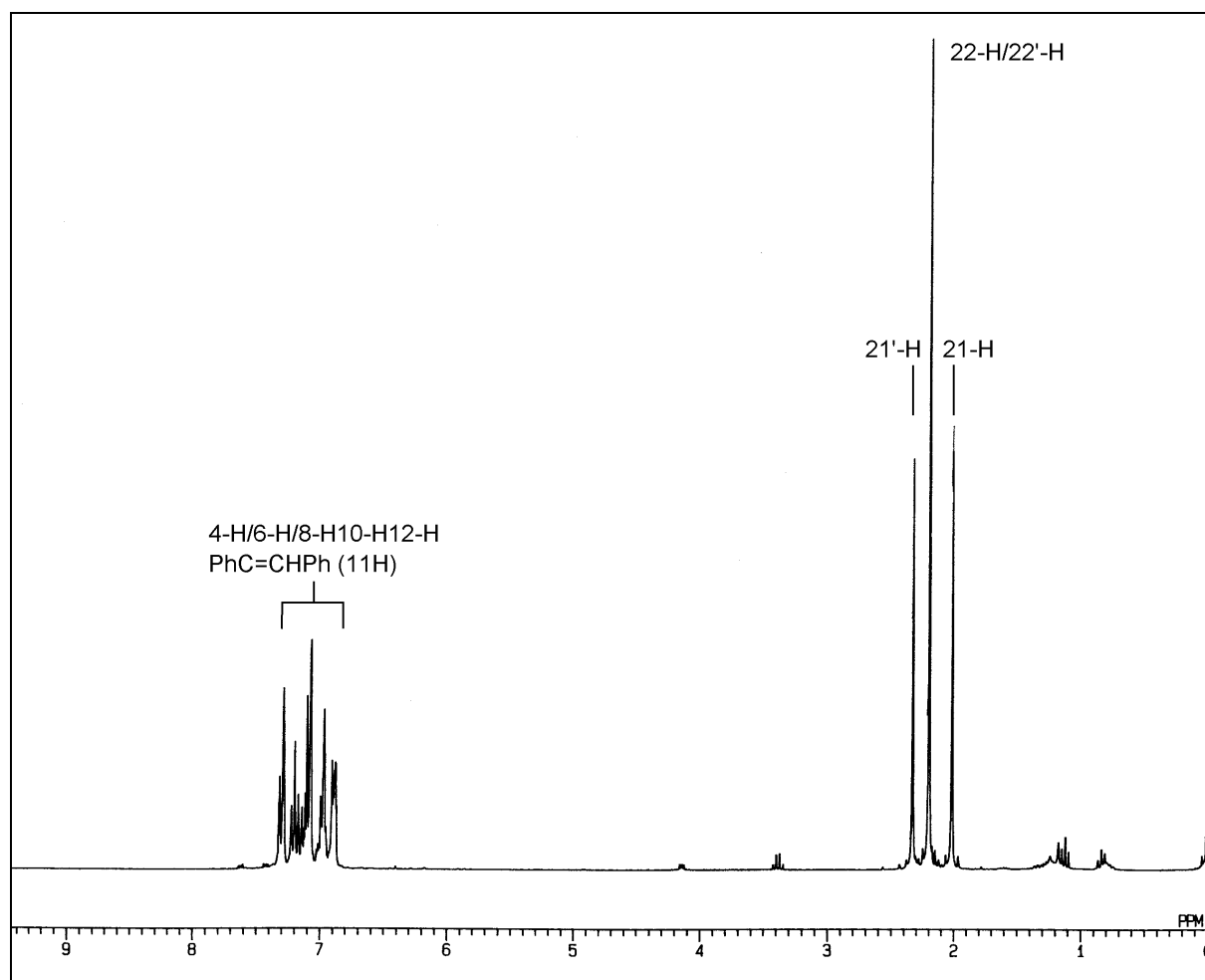


Abbildung 2.8: ¹H-NMR-Spektrum von **13** in CDCl₃ (270 MHz)

Das ^1H -NMR-Spektrum des tetramethylsubstituierten 1:1-Addukts **13** hat aufgrund seiner NMR-aktiven Substituenten mehr Aussagecharakter (Abb. 2.8). Die 15 aromatischen Protonen sowie das Stilbenyl-H-Atom 14-H erscheinen als Multiplett von 7.35 - 6.87 ppm, wobei detaillierte Zuordnungen erneut nicht möglich sind. Die Methylgruppe an C-5 (21'-H) erzeugt ein Singulett bei 2.35 ppm, während die Methylgruppe an C-3 (21-H) ein Singulett bei 2.06 ppm hervorruft. Die isochronen Methylsubstituenten an C-9 bzw. C-11 (22-H/22'-H) absorbieren bei 2.22 ppm und erzeugen ein Signal von doppelter Intensität. Das Verhältnis der Integrationen der drei Methylsinguletts beträgt 1:2:1 und stimmt gut mit dem theoretischen Verhältnis von 3:6:3 überein.

Das aus unsubstituiertem Azobenzol gebildete 2,3-Dihydrocinnolin **14** besitzt 15 aromatische Phenyl-H-Atome, vier Protonen, die Bestandteil des ortho-chinoiden Systems sind (3-H, 4-H, 5-H, 6-H), sowie das in diesem Fall sp^3 -hybridisierte 14-H. Dennoch erscheint im ^1H -NMR-Spektrum ein einziges, breites Multiplett im Bereich von 7.75 - 6.97 ppm, das sich einer weiteren Zuordnung entzieht. Das 4,4'-dichlorsubstituierte 1:1-Addukt **15** trägt dagegen nur 18 H-Atome, die alle im Bereich von 7.70 - 6.95 ppm absorbieren und dabei ein breites Multiplett bilden. Im Gegensatz dazu erscheinen im 4,4'-dimethylsubstituierten 2,3-Dihydrocinnolin **16** neben dem Multiplett der aromatischen Wasserstoffatome im Bereich von 7.68 - 6.98 noch die beiden Methylsignale an C-4 bzw. C-10 als Singuletts, die sich jedoch in ihren chemischen Verschiebungen mit 2.32 bzw. 2.31 ppm nur marginal unterscheiden.

2.10 Die ^{13}C -NMR-Spektren der 1:1-Addukte **11-16**

Von den erstmals isolierten 1:1-Addukten **11-16** wurden wegen den in einigen Fällen wenig aussagekräftigen ^1H -NMR-Spektren zusätzlich ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 aufgenommen. Anhand von Abbildung 2.9 wird exemplarisch das ^{13}C -NMR-Spektrum des 2-(trans-Stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzols (**11**) diskutiert. Charakteristische Abweichungen der anderen 1:1-Addukte werden anschliessend im Einzelnen erörtert. Um Aussagen über die relativen Verschiebungen treffen zu können, werden die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Fragmente trans-Azobenzol sowie trans-Stilben als Standard herangezogen.³⁹ Ein erster Vergleich zeigt bereits, dass keinerlei signifikante Änderungen in den Signallagen der Stilbenylphenylringe an C-13 bzw. C-14 erkennbar sind, sie werden deshalb nicht in die Diskussion mit einbezogen. Die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf die Referenzwerte von trans-Azobenzol. In Tabelle 2.3 sind die charakteristischen ^{13}C -NMR-Daten der 1:1-Addukte **11-16** aufgelistet.

	C-1	C-2	C-6	C-7	C-13	C-14	C-15	C-15'
11	152.4	135.9	115.1	152.3	141.7	131.7	136.9	137.3
12	152.5	124.3	99.4	152.4	142.6	132.6	137.2	132.1
13	150.9	138.4	113.7	153.2	143.4	129.7	137.5	137.7
14	150.8	140.1	116.3	152.8	143.9	131.9	140.2	137.3
15	149.0	142.0	117.6	151.1	143.3	131.7	138.4	136.8
16	148.8	141.4	116.0	151.1	144.0	132.0	140.8	137.4

Tabelle 2.3: Charakteristische ^{13}C -NMR-Daten der 1:1-Addukte **11-16** (100 bzw. 67.7 MHz, Chloroform- d_1 , Atomnumerierung siehe Abb. 2.7) [ppm]

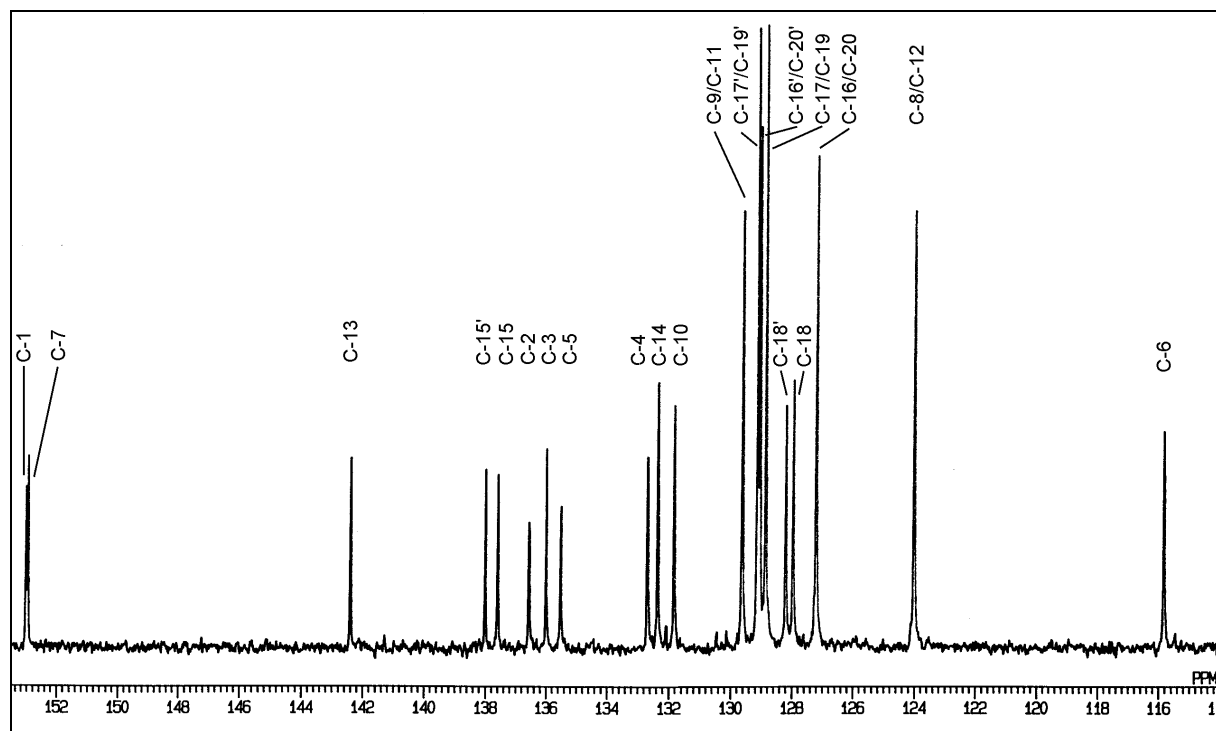


Abbildung 2.9: ^{13}C -NMR-Spektrum des 2-(trans-Stilbenyl)azobenzols **11**

Die ipso-phenylazosubstituierten Atome C-1 und C-7 absorbieren bei tiefstem Feld und weisen chemische Verschiebungen von 152.4 bzw. 152.3 ppm (152.5 ppm) auf, wobei der Hochfeld-Shift für das C-1-Signal durch die ortho-ständige Stilbenylgruppe (-1.8 ppm) durch den Tieffeld-Shift der beiden meta-ständigen Chlorsubstituenten ($2 \times +1.0$ ppm) ausgeglichen wird. Das α -Stilbenyl-C-Atom C-13 erscheint bei 141.7 ppm und ist, verglichen mit dem Wert in trans-Stilben (123.3 ppm), wegen des Azobenzolsubstituenten um 18.4 ppm stark zu tieferem Feld verschoben. Nach Anwendung der Inkrementregeln ergab sich für C-13 eine Signallage von 137.3 ppm, deren Abweichung vom gemessenen Wert im Rahmen der üblichen Fehlergrenzen liegt. Eine ähnlich starke Tieffeldverschiebung (13.2 ppm) erfährt das stilbenylsubstituierte C-2 mit einer chemischen Verschiebung von 135.9 ppm (122.7), mit Hilfe des Inkrementsystems resultierte ein Wert von 128.5 ppm. Anschliessend absorbieren C-3 und C-5 bei 135.3 bzw. 134.8 (128.8) ppm, deren Chlorsubstituenten (+6.4 ppm) den Tieffeld-Shift von 6.4 bzw. 6.0 ppm

bewirken. Dagegen wird C-4 mit einer chemischen Verschiebung von 132.0 ppm (130.7 ppm) nur wenig von den zahlreichen Substituenten beeinflusst. Als nächstes erscheint C-14 bei 131.7 ppm, das durch den Azobenzolsubstituenten weniger stark als C-13 tieffeldverschoben wird. Die ^{13}C -Atome des unsubstituierten Azobenzolphenylrings C-10 und die beiden isochronen Atompaare C-9/C-11 bzw. C-8/C-12, die an ihren Signalen doppelter Intensität gut zu erkennen sind, absorbieren bei 131.1 (130.7), 128.9 (128.8) bzw. 123.3 (122.7) ppm und weisen nur marginale Veränderungen verglichen mit den Referenzwerten von trans-Azobenzol auf. Das Signal bei höchstem Feld wird von C-6 mit seiner chemischen Verschiebung von 115.1 (122.7) ppm hervorgerufen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **12** werden durch die beiden NMR-aktiven Fluorsubstituenten (+35.1 ppm) an C-3 bzw. C-5 und die dadurch bedingten starken C-F-Kopplungen komplexe Signalaufspaltungen erzeugt, die resultierenden Signale lassen sich anhand ihrer Multiplizitäten eindeutig zuordnen. So erscheinen C-3 bzw. C-5 stark tieffeldverschoben als breit aufgespaltene Dubletts vom Dublett bei 162.6 bzw. 160.6 ppm. C-1 absorbiert bei 152.5 ppm als Triplet, während das quartäre C-2 als schwach aufgespaltenes Dublett vom Dublett bei 124.3 ppm gefunden wird. C-4 weist eine chemische Verschiebung von 105.9 ppm auf und erscheint als Triplet, während C-6 erneut bei höchstem Feld bei 99.4 ppm als Dublett vom Dublett angetroffen wird.

Bei **13** treten aufgrund der vier Methylsubstituenten ebenfalls charakteristische Verschiebungen einzelner Signale auf, die eine eindeutige Zuordnung der Signale ermöglichen. Die phenylazosubstituierten C-7 und C-1 weisen in diesem Fall mit 153.2 bzw. 150.9 ppm im Gegensatz zu **11** bzw. **12** keine annähernd identischen chemischen Verschiebungen auf, weil der

Stilbenylsubstituent (-1.8 ppm) in 2-Position einen Hochfeld-Shift für C-1 im ansonst symmetrischen 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol bewirkt. Die Methylgruppen an C-9/C-11 bewirken laut Inkrementsystem eine Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals um +9.3 ppm, welches folglich bei 138.3 ppm mit doppelter Intensität erscheint. Analog absorbieren die methylsubstituierten C-5 bzw. C-3 stark tieffeldverschoben bei 138.0 bzw. 136.9 ppm. Durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppen an C-3 bzw. C-5 kann auch die Hochfeldverschiebung von C-14 um über 2 ppm auf 129.7 ppm erklärt werden. Durch die ortho- bzw. para-ständigen Methylgruppen werden zudem die Signallagen der Atome C-8/C-12 sowie C-6 um ca. 2 ppm zu höherem Feld auf 120.7 bzw. 113.7 ppm verschoben.

Das 2,3-Dihydrocinnolin **14** unterscheidet sich von dem isomeren Strukturtyp der 2-(trans-Stilbenyl)azobenzole **11-13** hauptsächlich in den chemischen Verschiebungen der Atome C-2, C-15 und C-6, die entweder Bestandteil des ortho-chinoiden Systems von **14** (C-2, C-6) sind oder durch Wechselwirkung mit diesem (C-15, siehe Abschnitt 2.6)³⁷ zustandekommen. Dabei werden C-2 bzw. C-15 um ca. 2 ppm auf 140.2 bzw. 140.4 ppm tieffeldverschoben. Auch C-6 erfährt einen ähnlichen Tieffeld-Shift um ca. 2 ppm auf 116.3 ppm.

Das para-chlorsubstituierte 2,3-Dihydrocinnolin **15** weist als Besonderheit nur die auf die Chlorsubstituenten zurückzuführenden Verschiebungen auf. So werden C-7 und C-1 um 2 ppm auf 151.1 und 149.0 ppm hochfeldverschoben, während C-4 und C-10 durch das an sie gebundene Chloratom (+6.4 ppm) auf 130.0 und 137.2 ppm bei tieferem Feld erscheinen.

Analoge Beobachtungen werden bei **16** aufgrund der beiden Methylsubstituenten gemacht, weshalb auf eine detaillierte Diskussion verzichtet wird.

2.11 Die UV/Vis-Spektren der 1:1-Addukte 11-16

Weitere Aufschlüsse über den Strukturtyp der 1:1-Addukte **11-16** können aus den UV/Vis-Spektren gewonnen werden. Abbildung 2.10 zeigt die UV/Vis-Spektren der 2-(trans-Stilbenyl)azobenzole **11-13** in CH_2Cl_2 , zum Vergleich ist das Spektrum des 2:1-Addukts **9c** mit abgebildet. Die UV-/Vis-Spektren von **11-13** zeigen zwei Banden, wobei die längerwelligere Bande ihr Maximum bei 455 nm (**11**, $\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bzw. vom UV/Vis-Spektrometer bei **12** und **13** aufgrund der geringen Intensität kein Maximum bei ca. 450 nm mehr ausgewiesen wird. Diese Bande entspricht dem spinverbotenen und folglich intensitätsschwachen $n\text{-}\pi^*$ -Übergang der Diazengruppe.⁴⁰ Die kürzerwellige Bande wird vermutlich durch die $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Stilbenyl- bzw. Azobenzolfragmente hervorgerufen und erscheint bei 302 nm (**11**, $\epsilon = 39000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 302 nm (**12**, $\epsilon = 23000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bzw. 306 nm (**13**, $\epsilon = 11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Der Habitus der Spektren von **11-13** sowie des 2,6-Distilbenylazobenzols **9c**²⁶ stimmen gut überein.

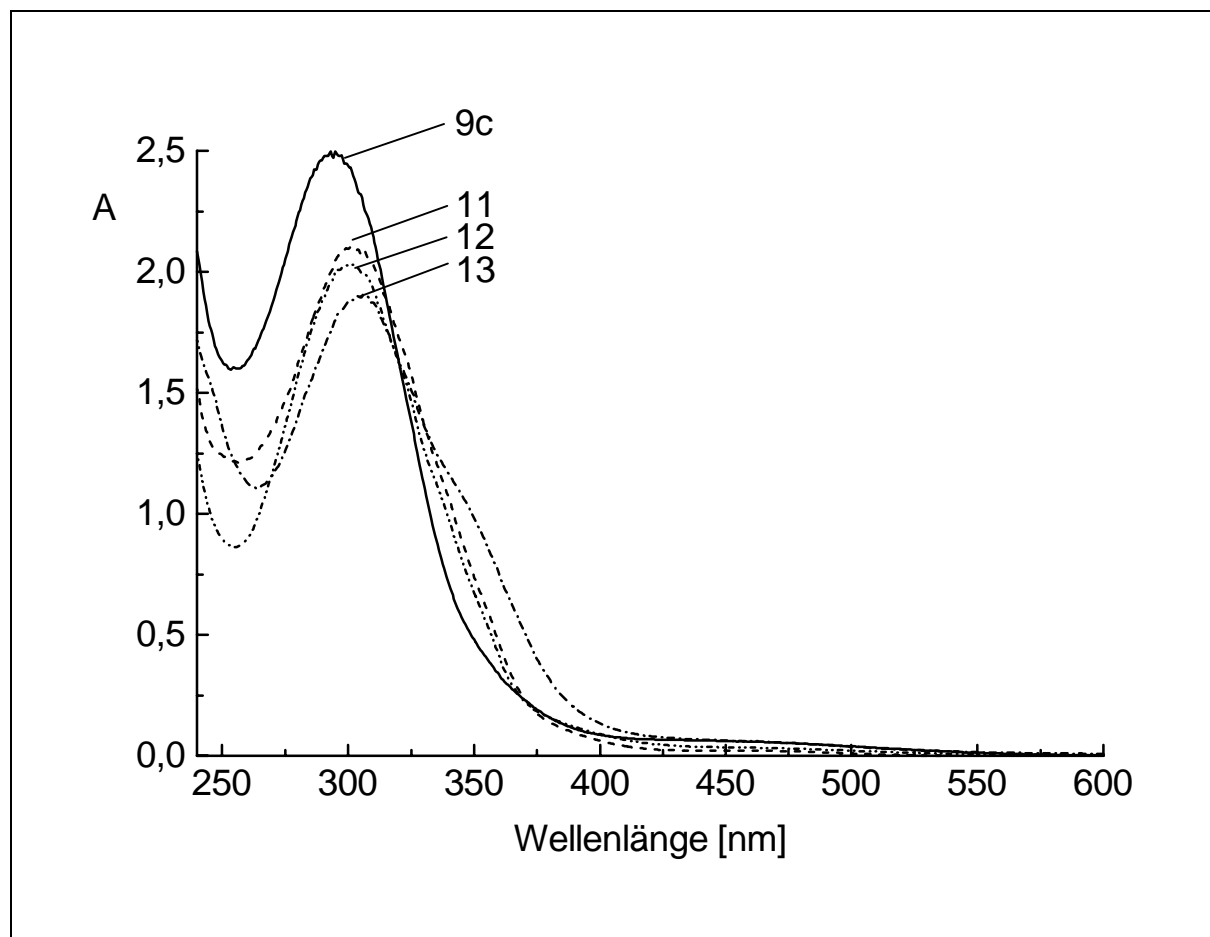


Abbildung 2.10: UV/Vis-Spektren der Mono- (**11-13**) und Distilbenylazobenzole (**9c**) in CH_2Cl_2

Abbildung 2.11 zeigt dagegen die UV/Vis-Spektren der 2,3-Dihydrocinnoline **14-16** sowie des korrespondierenden 2:1-Addukts von **14**, **10d**. Die bei grösseren Wellenlängen liegende, energetisch niedrigste Bande wird vermutlich durch die π - π^* -Übergänge des ortho-chinoiden Systems hervorgerufen und erscheint bei 499 nm (**14**, $\epsilon = 800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 505 nm (**15**, $\epsilon = 2200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bzw. 460 nm (**16**, $\epsilon = 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dabei zeigt sich, dass ein elektronenziehender Chlorsubstituent einen bathochromen Shift der Bande bewirkt, während ein Methylsubstituent mit seinem +I-Effekt einen hypsochromen Shift des Absorptionsmaximums verursacht.

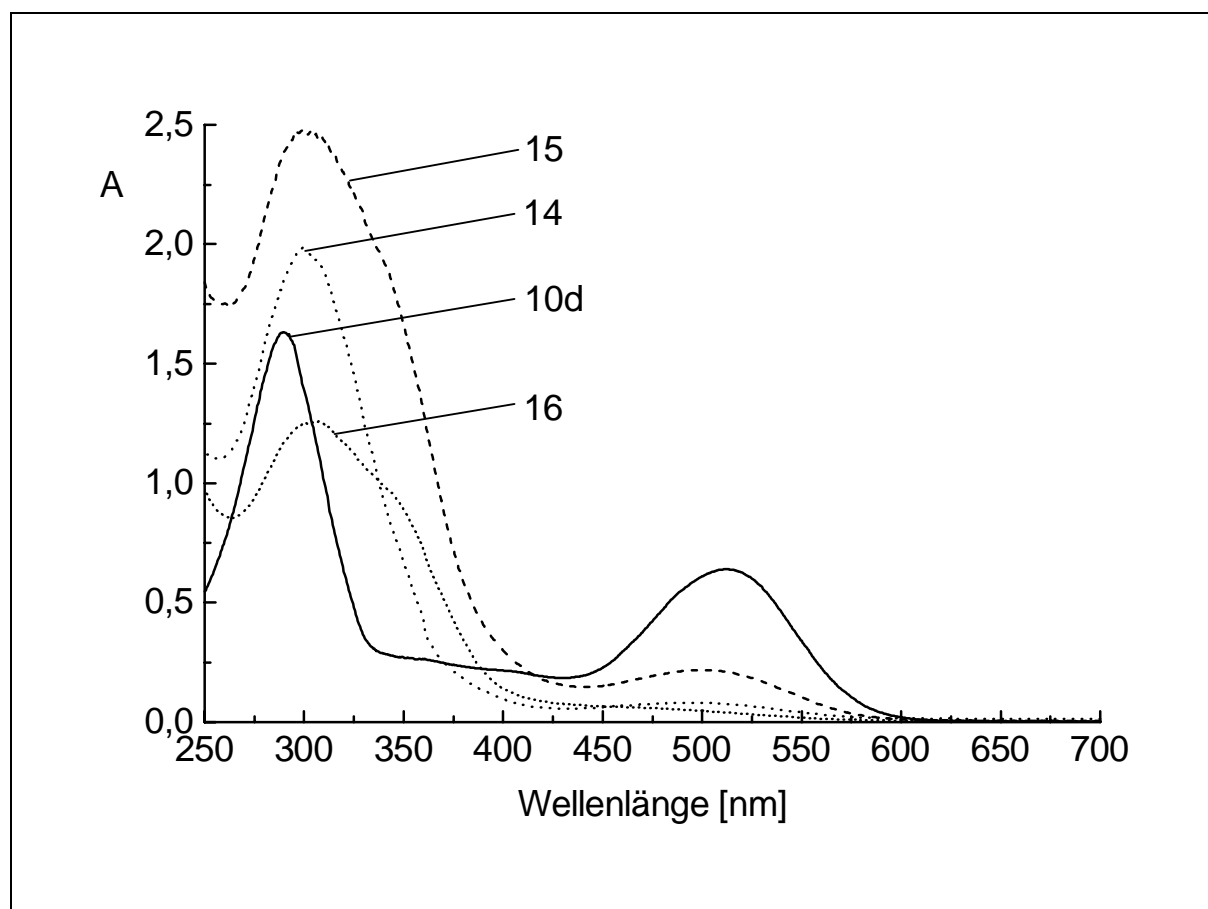


Abbildung 2.11: UV/Vis-Spektren der 2,3-Dihydrocinnoline **14-16** und **10d** in CH_2Cl_2

Das kürzerwellige Maximum wird vermutlich durch die π - π^* -Übergänge des Stilbenylsubstituenten verursacht und im UV-Bereich bei 300 nm (**14**, $\epsilon = 23000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 309 nm (**15**, $\epsilon = 22000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bzw. 305 nm (**16**, $\epsilon = 11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gefunden. Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren der 1:1-Addukte **14-16** mit dem des 2:1-Adduktes **10d** zeigt, dass die Bandenlagen gut übereinstimmen, wobei die durch das ortho-chinoide System von **10d** hervorgerufene langwellige Bande bei 511 nm mit $\epsilon = 13000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ einen um, verglichen mit den 1:1-Addukten **14-16**, ein Vielfaches höheren Extinktionskoeffizienten aufweist.

2.12 Zur Photochromie der 1:1-Addukte 14-16

Die Photochromie chemischer Verbindungen beruht auf einer Farbänderung bei der Bestrahlung mit Licht. Die auftretende Farbänderung wird meist durch intramolekulare Reaktionen ausgelöst, wie z. B. photolytisch induzierte Z-E-Isomerisierungen oder electrocyclische Reaktionen sowie Tautomerisierungs- und Dissoziationsprozesse, wobei die electrocyclischen Reaktionen den bedeutenderen Anteil einnehmen.⁴¹

Von den 2,3-Dihydrocinnolinen **10b**, **10d** und **10e** war bekannt, dass sie photochromes Verhalten zeigen.²⁶ Anhand der nun isolierten Intermediate **14-16** der cobaltkatalysierten Umsetzung von Azobenzolderivaten mit Diphenylacetylen sollte dieses Verhalten erneut untersucht werden. Belichtet man stark verdünnte Lösungen ($c < 10^{-3}$ mol/l) des 2,3-Dihydrocinnolins **14** eine Minute mit einer 12V/20W-Laborhandlampe ($\lambda > 375$ nm), schlägt die anfangs rote Farbe nach gelb um. Während der Belichtung wird die C-N-Bindung zwischen der 2- und 3-Position des Cinnolingerüsts gespalten und es resultiert **17** (Abb. 2.12).

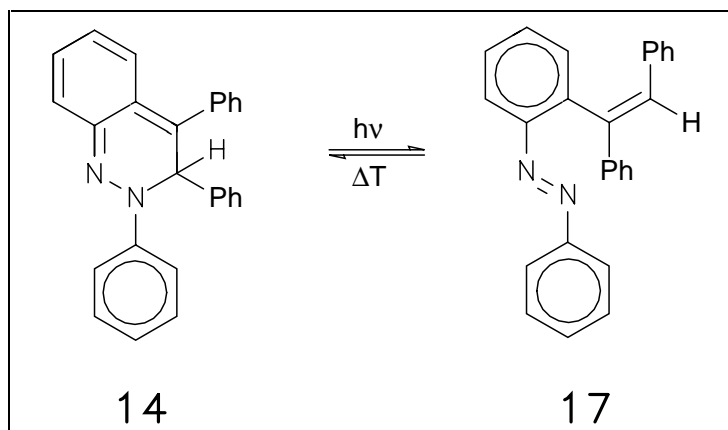


Abbildung 2.12: Zur Photochromie von **14**

Läßt man nach beendeter Belichtung die Lösung ungefähr 80 min bei RT stehen, isomerisiert sie in einer thermischen Reaktion zurück zu **14**, wobei ein Farbumschlag von gelb nach rot erfolgt.

Abbildung 2.13 zeigt das an **14** in Methylenchlorid durchgeführte Photochromieexperiment. Direkt nach dem Belichten liegt hauptsächlich 2-(trans-stilbenyl)azobenzol **17** vor. Folglich hat die Extinktion bei 499 nm aufgrund des nicht mehr gegebenen und vermutlich für diese Bande verantwortlichen ortho-chinoiden Systems stark abgenommen (Spektrum 1). Nach 5 min (Spektrum 2) hat die Absorbanz bereits wieder deutlich zugenommen, noch stärker nach 10, 15, 20, 25, 35 und 45 min (Spektren 3-8). Spektrum 9 (nach 80 min) ist identisch mit der Ausgangssituation vor dem Belichten (Spektrum 0). Das Auftreten eines in dieser Vergrößerung nicht mit abgebildeten isosbestischen Punktes⁴² bei 358 nm zeigt das Vorliegen einer einheitlich verlaufenden Reaktion an, d. h. die Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge und die Summe der Konzentrationen der beiden Strukturisomere **14** und **17** ist über den gesamten Reaktionszeitraum konstant, wodurch Neben- und Folgereaktionen ausgeschlossen werden, sofern sie zu Produkten führen, die bei dieser Wellenlänge nicht absorbieren.

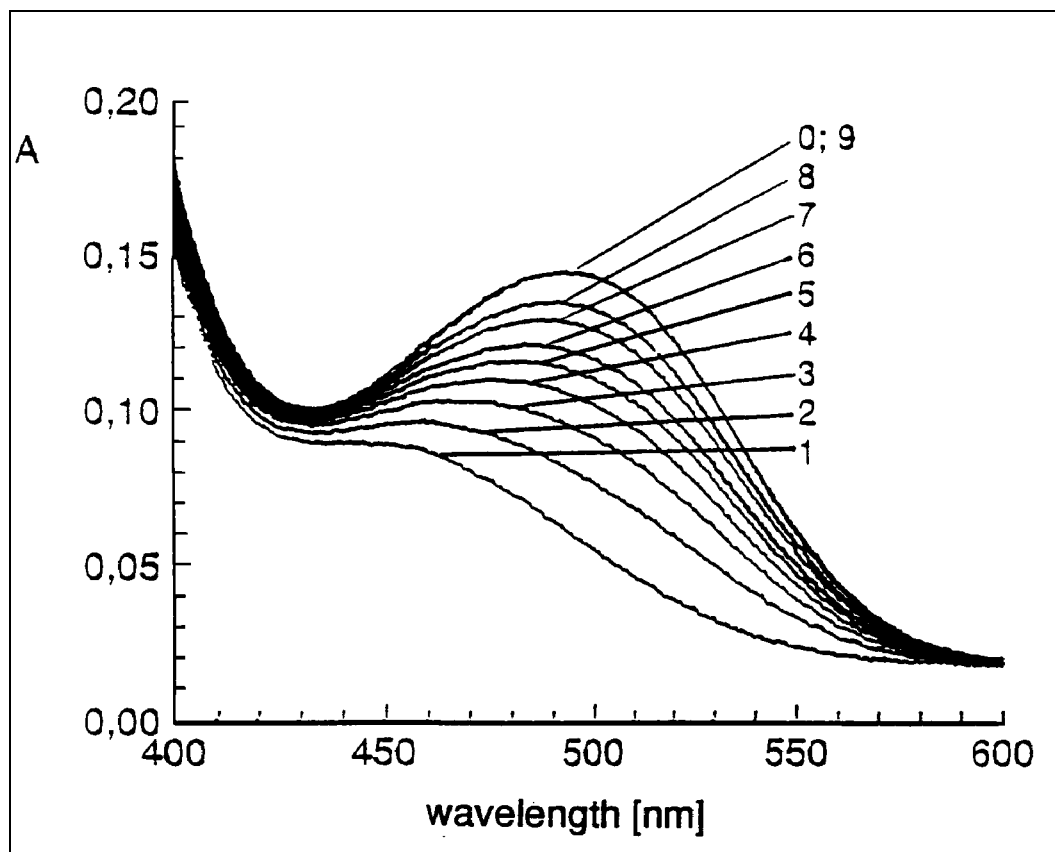


Abbildung 2.13: Untersuchung der Photochromie von **14** in CH_2Cl_2 : Die unterste Kurve (Spektrum 1) ergibt sich unmittelbar nach beendetem Belichten (12V/20W Halogenlampe, 90 sec, $\lambda > 375$ nm). Die darüberliegenden Spektren (2-9) wurden jeweils nach 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45 und 80 min aufgenommen und zeigen eine deutliche Zunahme der Extinktion bei $\lambda = 499$ nm. Spektrum 9 ist mit der Ausgangssituation vor dem Belichten (Spektrum 0) identisch.

Ein analoges Verhalten wird auch bei dem dichlor- bzw. dimethylsubstituierten 2,3-Dihydrocinnolinen **15** bzw. **16** gefunden, wobei in diesen Fall das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von kürzer- zu längerwelliger Bande 10.3 bzw. 56.0 beträgt, während dieses Verhältnis bei **14** einen Wert von 29.4 hat. Der korrespondierende

Wert des 2:1-Addukts **10d** beträgt 2.8; dies könnten Hinweise darauf sein, dass der in 8-Position von **10d** sitzende Stilbenylsubstituent doch in Wechselwirkung mit dem ortho-chinoiden System steht und die Intensität der π - π^* -Übergänge des ortho-chinoiden Systems stark von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten der 2,3-Dihydrocinnoline abhängt.

2.13 Die Isomerisierung der 1:1-Addukte 11-16 zu den N-Anilino-2,3-diphenylindolen 7, 18-22

In der rhodiumkatalysierten Umsetzung von 1,2-Diaryldiazenen und internen Alkinen wurde vermutet, dass der letzte Katalyseschritt mit Beteiligung des Übergangsmetalls (analog zu Abbildung 1.6) die reduktive C(sp²)-C(sp²)-Eliminierung eines 2-Alkenylazobenzols aus einem σ -Alkenyl- σ -aryl-Rhodiumkomplexes ist, welches anschliessend ohne Beteiligung des Metalls säurekatalysiert in der Hitze zum eigentlichen Endprodukt, einem N-Anilinoindol, isomerisiert.²⁷

Durch die in Diethylether bzw. THF mögliche cobaltkatalysierte Umsetzung der Substrate in Lösung, die anschliessende Aufarbeitung durch Säulenchromatographie und präparative HPLC konnten diese intermediär gebildeten 2-(trans-Stilbenyl)azobenzole **11-13** bzw. die 2,3-Dihydrocinnoline **14-16** abgefangen und in reiner Form isoliert werden. Damit wurde die Möglichkeit eröffnet, die Frage zu klären, ob das Übergangsmetall Einfluss auf die Isomerisierung des 1:1-Addukts zum N-Anilinoindol wie z. B. **7** hat sowie Rückschlüsse über den Reaktionsmechanismus dieser Isomerisierung zu erhalten.

Deshalb wurde das aus Azobenzol und Tolan gebildete 2,3-Dihydrocinnolin **14** unter den experimentellen Bedingungen der rhodiumkatalysierten Indolsynthese, d. h. in 1-Butanol mit katalytischen Mengen an Essigsäure bei 100 - 117 °C, eingesetzt. Dabei zeigte sich bis ca. 80 °C visuell keinerlei Reaktion, bei 100 °C trat binnen 5 min eine Aufhellung der orangen Reaktionslösung nach hellgelb ein, die unter der UV-Lampe ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$) eine intensive, blaue Fluoreszenz zeigte, welche charakteristisch für die Bildung des Indols **7** ist (Abbildung 2.14).

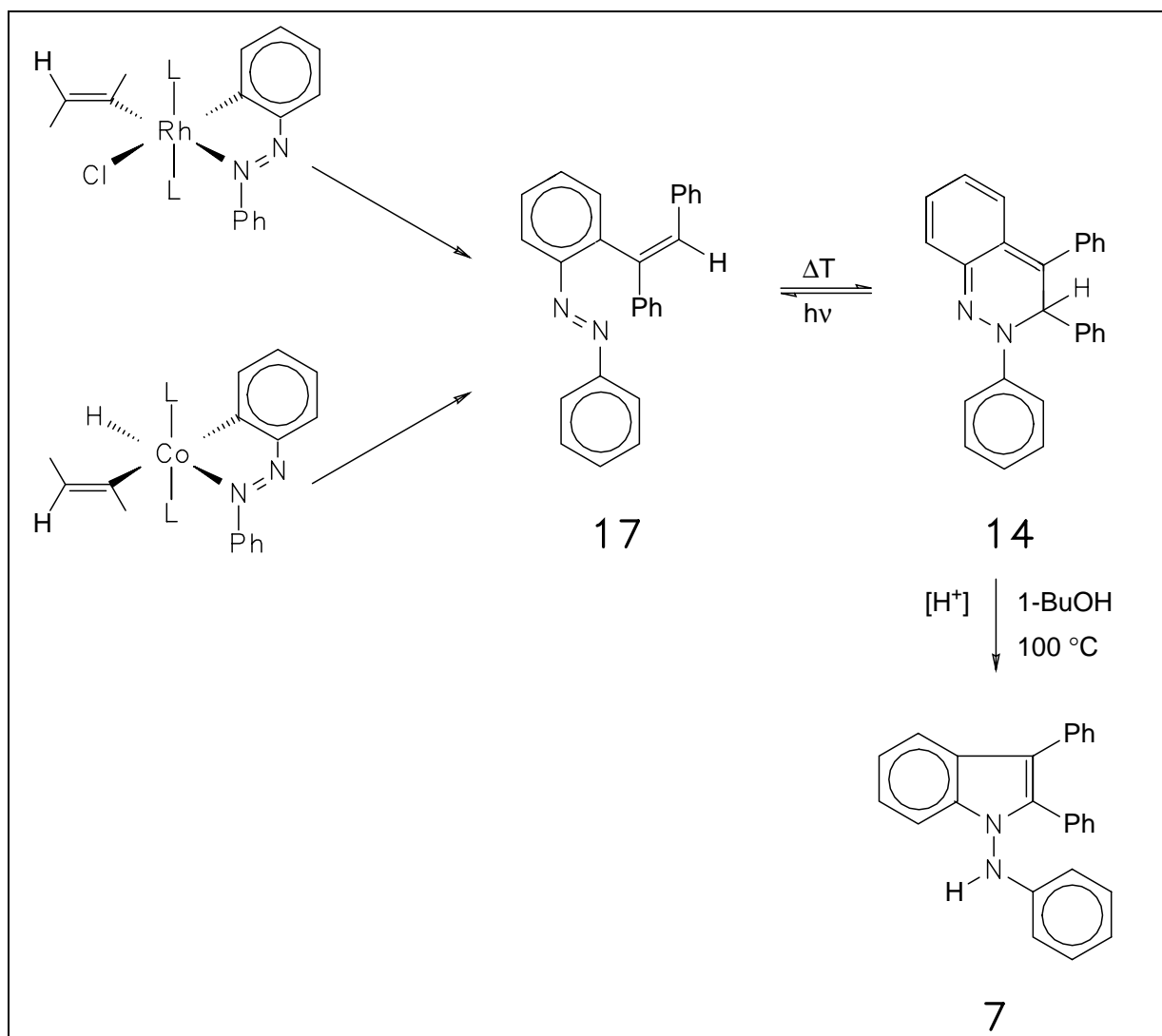


Abbildung 2.14: Isomerisierung des intermediär gebildeten 2-(trans-Stilbenyl)-azobenzols (**17**) zum N-Anilino-2,3-diphenylindol (**7**)

Dies war der Beweis dafür, dass die Isomerisierung des 1:1-Addukts zum N-Anilinoindol ohne Beteiligung eines Übergangsmetalls abläuft. Das Fortschreiten dieser Isomerisierung wurde mittels analytischer HPLC verfolgt. Dabei zeigte sich, dass die HPLC-Signale von **14** bei 8.6, 10.2 und 12.4 min sehr stark zurückgehen (Area = 1.8×10^4), während N-Anilino-2,3-diphenylindol (**7**) zum Hauptprodukt der Reaktion bei 5.5 min (Area = 4.7×10^6) wurde.

Von der rhodiumkatalysierten Indolsynthese war bekannt, dass bei der Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit Tolan ein Indol gebildet wird, bei dem der nicht halogenierte Phenylring des Diazens orthometalliert wurde, d. h. die Chlorsubstituenten befinden sich am Anilinoest.²⁷ Bei der cobaltkatalysierten Umsetzung dieser Substrate entsteht jedoch ausschliesslich das 2-(trans-Stilbenyl)azobenzol **11**, bei dem der halogenierte Azobenzolphenylring orthometalliert wurde. Folglich wurde **11** in 1-BuOH/HOAc auf 110 °C erhitzt, um zu untersuchen, ob durch den Einsatz des Katalysators $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ neue Indole synthetisiert werden können, die in der Rhodiumkatalyse nicht zugänglich sind. Dabei zeigte sich, dass der für **11** charakteristische HPLC-Peak bei 13.9 min sehr stark zurückging, während der anfangs nur in Spuren vorhandene Peak des Isomerisierungsprodukts **18** stark zunahm. Das FD-Massenspektrum von N-Anilino-2,3-diphenyl-4,6-dichlorindol (**18**) zeigte den mit **11** identischen Molekülpeak bei $m/z = 428$. Der Unterschied zu der Isomerisierung von **14** war die bedeutend längere Reaktionszeit von 2.5 h. Generell lässt sich feststellen, dass die Isomerisierung eines 2-(trans-Stilbenyl)azobenzols mindestens zwei Stunden dauert, während die analoge Reaktion eines 2,3-Dihydrocinnolins bereits nach 30 min abgebrochen werden kann.

Mit der Isomerisierung von **11** zu **18** wurde ein neues Indol synthetisiert, das die beiden Chlorsubstituenten in 4- bzw. 6-Position des Indolgerüsts trägt und nicht wie in der Rhodiumkatalyse am Anilinoest.

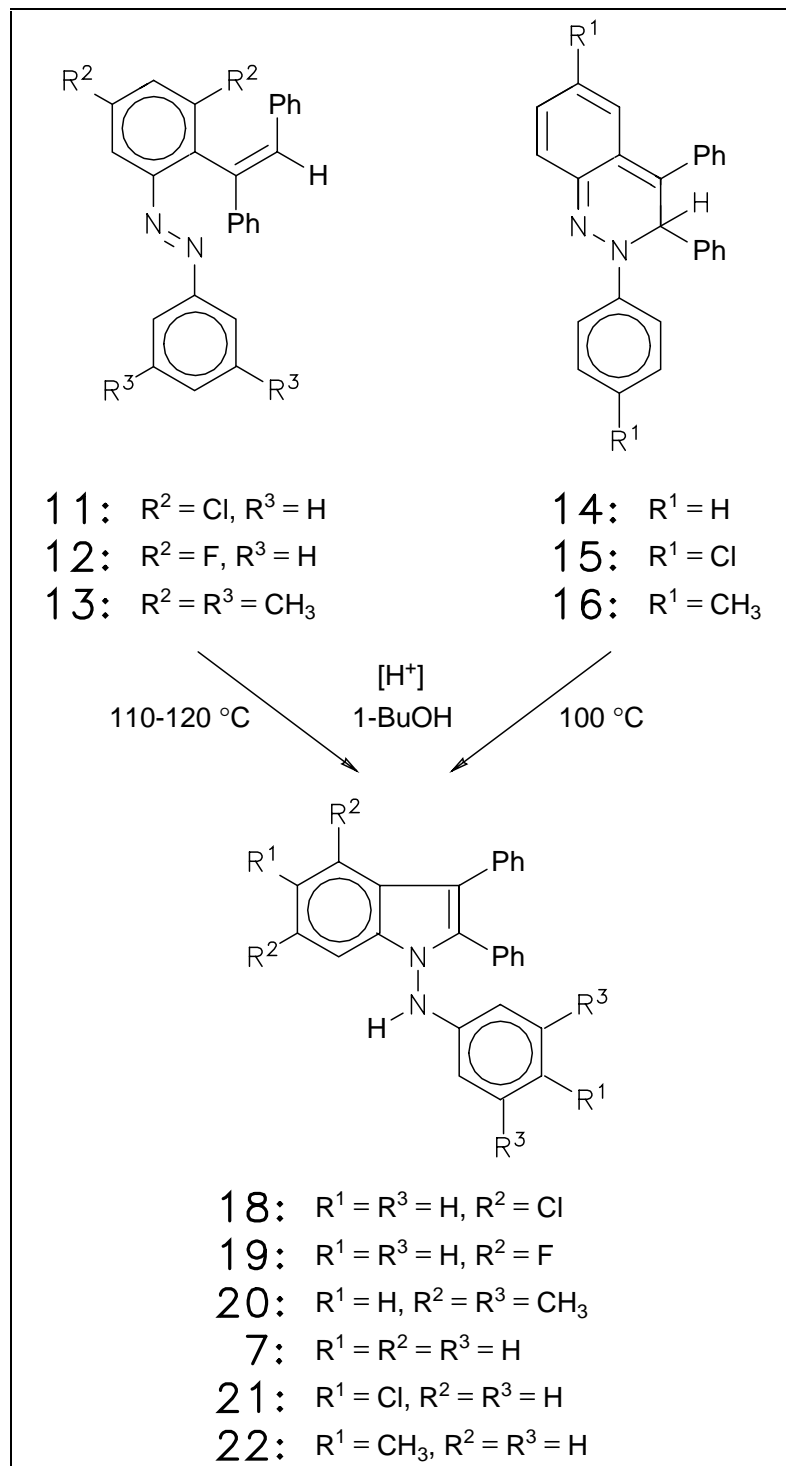


Abbildung 2.15: Übersicht über die durch Isomerisierung der 1:1-Addukte **11-16** erhaltenen N-Anilino-2,3-diphenylindole **7, 18-22**

In der Reaktion von 3,5-Difluorazobenzol und Tolan mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ wurde als Reaktionsprodukt ein Gemisch zweier Indole im Verhältnis von 16/3 erhalten, das zum einen nicht weiter aufgetrennt werden konnte und zum anderen das Hauptprodukt die beiden Fluorsubstituenten wiederum im Anilinoest trug.⁴³ Durch die cobaltkatalysierte, regioselektive Reaktion dieser Substrate zu **12** wurde die Möglichkeit eröffnet, ein fluorsubstituiertes Indolderivat zu erhalten, wobei die beiden Fluoratome sich direkt am Indolgerüst befinden. Dazu wurde eine Lösung von **12** in 1-BuOH/HOAc auf 120 °C erhitzt und die Reaktion HPLC-analytisch verfolgt. Dabei wurde erneut ein Rückgang des HPLC-Peaks von **12** auf Kosten des stark anwachsenden Peaks des N-Anilino-2,3-diphenyl-4,6-difluorindols (**19**) beobachtet, wobei die annähernd vollständige Isomerisierung 2.5 h und eine um 20 °C höhere Reaktionstemperatur, verglichen mit **14**, benötigte. Das EI-Massenspektrum von **19** zeigte bei $m/z = 396$ den erwarteten Molpeak, die Signale bei $m/z = 358$ sowie $m/z = 319$ entsprachen charakteristischen Fragmenten nach Abspaltung zweier Fluoratome bzw. nach Abspaltung eines Phenylrings. Der Beweis für die Bildung des neuen Indols **19** war der Peak bei $m/z = 304$, der aus der Abspaltung des unsubstituierten Anilinoestes resultiert.

Setzt man das in der Rhodiumkatalyse nicht reaktive 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit Tolan und $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ um, entsteht das 2-(trans-Stilbenyl)azobenzol **13**. Die Isomerisierung von **13** in 1-BuOH/HOAc bei 110 °C benötigt 2 h und ergibt das bis dato unbekannte 1-(3,5-Dimethylanilino)-2,3-diphenyl-4,6-dimethylindol (**20**), wie durch den mit **13** identischen Molekülpeak im FD-Massenspektrum bei $m/z = 416$ und die Verschiebung des HPLC-Signals von $R_t = 22.2$ auf $R_t = 8.4$ min angezeigt wird (Abbildung 2.16).

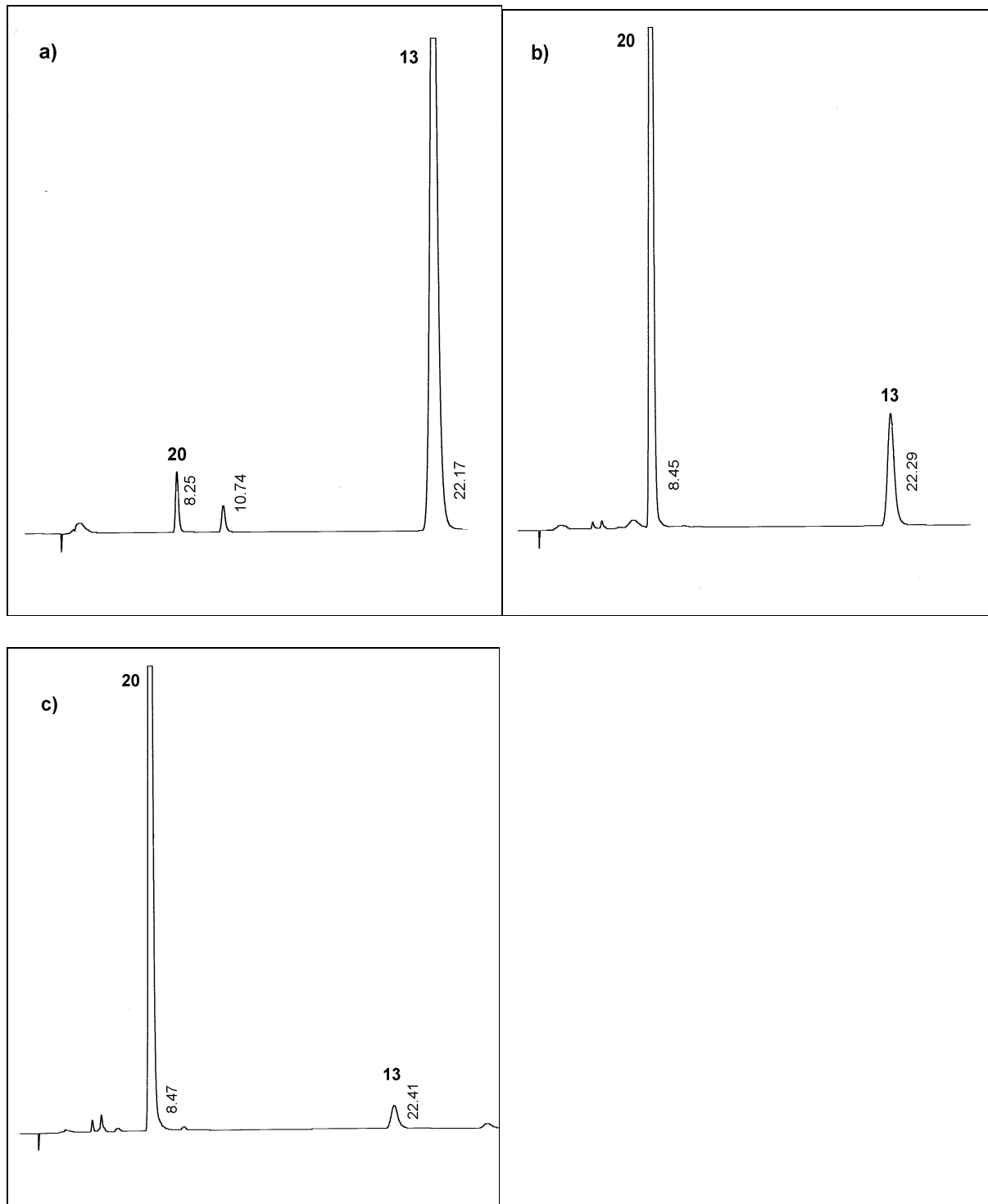


Abbildung 2.16: HPLC-Reaktionsverfolgung der Isomerisierung von **13** nach **20** in 1-BuOH/HOAc (**a**) $t = 0$ min (20 °C), **b**) $t = 1$ h (110 °C), **c**) $t = 2$ h (110 °C))

Die symmetrischen Diazene 4,4-Dichlorazobenzol bzw. 4,4-Dimethylazobenzol ergeben, eingesetzt in der rhodiumkatalysierten Indolsynthese, in Ausbeuten von 26 bzw. 24 % die entsprechenden N-Anilinoindole.²⁷ Die analogen Umsetzungen mit $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ resultieren in den 2,3-Dihydrocinnolinen **15** bzw. **16**. Isomerisiert man **16** in 1-BuOH/HOAc bei nur 100 °C zum 1-(Toluidino)-2,3-diphenyl-5-methylindol (**22**), sind bereits nach 30 min noch ca. 10 % und nach 1 h nur noch 3 % der Anfangskonzentration von **16** vorhanden. Dies zeigt eine erhöhte Labilität des 2,3-Dihydrocinnolins **16**, verglichen mit den 2-(trans-Stilbenyl)azobenzolen **11-13** an. Ein analoges Verhalten trat bei der Isomerisierung von **15** zum 1-(4-Chloranilino)-2,3-diphenyl-5-chlorindol (**21**) auf. Der Nachweis für die Bildung der Indole **21** bzw. **22** wurde mittels Vergleichsmessungen an der analytischen HPLC durchgeführt. Zuerst wurde eine Probe des Reaktionsproduktes der Isomerisierung von **15** bzw. **16** eingespritzt, direkt im Anschluss daran wurde eine elementaranalysenreine Vergleichsprobe der aus der Rhodiumkatalyse erhaltenen Indole **21** bzw. **22** injiziert. Dabei wurden für **21** identische Retentionszeiten von 8.45 bzw. 8.48 min, für **22** entsprechend 7.15 bzw. 7.17 min detektiert.

2.14 Diskussion der Reaktivität einzelner 1,2-Diaryldiazenderivate

Der Grund für die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen Diazene in der cobalt- bzw. rhodiumkatalysierten Umsetzung mit Diphenylacetylen könnte in den Van-der-Waals-Radien der einzelnen Diazensubstituenten liegen. Diese betragen für eine Methylgruppe 200 pm, für einen Chlorsubstituenten 180 pm, während ein Fluoratom bzw. ein Wasserstoffatom einen Van-der-Waals-Radius von 135 bzw. 120 pm aufweist.⁴⁴ In 3,5-Dichlorazobenzol bzw. 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol, in

denen das Diazen sterisch anspruchsvolle Substituenten in meta-Position trägt, findet mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ als Katalysator die Orthometallierung entweder am unsubstituierten Phenylring des 1,2-Diaryldiazens bzw. überhaupt nicht statt. Dagegen werden in der Cobaltkatalyse in beiden Fällen in der Schmelze bei 85°C die 2:1-Addukte **9a**, **9c** wie auch in Lösung ein Gemisch der 2:1-Addukte **9a**, **9c** und der 1:1-Addukte **11**, **13** in hohen Ausbeuten isoliert, wobei im Falle des 3,5-Dichlorazobenzols ausschliesslich der halogensubstituierte Phenylring orthometalliert wurde.

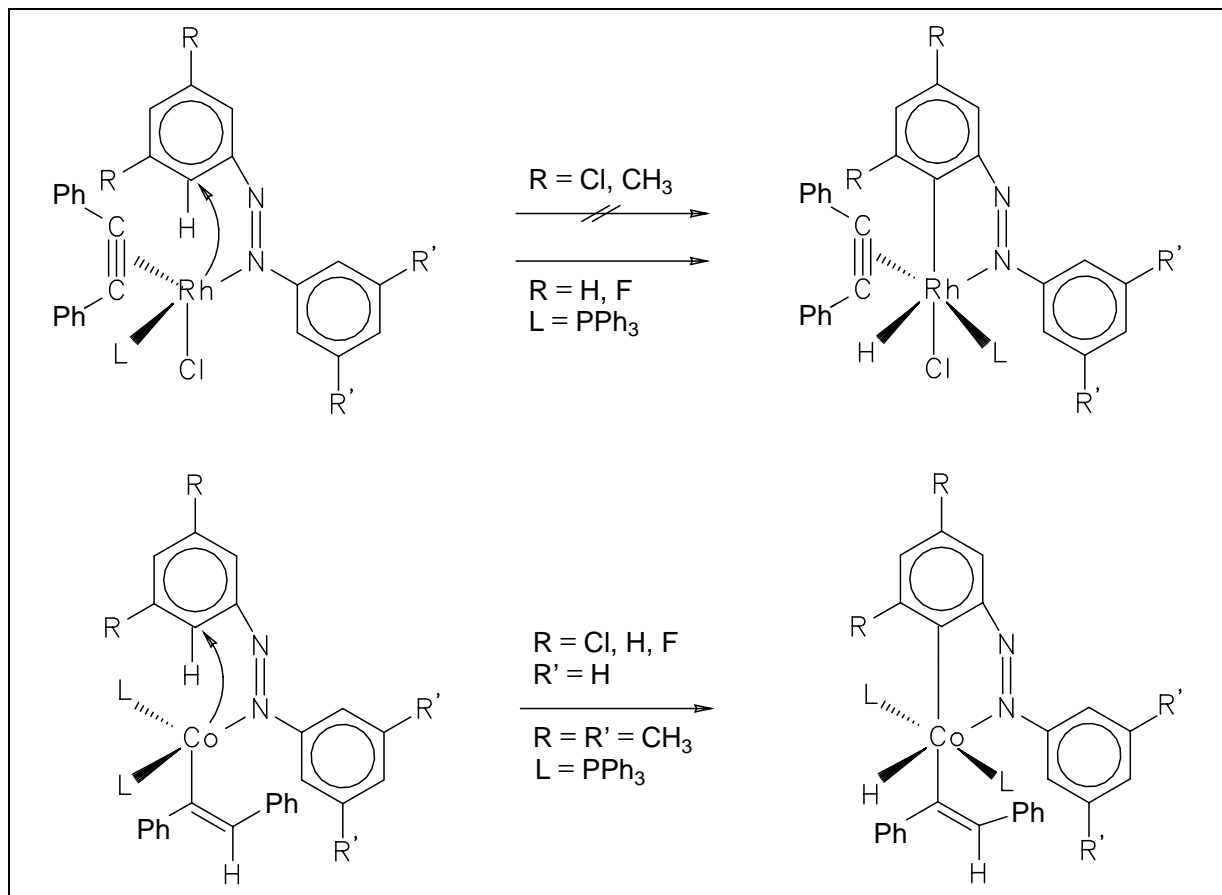


Abbildung 2.17: Vergleich der Orthometallierungsspezies in der Rhodium- und in der Cobalt-Katalyse

Die höhere sterische Selektivität der rhodiumkatalysierten Reaktion hat ihre Ursache im Orthometallierungsschritt des Katalysezyklus, der am sterisch anspruchsvolleren Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{PhC}_2\text{Ph})(\text{PhN}_2\text{Ph})]$ stattfindet. Dagegen ist die analoge Spezies im Cobalt-Katalysezyklus, $[\text{Co}(\text{PhC}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2(\text{PhN}_2\text{Ph})]$, die einen σ -gebundenen Stilbenylsubstituenten anstatt einem π -gebundenen Alkinliganden trägt und zudem das kleinere Zentralmetall aufweist, sterisch etwas weniger überfrachtet (Abbildung 2.17).

Die Grenze für den Van-der-Waals-Radius, bei dem auch in der rhodiumkatalysierten Reaktion die Orthometallierung des substituierten Azobenzolphenylrings möglich wird, liegt demnach bei ca. 135 pm, dem Van-der-Waals-Radius eines Fluorsubstituenten, bei dem erstmals in geringer Ausbeute das Indol **19** nachgewiesen, aber nicht in reiner Form isoliert werden konnte.⁴³ Dagegen findet in der cobaltkatalysierten Reaktion in allen vier in Abbildung 2.17 aufgezeigten Fällen eine Orthometallierung statt, bei halogensubstituierten Diazenen sogar regioselektiv. Dies lässt sich mit einem nukleophilen Angriff des Cobalt-Zentralmetalls während des Orthometallierungsschrittes erklären, wobei es offenbar keine Ausnahmen gibt. Ein nukleophiler Angriff in der Orthometallierung von 3-Fluorazobenzol wurde auch für Mangan-Komplexe angenommen, während Palladium-Komplexe elektrophil reagieren.⁴⁵ Beim analogen Angriff des Zentralmetalls in der Rhodiumkatalyse wird ebenfalls von einem nukleophilen Reaktionsmechanismus ausgegangen, wobei wie im Falle von 3,5-Dichlor- bzw. 3,5-Difluorazobenzol nicht die elektronischen Eigenschaften des Diazens, sondern die sterischen Eigenschaften ausschlaggebend für den Ort der Orthometallierung sind. Nach erfolgter Orthometallierung und Bildung eines 2-(trans-Stilbenyl)azobenzols ist

eine Isomerisierung zum korrespondierenden N-Anilinoindol nach diesen Ergebnissen offensichtlich ohne Einschränkung möglich.

2.15 Die NMR-Spektren der N-Anilino-2,3-diphenylindole **18-20**

Von den durch Isomerisierung der zugrundeliegenden 1:1-Addukte **11-13** erhaltenen, mit hochfunktionalisierten Indolgrundkörpern ausgestatteten Verbindungen **18-20** wurden in CDCl_3 ^1H -, ^{13}C -, ^1H - ^1H -COSY- und ^1H - ^{13}C -COSY-NMR-Spektren aufgenommen und mit den von U. Aulwurm und U. Melchinger charakterisierten Indolen verglichen oder anhand von Inkrementsystemen berechnet.^{27,39} Abbildung 2.18 zeigt die Atomnumerierung der 1-Arylaminoindole. Dabei werden die Wasserstoffatome der Phenylringe an C-2 und C-3 aufgrund ihrer marginalen Änderungen ihrer chemischen Verschiebungen bei der Diskussion ausser Acht gelassen. Zum Vergleich werden die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Atome des aus 4-Chlorazobenzol und Tolan erhaltenen Indols in Klammern angeführt, wobei sich der Chlorsubstituent in 5-Position des Indolgerüsts befindet.

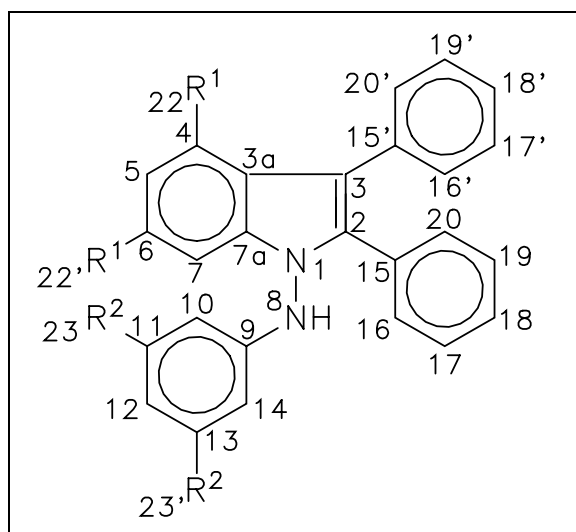


Abbildung 2.18: Atomnumerierung der N-Anilinoindole **18-20**

Abbildung 2.19 zeigt den aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **18**. Man erkennt ein breites Multiplett im Bereich von 7.34 - 7.10 (7.50 - 7.18) ppm, in dem die Wasserstoffatome 5-H, 11-H, 13-H sowie die zehn Phenyl-H-Atome absorbieren. Bei 6.90 (6.78) ppm erscheint 12-H als Triplett, gefolgt von 7-H, das wegen des direkt benachbarten Chlorsubstituenten ein Singlett bei 6.84 ppm bildet. Das Anilinowasserstoffatom 8-H wird aufgrund des Lösungsmittels CDCl_3 bei 6.58 ppm als verbreitertes Signal angetroffen, während es bei den von Aulwurm und Melchinger in Aceton- d_6 aufgenommenen Indol-NMR-Spektren im Bereich von 9.0 - 8.3 ppm angetroffen wird.²⁷ Der Grund hierfür dürfte in den unterschiedlich starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 8-H und dem betreffenden Lösungsmittel liegen, die in Aceton- d_6 bedeutend stärker sind als in CDCl_3 und deshalb zu dieser Tieffeldverschiebung von 8-H führen.⁴⁶ Bei höchstem Feld absorbieren 10-H/14-H als Dublett von doppelter Intensität bei 6.48 (6.49) ppm.

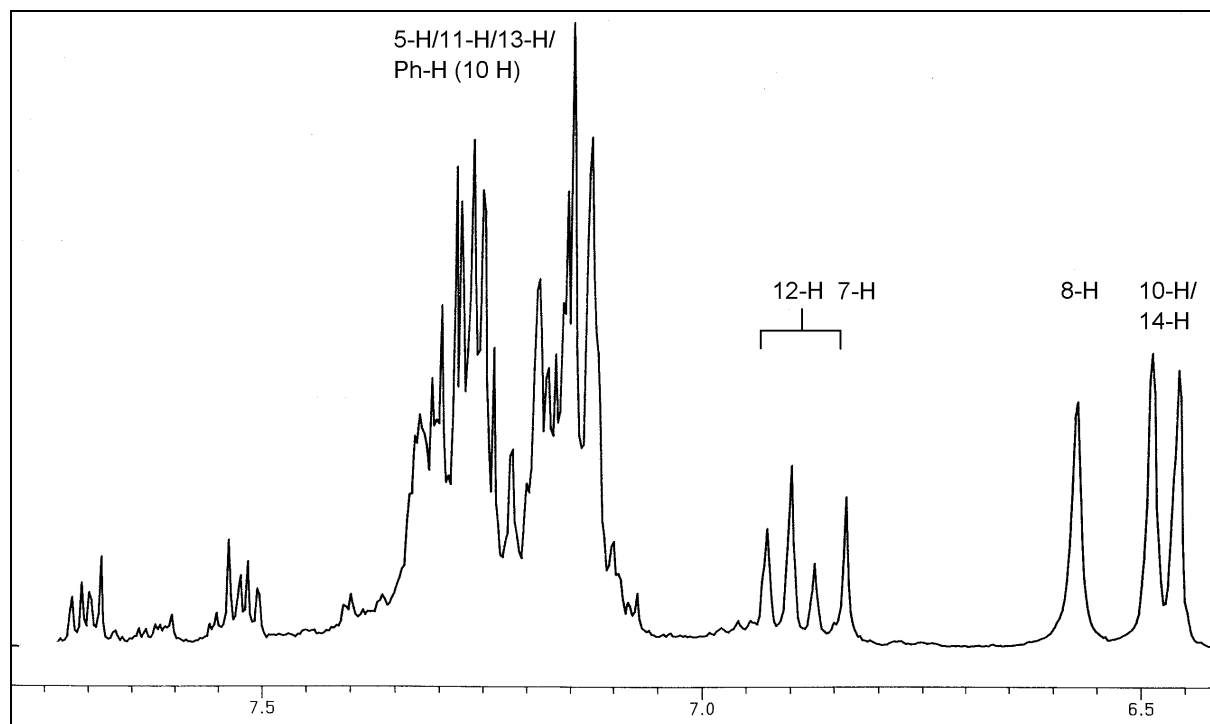


Abbildung 2.19: Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums von **18** in CDCl_3 (270 MHz)

Das ^1H -NMR-Spektrum von **19** kann wegen der ^1H - ^{19}F -Kopplungen zweifelsfrei zugeordnet werden. Nach dem Multiplett von 11-H, 13-H sowie der Phenylprotonen an C-2 und C-3 wird 12-H als Triplet bei 6.89 ppm angetroffen. Anschliessend erscheint 7-H als Dublett vom Dublett bei 6.85 ppm, gefolgt von 5-H als Dublett vom Triplet bei 6.66 ppm. Das Anilino-H-Atom 8-H absorbiert als breites Singlett bei 6.53 ppm und weist zudem im ^1H - ^{13}C -COSY-NMR-Spektrum keinerlei Kopplungen auf. Bei höchstem Feld werden die isochronen 10-H/14-H mit einer chemischen Verschiebung von 6.48 ppm als Dublett angetroffen.

Der aromatische Bereich im ^1H -NMR-Spektrum von **20** weist keine neuen Besonderheiten auf. Im aliphatischen Bereich erscheinen zusätzlich die Signale der Methylgruppen 22'-H, 23-H/23'-H und 22-H bei 2.37, 2.20 und 2.14 ppm im erwarteten Verhältnis von 1:2:1.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **18** ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Bei tiefstem Feld erscheint das ipso-C-Atom des Anilinoestes C-9 mit einer chemischen Verschiebung von 147.3 (148.7) ppm, gefolgt von dem quartären C-2 bei 140.4 (140.1) ppm und dem annellierten C-7a bei 138.5 (135.8) ppm. Bei 130.2 (130.0) ppm absorbieren die isochronen C-11/C-13 mit doppelter Intensität, anschliessend die chloresubstituierten C-Atome C-6 und C-4 bei 129.5 (123.7) bzw. 129.2 (119.4) ppm, die wegen der entschirmenden Cl-Atome um über 6 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Bei 127.9 (127.4) ppm erscheint das wenig intensive Signal des quartären C-3a. C-5 absorbiert bei 123.3 (127.1, Cl-substituiert) ppm und ist wegen der beiden ortho-Chloratome, verglichen dem Wert von C-5 in **7** (121.8 ppm), um ca. 2 ppm tieffeldverschoben. Die noch fehlenden C-Atome des Anilinoestes, C-12 bzw. die isochronen C-10/C-14, werden bei 122.1 (121.0) bzw. 113.3 (113.0) ppm angetroffen, dazwischen befindet sich bei 115.9 (113.1) ppm noch das Signal des quartären C-3. Das Signal mit der geringsten chemischen Verschiebung von 109.4 (112.5) ppm ist C-7 zuzuordnen, das wegen des para-ständigen Cl-Atoms um weitere 3 ppm hochfeldverschoben wurde.

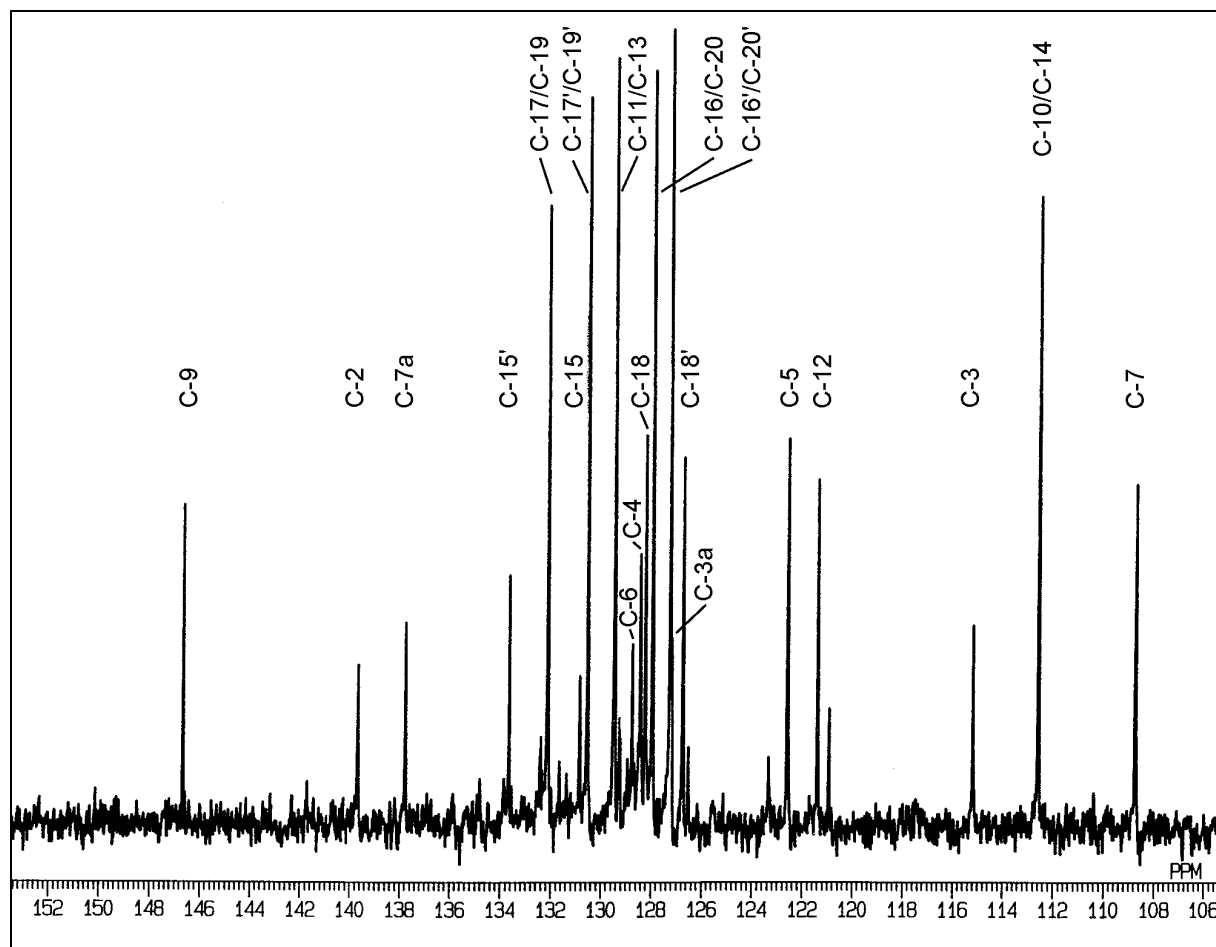


Abbildung 2.20: ^{13}C -NMR-Spektrum von **18** in CDCl_3 (67.7 MHz)

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von **19** wird erneut durch die starken C-F-Kopplungen erleichtert, wobei die darauf zurückzuführenden Hoch- und Tieffeld-Shifts dem gleichen Trend wie bei der Diskussion von **12** folgen, weshalb auf eine ausführliche Diskussion an dieser Stelle verzichtet werden soll. Gleiches gilt im Prinzip für **20**, wobei hier die vier methylsubstituierten C-Atome, die isochronen C-11/C-13, C-4 bzw. C-6 wegen der CH_3 -Substituenten auf 137.3, 128.4 bzw. 128.0 ppm stark tieffeldverschoben wurden.

2.16 Kinetische Untersuchungen an **14**

Die Isolierung der 1:1-Addukte aus der cobaltkatalysierten Umsetzung von 1,2-Diaryldiazenen und Diphenylacetylen, die 2-(trans-Stilbenyl)azobenzole **11-13** und die 2,3-Dihydrocinnoline **14-16**, die auch in der rhodiumkatalysierten Indolsynthese als Intermediate postuliert werden und bereits zu den N-Anilinoindolen **7**, **18-22** isomerisiert werden konnten (s. Abschnitt 2.13), eröffnete die Möglichkeit, die Kinetik dieser Umlagerung zu untersuchen und daraus Rückschlüsse über den relevanten Isomerisierungsmechanismus zu ziehen. Zur Bestimmung der Reaktionskinetik sollten die Reaktionsordnungen, die Geschwindigkeitskonstanten, deren Temperaturabhängigkeit und daraus die Aktivierungsparameter ermittelt werden. Dies wurde exemplarisch an **14** in einer thermostatisierten, essigsäuren 1-butanolischen Lösung durchgeführt. Um die Reaktionsordnungen bezüglich **14** und Essigsäure zu bestimmen, wurde die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten angewandt.^{47,48} Dazu wurde die Produktbildungsgeschwindigkeit von **7** als Funktion ansteigender Konzentrationen von **14** und HOAc gemessen, wobei die Probennahme 15, 30, 45 und 60 min nach Reaktionsbeginn durchgeführt wurde.

Der gewählte Standardansatz waren 6.94 μmol **14**, die in 0.5 ml 1-BuOH gelöst und anschliessend zu einem auf 80.0 ± 0.1 °C thermostatisierten Gemisch von 6.94 μmol HOAc und 9.5 ml 1-BuOH gegeben wurde, d. h. äquimolare Mengen an **14** und HOAc. Ausgehend hiervon wurde die Konzentration von **14** oder von HOAc unter Konstanz aller anderen Reaktionsparameter variiert. Die Reaktionstemperatur wurde auf 80 °C festgelegt, um eine möglichst genaue Reaktionsverfolgung zu ermöglichen; bei der in der Indolsynthese sonst üblichen

Standardtemperatur von 110 °C wäre der Reaktionsfortschritt für eine korrekte Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit zu schnell. Eine Auftragung des Logarithmus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Bildung von **7** gegen den Logarithmus der Konzentration der variierten Komponente sollte eine Gerade ergeben, deren Steigung unmittelbar der gesuchten Reaktionsordnung dieser Komponente entspricht.

2.16.1 Bestimmung der Reaktionsordnungen

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich **14** wurde dessen Konzentration von 0.374 - 1.39 mmol/l variiert (Tabelle 2.4).

Molverhältnis 14 /HOAc	0.50	0.70	1.00	1.50	2.00
[14] [10^{-4} mol/l]	3.47	4.86	6.94	1.04	1.39
log [14]	-3.46	-3.31	-3.16	-2.98	-2.86
d[P]/dt [10^{-8} mol l ⁻¹ s ⁻¹]	3.54	4.52	6.12	9.52	12.8
log (d[P]/dt)	-7.45	-7.34	-7.21	-7.02	-6.89

Tabelle 2.4: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration von **14**

Abbildung 2.21 zeigt die resultierende doppelt logarithmische Auftragung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von **7** gegen die Konzentration von **14**. Aus der Steigung der resultierenden Geraden ergibt sich unmittelbar die Reaktionsordnung bezüglich **14**. Durch eine lineare Regressionsrechnung erhält man für die Steigung

einen Wert von 0.94 mit einer Standardabweichung von ± 0.02 . **14** reagiert demnach nach erster Ordnung.

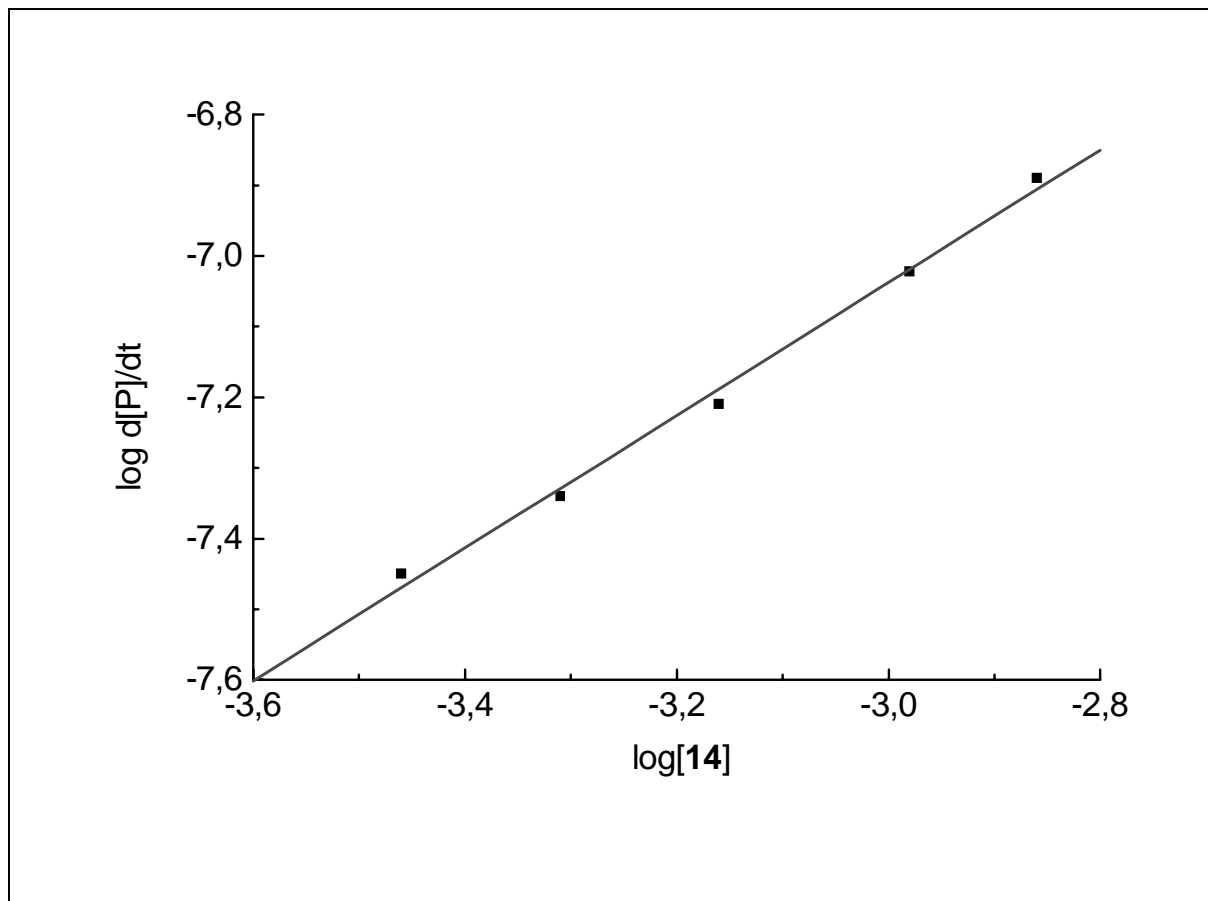


Abbildung 2.21: Graphische Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich **14**
(Korrelationskoeffizient = 0.997)

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Essigsäure wurde deren Konzentration von 0.173 - 50.0 mmol/l variiert (Tabelle 2.5). Die HOAc-Konzentration wurde bis zum 72-fachen der Konzentration an **14** erhöht, um in den von U. Melchinger bei der kinetischen Analyse des Systems Azobenzol/Diphenylacetylen/RhCl(PPh₃)₃/HOAc bezüglich Essigsäure untersuchten Konzentrationsbereich von 2 - 100 mmol/l zu gelangen.^{27,49} Dabei konnte keinerlei

Abhängigkeit der Produktbildungsgeschwindigkeit von der HOAc-Konzentration festgestellt werden, d. h. die rhodiumkatalysierte Indolbildung verläuft nach nullter Ordnung bezüglich Essigsäure.

Molverhältnis HOAc/14	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	7.20	14.4	72.1
[HOAc] [10^{-3} mol/l]	0.173	0.347	0.694	1.04	1.39	5.00	10.0	50.0
log [HOAc]	-3.76	-3.46	-3.16	-2.98	-2.86	-2.30	-2.00	-1.30
d[P]/dt [10^{-8} mol l $^{-1}$ s $^{-1}$]	1.90	2.88	4.25	5.83	6.47	15.0	23.8	64.5
log (d[P]/dt)	-7.72	-7.54	-7.37	-7.23	-7.19	-6.82	-6.62	-6.19

Tabelle 2.5: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration von HOAc

Die daraus resultierende doppelt logarithmische Auftragung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gegen die Konzentration von HOAc ergibt wieder eine Gerade, aus deren Steigung die Reaktionsordnung von Essigsäure ermittelt werden kann (Abbildung 2.22). Nach einer linearen Regressionsrechnung erhält man einen Wert von 0.63 ± 0.016 . Die gebrochene Reaktionsordnung von 0.6 bezüglich Essigsäure kann mit dem Auftreten von Folgereaktionen der bei der Protonierung auftretenden Spezies erklärt werden.

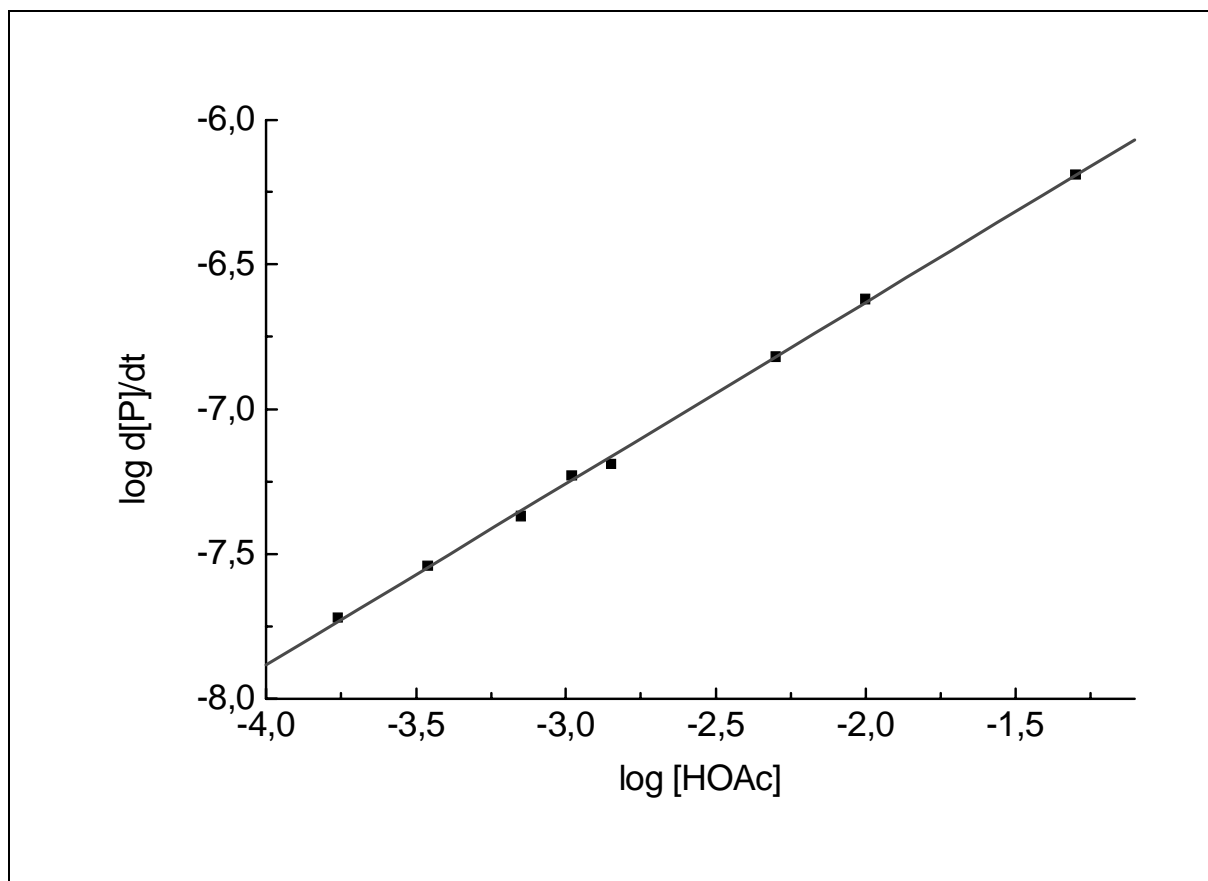


Abbildung 2.22: Graphische Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich Essigsäure (Korrelationskoeffizient = 0.999)

Aus den ermittelten Reaktionsordnungen bezüglich **14** und Essigsäure ergibt sich für die Isomerisierung des 2,3-Dihydrocinnolins **14** zum N-Anilino-2,3-diphenylindol **7** folgendes Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 1):

$$d[P]/dt = k_{\text{cat}} [\mathbf{14}][\text{HOAc}]^{0.6} \quad (\text{Gl. 1})$$

Aus Gleichung 1 resultiert aus der gebrochenen Reaktionsordnung von $n = 1.6$ für die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten k :⁵⁰

$$[(\text{l mol}^{-1})^{n-1} \text{s}^{-1}] = [(\text{l mol}^{-1})^{0.6} \text{s}^{-1}]$$

2.16.2 Bestimmung der Aktivierungsparameter

Das im vorherigen Abschnitt experimentell ermittelte Geschwindigkeitsgesetz (Gl. 1) ermöglicht bei gegebenen Konzentrationen der Reaktanden die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k . Aus der Temperaturabhängigkeit von k lässt sich zum einen über die Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie E_a der Isomerisierung von **14** zu **7** (Gleichung 2) berechnen, zum anderen lässt sich die Standardaktivierungsentropie ΔS^\ddagger aus der Eyring-Gleichung (Gleichung 3) und der Gibbs-Helmholtz-Beziehung (Gleichung 4) ermitteln, wobei ΔG^\ddagger die Freie Aktivierungsenthalpie und ΔH^\ddagger die Aktivierungsenthalpie der Reaktion ist.^{51,52}

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$k = (k_B T/h) e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (\text{Gl. 3})$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (\text{Gl. 4})$$

Zwischen den Grössen der Gleichungen 2 - 4 bestehen folgende Beziehungen:⁵³

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

$$\Delta S^\ddagger = R (\ln A - \ln k_B + \ln h - \ln T - 1)$$

Durch eine Auftragung von $\ln k$ gegen die reziproke Temperatur sollte sich eine Gerade ergeben, aus deren Steigung gemäss der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie E_a und aus deren Achsenabschnitt der exponentielle Faktor A

bestimmt werden kann. Mit dem Wert der Konstante A kann dann die Standardaktivierungsentropie ΔS^\ddagger ermittelt werden.

Zur Ermittlung der Aktivierungsparameter wurde die Geschwindigkeitskonstante k_{cat} für die säurekatalysierte Isomerisierung von **14** zu **7** bei fünf verschiedenen Temperaturen im Bereich von 70 - 90 °C bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.6, die Auftragung von $\ln k_{\text{cat}}$ gegen die reziproke Temperatur ist in Abbildung 2.23 (A) dargestellt.

T [K]	343	348	353	358	363
$T^{-1} [10^{-3} \text{ K}^{-1}]$	2.92	2.87	2.83	2.79	2.75
$d[\text{P}]/dt [10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	3.33	4.56	6.02	7.92	9.78
$k_{\text{cat}} [10^{-3} (\text{l/mol})^{0.6} \text{ s}^{-1}]$	3.77	5.16	7.05	8.97	11.1
$\ln k_{\text{cat}}$	-5.58	-5.27	-4.96	-4.71	-4.50

Tabelle 2.6: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{cat} der säurekatalysierten Isomerisierung von **14** zu **7**

Um den Einfluss der Essigsäure bei der Umlagerung von **14** zum Indol **7** zu untersuchen, wurde versucht, das 2,3-Dihydrocinnolin **14** in reinem 1-Butanol ohne Zugabe von HOAc im gleichen Temperaturbereich von 70 - 90 °C zu **7** zu isomerisieren. Dabei ging die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei der entsprechenden Temperatur erwartungsgemäss auf ca. 25 % des Wertes der säurekatalysierten Isomerisierung zurück. Zudem ergaben sich für die Geschwindigkeitskonstante k der unkatalysierten Umlagerung aufgrund des vereinfachten Geschwindigkeitsgesetzes (Gl. 1), bei dem der Faktor $[\text{HOAc}]^{0.6}$

entfällt, um zwei Größenordnungen niedrigere Werte. Die gemessenen Werte zeigt Tabelle 2.7, deren graphische Darstellung Abbildung 2.23 (B).

T [K]	343	348	353	358	363
T^{-1} [10^{-3} K^{-1}]	2.92	2.87	2.83	2.79	2.75
$d[\text{P}]/dt$ [$10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	0.793	1.17	1.36	1.97	2.22
k [10^{-5} s^{-1}]	1.14	1.69	1.95	2.84	3.20
$\ln k$	-11.38	-10.99	-10.84	-10.47	-10.35

Tabelle 2.7: 'Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k der nicht säurekatalysierten Isomerisierung von **14** zu **7**

Die Auftragung von $\ln k_{\text{cat}}$ bzw. $\ln k$ gegen $1/T$ ergibt in beiden Fällen eine Gerade mit negativer Steigung. Nach Einsetzen der Werte in die Arrhenius-Gleichung bzw. die Gleichung für die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger ergibt sich für die säurekatalysierte Isomerisierung:

$$E_a = 56 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Für } 25 \text{ °C: } \Delta S^\ddagger = -136 \pm 7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Für die Umlagerung von **14** zu **7** in Abwesenheit von Essigsäure ergeben sich folgende Aktivierungsparameter:

$$E_a = 54 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Für } 25 \text{ °C: } \Delta S^\ddagger = -191 \pm 14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

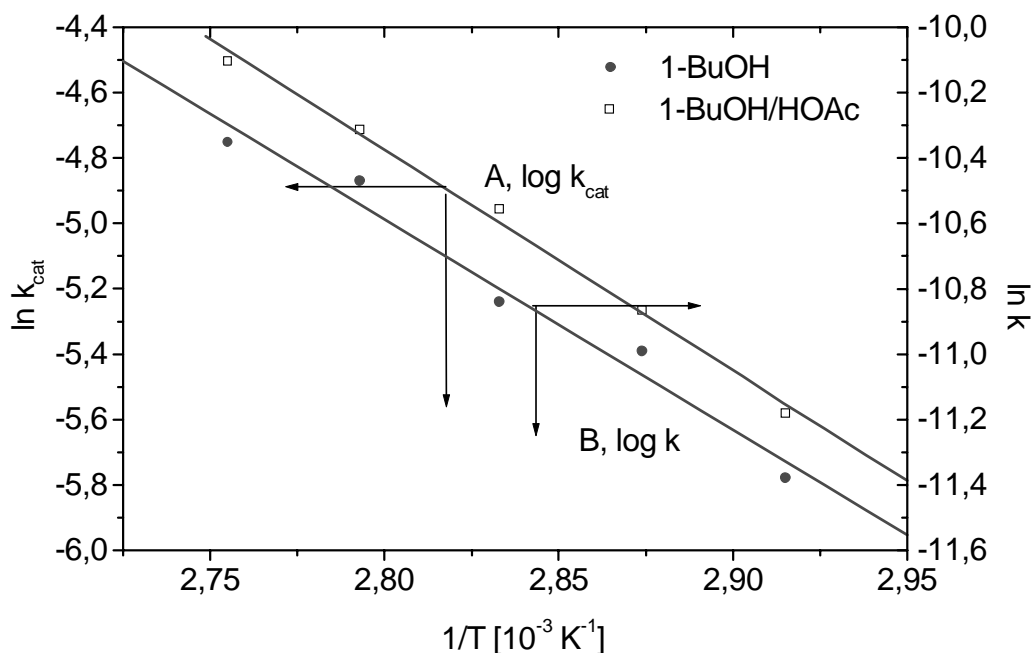


Abbildung 2.23: Arrhenius-Auftragung für die (A) säurekatalysierte Isomerisierung ($[\text{HOAc}] = 6.94 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, Korrelationskoeffizient = 0.997) und (B) unkatalysierte Isomerisierung (Korrelationskoeffizient = 0.988) von **14** ($6.94 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) zu **7** in 1-BuOH (70 - 90 °C)

Man erkennt bereits aufgrund der annähernd identischen Steigungen in Abbildung 2.23, dass die Aktivierungsenergien für die säurekatalysierte wie für die nicht säurekatalysierten Umlagerung im Rahmen der experimentellen Fehler identisch sind. Dagegen ist die Aktivierungsentropie für die HOAc-katalysierte Isomerisierung von **14** zu **7** positiver als der korrespondierende Wert für die nicht säurekatalysierte Isomerisierung.

2.17 Der Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Isomerisierung des 1:1-Addukts 14 zum Indol 7

Abbildung 2.24 zeigt den Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Umlagerung von 17 zum N-Anilino-2,3-diphenylindol (7), wobei die Phenylsubstituenten aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen wurden.

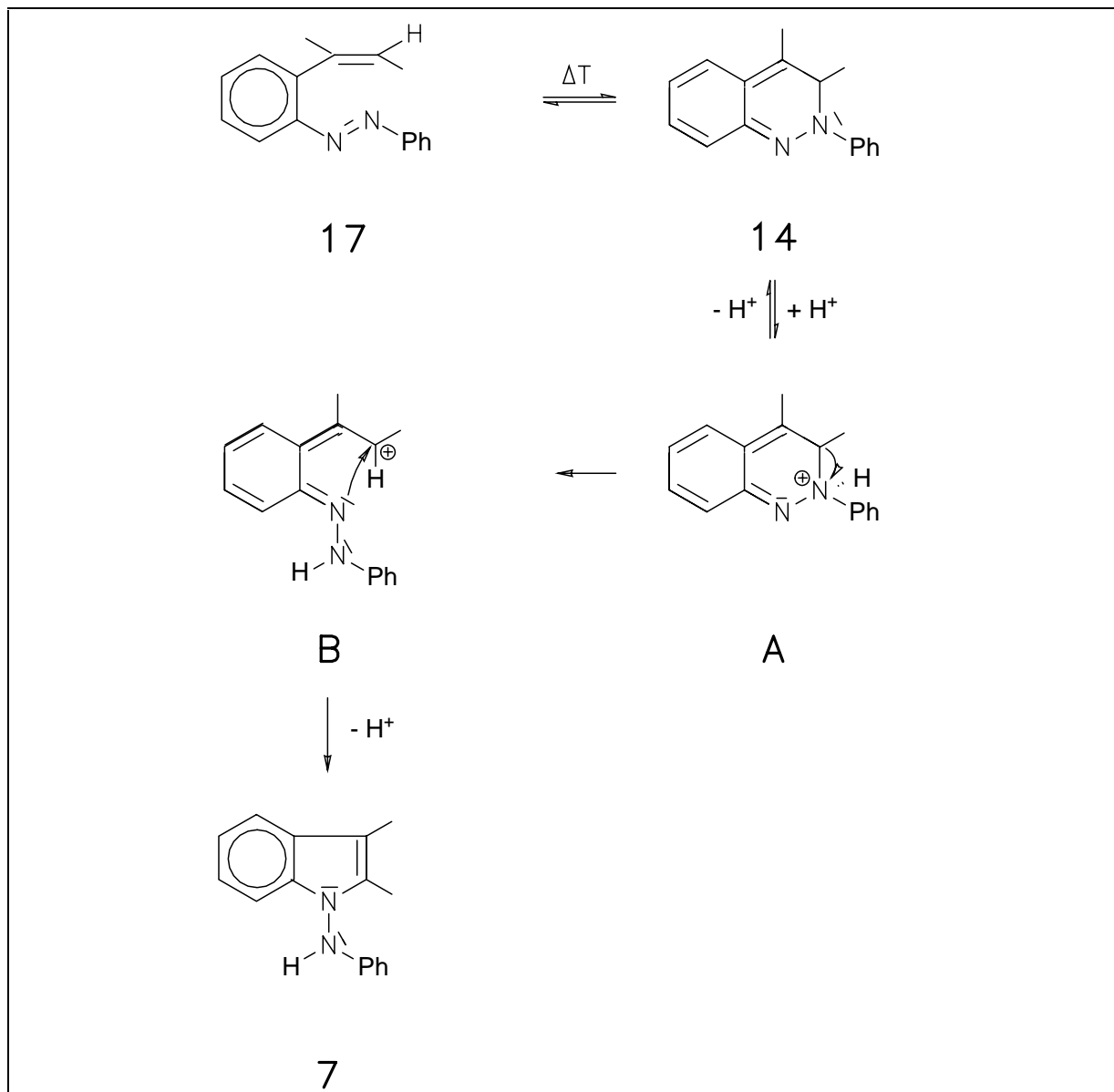


Abbildung 2.24: Isomerisierungsmechanismus von 17 zu 7

Die rhodiumkatalysierte Indolsynthese führt nur dann zu N-Anilinoindolen, wenn der Ringschluss der aus dem Katalysezyklus resultierenden 2-(trans-Stilbenyl)azobenzole zu den 2,3-Dihydrocinnolinen nicht durch sterisch anspruchsvolle meta-Chlor- bzw. meta-Methylsubstituenten der Diazenkomponente verhindert wird.²⁷ Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass dieser Ringschluss von **17** nach **14** die Umlagerung einleitet. Bemerkenswert dabei ist die Bildung der N-Anilinoindole **18** und **20** (Abbildung 2.15) aus den 1:1-Addukten **11** und **13** bei einer Temperatur von 110 °C, obwohl aus der cobaltkatalysierten Umsetzung von beiden bekannt ist, dass sie bei 85 °C wegen der sterisch anspruchsvollen Chlor- bzw. Methylsubstituenten nicht zum korrespondierenden 2,3-Dihydrocinnolin isomerisieren. Deshalb wird angenommen, dass aufgrund der deutlich höheren Reaktionstemperatur geringe Mengen des entsprechenden 2,3-Dihydrocinnolins entstehen und die folgende, schnelle säurekatalysierte Umlagerung das N-Anilinoindol liefert. Die Protonierung von **14** sollte dabei unter Bildung des Ammonium-Intermediats **A** am basischeren N2-Atom des 2,3-Dihydrocinnolins erfolgen. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Umsetzung von 4-Hydroxycinnolin mit Natriumethanolat und Benzylchlorid beobachtet, bei dem ausschliesslich das 2-Benzylderivat gebildet wird.⁵⁴ Dass die Umlagerung eines 2-(trans-Stilbenyl)azobenzols zum N-Anilinoindol über ein 2,3-Dihydrocinnolin als Zwischenstufe verläuft, wird zudem durch die Isomerisierung des aus 2,2',4,4',6-Pentamethylazobenzol und Diphenylacetylen gebildeten 2,3-Dihydrocinnolins **23**²⁶ zu den Indolen **24** und **25** belegt, wobei nach der präparativen HPLC das Verhältnis **24/25** = 1:4 beträgt, d. h. auch hier bildet das mesitylsubstituierte Stickstoffatom unter Protonierung die Anilinfunktion (Abbildung 2.25). Bei 2,2',4,4',6-Pentamethylazobenzol sind drei der vier ortho-Positionen durch Methylgruppen

blockiert, die von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ nicht aktiviert werden können. Folglich entsteht bei der Umsetzung von 2,2',4,4',6-Pentamethylazobenzol mit Tolan auch in der Schmelze bei 85 °C ausschliesslich das 1:1-Addukt **23**, das von Halbritter charakterisiert werden konnte.²⁶ Aufgrund der höheren Reaktionstemperatur und des sterisch sehr anspruchsvollen Mesitylrestes wird bei der Isomerisierung von **23** hauptsächlich das über ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisierte **25** gebildet, welches durch reduktive N-N-Spaltung aus **24** entsteht.

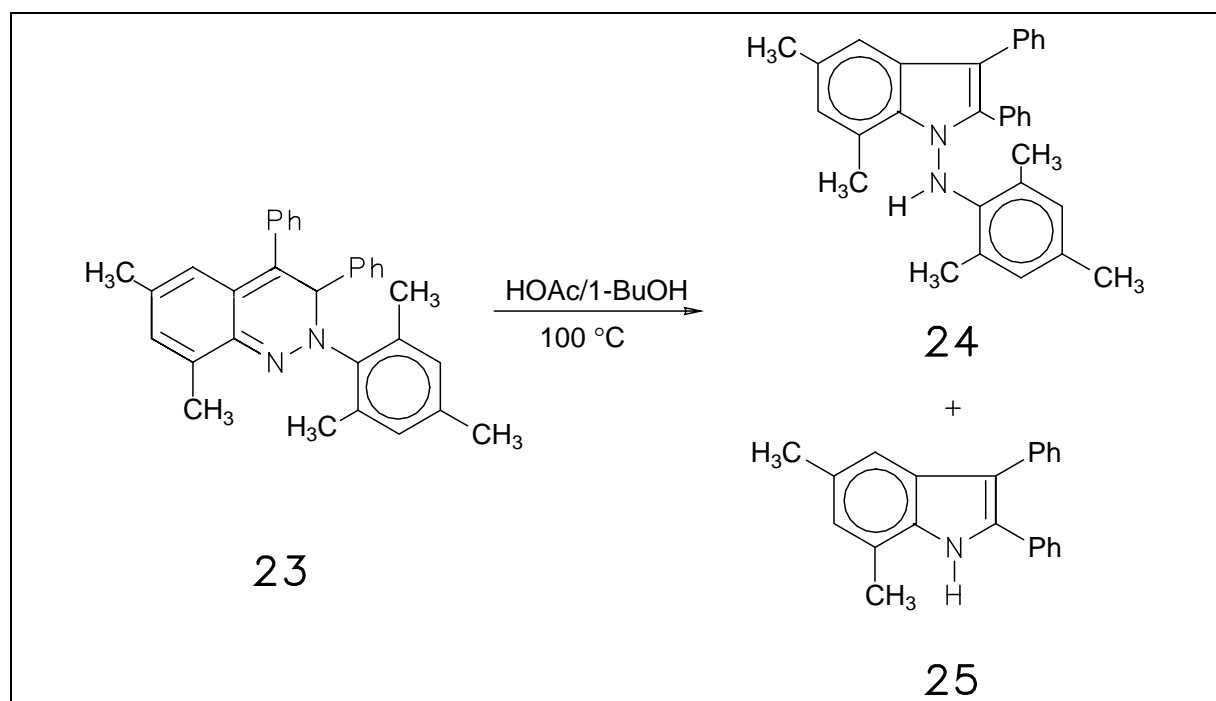


Abbildung 2.25: Säurekatalysierte Isomerisierung des 2,3-Dihydrocinnolins **23** zu den Indolen **24** und **25**

Anschliessend führt die Spaltung der C-N-Bindung zu dem intermediär gebildeten, delokalisierten Allylkation **B**. Der nukleophile Angriff des N1-Atoms am terminalen Allylkohlenstoffatom und die nachfolgende Deprotonierung liefern das N-Anilinoindol **7**. Dieser Reaktionsschritt wird durch die Beobachtung, dass bei der

Reduktion von 4-Phenyl-[2-¹⁵N]-cinnolin mit amalgmiertem Zink und Essigsäure ein Indol gebildet wird, welches 94 % ¹⁴N-Stickstoff enthält, bestätigt.⁵⁵ Erneut wird während der Umlagerung das N2-Atom eliminiert. Der nukleophile Angriff des N1-Atoms am Kohlenstoffatom der ursprünglichen Iminfunktion (**B** → **7**) ähnelt dem Mechanismus der Fischerschen Indolsynthese, in der durch säurekatalysierte Umlagerung aus einem Hydrazon ein Indol und Ammoniak gebildet wird.⁵⁶ Durch den aciden Charakter des α -ständigen H-Atoms, von dem im Fall der 1,4-Dihydrocinnoline bekannt ist, dass dieses Proton einem schnellen H/D-Austausch im System CH₃CO₂D-D₂O unterliegt,^{55a} sollte die Deprotonierung von **B** schnell erfolgen. Damit einhergehend hat die Zugabe von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin bzw. Natriumacetat keinen bzw. einen verlangsamen Einfluss auf die Produktbildungsgeschwindigkeit von **7**.

Die im Rahmen der experimentellen Fehler identischen Aktivierungsenergien für die säure- bzw. nicht säurekatalysierte Umlagerung von **14** zu **7** deuten darauf hin, dass die Protonierung von **14** nicht dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Umlagerung entspricht. Vermutlich bildet der nukleophile Angriff des N1-Atoms am terminalen C-Atom des Allylkations den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Isomerisierung, weil der Ringschluss zum starren Indolgerüst nur über einen stark geordneten Übergangszustand möglich ist, was durch die hohen negativen Aktivierungsentropien belegt wird. Der Grund für den noch negativeren Wert für die Aktivierungsentropie der nicht säurekatalysierten Isomerisierung, verglichen mit dem der säurekatalysierten Umlagerung, liegt zum einen in den unterschiedlichen Geschwindigkeitsgesetzen, die der Berechnung der Aktivierungsentropien zugrundeliegen, zum anderen in den unterschiedlich starken Solvatationseffekten bei der Ausbildung der entsprechenden Übergangszustände.

Bei der Isomersierung von **14** in reinem, relativ unpolaren 1-BuOH als Protonenspender sollte die Solvataion des positiv geladenen Übergangszustands eine stärkere Änderung des Grades der Unordnung und damit ein negativeres ΔS^\ddagger bewirken als in einem 1-BuOH/HOAc-Gemisch, das aufgrund des höheren Dipolmoments der Essigsäure bereits einen höheren Ordnungsgrad vor der Solvataion des Übergangszustandes aufweist.⁵⁷

3 Allgemeiner Teil II: Katalytische Umsetzungen von 1,2-Diaryldiazenderivaten mit substituierten internen Alkinen

Bislang wurde bei der durch $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ katalysierten Umsetzung von Azobenzolderivaten mit internen Alkinen ausschliesslich Diphenylacetylen als Alkinkomponente verwendet. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Funktionalisierung des verwendeten Alkinderivats, um daraus Rückschlüsse über die Regio- und Stereoselektivität der Alkininsertion in die Cobalt-Hydrid-Bindung der katalytisch aktiven Spezies $\text{CoH}(\text{PPh}_3)_3$ zu erhalten und damit zur weiteren Aufklärung des Katalysemechanismus beizutragen. Dabei sollten sowohl symmetrisch wie auch unsymmetrisch substituierte Alkinerivate zum Einsatz kommen. Bei der Funktionalisierung der Alkine sollte zunächst die Einführung para-ständiger Substituenten mit anderen elektronischen Eigenschaften in das Tolangerüst erfolgen. Anschliessend sollten auch Alkine mit aliphatisch substituierten Dreifachbindungen in der Umsetzung mit Diazenderivaten verwendet werden.

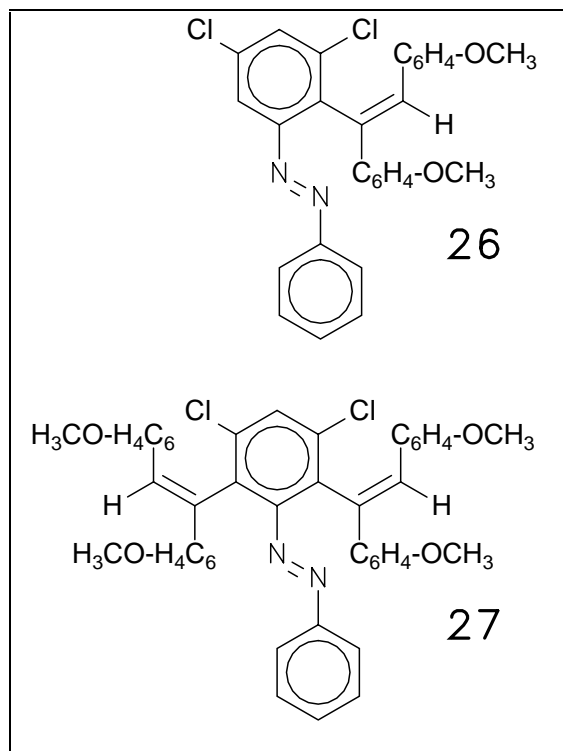
3.1 Umsetzungen mit symmetrisch substituierten Alkinen

3.1.1 Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit 4,4'-Dimethoxytolan zu 26 und 27

Nach der Zugabe des Katalysator-Precursors $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ zu einer Lösung von 3,5-Dichlorazobenzol und dem aus 4,4'-Dimethoxybenzil und Triethylphosphit

leicht zugänglichem 4,4'-Dimethoxytolan in THF färbte sich die Lösung schwarzrot und eine leichte Gasentwicklung war zu beobachten.

Aufgrund der polaren Methoxysubstituenten des Alkins musste die Polarität des Laufmittelgemisches für die Säulenchromatographie an Al_2O_3 auf Petrolether/THF = 3/1 (v/v) erhöht werden, um ein akzeptables Laufverhalten der Produkte zu erreichen, womit jedoch eine schlechtere Auftrennung der Produkte einherging. Durch Ausrühren des erhaltenen orangeroten Öls mit Diethylether erhielt man ein oranges Pulver von 2,6-Di(trans-4,4'-dimethoxystilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol (**27**), von dem durch Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1/2$ (v/v) orange Einkristalle erhalten wurden.



Das FD-Massenspektrum des 2:1-Addukts zeigte den erwarteten Molpeak bei $m/z = 726$. Das korrespondierende 1:1-Addukt **26**, 2-(trans-4,4'-Dimethoxystilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol, konnte wegen der hohen Polarität des Laufmittels nicht vollständig von **27** abgetrennt werden. Auf eine Aufreinigung von **26** mittels präparativer HPLC wurde wegen der extrem hohen Retentionszeiten von 2,6-Distilbenylazobenzolen in der analytischen HPLC verzichtet. Das FD-Massenspektrum dieser orangeroten Fraktion zeigte neben dem Peak von **27** bei $m/z = 726$ den Molekülpeak von **26** bei $m/z = 488$.

3.1.2 Die Röntgenstrukturanalyse von 27

Mit den durch Umkristallisation des orangen Pulvers von **27** erhaltenen Einkristallen konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Tabelle 3.1 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel, Abbildung 3.1 gibt ein Kugelstabmodell der Molekülstruktur von **27** wieder.

Bindungsabstände

Cl(1)-C(13)	173.1(4)	O(4)-C(64)	135.6(5)
Cl(2)-C(15)	172.1(4)	O(4)-C(67)	142.1(6)
N(1)-N(2)	120.9(5)	C(3)-C(4)	133.3(6)
N(1)-C(11)	145.6(5)	C(3)-C(31)	148.1(5)
N(2)-C(21)	144.8(5)	C(3)-C(16)	148.8(5)
O(1)-C(34)	137.2(5)	C(4)-C(41)	146.5(6)
O(1)-C(37)	140.4(7)	C(5)-C(6)	132.5(5)
O(2)-C(44)	136.5(5)	C(5)-C(51)	147.8(5)
O(2)-C(47)	141.8(6)	C(5)-C(12)	149.2(5)
O(3)-C(54)	137.4(5)	C(6)-C(61)	146.0(5)
O(3)-C(57)	141.0(7)		

Bindungswinkel

N(2)-N(1)-C(11)	110.1(3)	C(26)-C(21)-N(2)	124.9(4)
N(1)-N(2)-C(21)	113.6(3)	C(32)-C(31)-C(3)	121.8(4)
C(4)-C(3)-C(31)	121.1(3)	C(36)-C(31)-C(3)	120.0(4)
C(4)-C(3)-C(16)	123.8(4)	C(35)-C(34)-O(1)	114.7(4)
C(31)-C(3)-C(16)	114.9(3)	O(1)-C(34)-C(33)	124.7(4)
C(3)-C(4)-C(41)	129.4(4)	C(42)-C(41)-C(4)	117.4(3)
C(6)-C(5)-C(51)	121.4(3)	C(46)-C(41)-C(4)	125.4(4)
C(6)-C(5)-C(12)	119.8(3)	O(2)-C(44)-C(43)	124.6(4)
C(51)-C(5)-C(12)	118.6(3)	O(2)-C(44)-C(45)	116.3(3)
C(5)-C(6)-C(61)	127.4(4)	C(56)-C(51)-C(5)	120.5(3)
C(12)-C(11)-N(1)	122.5(3)	C(52)-C(51)-C(5)	121.3(4)
C(16)-C(11)-N(1)	114.3(3)	C(55)-C(54)-O(3)	123.7(4)
C(11)-C(12)-C(5)	121.8(3)	O(3)-C(54)-C(53)	116.3(4)

C(13)-C(12)-C(5)	121.7(3)	C(62)-C(61)-C(6)	119.7(4)
C(11)-C(16)-C(3)	121.0(3)	C(66)-C(61)-C(6)	123.9(3)
C(15)-C(16)-C(3)	121.5(3)	O(4)-C(64)-C(63)	125.3(4)
C(22)-C(21)-N(2)	114.0(4)	O(4)-C(64)-C(65)	116.0(4)

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **27**

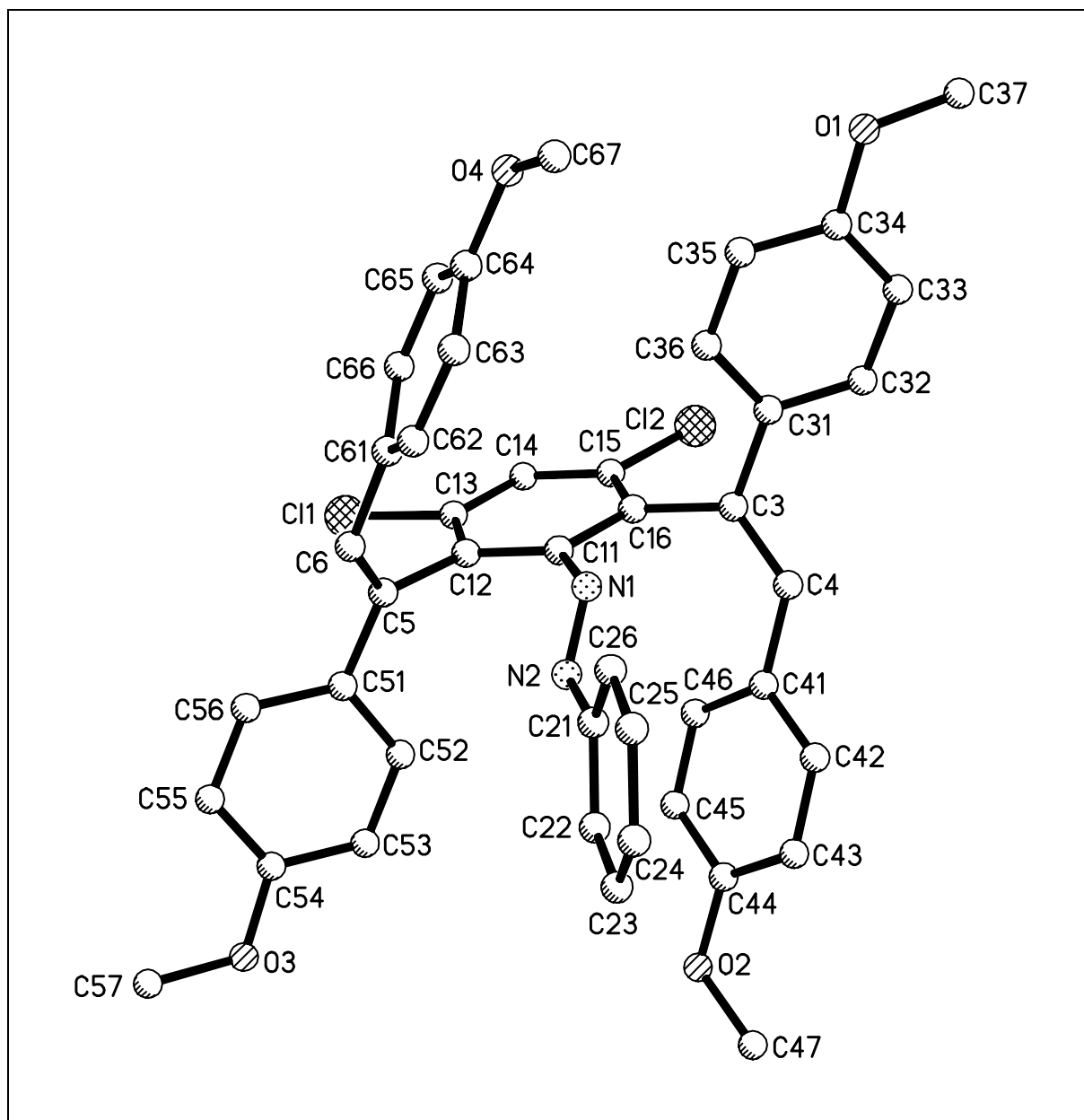


Abbildung 3.1: Molekülstruktur von **27** im Kristall

Abbildung 3.1 zeigt die Molekülstruktur von **27** als dem ersten 2,6-Di(trans-stilbenyl)azobenzol, das durch zweifache regioselektive Insertion eines symmetrisch substituierten Tolanderivats in zwei ortho-C-H-Bindungen des halogenierten Azobenzolphenylrings gebildet wurde. Der Bindungsabstand N1-N2 ist wegen der sterisch anspruchsvollen 4,4'-Dimethoxystilbenylsubstituenten mit 120.9(5) pm verglichen mit dem N=N-Abstand in Azobenzol (124.4 pm) relativ kurz. Deswegen und im Gegensatz zu den Molekülstrukturen von **11** und **12** ist der Phenylring C21-C26 um 76° gegenüber dem fünffach substituierten Phenylring C11-C16 verdreht. Die Abstände der Stilbenyldoppelbindungen C3-C4 und C5-C6 betragen 133.3(6) und 132.5(5) pm und weisen keine Besonderheiten, verglichen mit den Abständen in **11** und **12** auf. Die beiden Doppelbindungsebenen C16-C3-C4 und C12-C5-C6 bilden mit dem Phenylring C11-C16 Interplanarwinkel von 111 bzw. 68°. Die Stilbenylphenylringe C31-C36 und C41-C46 schliessen mit der Ebene C16-C3-C4 Winkel von 40 bzw. 153° ein, sie sind folglich um 113° gegeneinander verdreht. Die entsprechenden Winkel des zweiten Stilbenylsubstituenten weichen nur leicht von den Winkeln des gerade beschriebenen Substituenten ab; die Phenylringe C51-C56 und C61-C66 schliessen mit der Doppelbindungsebene C12-C5-C6 Interplanarwinkel von 33 bzw. 53° ein, resultierend in einer gegenseitigen Verdrehung um 86°.

3.1.3 Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit Decafluortolan zu **28-30**

Aus der von G. Halbritter durchgeführten Reaktion zwischen 4,4'-Dimethylazobenzol und Decafluortolan war bekannt, dass dabei ein 2:1-Addukt in Form eines 2,3-Dihydrocinnolins gebildet wird, dessen Pentafluorphenylringe im

Stilbenylsubstituent in 8-Position des Cinnolingerüsts cis-Konfiguration aufweisen.²⁶

In allen anderen durch Umsetzung mit Diphenylacetylen erhaltenen 2,3-Dihydrocinnolinderivaten wurden jedoch ausschliesslich trans-ständige Stilbenyleinheiten angetroffen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob eine Synthese eines Mono- oder Distilbenylazobenzols möglich ist, deren Decafluorstilbenylreste ebenfalls cis-Konfiguration aufweisen und worauf dieses besondere Verhalten von Decafluortolan beruht.

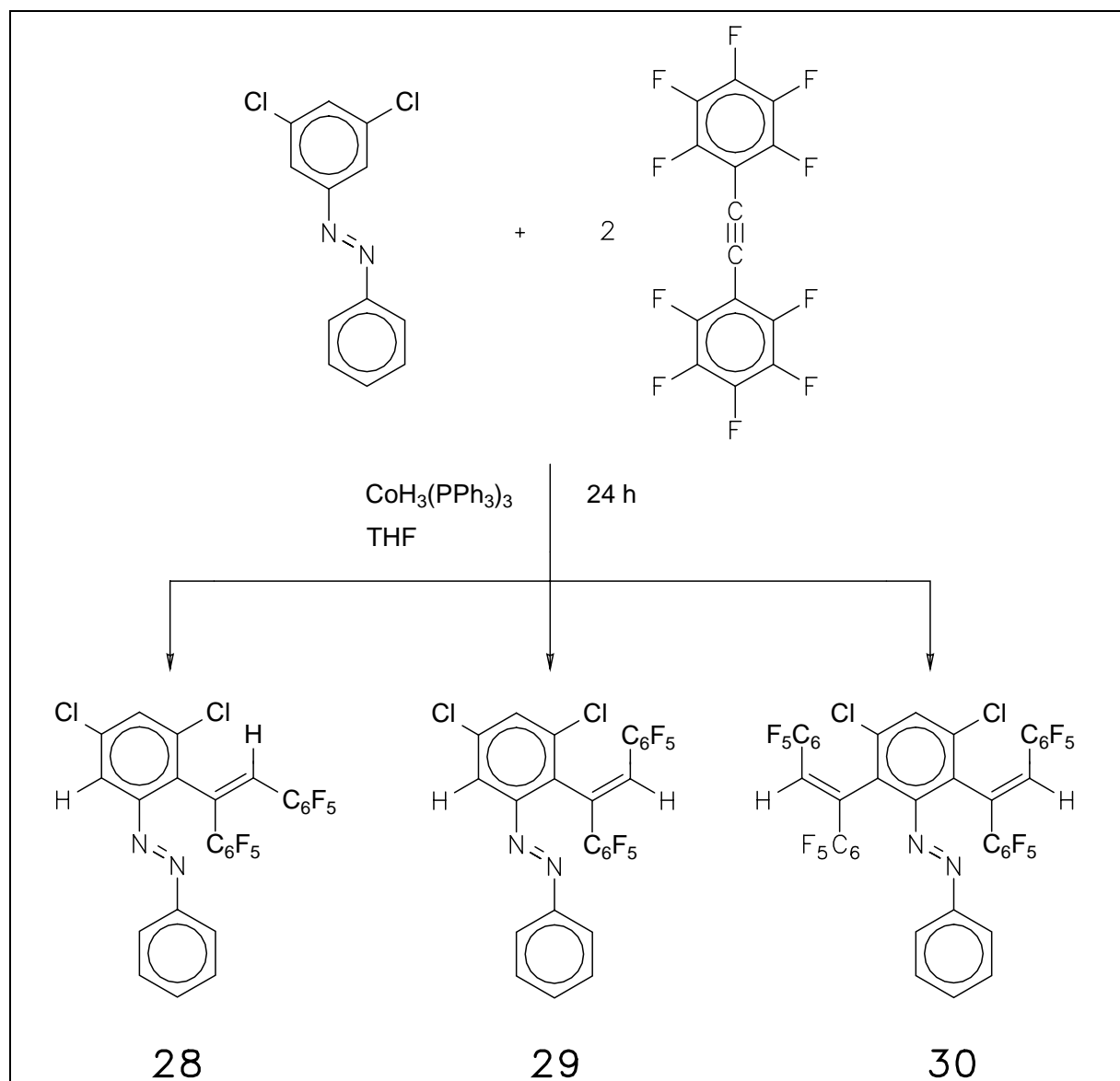


Abbildung 3.2: Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit Decafluortolan zu **28**, **29** und **30**

Die Zugabe von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ zu einer Lösung von 1 mmol 3,5-Dichlorazobenzol und 2 mmol Decafluortolan, die zusätzlich noch 0.15 mmol Essigsäure enthielt, bewirkte einen sofortigen Farbumschlag nach schwarz. Nach 24-stündigem Rühren hatte die Lösung einen Rotstich und wurde säulenchromatographisch an Al_2O_3 mit verschiedenen polaren Laufmittelgemischen aufgearbeitet. Dabei konnten nur noch geringe Mengen an 3,5-Dichlorazobenzol eluiert werden, was eine, in den Umsetzungen mit Diphenylacetylen nicht beobachtete, nahezu vollständige Umsetzung der Substrate anzeigt. Durch die Säulenchromatographie konnte jedoch keine Auftrennung und Isolierung einzelner Produkte erreicht werden, sondern nur eine Abtrennung von Katalysatorrückständen und Triphenylphosphin. Eine HPLC-Analyse des erhaltenen dunkelroten Öls zeigte zwei Peaks mittlerer Intensität bei $R_t = 22.6$ bzw. 26.2 min sowie ein sehr intensives Signal bei $R_t = 41.4$ min, das aufgrund der hohen Retentionszeit einem 2:1-Addukt zugeordnet wurde. Eine Reinigung des roten Öls mittels präparativer HPLC lieferte drei Fraktionen, jeweils als orange Pulver, von denen die erste gemäss HPLC-Analyse ein Isomerenverhältnis der 1:1-Addukte 2-(cis-Decafluorstilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol (**28**) zu 2-(trans-Decafluorstilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol (**29**) = 25/1, die zweite dagegen ein Verhältnis von **28/29** = 1/7 aufwies, während die dritte Fraktion aus analysenreinem 2,6-Di(trans-decafluorstilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol (**30**) bestand. Die EI-Massenspektren der ersten beiden Fraktionen zeigten jeweils den erwarteten Molekülpeak von **28** bzw. **29** bei $m/z = 608$, wohingegen der Molpeak im Massenspektrum des 2:1-Addukts **30** bei $m/z = 966$ angetroffen wurde. Durch

Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1/2$ (v/v) konnten von **28** bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und von **30** bei RT jeweils orangefarbene Kristalle erhalten werden.

3.1.4 Die Röntgenstrukturanalysen von **28** und **30**

Mit den von **28** und **30** erhaltenen Kristallen konnten jeweils Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind tabellarisch in Abschnitt 5.6.2 zusammengefasst, Abbildung 3.3 zeigt die Molekülstruktur des 1:1-Adduktes **28**, während Abbildung 3.4 die Molekülstruktur des 2:1-Addukts **30** darstellt.

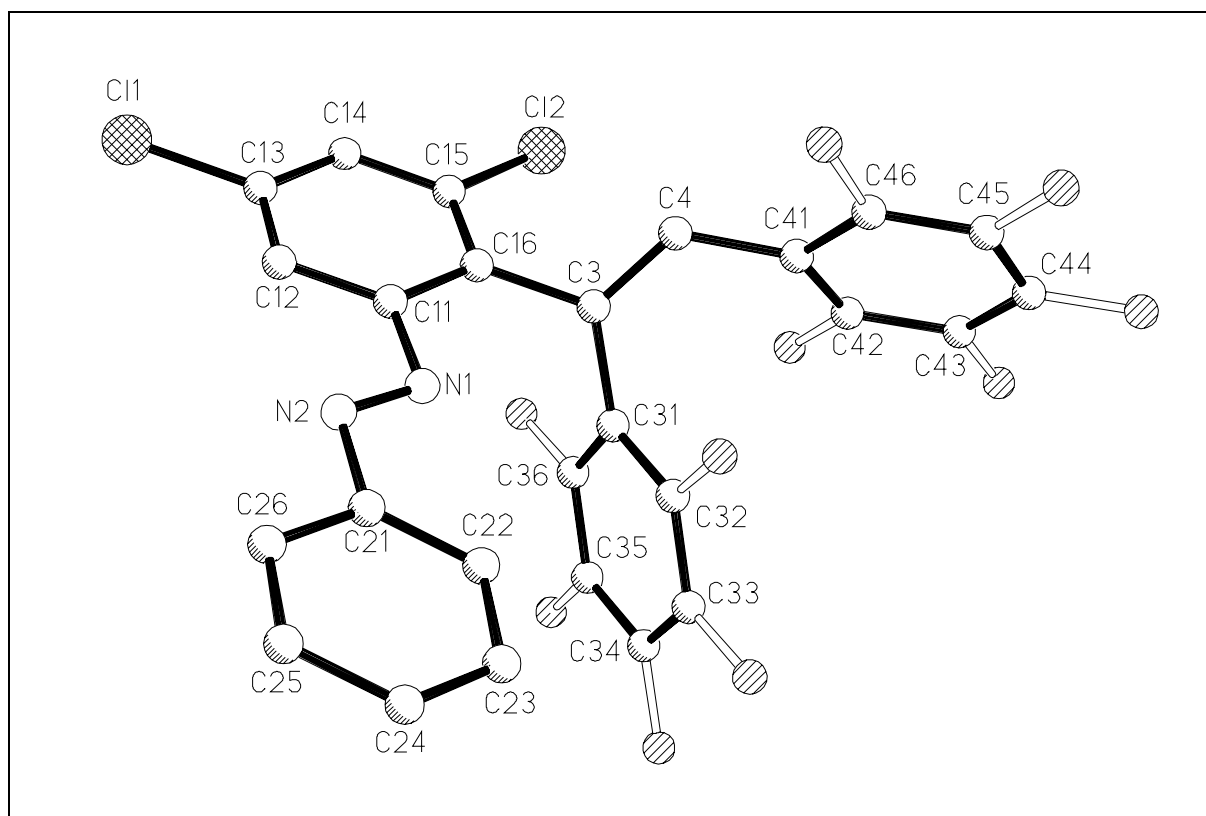


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von **28** im Kristall

In Abbildung 3.3 erkennt man, dass aus einem Molekül 3,5-Dichlorazobenzol und einem Molekül Decafluortolan ein 1:1-Addukt gebildet wurde, wobei die Orthometallierung wie erwartet am dichlorsubstituierten Azobenzolphenylring stattgefunden hat. Bemerkenswert ist jedoch die Stereochemie der Pentafluorphenylringe der Decafluorstilbenyleinheit, die cis-Konfiguration aufweisen. Die Bindungsabstände N1-N2 bzw. C3-C4 weisen mit 124.5(3) bzw. 133.4(4) pm nur geringe Abweichungen von den entsprechenden Werten in **11** und **12** auf. Ebenso sind die beiden Azobenzolphenylringe C11-C16 und C21-C26 nur um 7.1° gegeneinander verdrillt, während der Winkel der Decafluorstilbenyldoppelbindungsebene C16-C3-C4 zur Ebene C11-C16 63.4° beträgt. Der wesentliche Unterschied zwischen dem 2-(cis-Decafluorstilbenyl)azobenzol **28** und den 2-(trans-Stilbenyl)azobenzolen **11** und **12** besteht im Interplanarwinkel der beiden Phenylringe des Stilbenylfragments C31-C36 und C41-C46, die im Falle von **28** annähernd koplanar angeordnet, aber um 177.6° gegeneinander verdrillt sind, während sie in **11** und **12** nahezu senkrecht aufeinander stehen (s. Abschnitt 2.3).

Die Molekülstruktur des 2,6-Di(trans-decafluorstilbenyl)azobenzols **30** (Abbildung 3.4) zeigt, dass erneut zwei Moleküle Decafluortolan regioselektiv in die beiden ortho-C-H-Bindungen des halogensubstituierten Azobenzolphenylrings eingeschoben wurden. Bemerkenswert ist die für eine Umsetzung mit Decafluortolan unerwartete trans-Stereochemie der beiden Decafluorstilbenylsubstituenten.

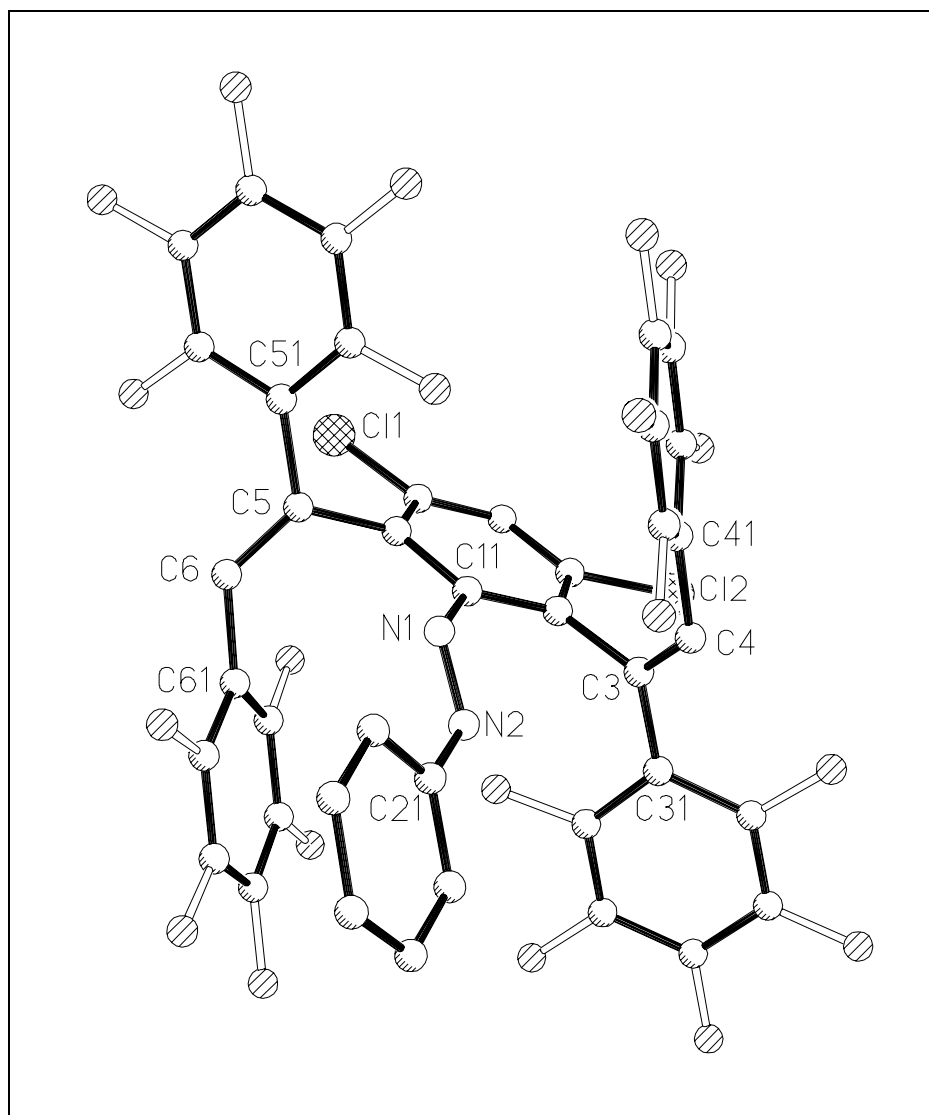
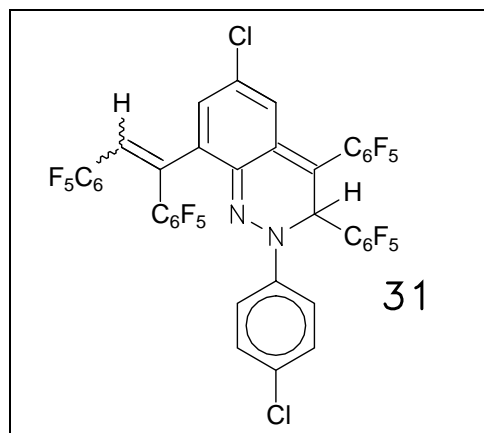


Abbildung 3.4: Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **30**

3.1.5 Umsetzung von 4,4'-Dichlorazobenzol mit Decafluortolan zu **31**

Aufgrund der gegensätzlichen Ergebnisse in den Umsetzungen von 3,5-Dichlorazobenzol (s. Abschnitt 3.1.3) bzw. 4,4'-Dimethylazobenzol²⁶ mit Decafluortolan, bei denen im ersten Fall ein 2,6-Di(trans-stilbenyl)azobenzol, im zweiten Fall erstmals ein 2,3-Dihydrocinnolin mit cis-ständigem Decafluorstilbenylsubstituenten erhalten wurde, sollte die Stereochemie der Alkininsertion in der Umsetzung mit 4,4'-Dichlorazobenzol untersucht werden.

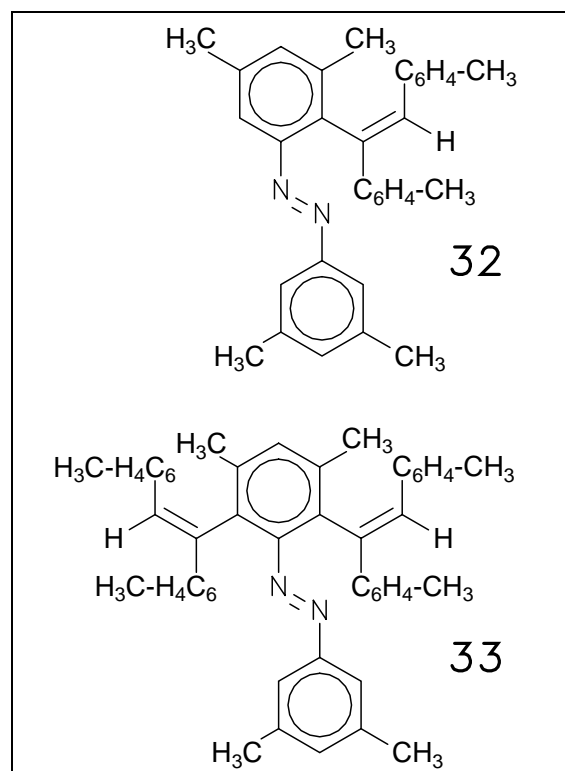
Die schnelle Dunkelrotfärbung der Reaktionslösung nach der Zugabe des Katalysators $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ zu einer Lösung von 4,4'-Dichlorazobenzol und Decafluortolan in THF zeigte die Bildung eines 2,3-Dihydrocinnolins an. Nach 6 h waren auf einem Dünnschichtchromatogramm nur noch geringe Spuren von nicht umgesetzten Azobenzol zu sehen, während die Bildung eines orangen Flecks eines 1:1-Adduktes vor dem dunkelroten Fleck des 2:1-Adduktes ($R_f = 0.70$) überhaupt



nicht beobachtet werden konnte. Dennoch wurde die übliche Rührdauer von 24 h eingehalten und das Rohprodukt anschliessend an Al_2O_3 mit Petrolether/THF = 10/1 (v/v) chromatographiert. Man erhält in 64 % Ausbeute ein dunkelrotes Pulver von 2-(4-Chlorphenyl)-3,4-pentafluorphenyl-6-chlor-8-decafluorstilbenyl-2,3-dihydrocinnolin (**31**), dessen FD-Massenspektrum den mit **30** identischen Molekülpeak bei $m/z = 966$ zeigte. Kristallisationsversuche in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1/2$ (v/v) lieferten jedoch keine röntgenfähigen Einkristalle. Damit konnten keine Informationen über die Stereochemie der Alkininsertion erhalten werden, da IR- sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren diesbezüglich wenig Aussagekraft besitzen. Die hohe Ausbeute an **31** und die Tatsache, dass kein 1:1-Addukt isoliert werden konnte, belegen eine höhere Reaktivität des Alkins Decafluortolan aufgrund seiner elektronenarmen Dreifachbindung.

3.1.6 Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit 4,4'-Dimethyltolan zu **32** und **33**

Bei der Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit 4,4'-Dimethyltolan sollte gezielt ein 2:1-Addukt in hohen Ausbeuten synthetisiert werden, ohne dass merkliche Mengen an nicht abreagiertem 1:1-Addukt am Reaktionsende vorhanden sind. Zur Vermeidung der Bildung eines 1:1-Addukts sollte in der Schmelze der Edukte bei 85 °C gearbeitet werden. 4,4'-Dimethyltolan weist jedoch einen Schmelzpunkt von über 140 °C auf, weshalb die Edukte in 2 ml Toluol gelöst wurden. Nach der Katalysatorzugabe bei 85 °C färbte sich die Lösung wie gewohnt schwarz. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und das erhaltene



Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet. Dabei konnten nur geringe Mengen des 2:1-Adduktes 2,6-Di(trans-4,4'-dimethylstilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol (**33**) als rotbraunes Öl isoliert werden, dessen FD-Massenspektrum seinen Molekülpeak bei $m/z = 650$ aufwies. Statt der gewohnten orangen Fraktion eines 1:1-Addukts wurde nur ein schwarzes Öl isoliert, das gemäss FD-Massenspektrum ($m/z = 444$) das 1:1-Addukt 2-(trans-4,4'-Dimethylstilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol (**32**) enthält. Die HPLC-Analyse dieses Öls zeigte neben dem wegen der sechs Methylsubstituenten auf $R_t = 34$ min verschobenen Peak von **32** zahlreiche Verunreinigungen und Zersetzungsprodukte,

weshalb auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet wurde. Ein Kristallisationsversuch von **33** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1/2$ (v/v) lieferte zwar orangefarbene Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die erhaltenen Messdaten konnten jedoch nicht zur korrekten Strukturlösung verfeinert werden. Die Verwendung von 4,4'-Dimethyltolan als Alkinkomponente wirkte sich folglich nachteilig auf die Ausbeute, die Stabilität und die Kristallisationseigenschaften der erhaltenen 1:1- und 2:1-Addukte aus.

3.1.7 Versuche zum Einsatz weiterer symmetrisch substituierter Alkinkomponenten

Bei der Umsetzung von Azobenzol mit Acetylendicarbonsäuredimethylester unter Zugabe von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ in Diethylether konnte nur eine Braunfärbung und ein Zäherwerden der Lösung beobachtet werden, jedoch keinerlei Produktbildung.

Die cobaltkatalysierte Umsetzung von Azobenzol mit 2-Butin zeigte durch das Zäherwerden der Reaktionslösung an, dass vermutlich Oligomerisierungs- und Polymerisationsprodukte des Alkins entstehen, da mittels DC keine Reaktion des Azobenzols zu erkennen ist.

In der Reaktion von Azobenzol mit dem Dialkylacetylen 3-Hexin konnte nach 4 d mittels DC die vollständige Umsetzung des Diazens festgestellt werden, wobei zwei orange Fraktionen ($R_f = 0.87$ bzw. 0.73), eine blaue ($R_f = 0.51$) sowie eine grüne Fraktion ($R_f = 0.31$) gebildet wurden. Die Produkte erwiesen sich während und nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung als äusserst instabil, die erste orange Fraktion färbte sich dabei grünlich, die zweite rotbraun, von den beiden anderen Produkten konnten nur noch Spuren eluiert werden. In der rotbraunen

Fraktion konnte die Bildung eines 1:1-Addukts ($m/z = 264$) und eines 2:1-Addukts ($m/z = 346$) massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Trotz Lagerung bei -20 °C unter Lichtausschluss fand eine Zersetzung der Produkte statt.

Bei der Umsetzung von Azobenzol mit 4-Octin konnte auf einer DC-Platte die Bildung eines orangen Produkts ($R_f = 0.73$) nachgewiesen werden, das wegen der aliphatischen Substituenten in Petrolether/THF = 20/1 einen höheren R_f -Wert wie Azobenzol ($R_f = 0.65$) aufwies. Aufgrund der nahe beieinanderliegenden R_f -Werte konnte dieses Produkt nicht von Azobenzol abgetrennt werden.

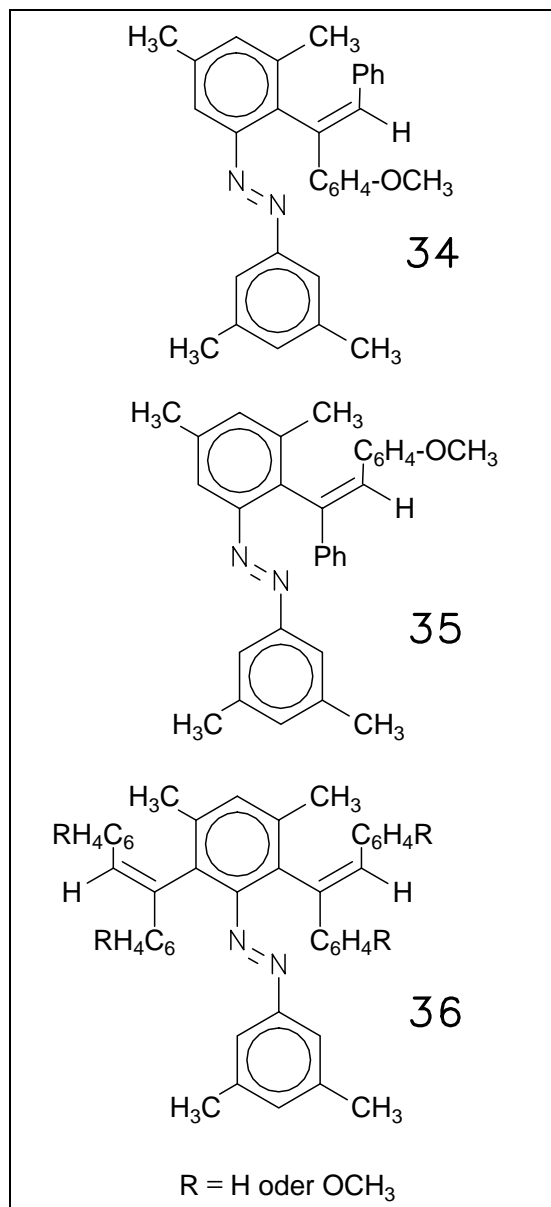
Beim Einsatz von sterisch anspruchsvollen Alkinen wie Bis(mesityl)acetylen oder Bis(adamantyl)acetylen konnte dagegen in den Reaktionen mit Azotoluol bzw. Azobenzol weder die Bildung einer orangen noch einer roten Verbindung beobachtet werden. Offenbar unterbinden die voluminösen Mesityl- bzw. Adamantylsubstituenten der Dreifachbindung die Insertion des Alkins in die Cobalt-Hydrid-Bindung von $\text{CoH}(\text{PPh}_3)_3$.

3.2 Umsetzungen mit unsymmetrisch substituierten Alkinen

Durch die Umsetzung von 1,2-Diaryldiazonen mit unsymmetrisch substituierten Alkinen sollten Rückschlüsse über die Regioselektivität der Alkininsertion gewonnen und damit zur weiteren Aufklärung des Cobalt-Katalysemechanismus beigetragen werden. Nach erfolgter Alkininsertion in die Co-H-Bindung resultieren in Abhängigkeit der Substituenten der Dreifachbindung in der Regel regioisomere Produkte, aus deren Verhältnis Informationen über den Übergangszustand der Alkininsertion erhalten werden können.

3.2.1 Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit 4-Methoxytolan zu 34-36

Eine Lösung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit 4-Methoxytolan in THF färbte sich nach der Zugabe des Katalysators $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ augenblicklich tiefschwarz. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung des erhaltenen Rohproduktes resultierte ein oranges Pulver des 2:1-Addukts 2,6-Di(trans-4-methoxystilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol (**36**), dessen FD-Massenspektrum den erwarteten Molekülpeak bei $m/z = 655$ zeigte. Von der zuvor eluierten orangen Fraktion verblieb nach Entfernen des Lösungsmittels ein oranges Öl, dessen HPLC-Analyse zwei intensive Signale mit $R_t = 14.7$ bzw. 15.5 min mit einem Integrationsverhältnis von 1/2 aufwies. Das FD-Massenspektrum dieses Öls zeigte jedoch nur einen Peak bei $m/z = 446$, sodass auf die Bildung zweier regioisomerer 1:1-Addukte geschlossen wurde. Aufgrund des



Unterschieds in den Retentionszeiten von 0.8 min wurde eine Trennung dieser beiden Produkte mittels präparativer HPLC versucht. Dabei wurden zwei Fraktionen isoliert, deren Integrationsverhältnis von 2-(trans-4-Methoxystilbenyl-1-yl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol (**34**)/2-(trans-4-Methoxystilbenyl-2-yl)-3,3',5,5'-

tetramethylazobenzol (**35**) im ersten Fall 3/2 und im zweiten Fall 1/6 betrug (Abbildung 3.5). Eine vollständige Trennung der beiden Regioisomere konnte wegen der schlechten Trennleistung der HPLC-Säule nicht erreicht werden. Durch die Aufbewahrung der Produkte bei -20 °C präzipitierte in der zweiten Fraktion ein oranger Feststoff, der nach dem Abgiessen der überstehenden Lösung erneut HPLC-analytisch untersucht wurde. Das Regioisomerenverhältnis **34/35** betrug nun 1/23, ein daraufhin unternommener Kristallisationsversuch aus CH₂Cl₂/MeOH = 1/2 (v/v) lieferte orangerote Kristalle von **35**. Analog sollte **36** kristallisiert werden, wobei wegen des vermutlich vorliegenden, untrennbaren Gemisches regioisomerer 2:1-Addukte nur ein amorphes Pulver erhalten wurde.

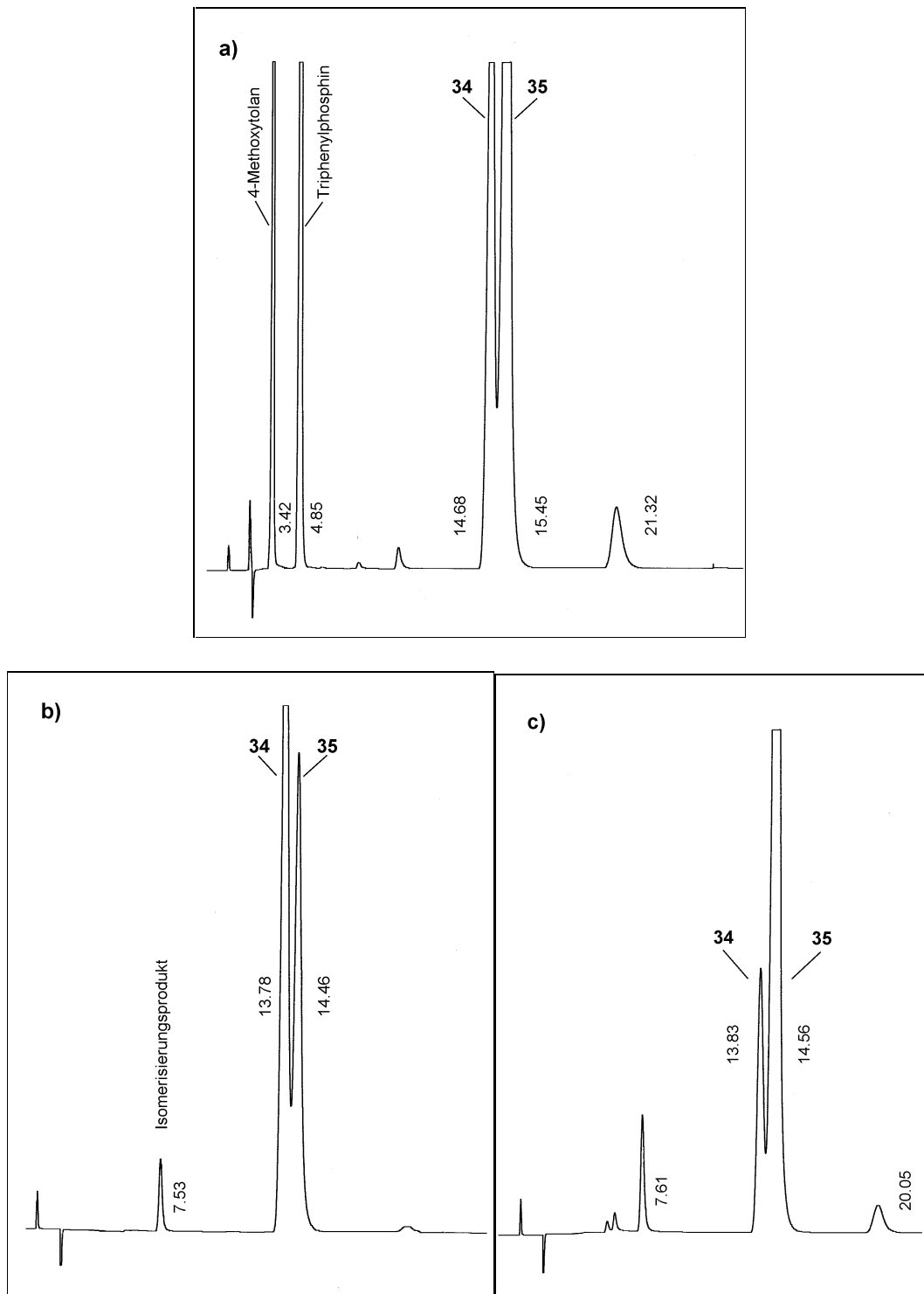


Abbildung 3.5: HPLC-Analysen der regioisomeren 1:1-Addukte **34/35** **a)** nach der Säulenchromatographie; **b)** 1. Fraktion nach der präparativen HPLC; **c)** 2. Fraktion nach der präparativen HPLC

3.2.2 Die Röntgenstrukturanalyse von **35**

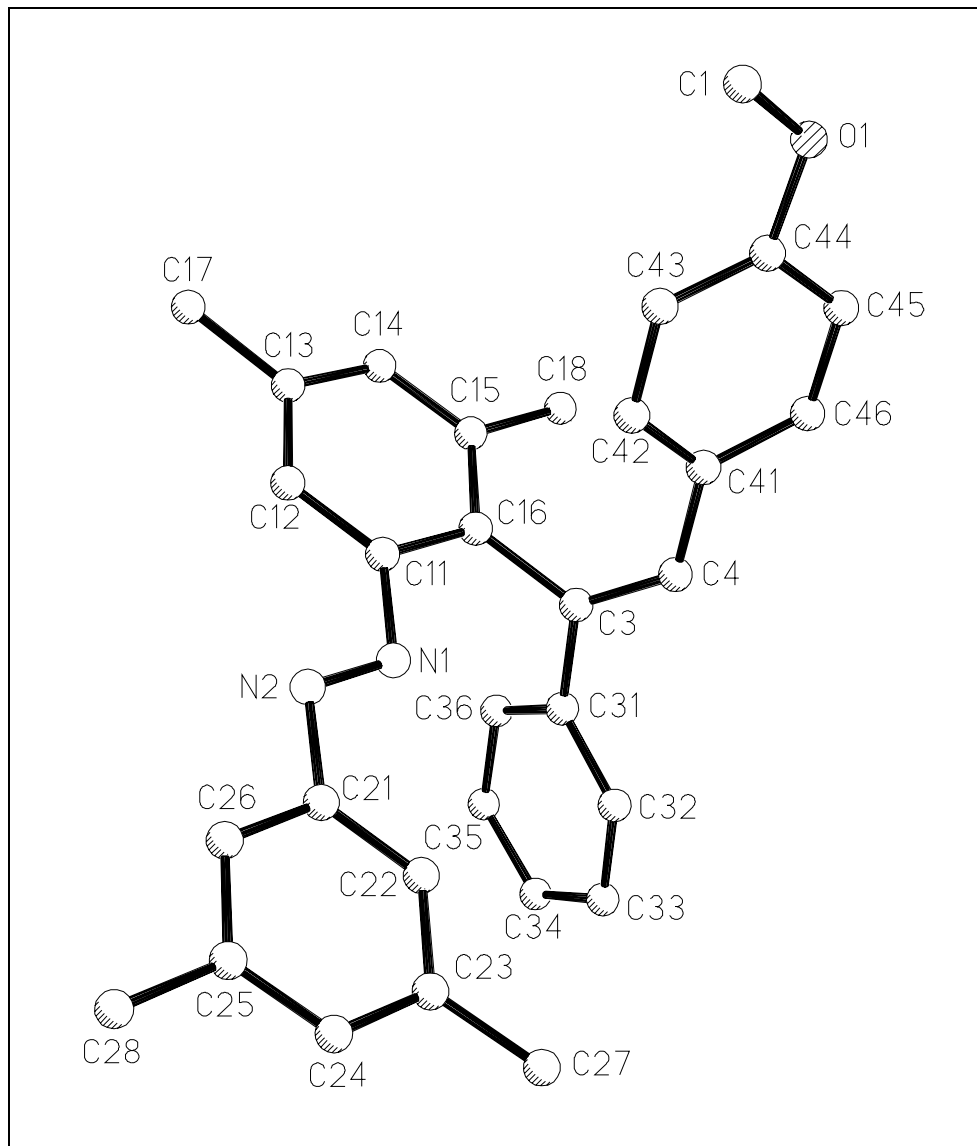
Mit den von **35** erhaltenen Einkristallen konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Tabelle 3.2 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel, Abbildung 3.6 gibt ein Kugelstabmodell der Molekülstruktur von **35** wieder.

Bindungsabstände

N(1)-N(2)	124.4(4)	C(11)-C(12)	138.1(6)
N(1)-C(11)	142.3(5)	C(11)-C(16)	138.8(6)
N(2)-C(21)	143.3(5)	C(12)-C(13)	137.8(6)
O(1)-C(44)	138.6(5)	C(13)-C(14)	138.4(6)
O(1)-C(1)	144.0(7)	C(13)-C(17)	149.4(6)
C(3)-C(4)	132.9(6)	C(14)-C(15)	137.5(6)
C(3)-C(31)	147.3(6)	C(15)-C(16)	140.1(6)
C(3)-C(16)	150.8(5)	C(15)-C(18)	149.7(6)
C(4)-C(41)	148.5(6)		

Bindungswinkel

N(2)-N(1)-C(11)	115.4(4)	C(16)-C(15)-C(18)	120.4(4)
N(1)-N(2)-C(21)	113.3(4)	C(11)-C(16)-C(15)	118.1(4)
C(44)-O(1)-C(1)	116.1(4)	C(11)-C(16)-C(3)	119.9(4)
C(4)-C(3)-C(31)	122.1(4)	C(15)-C(16)-C(3)	122.0(4)
C(4)-C(3)-C(16)	121.0(4)	C(22)-C(21)-C(26)	121.1(4)
C(31)-C(3)-C(16)	116.9(4)	C(22)-C(21)-N(2)	122.8(4)
C(3)-C(4)-C(41)	127.3(4)	C(26)-C(21)-N(2)	116.1(4)
C(12)-C(11)-C(16)	121.8(4)	C(32)-C(31)-C(36)	117.7(5)
C(12)-C(11)-N(1)	124.2(4)	C(32)-C(31)-C(3)	121.5(4)
C(16)-C(11)-N(1)	114.1(4)	C(36)-C(31)-C(3)	120.8(4)
C(13)-C(12)-C(11)	120.1(4)	C(46)-C(41)-C(42)	116.6(5)
C(12)-C(13)-C(14)	118.2(4)	C(46)-C(41)-C(4)	118.9(4)
C(12)-C(13)-C(17)	120.9(5)	C(42)-C(41)-C(4)	124.4(4)
C(14)-C(13)-C(17)	120.9(5)	C(43)-C(44)-O(1)	124.0(5)
C(15)-C(14)-C(13)	122.6(4)	C(43)-C(44)-C(45)	120.8(5)
C(14)-C(15)-C(16)	119.1(4)	O(1)-C(44)-C(45)	115.2(4)
C(14)-C(15)-C(18)	120.4(4)		

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **35****Abbildung 3.6:** Molekülstruktur von **35** im Kristall

In Abbildung 3.6 erkennt man, dass ein Molekül 4-Methoxytolan in eine der vier ortho-ständigen C-H-Bindungen von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol insertiert wurde, wobei sich der 4-Methoxyphenylsubstituent am β -Kohlenstoffatom der Vinyleinheit befindet. Die auftretenden Bindungsabstände und Interplanarwinkel offenbaren keine signifikanten Abweichungen von den korrespondierenden Werten

der 1:1-Addukte **11** und **12**, weshalb auf eine eingehende Diskussion an dieser Stelle verzichtet werden soll.

3.2.3 Die NMR-Spektren von **34** und **35**

Durch die Methoxygruppe am α - bzw. β -ständigen Stilbenylphenylring und die dadurch ausgelösten charakteristischen Verschiebungen können die Signale des entsprechenden Phenylrings in den von den regioisomeren 1:1-Addukten **34** und **35** aufgenommenen ^1H -, ^{13}C -, ^1H - ^1H -COSY- und ^1H - ^{13}C -COSY-NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden. Dabei wird die Atomnumerierung aus Abschnitt 2.9 (Abbildung 2.7) verwendet. Abbildung 3.7 zeigt das in CDCl_3 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von **35**.

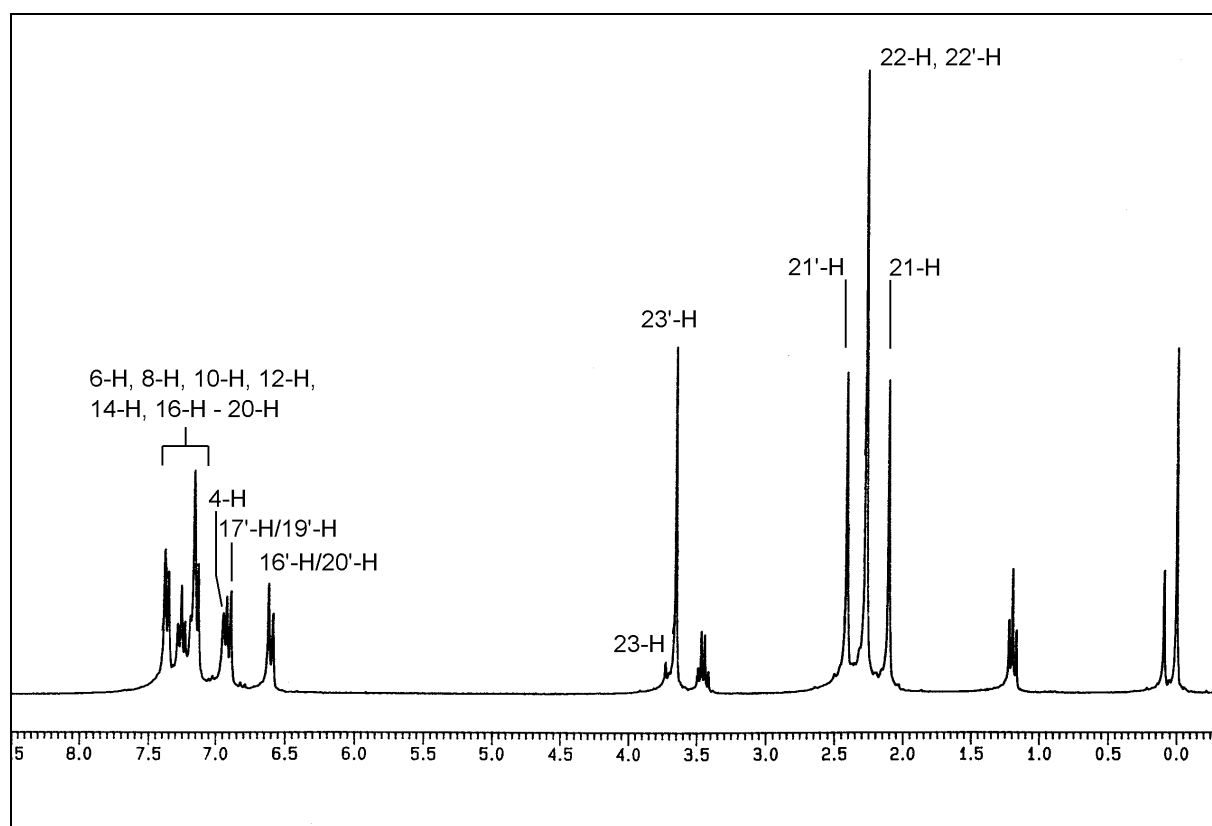


Abbildung 3.7: ^1H -NMR-Spektrum des regioisomeren 1:1-Addukts **35** (CDCl_3 , 270 MHz)

Bei tiefstem Feld erscheint das Singulett von 10-H mit einer chemischen Verschiebung von 7.40 ppm, danach folgt ein breites Multipllett von 8 Protonen im Bereich von 7.37 - 7.15 ppm. Anschliessend absorbieren die beiden Wasserstoffatome des vierfach substituierten Phenylrings 6-H bzw. 4-H als Singulett bei 7.12 bzw. 6.95 ppm. Der Methoxysubstituent an C-18' bewirkt einen Hochfeld-Shift für die beiden isochronen, als Dublett erscheinenden Atumpaare 17'-H/19'-H und 16'-H/20'-H auf 6.91 und 6.62 ppm. Bei 3.73 ppm erkennt man noch schwach das Singulett der Methoxygruppe 23-H des zu ca. 4 % noch enthaltenen Regioisomers **34**, daneben erscheint das korrespondierende Singulett von 23'-H von **35** bei 3.65 ppm. Bei höchstem Feld absorbieren die vier Methylsubstituenten des Diazens 21'-H, 22-H/22'-H und 21-H im erwarteten Integrationsverhältnis von 1:2:1 bei 2.41, 2.27 und 2.12 ppm.

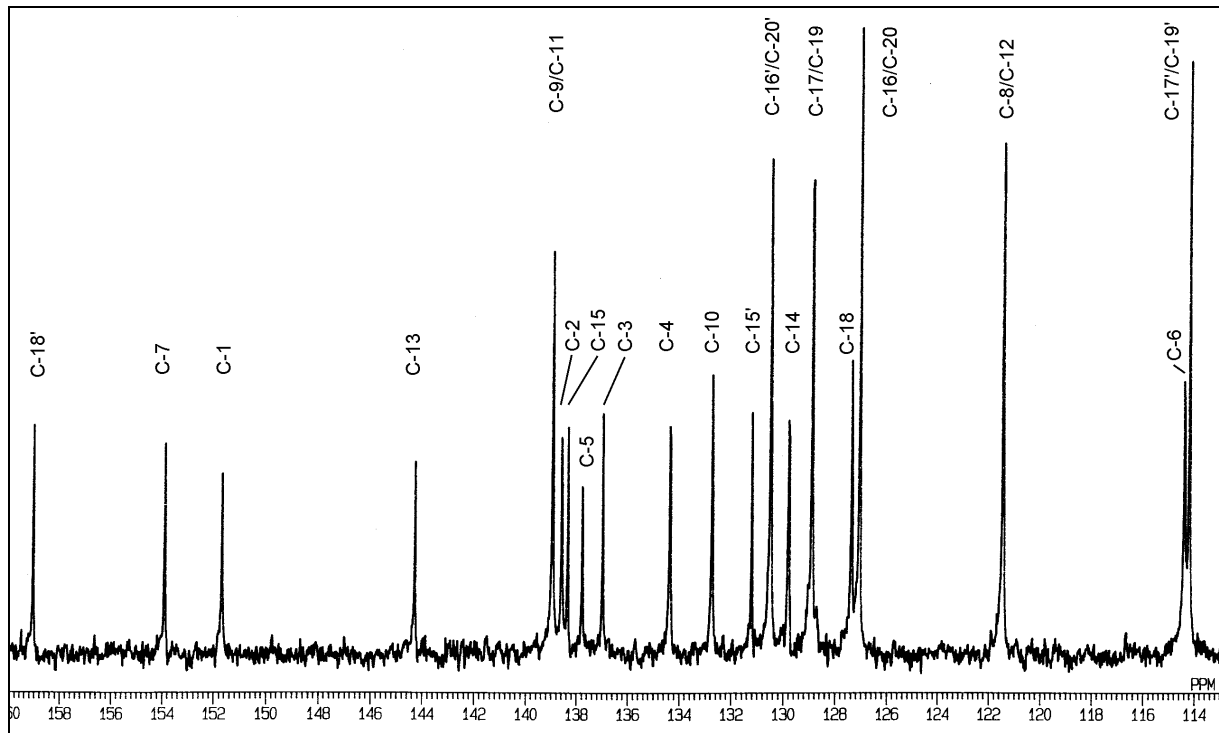


Abbildung 3.8: Aromatischer Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums des 1:1-Addukts **35** (CDCl_3 , 270 MHz)

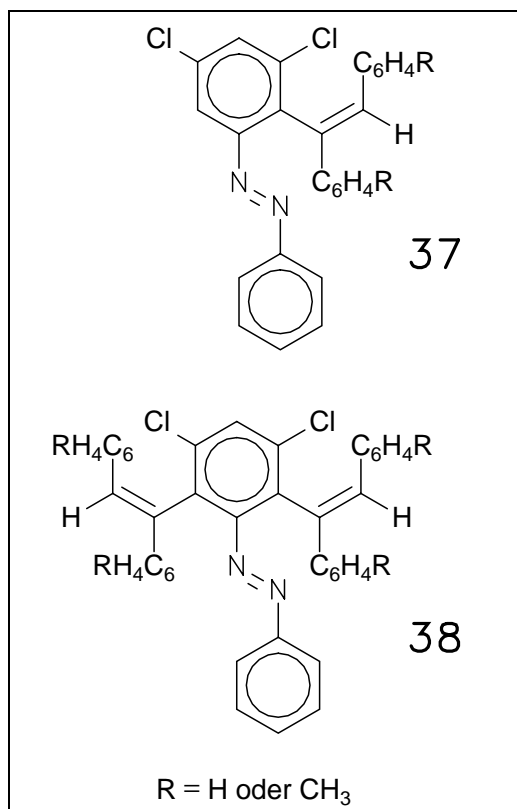
Abbildung 3.8 zeigt einen Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **35** in CDCl_3 . Die charakteristischen Unterschiede zu dem ^{13}C -NMR-Spektrum des aus 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol und Tolan erhaltenen 1:1-Addukts **13** liegen in den Verschiebungen des methoxysubstituierten Phenylrings. Durch den starken -I-Effekt der Methoxy-Gruppe (+ 31.3 ppm)³⁹ wird das Signal von C-18' zu tiefstem Feld auf 159.1 ppm verschoben. Der +M-Effekt des Methoxysubstituenten bewirkt eine Hochfeldverschiebung der Signallagen der ortho- (- 15.0 ppm) und para-ständigen (-8.1 ppm) C-Atome C17'/C-19' und C-15' auf 114.2 bzw. 131.2 ppm, während die chemische Verschiebung des isochronen meta-ständigen Atompaars C-16'/C-20' (130.5 ppm) nur wenig beeinflusst wird.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der ersten Fraktion der präparativen HPLC offenbaren ein Regioisomerenverhältniss von **34/35** = 3/2. Die auftretenden Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von **34** und **35** sind jedoch kleiner als 0.5 ppm, weshalb auf eine eingehende Diskussion verzichtet wird.

3.2.4 Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit 4-Methyltolan zu **37** und **38**

38

Analog zu den Umsetzungen von 3,5-Dichlorazobenzol mit Diphenylacetylen (Abschnitt 2.1) oder Decafluortolan (Abschnitt 3.1.3) verfärbte sich die orange Substratlösung nach der Katalysatorzugabe nach schwarz. Mittels Säulenchromatographie konnte ein oranger Feststoff des 2:1-Addukts 2,6-Di(trans-4-methylstilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol (**38**) und ein oranges Öl des entsprechenden 1:1-Addukts 2-(trans-4-Methylstilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol (**37**) isoliert und massenspektroskopisch (**37**: $m/z = 442$, **38**: $m/z = 635$) charakterisiert werden. Die HPLC-Analyse des 1:1-Addukts **37** zeigte jedoch nicht zwei



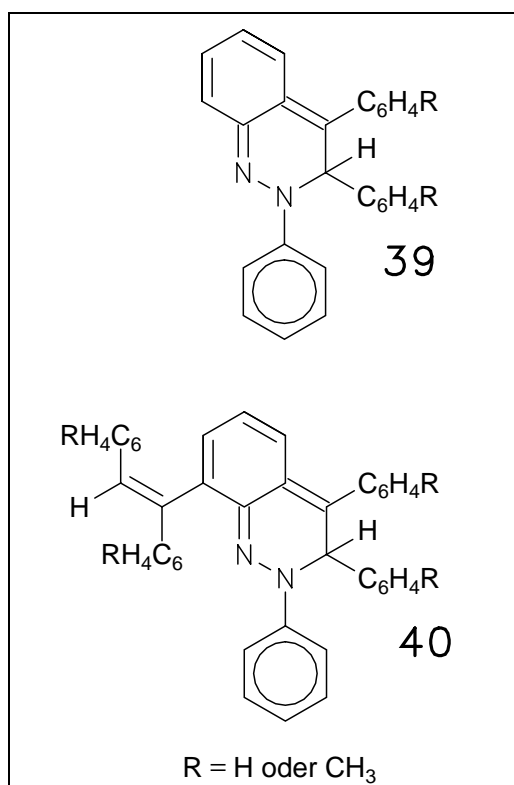
getrennte Signale wie bei den regioisomeren 1:1-Addukten **34** und **35** (Abschnitt 3.2.1), sondern nur einen intensiven Peak bei $R_t = 15.6$ min. Dagegen war der Peak des isomeren N-Anilinoindols bei $R_t = 4.8$ min in ein Dublett aufgespalten. Daraus kann gefolgert werden, dass eine Bildung von regioisomeren Produkten bei der Alkininsertion resultiert, die geringen Unterschiede in den Retentionszeiten verhindern jedoch eine Trennung mittels präparativer HPLC. Hinweise auf die Bildung von Regioisomeren lieferte auch ein Kristallisationsversuch von **38** aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1/2$ (v/v), wobei eine Mischung eines amorphen orangen Pulvers und orangeroten, für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeigneten Kristallen entstand.

Einen weiteren Hinweis auf die Bildung von Regioisomeren unter Verwendung von 4-Methyltolan als Alkinkomponente lieferte die HPLC-Analyse einer braunen Fraktion, die nach der Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit 4-Methyltolan erhalten wurde. Sie zeigte ein zu einem Dublett aufgespaltenes Signal bei $R_t = 19.2$ bzw. 19.6 min mit einem Integrationsverhältnis von 1.1/1.0, das aufgrund der Retentionszeiten den regioisomeren 1:1-Addukten zugeordnet wird. Auf eine weitere Aufreinigung dieser Regioisomeren wurde wegen der geringen Ausbeute und der vielen Verunreinigungen dieser Fraktion verzichtet. In Umsetzungen mit 4-Methyltolan ist demnach nur eine sehr geringe Regioselektivität feststellbar.

3.2.5 Umsetzung von Azobenzol und 4-Methyltolan zu 39 und 40

Die Bildung regioisomerer 2,3-Dihydrocinnoline und deren mögliche präparative Trennbarkeit sollte anhand der Umsetzung von Azobenzol mit 4-Methyltolan untersucht werden.

Eine Lösung von 3 mmol Azobenzol und 6 mmol 4-Methyltolan, die vor der Zugabe des $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ noch mit 0.2 mmol Essigsäure versetzt wurde, zeigte durch ihre charakteristische Verfärbung nach tief dunkelrot die Bildung von 2,3-Dihydrocinnolinen an. Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung



erbrachte in 38 % Ausbeute ein dunkelrotes Pulver der regioisomeren 2:1-Addukte 2,3/4-Diphenyl-4/3-tolyl-8-(trans-4-methylstilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin (**40**) und in 12 % Ausbeute ein orangerotes Öl der entsprechenden 1:1-Addukte 2,3/4-Diphenyl-4/3-tolyl-2,3-dihydrocinnolin (**39**). Unterschiede in den Retentionszeiten der regioisomeren 1:1-Addukte konnten jedoch nicht festgestellt werden, weshalb eine weitere Aufarbeitung nicht durchgeführt wurde. Ebenso scheiterte ein Kristallisationsversuch von **40**. Durch die Reaktionsführung in einem Essigsäure/Diethylethergemisch ($[\text{HOAc}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) wurden Produktausbeuten erreicht, die sonst nur mit unsubstituiertem Diphenylacetylen erhalten werden. Zudem wurde das Produktverhältnis $\mathbf{40/39} = 3.2$, verglichen mit dem korrespondierenden Wert von 0.9 in reinem Diethylether, durch die Säurezugabe zugunsten des 2:1-Addukts **40** verschoben.

3.2.6 Versuche zum Einsatz weiterer unsymmetrisch substituierter Acetylderivate

In einer Umsetzung zwischen Azobenzol und 4-Nitrotolan konnte auch nach 24 h keinerlei Produktbildung festgestellt werden. Offenbar unterbindet der elektronenziehende Effekt der Nitrogruppe eine Insertion des Alkins in die Cobalt-Hydrid-Bindung.

Die Verwendung eines Alkylarylacetylen wie 1-Phenylpropin führte in der Reaktion mit Azobenzol zur Bildung mehrerer dunkelroter Produkte auf der DC-Platte. Man erhielt nach der Säulenchromatographie rote bis rotbraune Produktfraktionen, deren massenspektroskopische Charakterisierung die Bildung von Oligomerisierungsprodukten aus jeweils einem Molekül Azobenzol mit einem

oder bis zu sieben Molekülen 1-Phenylpropin anzeigte, d. h. es findet eine mehrfache Alkininsertion in eine oder verschiedene ortho-C-H-Bindungen von Azobenzol unter Bildung von 1:1- bis 7:1-Addukten statt. Die sich dabei ergebende Vielzahl von möglichen Produkten unter Berücksichtigung der zusätzlichen Bildung von Regioisomeren verhinderten eine weitere Auftrennung der Produktgemische, die sich trotz Aufarbeitung unter Lichtausschluss und Lagerung bei -20 °C zersetzten.

3.3 Diskussion der Reaktivität verschiedener Alkinkomponenten

Im Folgenden soll versucht werden, anhand der in Abschnitt 3.1 und 3.2 gewonnenen Erkenntnisse, ein allgemeines Reaktionsschema für verschieden substituierte Acetylderivate aufzustellen.

Bei den symmetrischen, 4,4'-disubstituierten Tolanderivaten treten erhebliche Reaktivitätsunterschiede auf. Während 4,4'-Dimethoxytolan in der Reaktion mit 3,5-Dichlorazobenzol glatt und in guten Ausbeuten das 2:1-Addukt **27** liefert, ist das aus 4,4'-Dimethyltolan und 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol erhaltene, instabile 2:1-Addukt **33** nur in sehr schlechten Ausbeuten isolierbar. Die induktiven Effekte der para-ständigen Tolansubstituenten besitzen demnach Einfluss auf die Stabilität und die Ausbeute der Produkte, wobei der -I/+M-Effekt der Methoxygruppe die Reaktion begünstigt, der +I/+M-Effekt des Methylsubstituenten die Reaktion eher benachteiligt. Generell lässt sich für die Umsetzung von 1,2-Diaryldiazenen mit symmetrischen Alkinen feststellen, dass eine elektronenarme Dreifachbindung in Abhängigkeit der Substituenten den Reaktionsverlauf positiv beeinflusst. Dies wird auch durch die Umsetzungen von Decafluortolan mit 4,4'- bzw. 3,5-Dichlorazobenzol belegt, in denen das gesamte, intermediär gebildete 1:1-Addukt zum 2:1-Addukt **31**

abreagiert bzw. in Gegenwart katalytischer Mengen Essigsäure in hohen Ausbeuten das Di(trans-stilbenyl)azobenzol **30** gebildet wird. Zudem konnte das Monoadditionsprodukt **28** mit cis-konfiguriertem Decafluorstilbenylrest abgefangen werden.

Werden dagegen die elektronenreicheren Dialkylacetylene 2-Butin, 3-Hexin oder 4-Octin eingesetzt, findet entweder überhaupt keine Reaktion (2-Butin) statt oder es entstehen mehrere, zumeist sehr instabile Produkte, wobei in der Reaktion zwischen 3-Hexin und Azobenzol das Auftreten von 1:1- und 2:1-Addukten nachgewiesen werden konnte.

Der Einsatz von Alkinkomponenten mit sterisch anspruchsvollen Substituenten wie Bis(mesityl)acetylen oder Bis(adamantyl)acetylen bewirkt ein völliges Ausbleiben einer Reaktion. Die Anwesenheit voluminöser Mesityl- oder Adamantylgruppen verhindert vermutlich eine Insertion des Alkins in die Cobalt-Hydrid-Bindung der katalytisch aktiven Spezies $\text{CoH}(\text{PPh}_3)_3$.

Die Einführung funktioneller Gruppen mit anderen elektronischen Eigenschaften wie z. B. Carbonsäureesterfunktionen als Alkinsubstituenten führt ebenfalls zu einem negativen Reaktionsverlauf. Vermutlich werden durch den hydridischen Katalysator entweder die Esterfunktionen gespalten oder die mögliche Koordination einer Carbonylfunktion an das Cobalt-Zentralmetall blockiert die Orthometallierung der Diazenkomponente.

Die Verwendung unsymmetrischer Alkine wie 4-Methoxytolan oder 4-Methyltolan führt erwartungsgemäss zum Auftreten regioisomerer Produkte. Verglichen mit dem Einsatz von Diphenylacetylen als Alkinkomponente, reduziert sich zudem die Produktausbeute. Das Regioisomerenverhältnis der nach der Umsetzung von 4-Methoxytolan mit 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol resultierenden

1:1-Addukte **34/35** beträgt nach der Synthese 1/2 und kann durch mehrere Reinigungsschritte auf 1/23 gesteigert werden. In diesem Fall weisen die Regioisomeren **34** und **35** unterschiedliche chemische Eigenschaften auf, die eine Trennung mittels HPLC ermöglichen. Bei den regioisomeren 1:1-Addukten **37** der essigsäurekatalysierten Reaktion zwischen 4-Methyltolan und 3,5-Dichlorazobenzol sind diese Unterschiede weniger stark ausgeprägt, identische Retentionszeiten in der HPLC verhindern eine Bestimmung des Regioisomerenverhältnisses. Eine Trennung der Regioisomerengemische der 2,6-Distilbenylazobenzole **36** und **38** mittels fraktionierter Kristallisation ergibt entweder nur amorphe Pulver (**36**) oder eine Mischung eines amorphen Pulvers und oranger Kristalle (**38**), die Kristallisation nur eines Isomers konnte jedoch nicht erreicht werden. Analog hierzu war auch eine Trennung regioisomerer 2,3-Dihydrocinnoline aus der Reaktion von 4-Methyltolan mit Azobenzol nicht möglich.

Bei der Verwendung von 4-Nitrotolan mit einer elektronenarmen Dreifachbindung als Alkinkomponente konnte keine Bildung eines 2,3-Dihydrocinnolins in der Reaktion mit Azobenzol nachgewiesen werden. Dagegen wurde beim Einsatz des Alkylarylacetylen 1-Phenylpropin in der Umsetzung mit Azobenzol eine Vielfalt dunkelroter, instabiler Produkte erhalten, die wegen der vermuteten Bildung von Regioisomeren nicht einzeln isoliert werden konnten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die besten Resultate dann erzielt werden, wenn das Alkin zwei symmetrisch substituierte Phenylsubstituenten trägt. Elektronenziehende Methoxy- oder Fluorsubstituenten wie in 4,4'-Dimethoxytolan oder Decafluortolan, die die Elektronendichte der Dreifachbindung erniedrigen, bewirken dabei grössere Reaktionsgeschwindigkeiten und führen zu stabileren Produkten.

3.4 Die mechanistische Untersuchung des Cobalt-Katalysezyklus

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, den von G. Halbritter postulierten Katalysezyklus zu verifizieren.²⁶ Dabei sollte zunächst die Frage geklärt werden, in welcher Weise der Katalysator-Precursor $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ Wasserstoff abspaltet. Der nächste Schritt bestand in der Aufklärung der Frage, ob die Orthometallierung von Azobenzol oder die Alkininsertion in die Cobalt-Hydrid-Bindung den ersten Schritt des Katalysezyklus darstellt. Weiterhin sollten die aus den Umsetzungen mit unsymmetrischen Alkinen gewonnenen Erkenntnisse (Abschnitt 3.2) dazu verwendet werden, Rückschlüsse über den Übergangszustand der Alkininsertion zu ziehen.

3.4.1 Abspaltung von Wasserstoff aus $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$

Der Nachweis der Wasserstoffabspaltung wurde in der Standardreaktion zwischen unsubstituiertem Azobenzol und Diphenylacetylen geführt. Um ein Molverhältnis von Katalysator/Azobenzol/Diphenylacetylen von 1:1:2 zu erreichen, wurden 2.34 mmol $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ trocken vorgelegt und anschliessend 2.34 mmol Azobenzol und 4.68 mmol Tolan, gelöst in Diethylether, schnell zugetropft. Nach 20 min wurde die Gasphase über der jetzt schwarzen Lösung mittels EI-MS untersucht. Dabei wurde das Signal des molekularen Wasserstoffs bei $m/z = 2.0$ und des Protons als dessen Spaltfragment bei $m/z = 1.0$ angetroffen. Das Intensitätsverhältnis der Signale $[\text{H}_2]^+ / [\text{H}]^+ = 3.5$ lässt darauf schliessen, dass unter reduktiver H-H-Eliminierung aus dem Katalysator-Precursor $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$

molekularer Wasserstoff abgespalten wird, woraus die katalytisch aktive Spezies $\text{CoH}(\text{PPh}_3)_3$ resultiert.

3.4.2 Versuche zur Aufklärung des ersten Katalyseschrittes

Zunächst sollte untersucht werden, welches der beiden Substrate, Diazen oder Alkin, in Abwesenheit des jeweils anderen mit dem Katalysator-Precursor $\text{CoH}(\text{PPh}_3)_3$ reagiert.

In der Reaktion von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ mit Diphenylacetylen in Abwesenheit von Azobenzol konnten dabei FD-massenspektroskopisch Oligomerisierungsprodukte des Tolans, d. h. das lineare Tetramer, Octaphenyltetratetraen ($m/z = 714$), das lineare Trimer, Hexyphenylhexatrien ($m/z = 536$), das lineare und das cyclische Dimer, Tetraphenylbutadien ($m/z = 358$) bzw. cyclo-Tetraphenylbutadien ($m/z = 356$) sowie das Hydrierungsprodukt von Tolan, Stilben ($m/z = 180$) nachgewiesen werden. Die Bildung zahlreicher Tetramere, Trimere und Dimere des entsprechenden Alkins wurde auch in der Reaktion von $\text{CoH}[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$ mit terminalen Alkinen HCCR ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}, \text{Ph}$) beobachtet.⁵⁸ In der korrespondierenden Reaktion zwischen $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ und Azobenzol in Abwesenheit von Diphenylacetylen konnte dagegen keine orthometallierte Spezies mittels FD-MS detektiert werden, sondern nur das Phosphazen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}$ ($m/z = 353$) sowie Spuren von Hydrazobenzol.

Weiterhin wurde in einem Parallelexperiment die Reihenfolge der Substratzugabe umgekehrt, um zu untersuchen, ob die Alkininsertion in die Cobalt-Hydrid-Bindung oder die Orthometallierung des Azobenzolderivats dem ersten Schritt des Katalysezyklus entspricht. Als Substrate wurden 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol und 4-Methoxytolan ausgewählt, weil sie langsamer als

Azobenzol und Tolan miteinander reagieren und somit eine bessere Reaktionsverfolgung erlauben. Nachdem eine Lösung von 4-Methoxytolan zu $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ gegeben wurde, verfärbte sich die Suspension binnen 2 min von farblos nach rotbraun. Nach 40 min wurde eine FD-massenspektroskopische Charakterisierung der Reaktionslösung durchgeführt, wobei das lineare Trimer, das cyclische und lineare Dimer des Alkins sowie dessen Hydrierungsprodukt 4-Methoxystilben detektiert wurde. Die Umsetzung der Substrate lag bereits nahe 100 %. Im Gegensatz dazu blieb die orange Farbe der Substratlösung für fast 15 min bestehen, wenn zuerst 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol zu $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ gegeben wurde. Nach 40 min wurde mittels FD-MS nur das Phosphazen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ($m/z = 381$) sowie nicht abreagiertes Diazen detektiert. Unmittelbar nach der Charakterisierung mittels FD-MS wurde jeweils das zweite Substrat zugegeben und die Lösungen 30 min später erneut massenspektroskopisch untersucht. In beiden Experimenten betrug das Molverhältnis Katalysator/Diazen/Alkin am Reaktionsende 1:1:2. Wurde als zweites Edukt 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol zugegeben, konnte die Bildung der 1:1-Addukte **34** oder **35** bzw. der 2:1-Addukte **36** nicht detektiert werden, während die entsprechenden Peaks bei $m/z = 446$ bzw. 654 nach der Zugabe von 4-Methoxytolan als zweitem Substrat beobachtet wurden.

3.4.3 Der modifizierte Cobalt-Katalysezyklus

Abbildung 3.9 zeigt eine modifizierte Version des für die Schmelzreaktion von 1,2-Diaryldiazonen und Diphenylacetylen formulierten Cobalt-Katalysezyklus²⁶ unter Bildung von 2:1-Addukten in Form von Distilbenylazobenzolen.³²

Zu Beginn wird aus dem Katalysator-Precursor $\text{CoH}_3(\text{PP}_3)_3$ mit d^6 -konfiguriertem Zentralmetall durch Abspaltung von molekularem Wasserstoff die

katalytisch aktive d^8 -Spezies **A** gebildet. Diese Art der Umwandlung einer d^6 - in eine d^8 -Spezies ist typisch für aromatische C-H-Aktivierungen.⁵⁹ Die Koordination eines Moleküls Diphenylacetylen und dessen Insertion in die Co-H-Bindung führt zu dem σ -Stilbenylkomplex **B**. Die Substitution eines Triphenylphosphin-Liganden durch Azobenzol und die folgende Orthometallierung liefern das σ -Aryl- σ -hydrido- σ -stilbenylintermediat **C**.

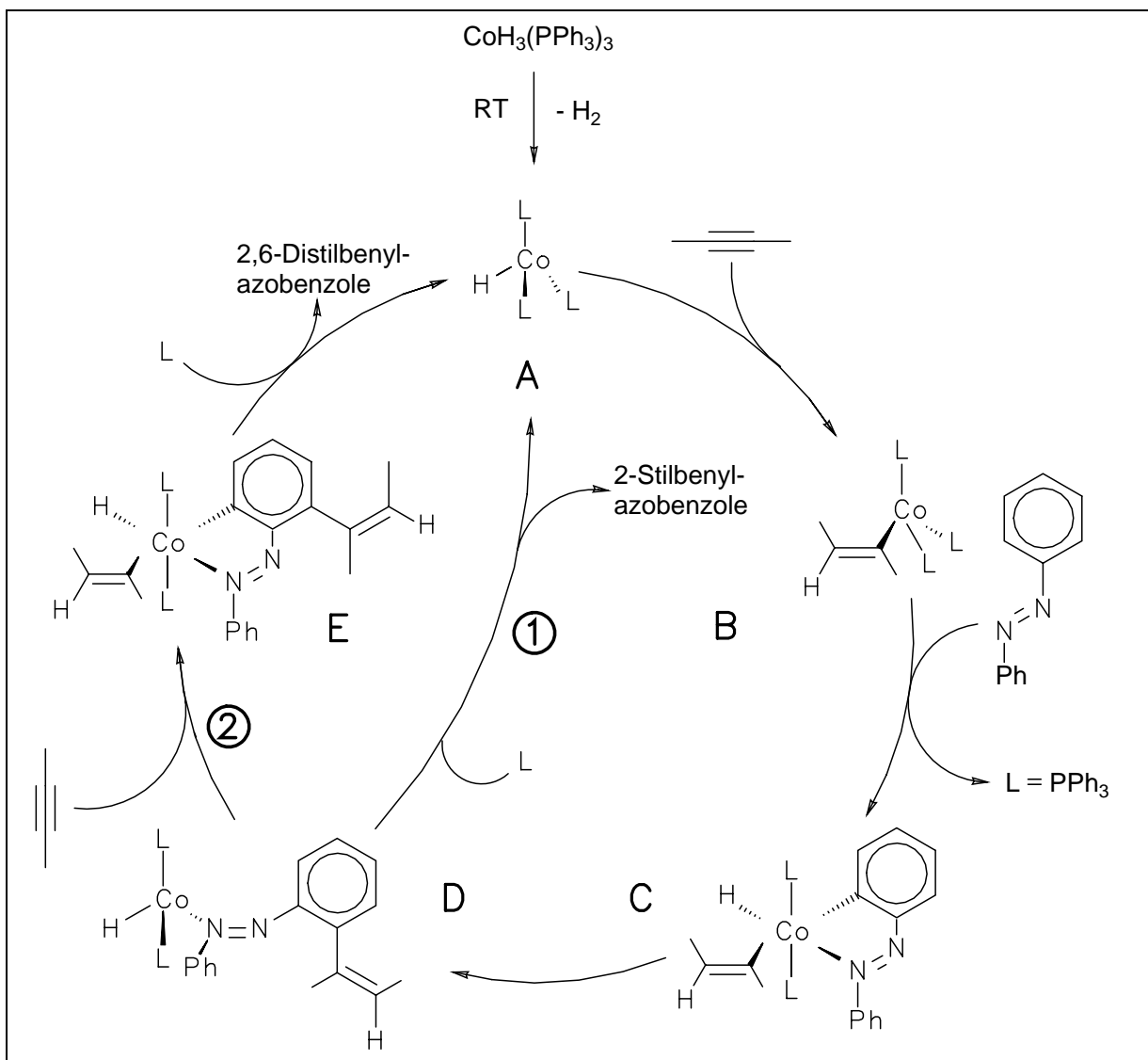


Abbildung 3.9: Der modifizierte Cobalt-Katalysezyklus

Die Reihenfolge dieser beiden Katalyseschritte wird durch das im letzten Abschnitt beschriebene Parallelexperiment belegt. Die katalytisch aktive Spezies **A** wandelt das zugetropfte Diphenylacetylen in Abwesenheit von Azobenzol fast vollständig in Oligomerisierungsprodukte um, während sie mit Azobenzol in Abwesenheit von Tolan überhaupt nicht reagiert. Daraus wird ersichtlich, dass die Alkininsertion in die Cobalt-Hydrid-Bindung vor der Orthometallierung der Diazenkomponente stattfindet. Eine analoge Reaktionsfolge wird auch im Katalysezyklus der rhodiumkatalysierten Bildung von N-Anilinoindolen postuliert.²⁷ In Anwesenheit beider Substrate stellen die Oligomerisierung des Alkins und die Orthometallierung von Azobenzol miteinander konkurrierende Reaktionen dar. Die letztgenannte Reaktion führt zur Bildung der Mono- und Distilbenylazobenzole, wie durch den zweiten Teil des Parallelexperiments bewiesen wird, in dem durch die Zugabe von 4-Methoxytolan zu einer Lösung von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ und 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol sowohl 1:1- wie auch 2:1-Addukte gebildet werden. Wegen der trans-Stellung des σ -Aryl- sowie des σ -Stilbenylliganden in **C**⁶⁰ muss zuerst eine Isomersierung der Ligandensphäre zu deren cis-Konfiguration führen, bevor die reduktive $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Eliminierung zum Schlüsselintermediat **D** erfolgen kann. Die Substitution des 2-Stilbenylazobenzols durch einen Triphenylphosphin-Liganden regeneriert die katalytisch aktive Spezies **A** (Weg 1), während die Insertion eines zweiten Diphenylacetylenmoleküls in die Co-H-Bindung von **D** und die Orthometallierung des σ -N-kordinierten 2-Stilbenylazobenzols die Zwischenstufe **E** bilden. Eine erneute reduktive C-C-Eliminierung, gefolgt von der Dekomplexierung des 2:1-Addukts durch Substitution mit einem Phosphin-Liganden liefert das geforderte 2,6-Distilbenylazobenzol und bildet das Intermediat **A** zurück (Weg 2). Dabei wird verständlich, dass die Koordination und Insertion eines zweiten Moleküls

Diphenylacetylen am sterisch anspruchsvollen Komplex **D** (erster Schritt von Weg 2) eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als die Substitution des Stilbenylazobenzolliganden durch PPh_3 (Weg 1). Aufgrund dieses Sachverhalts wird der zweite Weg in der Schmelzreaktion bei 85 °C bevorzugt und die Bildung von 1:1-Addukten unterbleibt.²⁶ Abschliessend gehen die Mono- und Distilbenylazobenzole eine thermische, electrocyclic Ringschlussreaktion zu den korrespondierenden 2,3-Dihydrocinnolinen mit Ausnahme der Fälle ein, in denen die Diazenkomponente sterisch anspruchsvolle Chlor- bzw. Methylsubstituenten in meta-Positionen trägt.

3.4.4 Zur Regioselektivität der Alkininsertion

Die Intention bei den Umsetzungen von Diazenderivaten mit unsymmetrisch substituierten internen Alkinen war, aus dem Verhältnis der dabei entstehenden Regioisomeren Informationen über den Übergangszustand der Alkininsertion in die Cobalt-Hydrid-Bindung während des ersten Schrittes des Katalysezyklus zu erhalten. In der Umsetzung von 4-Methyltolan mit 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol wurden zwei Regioisomere im Verhältnis von 1.1/1.0 erhalten, dabei konnte jedoch weder eine Charakterisierung des im geringen Überschuss vorhandenen Isomers noch deren Trennung aufgrund nahezu identischer HPLC-Retentionszeiten erreicht werden. In den analogen Reaktionen mit 3,5-Dichlorazobenzol und Azobenzol konnte dagegen überhaupt kein Regioisomerenverhältnis ermittelt werden.

In der Umsetzung von 4-Methoxytolan mit 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol entstanden zwei Regioisomere, **34** und **35**, im Verhältnis von 1/2, deren Unterschiede in den Retentionszeiten eine akzeptable Trennung der beiden Verbindungen mittels präparativer HPLC ermöglichten. Die Röntgenstrukturanalyse

des bevorzugt gebildeten Regioisomers **35** belegt, dass der 4-Methoxyphenylrest am β -ständigen Kohlenstoffatom der Vinyleinheit sitzt. Demzufolge wird der Übergangszustand (**F**) während der Insertion von 4-Methoxytolan in die Cobalt-Hydrid-Bindung von $\text{CoH}(\text{PPh}_3)_3$ bevorzugt vor (**G**) gebildet (Abbildung 3.10).

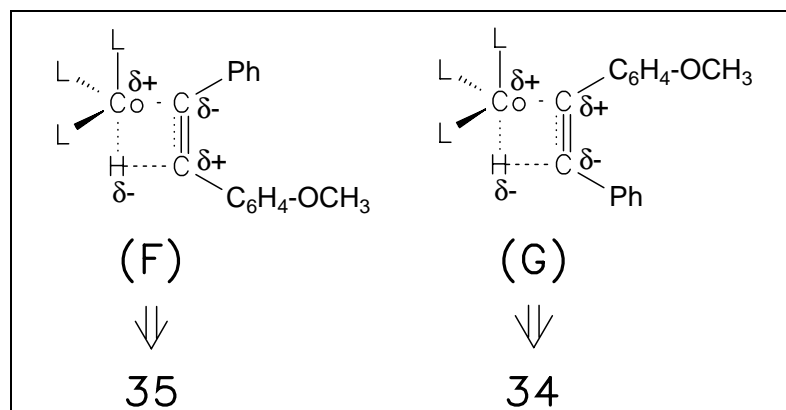


Abbildung 3.10: Übergangszustand für die Alkininsertion

Durch den -I-Effekt der Methoxygruppe wird mehr Elektronendichte von dem den 4-Methoxyphenylsubstituenten tragenden C-Atom der Dreifachbindung abgezogen als am anderen C-Atom der Dreifachbindung durch den Phenylsubstituenten. Ersteres wird dadurch positiv polarisiert und das Alkin bildet mit der Co-H-Bindung bevorzugt den in (**F**) gezeigten Übergangszustand.

3.4.5 Zur Stereochemie der Alkininsertion

Rückschlüsse über die Stereochemie des oder der Stilbenylsubstituenten können nur aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen erhalten werden, da weder IR- noch ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen diesbezüglich aussagekräftige Ergebnisse liefern.

Generell sind für die Insertion von Alkinen in Metall-Hydrid-Bindungen unter Ausbildung eines trans-Alkenylliganden zwei Möglichkeiten denkbar. Zum einen die direkte trans-Insertion in die M-H-Bindung, zum anderen die intermediäre cis-Insertion zum kinetisch stabileren cis-Alkenylliganden, der anschliessend einer cis/trans-Isomerisierung zum meist thermodynamisch stabileren trans-ständigen Insertionsprodukt unterliegt. Je nach Art des vorliegenden Zentralmetalls, seiner Oxidationsstufe, der weiteren Ligandensphäre sowie der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Alkinderivats wurden zahlreiche Beispiele für beide Möglichkeiten angetroffen.⁶¹ Die vorgeschlagenen Mechanismen für die auftretende cis/trans-Isomerisierung des Alkenylliganden gehen dabei beispielsweise von einer zwischenzeitlichen Protonierung des Stilbenylliganden in der Reaktion zwischen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2]$ (Cp = Cyclopentadienyl) und RCCR (R = Ph, C_6F_5)⁶² oder von der Protonierung des Zentralmetalls wie im System $[\text{CpRh}(\text{RCCR})(\text{P-}i\text{Pr}_3)]/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ aus,⁶³ die eine Rotation um die C-C-Achse ermöglicht. Ferner werden radikalische Mechanismen wie in der Reaktion von $[\text{PtH}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$ mit RCCR (R = CO_2CH_3)⁶⁴ oder die Insertion und Deinsertion von Hilfsliganden wie im System $[\text{RhH}(\text{CH}_3)(\text{I})\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]/\text{RCCR}$ (R = CO_2CH_3), in dem die intermediäre Insertion des CO-Liganden in die Rh-CH₃-Bindung die cis/trans-Isomerisierung ermöglicht,⁶⁵ in Betracht gezogen. Aufgrund der Vielzahl der von System zu System unterschiedlichen Parameter können bis heute keine allgemeingültigen Aussagen über den Mechanismus der Alkininsertion in Metall-Hydrid-Bindungen getroffen werden, sondern nur Regeln für das spezielle, gerade untersuchte System aufgestellt werden.

In der in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen cobaltkatalysierten Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol und Decafluortolan ist es erstmals gelungen, in einem Ansatz

sowohl ein 1:1-Addukt (**28**) als auch ein 2:1-Addukt (**30**) der Substrate zu isolieren und röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren. Die unterschiedliche Stereochemie der Decafluorstilbenylfragmente von **28** und von **30** deutet dabei darauf hin, dass aufgrund der elektronischen Eigenschaften des Decafluortolans eine cis-Insertion des Alkins in die Cobalt-Hydrid-Bindung der katalytisch aktiven Spezies $\text{CoH}(\text{PPh}_3)_3$ stattfindet, die anschliessende, bei Alkinen mit elektronenreicheren Dreifachbindungen wie Diphenylacetylen oder 4,4'-Dimethoxytolan quantitative, Z-E-Isomerisierung des oder der Stilbenylliganden teilweise unterbleibt. Die reduktive C-C-Eliminierung des Stilbenylliganden und des orthometallierten Azobenzolphenylrings zum Stilbenylazobenzol sowie die cis/trans-Isomerisierung des Stilbenylliganden sind folglich konkurrierende Reaktionen, deren Produktstruktur von den elektronischen Eigenschaften der Alkinsubstituenten gesteuert wird.

In sämtlichen Umsetzungen zwischen 1,2-Diaryldiazenderivaten und Diphenylacetylen oder 4,4'-Dimethoxytolan werden ausschliesslich trans-konfigurierte Stilbenylsubstituenten angetroffen. Die einzige bisher bekannte Ausnahme war das aus 4,4'-Dimethylazobenzol und Decafluortolan gebildete 2,3-Dihydrocinnolin, dessen Decafluorstilbenylsubstituent cis-Konfiguration aufwies.²⁶

Die abweichende cis-Stereochemie dieses und des Decafluorstilbenylsubstituenten in **28** kann am besten mit der Bildung des für die cis/trans-Isomerisierung vermutlich verantwortlichen carbenoiden Intermediates erklärt werden (Abbildung 3.11). Eine analoge Zwischenstufe postulierte R. Bergman et al. bei der Untersuchung der Problematik der Z-E-Isomerisierung von σ -Stilbenyl-Liganden in den Reaktionen der Komplexe $\text{Ni}(\text{acac})(\text{R})(\text{PPh}_3)$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ bzw. Ph) mit PhCCR' ($\text{R}' = \text{Ph}$ bzw. CH_3).⁶⁶ Dabei wird in Abhängigkeit von den elektronischen

Eigenschaften der Substituenten der σ -Alkenyleinheit π -Elektronendichte auf das Cobalt-Zentralmetall übertragen und dieses dadurch negativ polarisiert. Daraus resultiert eine positive Polarisierung des β -ständigen Carbeniumions, wodurch die freie Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung ermöglicht wird.

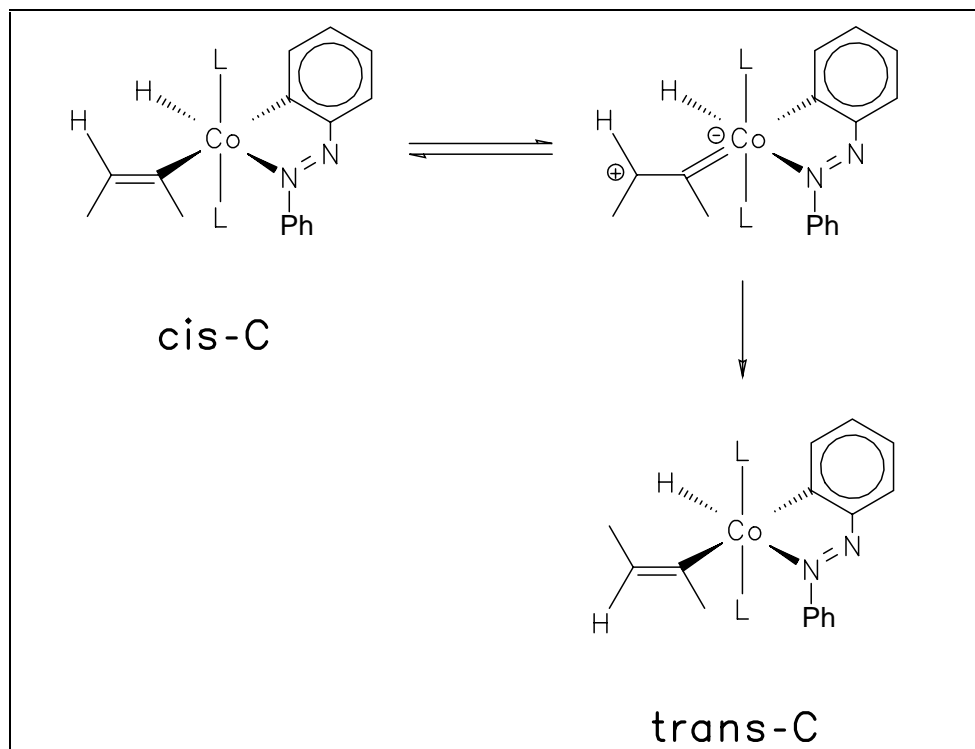


Abbildung 3.11: Postulierte carbenoide Zwischenstufe während der Z-E-Isomerisierung des σ -Alkenylliganden

Trägt die σ -Vinyleinheit die nur schwach elektronegativen Phenylsubstituenten, kann die auftretende positive Ladung des β -C-Atoms über den Phenylring delokalisiert werden. Im Fall des stark elektronegativen Pentafluorphenylsubstituenten wird einerseits die π -Donorfähigkeit der σ -Alkenyleinheit, andererseits die Delokalisation der positiven Ladung am β -Kohlenstoffatom geschwächt, weshalb die Ausbildung des carbenoiden Übergangszustands für die cis/trans-Isomerisierung bei der Reaktion zwischen 3,5-

Dichlorazobenzol und Decafluortolan nicht quantitativ erfolgt. Dies ermöglichte die erstmalige Isolierung des 2-(cis-Stilbenyl)azobenzols **28** mit einer Z-Konfiguration der beiden Pentafluorphenylsubstituenten der Decafluorstilbenyleinheit, obwohl das in hohen Ausbeuten isolierte 2:1-Addukt **30** ausschliesslich E-ständige Decafluorstilbenylfragmente aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die Z-E-Isomerisierung eines Decafluorstilbenylliganden in **C** so langsam wird, dass die reduktive C-C-Eliminierung erfolgreich mit ihr konkurrieren kann.

3.4.6 Der Einfluss von organischen Säuren auf die Produktbildung

Aus der rhodiumkatalysierten Indolsynthese war bekannt, dass die besten Umsatzzahlen und Produktausbeuten dann erzielt werden, wenn die Reaktion in Gegenwart katalytischer Mengen an Essigsäure ($[\text{HOAc}] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) durchgeführt wird.²⁷ Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass das intermediäre Stilbenylazobenzolderivat in Gegenwart von schwachen Säuren schneller zum N-Anilinoindol isomerisiert (s. Abschnitt 2.13).

Überträgt man diese Ergebnisse auf die cobaltkatalysierte Umsetzung, könnte man auch in diesem System die nachgeschaltete Bildung von N-Anilinoindolderivaten erwarten. Dagegen spricht, dass der hydridische Katalysator $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ in Gegenwart von geringen Säurespuren sofort deaktiviert werden sollte. Unerwarteterweise beobachtet man bei der Zugabe des $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ zu einer Lösung von Azobenzol und Diphenylacetylen in Et_2O , die vorher mit 15 mol% Essigsäure versetzt wurde ($[\text{HOAc}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$), eine sofortige Verfärbung nach dunkelrot. Bereits nach 2 h waren gemäss DC nicht einmal mehr Spuren von Azobenzol oder des orangen Flecks des 1:1-Addukts **14** zu erkennen, sondern nur der dunkelrote Fleck des 2,3-Dihydrocinnolins **10d**. Die Zugabe von Essigsäure

bewirkte eine vollständige Umsetzung der Substrate, eine Herabsetzung der Reaktionsdauer von 24 auf 2 h sowie durch die alleinige Bildung von **10d** eine erhöhte Produktselektivität.

Wurde dagegen die Säurekonzentration auf 0.33 M erhöht, bewirkte dies die oben erwähnte Desaktivierung des Katalysators und mittels DC erkennt man folglich nur unumgesetztes Azobenzol.

Die Zugabe von 10 bzw. 20 mol% HOAc bei gleicher Substratkonzentration bewirkte keine quantitative Umsetzung der Edukte zu **10d**, mittels DC wurde in beiden Fällen die bekannte Mischung aus gelbem Azobenzol, orangem 1:1-Addukt **14** sowie dem dunkelroten 2:1-Addukt **10d** beobachtet, wobei sich die Zugabe von 10 mol% HOAc qualitativ durch einen höheren Umsetzungsgrad auszeichnet als bei dem simultan gestarteten Experiment mit 20 mol% HOAc. Eine Verbesserung gegenüber der nicht säurekatalysierten Umsetzung von Azobenzol mit Tolan konnte nicht festgestellt werden.

Eine Umsetzung der Substrate in Gegenwart von jeweils 15 mol% Trifluoressigsäure ($pK_s = 0.23$) bzw. para-Toluolsulfonsäure ($pK_s = 0.57$) führte in beiden Fällen zu einer Mischung aus Azobenzol, **14** und **10d**. Dabei präzipitierte in dem Ansatz mit CF_3COOH als Additiv ein grünliches Pulver von desaktiviertem Katalysator. Auch in diesen Synchronexperimenten konnte keine verbesserte Produktselektivität verglichen mit der Umsetzung ohne Additive erreicht werden.

Der positive Einfluss von Essigsäure könnte darauf beruhen, dass die Wasserstoffabspaltung aus $CoH_3(PPh_3)_3$ zum katalytischen Starter-Komplex **A** beschleunigt wird, dessen grössere Konzentration sollte in einer grösseren Reaktionsgeschwindigkeit resultieren. Wird die Säurekonzentration zu gross, sollte auch die katalytisch aktive Spezies **A** über eine H_2 -Eliminierung zersetzt und somit

desaktiviert werden. In Einklang damit wird bei einer HOAc-Konzentration von 0.33 M eine vollständige Inhibierung beobachtet.

4 Zusammenfassung

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war die cobaltkatalysierte Umsetzung von 1,2-Diaryldiazenen und Diphenylacetylen, die in der Schmelze bei 85 °C zur Bildung von 2:1-Addukten in Form von 2,6-Di(trans-stilbenyl)azobenzolen führte, welche anschliessend in einer thermischen, electrocyclischen Reaktion zu 2,3-Dihydrocinnolinen isomerisieren. Das Ziel der Arbeit war, mildere Reaktionsbedingungen aufzufinden, um Intermediate abfangen und charakterisieren zu können und damit zur Aufklärung des Katalysemechanismus beizutragen. Weiterhin sollten die Einflüsse verschieden substituierter Alkinderivate auf die Produktbildung untersucht und der bislang postulierte Katalysezyklus verifiziert werden.

Wird zu einer Lösung verschiedener Azobenzol- und Alkinderivate in Diethylether oder THF $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ gegeben, erhält man neben den aus der Schmelzreaktion bekannten 2:1-Addukten die intermediär gebildeten 1:1-Addukte als leuchtend orange Pulver oder orangerote Öle in Ausbeuten von bis zu 62 %, wobei die Umsatzzahlen im Bereich von 2 bis 6 liegen (Abbildung 4.1).

Man erkennt anhand der röntgenstrukturanalytisch untersuchten **11** und **12**, dass die Verbindungen **11-13** 2-Stilbenylazobenzolderivate darstellen, wobei die Phenylsubstituenten des Stilbenylrestes sich in trans-Konfiguration zueinander befinden. Für halogensubstituierte, unsymmetrische 1,2-Diaryldiazene gilt dabei generell, dass der halogenierte Phenylring orthometalliert wird.

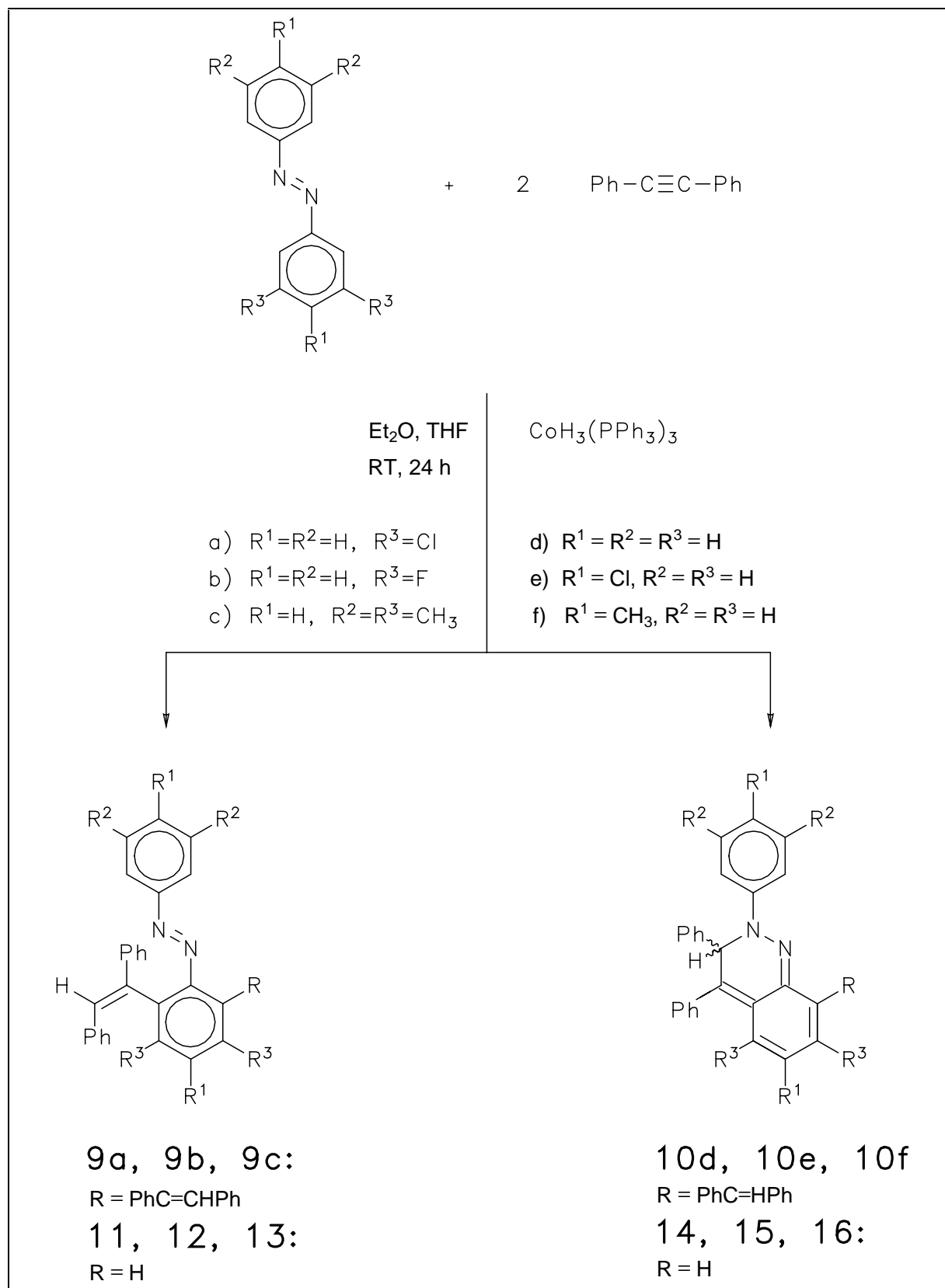


Abbildung 4.1: Synthese der 2-Stilbenyl- bzw. 2,6-Distilbenylazobenzole und 2,3-Dihydrocinnoline

In Abhängigkeit vom Substituentenmuster entstanden neben **11-13** zudem 2,3-Dihydrocinnolinderivate in Form der 1:1-Addukte **14-16**. Letztere standen zu einem geringen Prozentsatz im Gleichgewicht mit zwei weiteren, nicht charakterisierbaren Isomeren. Wegen dieses Gleichgewichts konnten nur von den stabilen 2:1-Addukten wie **10d** Einkristalle erhalten werden.

Ein charakteristisches Merkmal von 2,3-Dihydrocinnolinen ist das Vorliegen eines ortho-chinoiden Systems innerhalb des Cinnolingerüsts. Zudem weisen sie mit C-4 ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom auf, während in den bislang bekannten 1,2- bzw. 1,4-Dihydrocinnolinen C-4 stets sp^2 -hybridisiert war.

Die 2,3-Dihydrocinnoline **14-16** stellen photochrome Verbindungen dar. Durch Belichtung erfolgt die Ringöffnung zu dem entsprechenden 2-Stilbenylazobenzol. Dessen thermische Rückisomerisierung konnte UV/Vis-spektroskopisch durch die Extinktionszunahme der charakteristischen Bande des ortho-chinoiden Systems (500 nm) nachgewiesen werden.

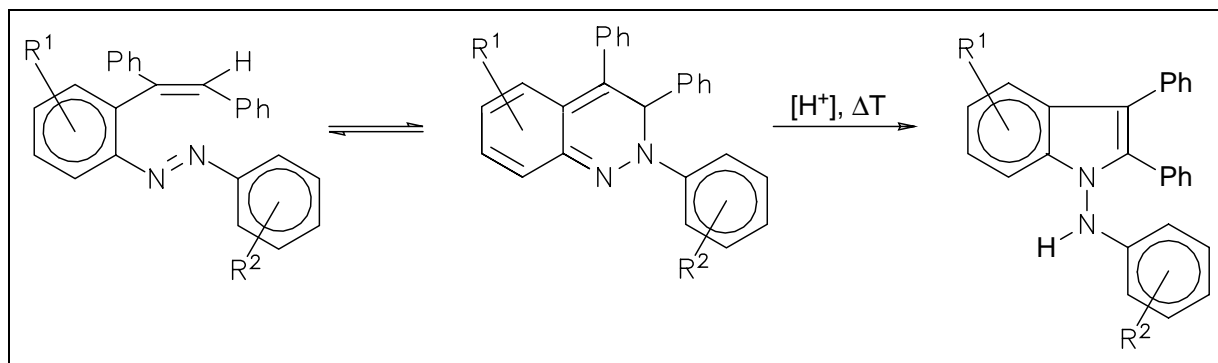


Abbildung 4.2: Isomerisierung der 1:1-Addukte zu den korrespondierenden N-Anilino-2,3-diphenylindolen

Die 1:1-Addukte **11-16** erwiesen sich bei RT als labile Verbindungen und isomerisierten langsam zu den korrespondierenden N-Anilino-2,3-diphenylindolen. Die Isomerisierung wird stark beschleunigt, wenn in 1-BuOH/HOAc-Lösungen bei 100 °C gearbeitet wird, den Bedingungen der rhodiumkatalysierten Indolsynthese aus Diazenderivaten und Diphenylacetylen (Abbildung 4.2). Dadurch konnte belegt werden, dass die Zyklisierung des 2-Stilbenylazobenzols zum N-Anilinoindol ohne Beteiligung des Übergangsmetalls stattfindet.

Die cobaltkatalysierte Synthese von **11-13** aus Diazenen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in meta-Position und nachfolgender HOAc-katalysierter Isomerisierung eröffnete den Zugang zu den Indolderivaten **18-20** (Abbildung 4.3), die in der rhodiumkatalysierten Indolsynthese nicht erhalten werden konnten. Der Grund liegt vermutlich in dem Orthometallierungsschritt, der im Falle der Rhodiumkatalyse durch grosse Substituenten in meta-Stellung verhindert wird. Nach erfolgter Orthometallierung ist die Zyklisierung des 2-Stilbenylazobenzols zum N-Anilinoindol vermutlich ohne Einschränkung möglich.

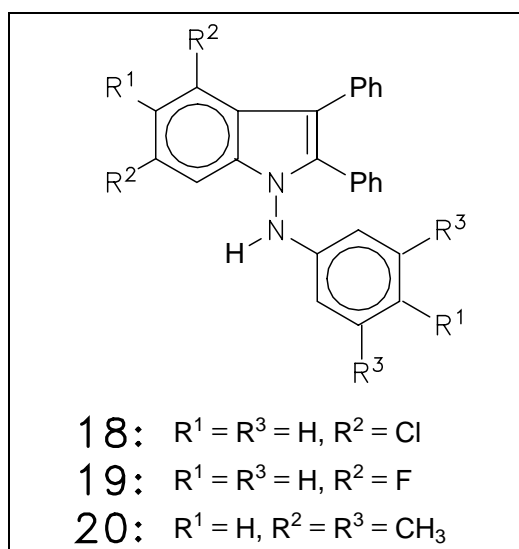


Abbildung 4.3: Die N-Anilino-2,3-diphenylindolderivate **18-20**

Um Informationen über den Isomerisierungsmechanismus eines 2-Stilbenylazobenzols zum N-Anilinoindol zu erhalten, wurden an **14** kinetische Untersuchungen durchgeführt. Dabei konnte folgendes Geschwindigkeitsgesetz ermittelt werden:

$$d[P]/dt = k_{\text{cat}} [\mathbf{14}][\text{HOAc}]^{0.6}$$

Die Aktivierungsenergie für die säurekatalysierte Umlagerung beträgt $E_a = 56 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$, während in Abwesenheit von Essigsäure ein Wert von $E_a = 54 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt wurde. In analoger Reihenfolge wurden für die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger Werte von $-136 \pm 7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $-191 \pm 14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erhalten (25 °C, 1-BuOH). Aufgrund dieser Daten ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht in der Protonierung von **14** zu sehen, sondern in der Ringschlussreaktion eines vermutlich intermediär gebildeten Allylkations, wie durch die stark negativen Aktivierungsentropien belegt wird.

In den Umsetzungen von Diazenen mit symmetrisch bzw. unsymmetrisch substituierten internen Alkinen wurden Mono- und Distilbenylazobenzole mit funktionalisierten Stilbenyleinheiten erhalten (Abbildung 4.4).

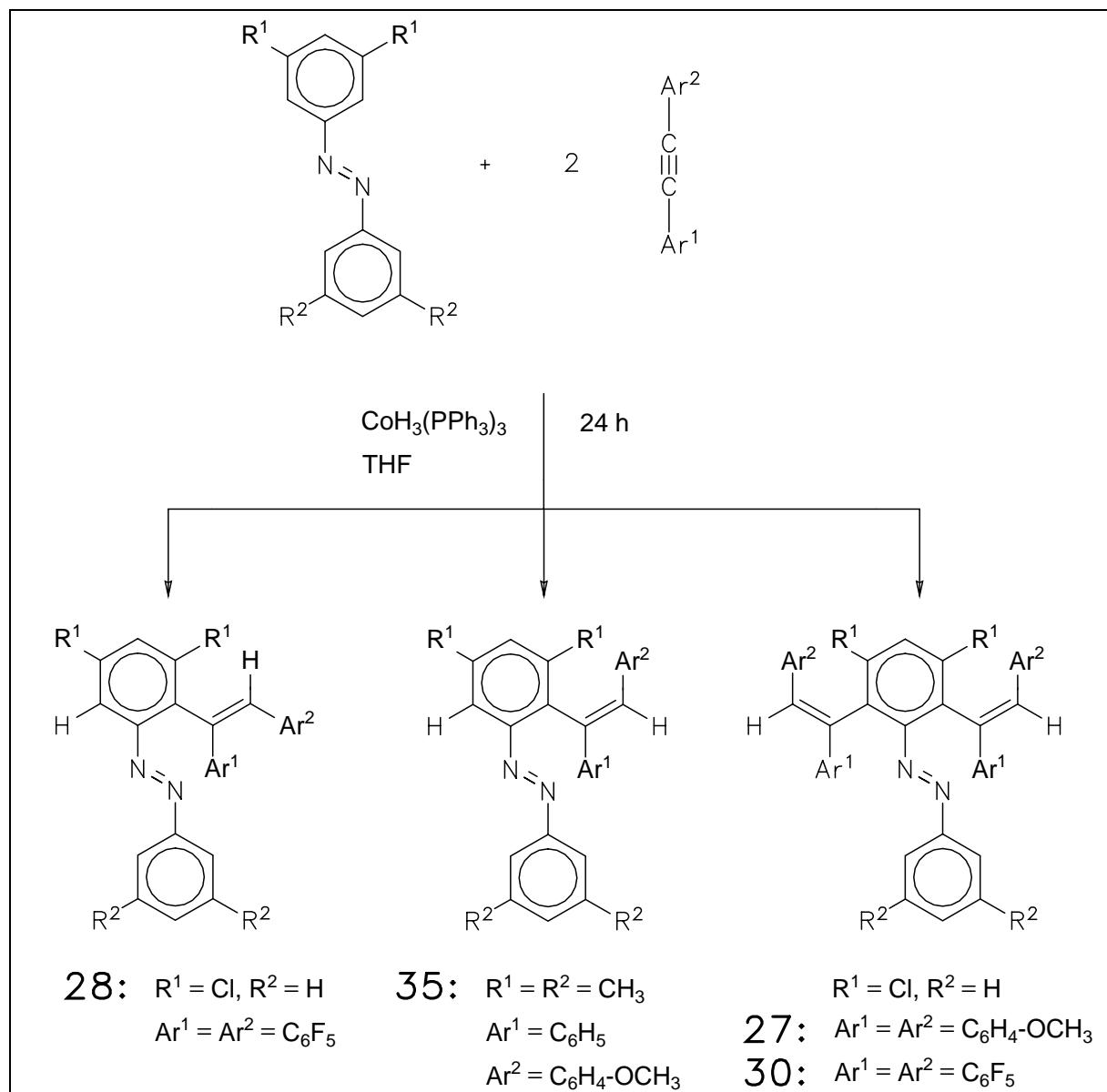


Abbildung 4.4: Synthese von Mono- und Distilbenzylazobenzenen durch Reaktion von 1,2-Diaryldiazenen mit funktionalisierten Alkinen

Die Verbindungen **27**, **28**, **30** und **35** konnten durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. In der Reaktion von 3,5-Dichlorazobenzol und Decafluortolan konnte erstmals ein 1:1- und ein 2:1-Addukt der Substrate mit unterschiedlicher Stereochemie der Stilbenzylsubstituenten isoliert werden, wobei **28** cis-Konfiguration und **30** trans-Konfiguration aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die Alkininsertion

in die Cobalt-Hydrid-Bindung zunächst zum cis-Insertionsprodukt führt und anschliessend eine Isomerisierung zum meist thermodynamisch stabileren trans-Produkt erfolgt, welche in Konkurrenz zur reduktiven Eliminierung eines 2-cis-Stilbenylazobenzols steht.

In der Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol und dem unsymmetrischen 4-Methoxytolan wurden erstmals regioisomere 1:1-Addukte beobachtet und getrennt. Dabei wird das Regioisomere **35** bevorzugt gebildet, welches den 4-Methoxyphenylsubstituenten am β -C-Atom der Stilbenyl-doppelbindung trägt.

Die besten Resultate bei der Umsetzung von 1,2-Diaryldiazenen mit internen Alkinen werden dann erzielt, wenn das Alkin zwei symmetrisch substituierte Phenylsubstituenten trägt. Elektronenziehende Methoxy- oder Fluorsubstituenten wie in 4,4'-Dimethoxytolan oder Decafluortolan, die die Elektronendichte der Dreifachbindung erniedrigen, bewirken dabei grössere Reaktionsgeschwindigkeiten und führen zu stabileren Produkten.

Mechanistische Untersuchungen des Katalysezyklus (Abbildung 4.4) belegen, dass der Katalysator-Precursor $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ molekularen Wasserstoff abspaltet, woraus die katalytisch aktive Spezies **A** resultiert. Die anschliessende Alkininsertion in die verbleibende Co-H-Bindung liefert die σ -Alkenylzwischenstufe **B** und erfolgt vor der Orthometallierung der Diazenkomponente zu **C**. Die Isomerisierung der Ligandensphäre in **C** ermöglicht die reduktive C-C-Eliminierung zum Schlüsselintermediat **D**. Durch die Substitution des 2-Stilbenylazobenzols mit einem Triphenylphosphin-Liganden wird die katalytisch aktive Spezies **A** (Weg 1) regeneriert, während die Insertion eines zweiten Diphenylacetylenmoleküls in die

Co-H-Bindung von **D** und die Orthometallierung des σ -N-koodinierten 2-Stilbenylazobenzols zur Zwischenstufe **E** führen.

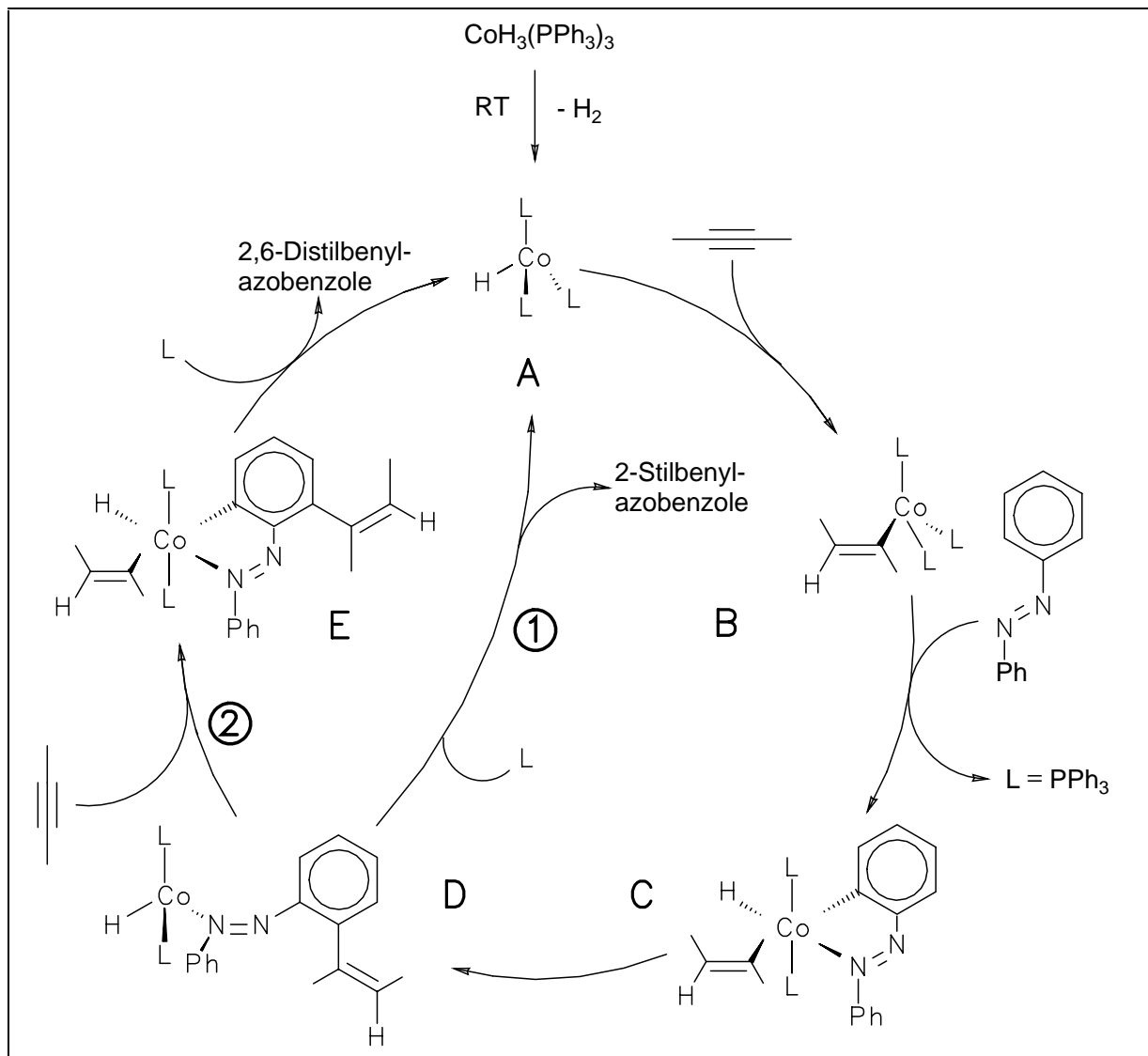


Abbildung 4.5: Postulierter Katalysezyklus

Eine erneute reduktive C-C-Eliminierung, gefolgt von der Dekomplexierung des 2:1-Addukts durch Substitution mit einem Phosphin-Liganden liefert ein 2,6-Distilbenylazobenzolderivat und bildet das Intermediat **A** zurück (Weg 2). Abschliessend gehen die Mono- und Distilbenylazobenzole eine thermische,

elektrocyclische Ringschlussreaktion zu den korrespondierenden 2,3-Dihydrocinnolinen mit Ausnahme der Fälle ein, in denen die Diazenkomponente sterisch anspruchsvolle Chlor- bzw. Methylsubstituenten in meta-Positionen trägt.

Die Zugabe von katalytischen Mengen an Essigsäure zur Substratlösung bewirkte eine vollständige Umsetzung, eine Herabsetzung der Reaktionsdauer von 24 auf 2 h sowie durch die alleinige Bildung von **10d** eine erhöhte Produktselektivität. Dies ist vermutlich auf die vermehrte Bildung der durch Wasserstoffeliminierung gebildeten katalytisch aktiven Spezies **A** und die dadurch bedingte grössere Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Die Darstellung des Katalysators erfolgte in einer Ar-Atmosphäre. Alle katalytischen Reaktionen wurden unter N₂ als Schutzgas durchgeführt. Diethylether, Petrolether, n-Hexan, THF und Toluol wurden mit Na-Sand, MeOH durch Umsetzung mit Mg-Spänen, Methylenchlorid mit K₂CO₃ getrocknet, destilliert und mit N₂ gesättigt aufbewahrt. Ethanol und Wasser wurden im Ultraschallbad unter Ölpumpenvakuum entgast und ebenfalls unter N₂ aufbewahrt. Zur Säulenchromatographie wurden jeweils unter Hochvakuum entgastes Al₂O₃ (Fa. ICN, neutral, Akt. I) und Kieselgel 60 (Fa. Merck, 230 - 400 mesh) verwendet. Die Dimensionen der Chromatographiesäulen betragen l = 30 cm und Ø = 2,5 cm sowie l = 40 cm und Ø = 2 cm. Für die Belichtungsversuche wurde eine 20 W/12 V-Laborhandlampe (Fa. Osram) verwendet. Probenvorbereitung für die analytische HPLC: 500 µl der Reaktionslösung wurden entnommen, zur Trockne abgezogen und in 500 µl CH₃CN aufgenommen.

Folgende Methoden und Geräte dienen zur Aufnahme der Spektren:

- HPLC:

präparativer Aufbau: Knauer HPLC-Pumpe 64, präparativer Pumpenkopf, Säule: Nucleosil 120 C18 (250 x 32 mm) mit Vorsäule (30 x 32 mm), Probenschleife 1 ml, Elutionsmittel CH₃CN/H₂O = 5/1 (v/v), Flußrate 30 ml/min; Detektion mit Knauer UV/VIS-Filter-Photometer mit Deuteriumlampe bei λ = 220 nm, Shimadzu C-R3A Chromatopac-Integrator.

analytischer Aufbau: Knauer HPLC-Pumpe 64, semipräparativer Pumpenkopf, Säule: Spherisorb ODS2 5 µm (250 x 8 mm) mit Vorsäule (30 x 8 mm), Probenschleife 20 µl, Elutionsmittel CH₃CN/H₂O = 5/1 (v/v), Flußrate 5 ml/min; Detektion mit Knauer UV/VIS-Filter-Photometer mit Deuteriumlampe bei λ = 220 nm, Shimadzu C-R6A Chromatopac-Integrator.

Schwankungen der im Text angegebenen Retentionszeiten bis zu 1.0 min sind aufgrund des Laufmittelverhältnisses, Schwankungen der Umgebungstemperatur sowie der Güte der verwendeten Säule möglich.

- **EA**: Carlo Elemental Analyser 1106 (CHN) bzw. 1108 (CHNS).
- **IR**: Perkin-Elmer 983 und FT IR 1600; Feststoffe wurden als KBr-Preßlinge und Lösungen unter Kompensation der Lösungsmittel in CaF_2 -Küvetten vermessen.
- **MS**: Jeol MStation 700, Varian MAT 212.
- **NMR**: Jeol FT-JNM-LA 400, Jeol FT-JNM-EX 270.
- **UV/VIS**: Shimadzu UV-3101 PC. Die Messungen erfolgten in Quarzglasküvetten (Fa. Helma, $d = 0,1$ bzw. $1,0$ cm).

Azobenzol (Fa. Merck), Nitrosobenzol (Fa. Aldrich) und Diphenylacetylen (Fa. Fluka) wurden wie erhalten eingesetzt.

Die Synthese der folgenden Verbindungen erfolgte nach Literaturvorschrift:

$\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$,⁶⁷ 4,4'-Dimethyltolan,⁶⁸ 4,4'-Dimethoxytolan,⁶⁸ 4-Methyltolan,⁶⁹ 4-Methoxytolan,⁶⁹ 4-Nitrotolan,⁶⁹ Tribrommethylen,⁷⁰ Pentabromethan,⁷⁰ Tetrabromethen,⁷¹ Kupfer(I)-iodid,⁷² Decafluortolan.⁷³

Die symmetrische 1,2-Diaryldiazene 4,4'-Dichlorazobenzol (51 %), 4,4'-Dimethylazobenzol (43 %) und 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol (57 %) wurden durch Kondensation der entsprechenden Aniline in Gegenwart eines Kupfer(I)-chlorid-Pyridin-Katalysators,⁷⁴ die unsymmetrischen Diazene 3,5-Dichlorazobenzol (51 %) sowie 3,5-Difluorazobenzol (53 %) wurden durch Kondensation der korrespondierenden halogenierten Aniline mit Nitrosobenzol in essigsaurem Medium erhalten.⁷⁵

5.2 Katalytische Umsetzungen zwischen Azobenzolderivaten und Diphenylacetylen

Die folgenden Reaktionen wurden in Abhängigkeit von der Löslichkeit des 1,2-Diaryldiazens entweder in Et_2O oder THF als Lösungsmittel durchgeführt, bei

leicht löslichen Diazenen wurde bevorzugt Et₂O verwendet. Die generelle Arbeitsweise wird detailliert in Abschnitt 5.2.1 geschildert, davon abweichende Beobachtungen, Arbeitsweisen und Aufarbeitungsschritte werden, falls notwendig, bei den einzelnen Umsetzungen aufgeführt.

5.2.1 Umsetzung von Azobenzol mit Diphenylacetylen

Die im folgenden beschriebene Ansatzgröße eignet sich direkt zur säulenchromatographischen Aufarbeitung. Dabei sind stets die Gegensätze zwischen einer guten Trennleistung und einer hohen Ausbeute gegeneinander abzuwägen. Im Anschluß an die Beschreibung der cobaltkatalysierten Umsetzung wird die säurekatalysierte Isomerisierung des 1:1-Addukts zum korrespondierenden N-Anilinoindol geschildert.

5.2.1.1 2,3,4-Triphenyl-2,3-dihydrocinnolin 14 und 2,3,4-Triphenyl-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin 10d

364 mg (2.0 mmol) Azobenzol und 713 mg (4.0 mmol) Diphenylacetylen werden in einem Schlenkrohr unter Rühren in 3 ml Et₂O gelöst. Danach werden ca. 350 mg (0.41 mmol) CoH₃(PPh₃)₃ zugegeben, wobei eine leichte Gasentwicklung zu beobachten ist und die Lösung augenblicklich zäher wird. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich binnen 1 min von orange über schwarz-grün und dunkelbraun nach dunkelrot. Nach 24-stündigem Rühren der Lösung bei RT werden 10 ml Et₂O und 5 g Al₂O₃ zugegeben und die Lösung zur Trockne abgezogen. Dann wird an Al₂O₃ mit Petrolether/THF = 20/1 (v/v) chromatographiert. Die direkt nach dem gelben Band aus Azobenzol, Tolan und Triphenylphosphin eluierte orange Fraktion wird gesammelt und durch Schneiden einer Mischfraktion möglichst exakt von der darauffolgenden dunkelroten Fraktion getrennt. Anschließend werden beide Fraktionen vom Lösungsmittel befreit. Man isoliert auf diese Weise 219 mg (0.61

mmol, 30%) eines orangeroten Öls von 2,3,4-Triphenyl-2,3-dihydrocinnolin **14** und 70 mg (0.13 mmol, 7 %) eines dunkelroten Pulvers von 2,3,4-Triphenyl-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10d** (Umsatzzahl: (mmol **14** + mmol **10d**)/mmol Katalysator: 1.9). Das orangerote Öl wurde anschließend mittels präp. HPLC von anhaftenden Substratresten befreit. Man erhält 102 mg (0.28 mmol) hochreines **14**.

2,3,4-Triphenyl-2,3-dihydrocinnolin **14**:

MS: EI (70 eV) m/z (%): 360 (24) [M]⁺, 283 (100) [M - Ph]⁺, 182 (44) [M - Ph-C=C-Ph]⁺, 178 (94) [Ph-C=C-Ph]⁺; FD m/z 360 [M]⁺.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.75 - 6.97 (m, 20H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, PhC=CHPh (11H)).

¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 116.3 (C-6), 122.9 (C-8 und C-12), 126.7 (C-18), 127.0 (C-16 und C-20), 127.2 (C-18'), 127.9 (C-17 und C-19), 128.2 (C-17' und C-19'), 128.6 (C-5), 128.7 (C-9 und C-11), 129.2 (C-16' und C-20'), 129.8 (C-3), 130.6 (C-10), 131.1 (C-4), 131.9 (C-14), 137.3 (C-15'), 140.2 (C-2), 140.4 (C-15), 143.9 (C-13), 150.8 (C-1), 152.8 (C-7).

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹cm⁻¹]): 499 (800), 300 (23500).

HPLC (CH₃CN/H₂O = 5/1 (v/v), 5ml/min) Retentionszeit [min] (Integrierte Peakfläche): 5.1 (6.5 x 10⁴) **7**, 7.9 (6.5 x 10⁴) unbekannt, 9.1 (2.2 x 10⁶) **14**, 10.8 (1.5 x 10⁵) unbekannt. Aus diesen HPLC-Daten kann auf einen Anteil von **14** von über 90 % geschlossen werden. Aufgrund eines einzigen Signals im FD-MS bei m/z = 360 wird vermutet, daß die beiden Verunreinigungen ebenfalls Isomere von 2,3,4-Triphenyl-2,3-dihydrocinnolin sind.

2,3,4-Triphenyl-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10d**:

MS: EI (70 eV) m/z (%): 537 (90) [M]⁺, 461 (46) [M - Ph]⁺, 360 (74) [M - Ph-C=C-Ph]⁺, 268 (100) [M - N-Ph, - Ph-C=C-Ph]⁺, 180 (98) [Ph-C=C-Ph]⁺; FD m/z 537 [M]⁺.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.55 - 6.90 (m, 27H, 3-H, Ph-H und Ph-C=C-HPh), 6.43 (d, 3H, 5-H, 6-H, 7-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹cm⁻¹]): 511 (13500), 293 (38000).

Elementaranalyse:	$C_{40}H_{30}N_2$ (538.7)
Berechnet:	C: 89.19 % H: 5.61 % N: 5.20 %
Gefunden:	C: 88.27 % H: 5.64 % N: 4.33 %

5.2.1.2 Isomerisierung von 2,3,4-Triphenyl-2,3-dihydrocinnolin **14** zu N-Anilino-2,3-diphenylindol **7**

10 mg (2.77×10^{-5} mol) des orangeroten Öls von **14** wurden in 3 ml 1-BuOH und 1.6 μ l HOAc ($[14] = [HOAc] = 9.25 \times 10^{-3}$ mol/l) gelöst und auf 100° C erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselte innerhalb von 5 min von orangerot nach gelb und eine intensive blaue Fluoreszenz ($\lambda_{exc} = 366$ nm) wurde beobachtet. Die Reaktion war nach 30 min beendet. Die HPLC-Analyse zeigte einen Anstieg der Indolkonzentration von **7** (integrierte Peakfläche = 4.7×10^6) auf Kosten des 1:1-Addukts **14** (integrierte Peakfläche = 1.8×10^4).

5.2.2 Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit Diphenylacetylen

5.2.2.1 2-(trans-Stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **11** und 2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **9a**

1004 mg (4.0 mmol) 3,5-Dichlorazobenzol, 1426 mg (8.0 mmol) Diphenylacetylen und 520 mg (0.61 mmol) $CoH_3(PPh_3)_3$ in 20 ml THF wurden verwendet. Die Farbe der Lösung änderte sich aufgrund der im Bereich um 500 nm schwächeren Absorption der Stilbenylazobenzole vgl. mit den 2,3-Dihydrocinnolinen nur von orange nach schwarz. Nach dem 24-stündigem Rühren wurde zunächst das THF entfernt, der schwarze Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und erst dann 5 g Al_2O_3 zugegeben, da in Gegenwart von THF nur ein zähes Öl verbleibt, welches nicht als homogene Schicht auf die Al_2O_3 -Säule gepackt werden kann. Ausbeute nach der Säulenchromatographie: 200 mg eines orangen Pulvers von 2-(trans-

Stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **11** (0.47 mmol, 12 %) und Substratresten, 838 mg (1.38 mmol, 36 %) eines orangen Pulvers von 2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **9a** (Umsatzzahl 3.0). Wegen der Unlöslichkeit von **11** in CH₃CN wurde dieses ein weiteres Mal an Al₂O₃ mit Petrolether/THF = 20/1 (v/v) chromatographiert. Man erhält 105 mg hochreines **11**.

2-(trans-Stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **11**:

MS: FD m/z 429 [M]⁺.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.53 - 6.74 (m, 18H, 4-H, 6-H, 8-H, 9-H 10-H, 11-H, 12-H, PhC=CHPh (11H)).

¹³C-NMR (67.7 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 115.1 (C-6), 123.3 (C-8 und C-12), 126.5 (C-16 und C-20), 127.2 (C-18), 127.5 (C-18'), 128.2 (C-17 und C-19), 128.3 (C-16' und C-20'), 128.4 (C-17' und C-19'), 128.9 (C-9 und C-11), 131.1 (C-10), 131.7 (C-14), 132.0 (C-4), 134.8 (C-5), 135.3 (C-3), 135.9 (C-2), 136.9 (C-15), 137.3 (C-15'), 141.7 (C-13), 152.3 (C-7), 152.4 (C-1).

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 455 (400), 302 (39700).

HPLC (CH₃CN/H₂O = 5/1 (v/v), 5ml/min) Retentionszeit [min] (Integrierte Peakfläche): 6.2 (2.3 x 10⁴) **18**, 12.0 (1.8 x 10⁶) **11**.

Elementaranalyse: C₂₆H₁₈Cl₂N₂ (429.4)

Berechnet: C: 72.73 % H: 4.23 % N: 6.52 %

Gefunden: C: 72.92 % H: 4.32 % N: 6.06 %

2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **9a**:

MS: FD m/z 607 [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 505 (700), 291 (55900).

Elementaranalyse: C₄₀H₂₈Cl₂N₂ (607.6)

Berechnet: C: 79.07 % H: 4.65 % N: 4.61 %

Gefunden: C: 79.69 % H: 4.80 % N: 5.09 %N

5.2.2.2 Isomerisierung von 2-(trans-Stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **11** zu N-Anilino-2,3-diphenyl-4,6-dichlorindol **18**

103.5 mg (0.24 mmol) **11**, gelöst in 3 ml 1-BuOH und 13.80 μl HOAc ($[\mathbf{11}] = [\text{HOAc}] = 8.03 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$), wurden auf 110° C erhitzt. Die Farbe der Lösung änderte sich binnen 30 min von orange nach hellgelb und eine blaue Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$) wurde beobachtet. Die Reaktion wurde nach 2.5 h abgebrochen, das Lösungsmittel entfernt und ein hellgelber Rückstand erhalten. HPLC-Analyse: (7.5 min, Anfangswert: area = 2.6×10^4 , Endwert: area = 1.5×10^6) **18**; (13.9 min, Anfangswert: area = 1.2×10^6 , Endwert: area = 1.4×10^5) **11**.

N-Anilino-2,3-diphenyl-4,6-dichloroindol **18**:

MS: FD m/z 428 $[\text{M}]^+$.

^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.34 - 7.10 (m, 13H, 5-H, 11-H, 13-H, Ph-H (10 H)), 6.90 (t, 1H, 12-H), 6.84 (s, 1H, 7-H), 6.58 (s, 1H, 8-H), 6.48 (d, 2H, 10-H, 14-H).

^{13}C -NMR (67.7 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 109.4 (C-7), 113.3 (C-10 und C-14), 115.9 (C-3), 122.1 (C-12), 123.3 (C-5), 127.5 (C-18'), 127.9 (C-3a), 128.0 (C-16' und C-20'), 128.7 (C-16 und C-20), 128.9 (C-18), 129.2 (C-4), 129.5 (C-6), 130.2 (C-11 und C-13), 131.2 (C-17' und C-19'), 131.6 (C-15), 132.8 (C-17 und C-19), 134.4 (C-15'), 138.5 (C-7a), 140.4 (C-2), 147.3 (C-9).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm]: 307.

5.2.3 Umsetzung von 3,5-Difluorazobenzol mit Diphenylacetylen

5.2.3.1 2-(trans-Stilbenyl)-3,5-difluorazobenzol **12** und 2,3,4-Triphenyl-5,7-difluor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10b**

872 mg (4.0 mmol) 3,5-Difluorazobenzol, 1426 mg (8.0 mmol) Diphenylacetylen und 745 mg (0.88 mmol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ in 3 ml Et_2O wurden verwendet. Die Farbe der Lösung wechselte binnen 2 min von orange über schwarz nach dunkelrot. Ausbeute nach der Säulenchromatographie: 985 mg eines orangen

Öls von 2-(trans-Stilbenyl)-3,5-difluorazobenzol **12** (2.48 mmol, 62 %) und Substratresten, 223 mg (0.39 mmol, 10 %) eines roten Pulvers von 2,3,4-Triphenyl-5,7-difluor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10b** (Umsatzzahl 3.3). Ausbeute nach der präparativen HPLC: 575 mg eines orangen Pulvers von **12**.

2-(trans-Stilbenyl)-3,5-difluorazobenzol **12**:

MS: FD m/z 396 [M]⁺.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.59 - 6.90 (m, 18H, 4-H, 6-H, 8-H, 9-H 10-H, 11-H, 12-H, PhC=CHPh (11H)).

¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 99.4 (dd, ²J(F,F) = 23 Hz, ⁴J(F,F) = 4 Hz, C-6), 105.9 (t, ²J(F,F) = 26 Hz, C-4), 123.2 (C-8 und C-12), 124.3 (dd, ²J(F,F) = 19 Hz, ⁴J(F,F) = 4 Hz, C-2), 126.5 (C-16 und C-20), 127.2 (C-18'), 127.5 (C-18), 128.1 (C-17' und C-19'), 128.4 (C-16' und C-20'), 128.5 (C-17 und C-19), 128.9 (C-9 und C-11), 131.6 (C-12), 132.1 (C-15'), 132.6 (C-14), 137.2 (C-15), 142.6 (C-13), 152.4 (C-7), 152.5 (C-1), 160.6 (dd, ¹J(F,F) = 245 Hz, ³J(F,F) = 12 Hz, C-5), 162.6 (dd, ¹J(F,F) = 246 Hz, ³J(F,F) = 12 Hz, C-3).

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 302 (23400).

HPLC (CH₃CN/H₂O = 5/1 (v/v), 5ml/min) Retentionszeit [min] (Integrierte Peakfläche): 7.3 (5.2 x 10⁶) **12**, 10.1 (8.5 x 10⁴) [H(PhC=CPh)₂H].

Elementaranalyse: C₂₆H₁₈F₂N₂ (396.4)

Berechnet: C: 78.77 % H: 4.58 % N: 7.07 %

Gefunden: C: 79.19 % H: 4.72 % N: 6.78 %

2,3,4-Triphenyl-5,7-difluor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10b**:

MS: FD m/z 574 [M]⁺.

Elementaranalyse: C₄₀H₂₈F₂N₂ (574.7)

Berechnet: C: 83.60 % H: 4.91 % N: 4.87 %

Gefunden: C: 82.03 % H: 5.35 % N: 3.15 %

5.2.3.2 Isomerisierung von 2-(trans-Stilbenyl)-3,5-difluorazobenzol **12** zu N-Anilino-2,3-diphenyl-4,6-difluorindol **19**

23.6 mg (5.96 μmol) **12**, gelöst in 5 ml 1-BuOH und 3.40 μl HOAc ([**12**] = [HOAc] = 1.19×10^{-2} mol/l), wurden für 2.5 h auf 115 °C erhitzt. HPLC-Analyse: (4.3 min, Anfangswert: area = 7.8×10^4 , Endwert: area = 9.3×10^5) **19**, (7.3 min, Anfangswert: area = 6.2×10^5 , Endwert: area = 5.6×10^4) **12**.

N-Anilino-2,3-diphenyl-4,6-difluorindol **19**:

MS: EI m/z (%): 396 (95) [M]⁺, 319 (50), [M - Ph]⁺, 358 (10) [M - 2F]⁺, 304 (100) [M - NH-Ph]⁺.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.35 - 7.14 (m, 12H, 11-H, 13-H, Ph-H (10 H)), 6.89 (t, 1H, ³J(H,H) = 7 Hz, 12-H), 6.85 (dd, 1H, ³J(H,F) = 9 Hz, ⁴J(H,H) = 2 Hz, 7-H), 6.66 (dt, 1H, ³J(H,F) = 9 Hz, ⁴J(H,H) = 2 Hz, 5-H), 6.53 (s, 1 H, 8-H), 6.48 (dd, 2 H, ³J(H,H) = 8 Hz, ⁴J(H,H) = 1 Hz, 10-H, 14-H).

¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 92.8 (dd, ²J(F,F) = 26 Hz, ⁴J(F,F) = 4 Hz, C-7), 97.0 (t, ²J(F,F) = 24 Hz, C-5), 110.5 (dd, ²J(F,F) = 19 Hz, ⁴J(F,F) = 2 Hz, C-3a), 112.7 (C-10 und C-14), 113.1 (C-3), 121.4 (C-12), 126.5 (C-18'), 127.8 (C-16' und C-20'), 128.2 (C-16 und C-20), 128.3 (C-18), 129.5 (C-11 und C-13), 129.6 (C-15), 130.78 (C-17' und C-19'), 130.81 (C-17 und C-19), 133.9 (C-15'), 138.3 (C-2), 137.8 (t, ²J(F,F) = 12 Hz, C-7a), 146.7 (C-9), 156.5 (dd, ¹J(F,F) = 252 Hz, ³J(F,F) = 14 Hz, C-4), 159.7 (dd, ¹J(F,F) = 240 Hz, ³J(F,F) = 12 Hz, C-6).

¹⁹F-NMR (376.0 MHz, CDCl₃, CFCl₃ als externer Standard) δ (ppm): -111.3 (C-4-F), -113.7 (C-6-F).

5.2.4 Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit Diphenylacetylen

5.2.4.1 2-(trans-Stilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **13** und 2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **9c**

953 mg (4.0 mmol) 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol, 1426 mg (8.0 mmol) Diphenylacetylen und 700 mg (0.82 mmol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ in 20 ml THF wurden verwendet. Ausbeute nach der Säulenchromatographie: 890 mg eines orangen Öls von 2-(trans-Stilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **13** (2.13 mmol, 53 %) und Substratresten, 134 mg (0.22 mmol, 6 %) eines orangen Pulvers von 2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **9c** (Umsatzzahl = 2.9). Ausbeute nach der präparativen HPLC: 100 mg eines orangen Pulvers von **13**.

2-(trans-Stilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **13**:

MS: FD m/z 416 $[\text{M}]^+$ und 208 $[\text{M}]^{2+}$.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.35 - 6.87 (m, 16H, 4-H, 6-H, 8-H, 10-H, 12-H, PhC=CHPh (11H)), 2.35 (s, 3H, 21'-H), 2.22 (s, 6H, 22-H und 22'-H), 2.06 (s, 3H, 21-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.7 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 19.5 (C-21), 21.2 (C-22 und C-22'), 21.3 (C-21'), 113.7 (C-6), 120.7 (C-8 und C-12), 126.5 (C-16 und C-20), 126.8 (C-18), 127.0 (C-18'), 128.1 (C-17 und C-19), 128.2 (C-17' und C-19'), 128.5 (C-16' und C-20'), 129.7 (C-14), 132.1 (C-10), 133.7 (C-4), 136.9 (C-3), 137.5 (C-15), 137.7 (C-15'), 138.0 (C-5), 138.3 (C-9 und C-11), 138.4 (C-2), 143.4 (C-13), 150.9 (C-1), 153.2 (C-7).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 306 (11300).

HPLC ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 5/1$ (v/v), 5ml/min) Retentionszeit [min] (Integrierte Peakfläche): 10.7 (1.4×10^5) **20**, 21.9 (2.8×10^6) **13**.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (416.6)

Berechnet: C: 86.50 % H: 6.77 % N: 6.72 %

Gefunden: C: 84.09 % H: 6.68 % N: 6.29 %

2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **9c**:

MS: FD m/z 595 [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 459 (1200), 295 (51300).

Elementaranalyse: C₄₄H₃₈N₂ (594.8)

Berechnet: C: 88.85 % H: 6.44 % N: 4.71 %

Gefunden: C: 88.73 % H: 6.57 % N: 4.73 %

5.2.4.2 Isomerisierung von 2-(trans-Stilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **13 zu N-3,5-Dimethylanilino-2,3-diphenyl-4,6-dimethylindol **20****

63.6 mg (0.15 mmol) **13**, gelöst in 4 ml 1-BuOH und 8.74 μl HOAc ([**13**] = [HOAc] = 3.82 x 10⁻² mol/l), wurden für 2 h auf 110° C erhitzt. HPLC-Analyse: (8.2 min, Anfangswert: area = 8.7 x 10⁴, Endwert: area = 3.5 x 10⁶) **20**; (22.2 min, Anfangswert: area = 2.4 x 10⁶, Endwert: area = 8.7 x 10⁴) **13**.

N-3,5-Dimethylanilino-2,3-diphenyl-4,6-dimethylindol **20**:

MS: FD m/z 416 [M]⁺.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.35 - 7.11 (m, 11H, 5-H, Ph-H (10 H)), 6.95 (t, 1H, 12-H), 6.75 (s, 1H, 7-H), 6.53 (s, 1H, 8-H), 6.35 (d, 2H, 10-H, 14-H), 2.37 (s, 3H, 22'-H), 2.20 (s, 6H, 23-H und 23'-H), 2.14 (s, 3H, 22-H).

¹³C-NMR (67.7 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21.1 (C-23), 22.2 (C-22 und C-22'), 22.3 (C-23'), 108.3 (C-7), 111.1 (C-10 und C-14), 116.3 (C-3), 123.0 (C-12), 123.2 (C-5), 124.4 (C-3a), 125.2 (C-18'), 127.2 (C-18), 128.0 (C-6), 128.2 (C-16' und C-20'), 128.4 (C-4, C-16 und C-20), 131.2 (C-17' und C-19'), 131.7 (C-17 und C-19), 132.6 (C-15), 133.3 (C-15'), 137.3 (C-11 und C-13), 137.8 (C-7a), 139.8 (C-2), 148.3 (C-9).

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm]: 304.

5.2.5 Umsetzung von 4,4'-Dichlorazobenzol mit Diphenylacetylen

5.2.5.1 2-(4-Chlorphenyl)-3,4-diphenyl-6-chlor-2,3-dihydrocinnolin **15** und 2-(4-Chlorphenyl)-3,4-diphenyl-6-chlor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10e**

1004 mg (4.0 mmol) 4,4'-Dichlorazobenzol, 1426 mg (8.0 mmol) Diphenylacetylen und 235 mg (0.28 mmol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ in 20 ml THF wurden verwendet. Ausbeute nach der Säulenchromatographie: 614 mg eines roten Öls von 2-(4-chlorphenyl)-3,4-diphenyl-6-chlor-2,3-dihydrocinnolin **15** (1.43 mmol, 36 %) und Substratresten, 132 mg (0.21 mmol, 5 %) 2-(4-Chlorphenyl)-3,4-diphenyl-6-chlor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10e** (TON 5.9). Ausbeute nach der präparativen HPLC: 150 mg **15**.

2-(4-Chlorphenyl)-3,4-diphenyl-6-chlor-2,3-dihydrocinnolin **15**:

MS: FD m/z 429 $[\text{M}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.70 - 6.95 (m, 18H, 3-H, 5-H, 6-H, 8-H, 9-H, 11-H, 12-H, PhC=CHPh (11H)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.7 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 117.6 (C-6), 124.3 (C-8 und C-12), 127.0 (C-16 und C-20), 127.5 (C-18), 128.1 (C-17 und C-19), 128.3 (C-18'), 128.4 (C-17' und C-19'), 128.5 (C-5), 129.0 (C-3), 129.1 (C-9 und C-11), 129.2 (C-16' und C-20'), 130.0 (C-4), 131.7 (C-14), 136.8 (C-15'), 137.2 (C-10), 138.4 (C-15), 142.0 (C-2), 143.3 (C-13), 149.0 (C-1), 151.1 (C-7)

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 505 (2200), 309 (22700).

HPLC ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 5/1$ (v/v), 5ml/min) Retentionszeit [min] (Integrierte Peakfläche): 17.0 (5.3×10^4) unbekannt, 19.3 (2.1×10^6) **15**, 20.4 (7.2×10^4) unbekannt.

2-(4-Chlorphenyl)-3,4-diphenyl-6-chlor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10e**:

MS: FD m/z 607 $[\text{M}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 515 (11400), 289 (44700).

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (606.7)

Berechnet: C: 79.07 % H: 4.65 % N: 4.61 %

Gefunden: C: 78.59 % H: 4.73 % N: 4.32 %

5.2.5.2 Isomerisierung von 2-(4-Chlorphenyl)-3,4-diphenyl-6-chlor-2,3-dihydrocinnolin **15** zu N-(4-Chloranilino)-2,3-diphenyl-5-chlorindol **21**

74 mg (1.72×10^{-4} mol) **15**, gelöst in 3 ml 1-BuOH und 9.85 μ l HOAc ([**15**] = [HOAc] = 5.73×10^{-2} mol/l), wurden für 1 h auf 100° C erhitzt. HPLC-Analyse: (8.45 min, Anfangswert: Peakfläche = 1.4×10^5 , Endwert: Peakfläche = 7.3×10^5) **21**; (19.4 min, Anfangswert: Peakfläche = 6.8×10^5 , Endwert: Peakfläche = 4.0×10^4) **15**; analysenreines **21** hatte eine Retentionszeit von 8.48 min.

5.2.6 Umsetzung von 4,4'-Dimethylazobenzol mit Diphenylacetylen

5.2.6.1 2-(4-Methylphenyl)-3,4-diphenyl-6-methyl-2,3-dihydrocinnolin **16** und 2-(4-Methylphenyl)-3,4-diphenyl-6-methyl-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10f**

841 mg (4.0 mmol) 4,4'-Dimethylazobenzol, 1426 mg (8.0 mmol) Diphenylacetylen und 350 mg (0.41 mmol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ in 20 ml Et_2O wurden verwendet. Ausbeute nach der Säulenchromatographie: 430 mg eines orange-roten Öls von 2-(4-Methylphenyl)-3,4-diphenyl-6-methyl-2,3-dihydrocinnolin **16** (1.10 mmol, 28 %) und Substratresten, 240 mg (0.42 mmol, 11 %) eines dunkelroten Pulvers von 2-(4-Methylphenyl)-3,4-diphenyl-6-methyl-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10f** (Umsatzzahl = 3.7). Ausbeute nach der präparativen HPLC: 93 mg **16**.

2-(4-Methylphenyl)-3,4-diphenyl-6-methyl-2,3-dihydrocinnolin **16**:

MS: FD m/z 389 [M]⁺.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.68 - 6.98 (m, 18H, 3-H, 5-H, 6-H, 8-H, 9-H, 11-H, 12-H, PhC=CHPh (11H)), 2.32 (s, 3H, 4- CH_3), 2.31 (s, 3H, 10- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.7 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 21.4 (C-21, C-21'), 116.0 (C-6), 122.8 (C-8 und C-12), 126.6 (C-18), 127.0 (C-16 und C-20), 127.1 (C-18'), 127.9 (C-17 und C-19), 128.1 (C-17' und C-19'), 129.2 (C-9 und C-11), 129.4 (C-16' und C-20'), 129.5 (C-3 und C-5), 132.0 (C-14), 137.4 (C-15'), 140.2 (C-4 und C-10), 140.8 (C-15), 141.4 (C-2), 144.0 (C-13), 148.8 (C-1), 151.1 (C-7).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 305 (11200), 460 (200).

HPLC ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 5/1$ (v/v), 5ml/min) Retentionszeit [min] (Integrierte Peakfläche): 6.8 (2.3×10^4) **22**, 13.0 (6.1×10^5) **16**.

2-(4-Methylphenyl)-3,4-diphenyl-6-methyl-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **10f**:

MS: FD m/z 567 [M] $^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 523 (14000), 292 (52100).

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_2$ (566.8)

Berechnet: C: 89.11 % H: 6.05 % N: 4.94 %

Gefunden: C: 87.50 % H: 6.90 % N: 3.30 %

5.2.6.2 Isomerisierung von 2-(4-Methylphenyl)-3,4-diphenyl-6-methyl-2,3-dihydrocinnolin **16** zu N-(p-Toluidino)-2,3-diphenyl-5-methylindol **22**

25 mg (6.43×10^{-5} mol) **16**, gelöst in 3 ml 1-BuOH und 3.86 μl HOAc ($[\mathbf{16}] = [\text{HOAc}] = 2.14 \times 10^{-2}$ mol/l), wurden für 1 h auf 100 °C erhitzt. HPLC-Analyse: (5.76 min, Anfangswert: Peakfläche = 1.1×10^5 , Endwert: Peakfläche = 1.3×10^6) **22**; (11.3 min, Anfangswert: Peakfläche = 8.2×10^5 , Endwert: Peakfläche = 2.3×10^4) **16**; analysenreines **22** hatte eine Retentionszeit von 5.78 min.

5.2.7 Isomerisierung von 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3,4-diphenyl-6,8-dimethyl-2,3-dihydrocinnolin **23** zu 2,3-Diphenyl-5,7-dimethylindol **25**

220 mg (0.51 mmol) frisch präpariertes **23** wurden in 20 ml 1-BuOH gelöst und danach 29 μ l (0.51 mmol) HOAc zugegeben. Die rote Lösung wurde anschließend unter Rühren auf 100 °C erhitzt, ihre Farbe wechselte dabei binnen 5 min nach schwarz. Die Lösung wurde noch eine Stunde gerührt und danach das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende schwarze Rückstand wurde mittels präparativer HPLC gereinigt. Man isoliert 30 mg (0.10 mmol, 20 %) 2,3-Diphenyl-5,7-dimethylindol **25** und 10 mg einer Mischung aus zwei Verbindungen, die nicht vollständig mittels NMR charakterisiert werden konnten, aber das FD-Massenspektrum dieser Fraktion mit seinem Peak bei $m/z = 431 [M]^+$ und die verschiedenen Retentionszeiten (10.4 min vgl. mit 28.2 min für **23**) in der analytischen HPLC deuten auf die Bildung des N-Anilinoindols **24** hin.

2,3-Diphenyl-5,7-dimethylindol **25**:

MS: EI (70 eV) m/z (%): 298 (100) $[M]^+$, 220 (10) $[M - Ph]^+$, 178 (18) $[Ph-C=C-Ph]^+$; FD m/z 297 $[M]^+$.

1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.01 (s, br, 1H, N-H), 7.46 - 7.24 (m, 11H, Ph-H and 4-H), 6.90 (s, 1H, 6-H), 2.51 (s, 3H, 7- CH_3), 2.42 (s, 3H, 5- CH_3).

^{13}C -NMR (67,7 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 17.3 (C-21), 22.2 (C-22), 115.9 (C-3), 117.6 (C-7), 120.5 (C-4), 125.7(C-6), 126.8 (C-18'), 128.2 (C-18), 128.9 (C-16' and C-20'), 129.2 (C-16 and C-20), 129.3 (C-3a), 129.4 (C-17' and C-19'), 130.7 (C-5), 130.9 (C-17 and C-19), 133.7 (C-15'), 134.4 (C-15), 134.7 (C-7a), 136.1 (C-2).

Elementaranalyse: $C_{22}H_{19}N$ (297.4)

Berechnet: C: 88.85 % H: 6.44 % N: 4.71 %

Gefunden: C: 87.76 % H: 6.43 % N: 4.48 %

5.3 Katalytische Umsetzungen zwischen Azobenzolderivaten und symmetrisch substituierten internen Alkinen

5.3.1 Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit 4,4'-Dimethoxytolan

753 mg (3.0 mmol) 3,5-Dichlorazobenzol, 1430 mg (6.0 mmol) 4,4'-Dimethoxytolan und 735 mg (0.86 mmol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ in 13 ml THF wurden verwendet. Ausbeute nach der Säulenchromatographie: 553 mg eines orangen Öls von 2-(trans-4,4'-Dimethoxystilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **26**. (1.13 mmol, 38 %) und Substratresten, 382 mg (0.53 mmol, 17 %) eines orangen Pulvers von 2,6-Di(trans-4,4'-dimethoxystilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **27** (Umsatzzahl 1.9). Die Reinigung von **26** mittels präparativer HPLC wurde wegen dessen intermediärer Zersetzung nicht durchgeführt.

2,6-Di(trans-4,4'-dimethoxystilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **27**:

MS: FD m/z 726 $[\text{M}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 510 (1000), 302 (59000).

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (728.2)

Berechnet: C: 72.63 % H: 4.99 % N: 3.85 %

Gefunden: C: 72.77 % H: 5.22 % N: 3.84 %

5.3.2 Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit Bis(pentafluorphenyl)-acetylen (Decafluortolan)

502 mg (2.0 mmol) 3,5-Dichlorazobenzol, 1432 (4.0 mmol) Bis(pentafluorphenyl)acetylen und 955 mg (1.13 mmol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ in 12 ml THF wurden verwendet. Ausbeute nach der Säulenchromatographie (Petrolether/THF = 20/1 (v/v) über CH_2Cl_2 bis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ = 1/1 (v/v)): 1267 mg einer Mischung von drei verschiedenen Produkten. HPLC ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ = 5/1 (v/v), 5ml/min) Retentionszeit [min] (integrierte Peakfläche): 22.6 (1.3×10^6) **28**, 26.2 (1.0×10^6) **29**, 41.4 ($1.2 \times$

10⁷) **30**. Ausbeute nach der präparativen HPLC: 1. Fraktion: 50 mg (0.08 mmol, 4 %); 2. Fraktion: 72 mg (0.12 mmol, 6 %); 3. Fraktion: 778 mg (0.81 mmol, 40 %); jeweils orange Pulver (Umsatzzahl 0.9). HPLC (CH₃CN/H₂O = 5/1 (v/v), 5ml/min) Retentionszeit [min] (integrierte Peakfläche): 1. Fraktion: 22.6 (1.0 x 10⁶) **28**, 26.2 (3.9 x 10⁴) **29** (Verhältnis **28/29** = 25/1); 2. Fraktion: 22.6 (1.3 x 10⁵) **28**, 26.2 (9.0 x 10⁵) **29** (Verhältnis **28/29** = 1/7); 3. Fraktion: 41.4 (7.2 x 10⁶) **30**.

2-(cis-Decafluorstilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **28**:

MS: FD m/z 608 [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 457 (900), 328 (26000);

2-(trans-Decafluorstilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **29**:

MS: FD m/z 608 [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 459 (600), 327 (28000).

2,6-Di(trans-decafluorstilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **30**:

MS: FD m/z 966 [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 476 (1000), 272 (48000).

Elementaranalyse: C₄₀H₈Cl₂F₂₀N₂ (966.0)

Berechnet: C: 49.66 % H: 0.83 % N: 2.90 %

Gefunden: C: 49.82 % H: 0.61 % N: 2.86 %

5.3.3 Umsetzung von 4,4'-Dichlorazobenzol mit Bis(pentafluorphenyl)-acetylen (Decafluortolan)

502 mg (2.0 mmol) 4,4'-Dichlorazobenzol, 1432 mg (4.0 mmol) Bis(pentafluorphenyl)acetylen und 580 mg (0.68 mmol) CoH₃(PPh₃)₃ in 13 ml THF wurden verwendet. Die Bildung eines 1:1-Addukts konnte weder mit DC noch mit FD-MS detektiert werden. Ausbeute nach der Säulenchromatographie (Petrolether/Et₂O = 10/1 (v/v)): 1242 mg (1.28 mmol, 64 %) eines dunkelroten Pulvers von 2-(4-Chlorphenyl)-3,4-bis(pentafluorphenyl)-8-(decafluorstilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **31** (Umsatzzahl 1.9).

2-(4-Chlorphenyl)-3,4-bis(pentafluorophenyl)-8-(decafluorostilbenyl)-2,3-dihydro-cinnolin **31**:

MS: FD m/z 966 [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 523 (8700), 240 (38000).

Elementaranalyse: C₄₀H₈Cl₂F₂₀N₂ (966.0)

Berechnet: C: 49.66 % H: 0.83 % N: 2.90 %

Gefunden: C: 50.28 % H: 0.76 % N: 2.38 %

5.4 Umsetzung von Azobenzolderivaten mit unsymmetrisch substituierten internen Alkinen

5.4.1 Umsetzung von 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol mit 4-Methoxytolan

715 mg (3.0 mmol) 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol, 1250 mg (6.0 mmol) 4-Methoxytolan und 585 mg (0.69 mmol) CoH₃(PPh₃)₃ in 7 ml THF wurden verwendet. Ausbeute nach der Säulenchromatographie: 451 mg eines orangen Öls von **34/35** (1.01 mmol, 34 %) und Substratresten, 50 mg (0.08 mmol, 3 %) eines orangen Pulvers von 2,6-Di(4-methoxystilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **36** (Umsatzzahl 1.5). Ausbeute nach der präparativen **HPLC**: 1. Fraktion: 160 mg **34/35**; 2. Fraktion: 215 mg **34/35**, jeweils als oranges Öl.

2-(trans-4-Methoxystilbenyl-2-yl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **35**:

MS: FD m/z 446 [M]⁺.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.40 (s, 1H, 10-H), 7.37 - 7.15 (m, 8H, 8-H, 12-H, 14-H, 16-H to 20-H), 7.12 (s, 1H, 6-H), 6.95 (s, 1H, 4-H), 6.91 (d, 2H, 17'-H und 19'-H), 6.62 (d, 2H, 16'-H und 20'-H), 3.65 (s, 3H, 23'-O-CH₃), 2.41 (s, 3H, 21'-CH₃), 2.27 (s, 6H, 22-CH₃, 22'-CH₃), 2.12 (s, 3H, 21-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.7 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 20.1 (C-21), 21.8 (C-22 und C-22'), 22.0 (C-21'), 55.7 (C-23'), 114.2 (C-17' und C-19'), 114.3 (C-6), 121.5 (C-8 und C-12), 127.1 (C-16 und C-20), 127.4 (C-18), 128.9 (C-17 und C-19), 129.8 (C-14), 130.5 (C-16' und C-20'), 131.2 (C-15'), 132.8 (C-10), 134.4 (C-4), 137.0 (C-3), 137.8 (C-5), 138.4 (C-15), 138.6 (C-2), 139.0 (C-9 und C-11), 144.3 (C-13), 151.7 (C-1), 153.9 (C-7), 159.1 (C-18').

Die entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von 2-(trans-4-Methoxystilbenyl-1-yl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **34** unterscheiden in ihren chemischen Verschiebungen von den NMR-Daten von **35** nur um maximal 0.2 ppm. Auf eine detaillierte Auflistung wird deshalb verzichtet.

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 459 (700), 309 (18000).

HPLC ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 5/1$ (v/v), 5ml/min) Retentionszeit [min] (integrierte Peakfläche): nach der Säulenchromatographie: 14.7 (2.2×10^6) **34**, 15.4 (4.5×10^6) **35** (Verhältnis **34/35** = 1/2). Nach der präparativen **HPLC**: 1. Fraktion: 14.7 (2.2×10^6) **34**, 15.4 (1.4×10^6) **35** (Verhältnis **34/35** = 3/2); 2. Fraktion: 14.7 (7.4×10^5) **34**, 15.4 (4.4×10^6) **35** (Verhältnis **34/35** = 1/6). Aus der 2. Fraktion konnten aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1/2$ bei -20 °C Einkristalle von **35** erhalten werden.

2,6-Di(4-methoxystilbenyl)-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol **36**:

MS: FD m/z 655 [M] $^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 461 (2300), 302 (59000).

Elementaranalyse: $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$ (656.3)

Berechnet: C: 84.37 % H: 6.46 % N: 4.28 %

Gefunden: C: 84.06 % H: 6.64 % N: 4.26 %

5.4.2 Umsetzung von 3,5-Dichlorazobenzol mit 4-Methyltolan

502 mg (2.0 mmol) 3,5-Dichlorazobenzol, 768 (4.0 mmol) 4-Methyltolan und 175 mg (0.21 mmol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ in 20 ml THF wurden verwendet. Ausbeute nach der Säulenchromatographie: 261 mg eines orangen Öls von 3,5-Dichlor-2-(4-methylstilbenyl)-azobenzol **37** (0.59 mmol, 30 %) und Substratresten, 230 mg (0.36 mmol, 18 %) eines orangen Pulvers von 2,6-Di(4-methylstilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **38** (Umsatzzahl 4.5). Die Reinigung des Isomerengemisches von **37** mittels präparativer HPLC wurde aufgrund der aus der kleinen Substratmenge resultierenden geringen Ausbeute nicht durchgeführt. Zudem konnte mittels analytischer HPLC keine Aufspaltung der beiden isomeren 1:1-Addukte **37** detektiert werden.

2,6-Di(4-methylstilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **38**

MS: FD m/z 635 $[\text{M}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 501 (1000), 292 (51000).

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (634.2)

Berechnet: C: 79.36 % H: 5.07 % N: 4.41 %

Gefunden: C: 79.23 % H: 5.06 % N: 4.05 %

5.4.3 Umsetzung von Azobenzol und 4-Methyltolan

546 mg (3.0 mmol) Azobenzol, 1152 mg (6.0 mmol) 4-Methyltolan und 355 mg (0.42 mmol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ in 4 ml Et_2O wurden verwendet. 11.5 μl (0.20 mmol) HOAc wurden vor der Einbringung des Katalysators zugegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei binnen 5 min von orange über schwarz nach dunkelrot. Durch die Zugabe von HOAc als Co-Katalysator konnte die Umsetzung der Substrate auf ca. 90 % erhöht und die Reaktionszeit auf 2 h verkürzt werden, wobei die Ausbeute auf Werte anstieg, die normalerweise nur in Umsetzungen mit unsubstituiertem Tolan erhalten werden. Ausbeute nach der Säulenchromatographie: 136 mg eines roten Öls von 2,3/4-Diphenyl-4/3-p-tolyl-2,3-dihydrocinnolin **39** (0.36 mmol, 12 %) und

Substratresten, 647 mg (1.14 mmol, 38 %) eines dunkelroten Pulvers von 2,3/4-Diphenyl-4/3-p-tolyl-8-(trans-4-methylstilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **40** (Umsatzzahl 3.6). Die Reinigung von **39** mittels präparativer HPLC wurde nicht durchgeführt, weil durch die Zugabe von HOAc als Co-Katalysator der Anteil der 1:1-Addukte **39** vgl. mit den 2:1-Addukten **40** stark zurückging. Zudem konnte analog zu Abschnitt 5.4.2 keine Aufspaltung der isomeren 1:1-Addukte mittels analytischer HPLC detektiert werden.

2,3/4-Diphenyl-4/3-p-tolyl-8-(trans-4-methylstilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **40**:

MS: FD m/z 566 [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 512 (10000), 288 (43000).

Elementaranalyse: C₄₂H₃₄N₂ (566.8)

Berechnet: C: 89.01 % H: 6.05 % N: 4.94 %

Gefunden: C: 88.25 % H: 6.34 % N: 4.22 %

5.5 Mechanistische Untersuchungen

5.5.1 Versuche zur Aufklärung des Katalysemechanismus

5.5.1.1 Beweis für die Abspaltung von molekularem Wasserstoff

426 mg (2.34 mmol) Azobenzol und 834 mg (4.68 mmol) Diphenylacetylen wurden in 25 ml Et₂O gelöst und bei RT binnen 2 min unter Rühren zu 1.985 g (2.34 mmol) pulvrigem CoH₃(PPh₃)₃ getropft. Die Farbe der Lösung wechselte von orange nach schwarz. Nach 20 min wurde die Reaktion abgebrochen und die Gasphase mittels EI-MS im Bereich von 0.6 bis 4.0 Masseneinheiten mit einem Massenspektrometer analysiert, welches für diese Messung vier Tage lang ausgeheizt wurde, um eventuelle Memory-Effekte ausschliessen zu können. Die Intensität des H₂-Peaks war 10-fach höher als in der Blindprobe.

MS: EI (70 eV) m/z (%): Nullmessung: 2.0 (5) $[\text{H}_2]^+$, 1.0 (2) $[\text{H}]^+$; Probe: 2.0 (50) $[\text{H}_2]^+$, 1.0 (14) $[\text{H}]^+$.

5.5.1.2 Reaktion von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ mit Diphenylacetylen in Abwesenheit von Azobenzol

372 mg (2.08 mmol) Diphenylacetylen wurden in 20 ml THF gelöst und bei RT binnen 2 min unter Rühren zu 885 mg (1.04 mmol) pulverigem $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ getropft. Die Lösung verfärbte sich schwarz. Nach 30 min wurde die Reaktion abgebrochen. Die Bildung des linearen Tetramers von Diphenylacetylen (Octaphenyloctatetraen) mit $m/z = 714$, des linearen Trimers (Hexaphenylhexatrien) mit $m/z = 536$, des cyclischen (Tetraphenylcyclobutadien) bzw. linearen (Tetraphenylbutadien) Dimers mit $m/z = 356$ bzw. 358 sowie Stilben mit $m/z = 180$ konnte mittels EI-MS beobachtet werden. Dagegen konnte Diphenylacetylen mit $m/z = 178$ nur noch in geringen Spuren detektiert werden, d. h. der zweifache Überschuss von Tolan bzgl. $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ wurde nahezu quantitativ innerhalb von 30 min nach dem Zutropfen des Diphenylacetylens umgesetzt.

MS: EI (70 eV) m/z (%): 714 (3) $[\text{H}(\text{PhC}=\text{CPh})_4\text{H}]^+$, 536 (6) $[\text{H}(\text{PhC}=\text{CPh})_3\text{H}]^+$, 358 (13) $[\text{H}(\text{PhC}=\text{CPh})_2\text{H}]^+$, 356 (12) $[\text{cyclo}-(\text{PhC}=\text{CPh})_2]^+$, 278 (22) $[\text{O}=\text{PPh}_3]^+$, 262 (100) $[\text{PPh}_3]^+$, 180 (10) $[\text{PhHC}=\text{CHPh}]^+$, 178 (1) $[\text{PhCCPh}]^+$.

5.5.1.3 Reaktion von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ mit Azobenzol in Abwesenheit von Diphenylacetylen

223 mg (1.23 mmol) Azobenzol wurden in 20 ml THF gelöst und bei RT binnen 2 min unter Rühren zu 1.040 g (1.23 mmol) pulverigem $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ getropft. Die Farbe der Lösung wechselte nach schwarz. Die Reaktion wurde nach 1 h abgebrochen. Dabei konnte kein orthometallierter Azobenzolkomplex detektiert werden. Stattdessen wurde die Bildung des Phosphazens $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}$ beobachtet.

MS: EI (70 eV) m/z (%): 353 (18) $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}]^+$, 278 (4) $[\text{O}=\text{PPh}_3]^+$, 262 (100) $[\text{PPh}_3]^+$, 184 (2) $[\text{PhHN}=\text{NPh}]^+$, 182 (1) $[\text{PhN}=\text{NPh}]^+$.

5.5.1.4 Reaktion von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ mit 1) 4-Methoxytolan und 2) 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol

400 mg (1.92 mmol) 4-Methoxytolan wurden in 10 ml Et_2O gelöst und bei RT binnen 2 min unter Rühren zu 815 mg (0.96 mmol) pulverigem $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ getropft. Die grüne Farbe des suspendierten Katalysators wechselte binnen 2 min nach rotbraun. Nach 40 min wurde die Reaktion abgebrochen und die Lösung sofort mittels FD-MS analysiert. Dabei wurde die aus Abschnitt 5.5.1.2 bekannte Bildung von Oligomeren des Alkins beobachtet.

MS: FD m/z (%): 626 (10) $[\text{H}(\text{PhC}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3\text{H}]^+$, 418 (18) $[\text{H}(\text{PhC}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2\text{H}]^+$, 416 (12) $[\text{cyclo}-(\text{PhC}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]^+$, 278 (23) $[\text{O}=\text{PPh}_3]^+$, 262 (100) $[\text{PPh}_3]^+$, 210 (70) $[\text{PhHC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$, 208 (1) $[\text{PhCCC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$.

Sofort nach der ersten MS-Analyse wurden 229 mg (0.96 mmol) festes 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol unter Rühren zugegeben. 30 Min später wurde eine zweite massenspektroskopische Untersuchung der Lösung vorgenommen. Zusätzlich zu den oben beschriebenen Peaks wurde das MS-Signal von unumgesetztem 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol bei $m/z = 238$ beobachtet, eine Bildung der erwarteten 1:1- bzw. 2:1-Addukte **34/35** bzw. **36** konnte nicht detektiert werden.

5.5.1.5 Reaktion von $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ mit 1) 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol und 2) 4-Methoxytolan

Zeitgleich zu dem in Abschnitt 5.5.1.4 beschriebenen Experiment wurden 150 mg (0.63 mmol) 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol in 10 ml Et_2O gelöst und bei RT binnen 2 min unter Rühren zu 535 mg (0.63 mmol) pulverigem $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ getropft.

Der Katalysator wurde mit grüner Farbe suspendiert und die orange Lösung verfärbte sich innerhalb von 15 min nach schwarz. Nach 40 min wurde die Reaktion abgebrochen und die Lösung mittels FD-MS untersucht. Dabei wurde neben unumgesetztem Edukt die Bildung des Phosphazens $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ detektiert, jedoch kein orthometallierter Azobenzolkomplex.

MS: FD m/z (%): 381 (18) $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]^+$, 278 (22) $[\text{O}=\text{PPh}_3]^+$, 262 (100) $[\text{PPh}_3]^+$, 238 (95) $[3,3',5,5'\text{-Tetramethylazobenzol}]^+$.

Sofort nach der ersten MS-Charakterisierung wurden 262 mg (1.26 mmol) festes 4-Methoxytolan unter Rühren zugegeben. Nach 30 min wurde eine zweite FD-massenspektroskopische Untersuchung der Lösung vorgenommen. Bei dieser Reihenfolge der Eduktzugabe konnte die Bildung der erwarteten 1:1- bzw. 2:1-Addukte **34/35** bzw. **36** beobachtet werden. Als weitere Reaktionsprodukte wurden die Oligomere des 4-Methoxytolans detektiert.

MS: FD m/z (%): 654 (5) $[\mathbf{36}]^+$, 626 (3) $[\text{H}(\text{PhC}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3\text{H}]^+$, 446 (2) $[\mathbf{34/35}]^+$, 418 (4) $[\text{H}(\text{PhC}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2\text{H}]^+$, 416 (2) $[\text{cyclo}-(\text{PhC}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]^+$, 278 (6) $[\text{O}=\text{PPh}_3]^+$, 262 (60) $[\text{PPh}_3]^+$, 238 (32) $[3,3',5,5'\text{-Tetramethylazobenzol}]^+$, 210 (8) $[\text{PhHC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$, 208 (100) $[\text{PhCCC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$.

5.5.2 Kinetische Untersuchungen an **14**

5.5.2.1 Allgemeines

Für die Messung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Substratkonzentration wurde die folgende Standardprozedur angewandt: zu 9.5 ml einer Lösung von HOAc in 1-BuOH in einem auf 80.0 ± 0.1 °C thermostatisierten Ölbad wurden 2.5 mg (6.94×10^{-6} mol) 2,3,4-Triphenyl-2,3-dihydrocinnolin **14**, gelöst

in 500 μl 1-BuOH, gegeben. Nach 15, 30, 45, 60, 90 und 120 min wurden Proben à 500 μl entnommen, zur Trockne abgezogen und in 500 μl CH_3CN aufgenommen. Die Konzentration an N-Anilino-2,3-diphenylindol **7**, die im folgenden als dimensionslose Zahl mit der Einheit 10^{-4} mol/l angegeben wird, wurde anhand einer Eichgerade ermittelt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse betrug $\pm 10\%$.

5.5.2.2 Anfangsgeschwindigkeit als Funktion der HOAc Konzentration

[HOAc] = 1.73×10^{-4} mol/l (Molverhältnis HOAc/**14** = 0.25): 0.50; 0.60; 0.87; 1.10; 1.40 und 1.75; $d[\text{P}]/dt = 1.90 \times 10^{-8}$ mol/l s. [HOAc] = 3.47×10^{-4} mol/l (0.50): 0.55; 0.82; 1.13; 1.40; 1.90 und 2.30; $d[\text{P}]/dt = 2.88 \times 10^{-8}$ mol/l s. [HOAc] = 6.94×10^{-4} mol/l (1.0): 0.80; 1.12; 1.45; 1.95; 2.70 und 3.40; $d[\text{P}]/dt = 4.25 \times 10^{-8}$ mol/l s. [HOAc] = 1.04×10^{-3} mol/l (1.5): 0.90; 1.45; 2.10; 2.55; 3.40 und 4.05; $d[\text{P}]/dt = 5.83 \times 10^{-8}$ mol/l s. [HOAc] = 1.39×10^{-3} mol/l (2.0): 1.10; 1.70; 2.45; 2.85; 4.00 und 5.10; $d[\text{P}]/dt = 6.47 \times 10^{-8}$ mol/l s. [HOAc] = 5.00×10^{-3} mol/l (7.20): 2.30; 3.60; 4.95; 5.56; 6.73; vollständige Isomerisierung; $d[\text{P}]/dt = 1.50 \times 10^{-7}$ mol/l s. [HOAc] = 1.00×10^{-2} mol/l (14.40): 5.18; 5.29; 6.11; 6.73; vollständige Isomerisierung; $d[\text{P}]/dt = 2.38 \times 10^{-7}$ mol/l s. [HOAc] = 5.00×10^{-2} mol/l (72.05): 5.02; 6.38; 7.25; vollständige Isomerisierung; $d[\text{P}]/dt = 6.45 \times 10^{-7}$ mol/l s.

5.5.2.3 Anfangsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration von **14**

[HOAc] = 6.94×10^{-4} mol/l für alle fünf Messungen; **14** = 3.47×10^{-4} mol/l (Molverhältnis **14**/HOAc = 0.50): 0.51; 0.82; 1.14; 1.43; 1.92 und 2.43; $d[\text{P}]/dt = 3.54 \times 10^{-8}$ mol/l s. **14** = 4.86×10^{-4} mol/l (0.70): 0.65; 1.09; 1.44; 1.89; 2.53 und 3.27; $d[\text{P}]/dt = 4.52 \times 10^{-8}$ mol/l s. **14** = 6.94×10^{-4} mol/l (1.00): 0.85; 1.25; 1.95; 2.50; 3.20 und 4.35; $d[\text{P}]/dt = 6.12 \times 10^{-8}$ mol/l s. **14** = 1.04×10^{-3} mol/l (1.50): 1.32; 2.21; 3.12; 3.85; 5.22 und 6.52; $d[\text{P}]/dt = 9.52 \times 10^{-8}$ mol/l s. **14** = 1.39×10^{-3} mol/l (2.00): 1.40; 2.65; 3.65; 4.87; 5.75 und 8.20; $d[\text{P}]/dt = 1.28 \times 10^{-7}$ mol/l s.

5.5.2.4 Temperaturabhängigkeit in Gegenwart von HOAc

[14] = [HOAc] = 6.94×10^{-4} mol/l für alle fünf Messungen; 343 K: 0.50; 1.02; 1.30; 1.60; 2.25 und 2.80; $d[P]/dt = 3.33 \times 10^{-8}$ mol/l s; aus Gl. 1 und den oben angegebenen Konzentrationen, berechnet sich die Geschwindigkeitskonstante $k = 3.8 \times 10^{-3} (\text{mol/l})^{-0.6} \text{ s}^{-1}$. 348 K: 0.65; 1.60; 1.75; 2.25; 2.85 und 3.67; $d[P]/dt = 4.56 \times 10^{-8}$ mol/l s; $k = 5.2 \times 10^{-3} (\text{mol/l})^{-0.6} \text{ s}^{-1}$. 353 K: 0.71; 1.40; 1.98; 2.52; 3.50 und 4.22; $d[P]/dt = 6.02 \times 10^{-8}$ mol/l s; $k = 7.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l})^{-0.6} \text{ s}^{-1}$. 358 K: 1.05; 1.97; 2.65; 3.40; 4.55 und 5.50; $d[P]/dt = 7.92 \times 10^{-8}$ mol/l s; $k = 9.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l})^{-0.6} \text{ s}^{-1}$. 363 K: 1.20; 2.22; 3.12; 3.90; 5.60 und 6.30; $d[P]/dt = 9.78 \times 10^{-8}$ mol/l s; $k = 1.1 \times 10^{-2} (\text{mol/l})^{-0.6} \text{ s}^{-1}$.

5.5.2.5 Temperaturabhängigkeit in Abwesenheit von HOAc

[14] = 6.94×10^{-4} mol/l für alle fünf Messungen; 343 K: 0.37; 0.33; 0.46; 0.56; 0.68 und 0.83; $d[P]/dt = 7.93 \times 10^{-9}$ mol/l s; $k = 1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. 348 K: 0.41; 0.50; 0.53; 0.67; 0.92 und 1.12; $d[P]/dt = 1.17 \times 10^{-8}$ mol/l s; $k = 1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. 353 K: 0.86; 0.97; 1.09; 1.21; 1.56 und 1.60; $d[P]/dt = 1.36 \times 10^{-8}$ mol/l s; $k = 2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. 358 K: 0.77; 0.96; 0.98; 1.46; 1.68 und 2.18; $d[P]/dt = 1.97 \times 10^{-8}$ mol/l s; $k = 2.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. 363 K: 0.42; 0.71; 0.87; 1.02; 1.40 und 1.91; $d[P]/dt = 2.22 \times 10^{-8}$ mol/l s; $k = 3.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

5.5.2.6 Anfangsgeschwindigkeit als Funktion von verschiedenen Additiven

[HOAc] = [NaOAc] = 6.94×10^{-4} mol/l (Molverhältnis Additiv/14 = 1.0): 1.46; 1.94; 2.26; 2.69; 3.67 und 4.42; $d[P]/dt = 4.77 \times 10^{-8}$ mol/l s. [2,2,6,6-Tetramethylpiperidin] = 6.94×10^{-2} mol/l (100.0): 0.34; 0.74; 0.88; 1.12; 1.35 und 1.50; $d[P]/dt = 1.74 \times 10^{-8}$ mol/l s.

5.5.3 Einfluß von organischen Säuren

Die gewählte Standardansatzgröße belief sich auf 182 mg (1.0 mmol) Azobenzol und 356 mg (2.0 mmol) Diphenylacetylen, die in 3 ml Et₂O gelöst wurden.

Dann wurden 8.59 µl (0.15 mmol) HOAc und 300 mg (0.35 mmol) CoH₃(PPh₃)₃ zugegeben ([HOAc] = 5.0 x 10⁻² mol/l). Die Farbe der Lösung wechselte binnen 2 min von orange über schwarz nach dunkelrot. Ein nach zweistündigem Rühren der Lösung angefertigtes Dünnschichtchromatogramm (Al₂O₃, Petrolether/THF = 20/1 (v/v)) zeigte die vollständige Umsetzung der Substrate zu **10d** an. Die dunkelrote Lösung wurde über eine mit 10 cm Al₂O₃ gefüllte Fritte (Petrolether/THF = 10/1 (v/v)) chromatographiert. Dabei konnten nicht einmal Spuren einer gelben (Azobenzol) bzw. orangen (1:1-Addukt **14**) Fraktion beobachtet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieb als Rückstand ein dunkelrotes Öl von **10d**.

MS: FD m/z: 537 [M]⁺.

Wurden dagegen 5.72 µl (0.10 mmol) HOAc und 540 mg (0.64 mmol) CoH₃(PPh₃)₃ zugegeben ([HOAc] = 3.3 x 10⁻² mol/l), zeigte das nach 2 h angefertigte DC eine gelbe (Azobenzol), eine orange (**14**) und eine rote Fraktion (**10d**), die Umsetzung der Substrate war jedoch qualitativ besser vgl. mit der Zugabe von 11.45 µl (0.20 mmol) HOAc und 360 mg (0.42 mmol) CoH₃(PPh₃)₃ ([HOAc] = 6.7 x 10⁻² mol/l), einem Experiment, das gleichzeitig mit dem obigem gestartet wurde.

Bei der Zugabe von 57.2 µl (1.0 mmol) HOAc und 260 mg (0.31 mmol) CoH₃(PPh₃)₃ ([HOAc] = 0.33 mol/l) wird dagegen der Katalysator suspendiert und deaktiviert, eine Umsetzung der Substrate konnte jedoch laut DC nicht beobachtet werden.

Wenn 11.48 µl (0.15 mmol) Trifluoressigsäure und 300 mg (0.35 mmol) CoH₃(PPh₃)₃ ([CF₃COOH] = 5.0 x 10⁻² mol/l) zugegeben werden, beobachtet man nach 2 h mittels DC eine Mischung aus Azobenzol, **14** und **10d**. Zusätzlich fällt ein grüner Rückstand von deaktiviertem Katalysator aus. Eine Verbesserung vgl. mit

der nicht säurekatalysierten Umsetzung der Substrate (Abschnitt 5.2.1) konnte nicht festgestellt werden.

Zeitgleich mit dem gerade beschriebenen Experiment wurde eine Reaktion mit 28.5 mg (0.15 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure als Additiv und 525 mg (0.62 mol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ [$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$] = 5.0×10^{-2} mol/l) gestartet. Nach zweistündigem Rühren der Lösung wurde eine Mischung aus Azobenzol, **14** und **10d** mittels DC beobachtet. Das Ausfallen von desaktiviertem Katalysator konnte dagegen nicht festgestellt werden. Trotz der Säurezugabe wurde keine merkliche Verbesserung der Reaktivität und Selektivität der Produktbildung vgl. mit der nicht säurekatalysierten Reaktion der Substrate (Abschnitt 5.2.1) offensichtlich.

5.6 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an Einkristallen auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4) unter Verwendung von Mo- $\text{K}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) mit Graphitmonochromator durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten durch direkte Methoden (Siemens SHELXL-93). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Lagen der Phenylwasserstoffatome für ideale Geometrie berechnet und während der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr zentrales Kohlenstoffatom gedreht. Isotrope Wasserstoffatome wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Die Tabelle 5.1 enthält weitere kristallographische Daten sowie Angaben zur Strukturbestimmung, die Tabellen 5.2 und 5.3 enthalten ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **28** und **30**. Tabelle 5.4 gibt die Atomkoordinaten und die isotropen thermischen Auslenkungsparameter wieder.

5.6.1 Allgemeine Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	11	12	10d
Summenformel	C ₂₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂	C ₂₆ H ₁₈ F ₂ N ₂	C ₄₀ H ₃₀ N ₂
Molmasse	429.32	396.42	538.69
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /c
Wellenlänge (Mo K _α Strahlung)	71.073 pm	71.073 pm	71.073 pm
a [pm]	876.5(3)	789.7(10)	1285.0(4)
b [pm]	1071.4(4)	1124.2(10)	1945.6(8)
c [pm]	1267.3(3)	1236.9(10)	1181.2(4)
α [°]	66.67(2)	69.96(1)	90.0
β [°]	81.79(3)	82.03(1)	94.24(3)
γ [°]	76.54(3)	79.26(1)	90.0
Zellvolumen [nm ³]	1.061(6)	1.010(2)	2.945(2)
Z	2	2	4
μ [mm ⁻¹]	0.32	0.090	
d _{ber} [g/cm ³]	1.344	1.303	1.215
Meßtemperatur [K]	200(2)	200(2)	293(2)
Kristallgröße [mm]	0.70 x 0.40 x 0.40	0.70 x 0.30 x 0.15	0.70 x 0.50 x 0.20
Farbe	rot	orange	rot
2θ-Meßbereich [°]	4 - 54	4.3 - 54.0	3.0 - 54.0
Scangeschwindigkeit [°/min]	3 - 30	3 - 30	3 - 29.3
Gemessene Reflexe	5684	5301	10401
Unabhängige Reflexe	4672	4332	6440
Beobachtete Reflexe [F ₀ ≥ 4σ (F)]	2819	1616	1804
Strukturlösung	Direktmethode ⁷⁶	Direktmethode	Direktmethode
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least- squares an F ² ⁷⁷	Vollmatrix least- squares an F ²	Vollmatrix least- squares an F ²
Verfeinerte Parameter	343	344	379
R ₁ [F ₀ ≥ 4σ (F)]	0.045	0.0478	0.056
wR ₂ [Sämtliche Daten]	0.114	0.1177	0.1653

Verbindung	27	28	30
Summenformel	$C_{44}H_{38}Cl_2N_2O_4$	$C_{26}H_8Cl_2F_{10}N_2$	$C_{40}H_8Cl_2F_{20}N_2$
Molmasse	728.22	609.24	967.38
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P 2_1/n$	$P \bar{1}$
Wellenlänge (Mo K_α Strahlung)	71.073 pm	71.073 pm	71.073 pm
a [pm]	992.6(4)	1571.8(3)	1010.8(2)
b [pm]	1325.3(4)	1074.0(2)	1096.3(2)
c [pm]	1462.0(8)	1586.2(3)	1628.6(3)
α [°]	92.48(4)	90.0	90.02(1)
β [°]	100.59(3)	118.50(1)	97.67(1)
γ [°]	103.95(2)	90.0	97.19(1)
Zellvolumen [nm ³]	1.827(1)	2.353(1)	1.774(1)
Z	2	4	2
μ [mm ⁻¹]	0.225	0.376	0.326
d_{ber} [g/cm ³]	1.323	1.720	1.811
Meßtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Kristallgröße [mm]	0.60 x 0.40 x 0.40	0.80 x 0.60 x 0.40	0.40 x 0.40 x 0.15
Farbe	orange	orange	orange
2 θ -Meßbereich [°]	4 - 50	4.7 - 54.1	4.3 - 54.0
Scangeschwindigkeit [°/min]	3 - 30	6 - 60	3 - 30
Gemessene Reflexe	9837	6331	9048
Unabhängige Reflexe	6420	5150	7714
Beobachtete Reflexe [$F_0 \geq 4\sigma(F)$]	4448	3297	3964
Strukturlösung	Direktmethode	Direktmethode	Direktmethode
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least- squares an F^2	Vollmatrix least- squares an F^2	Vollmatrix least- squares an F^2
Verfeinerte Parameter	614	394	610
R_1 [$F_0 \geq 4\sigma(F)$]	0.084	0.0503	0.0605
wR_2 [Sämtliche Daten]	0.237	0.1313	0.1416

Verbindung	35
Summenformel	$C_{31}H_{30}N_2O \times CH_2Cl_2$
Molmasse	530.19
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
Wellenlänge (Mo K _α Strahlung)	71.073 pm
a [pm]	907.0(2)
b [pm]	2727.0(3)
c [pm]	1170.0(1)
α [°]	90.0
β [°]	103.9(1)
γ [°]	90.0
Zellvolumen [nm ³]	2.808(7)
Z	4
μ [mm ⁻¹]	0.259
d _{ber} [g/cm ³]	1.257
Meßtemperatur [K]	200(2)
Kristallgröße [mm]	0.60 x 0.40 x 0.40
Farbe	orange
2θ-Meßbereich [°]	4.6 - 52.0
Scangeschwindigkeit [°/min]	3 - 30
Gemessene Reflexe	6422
Unabhängige Reflexe	5489
Beobachtete Reflexe [F ₀ ≥ 4σ (F)]	1899
Strukturlösung	Direktmethode
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least- squares an F ²
Verfeinerte Parameter	455
R ₁ [F ₀ ≥ 4σ (F)]	0.0655
wR ₂ [Sämtliche Daten]	0.1767

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen

5.6.2 Bindungsabstände und Bindungswinkel von 28 und 30

Bindungsabstände

Cl(1)-C(13)	172.7(3)	C(11)-C(12)	138.3(4)
Cl(2)-C(15)	172.5(3)	C(11)-C(16)	139.0(4)
N(1)-N(2)	124.5(3)	C(12)-C(13)	137.2(4)
N(1)-C(11)	143.1(3)	C(13)-C(14)	137.4(4)
N(2)-C(21)	142.7(3)	C(14)-C(15)	137.4(4)
C(3)-C(4)	133.4(4)	C(15)-C(16)	139.4(4)
C(3)-C(31)	147.7(4)	C(32)-F(32)	133.4(4)
C(3)-C(16)	148.8(4)	C(42)-F(42)	133.6(4)
C(4)-C(41)	146.5(4)		

Bindungswinkel

N(2)-N(1)-C(11)	113.2(2)	C(14)-C(15)-Cl(2)	117.3(2)
N(1)-N(2)-C(21)	114.4(2)	C(16)-C(15)-Cl(2)	121.2(2)
C(4)-C(3)-C(31)	123.6(2)	C(11)-C(16)-C(15)	117.4(2)
C(4)-C(3)-C(16)	118.8(2)	C(11)-C(16)-C(3)	121.3(2)
C(31)-C(3)-C(16)	117.5(2)	C(15)-C(16)-C(3)	121.3(2)
C(3)-C(4)-C(41)	126.9(3)	C(26)-C(21)-C(22)	120.4(3)
C(12)-C(11)-C(16)	121.7(3)	C(26)-C(21)-N(2)	114.9(3)
C(12)-C(11)-N(1)	122.5(3)	C(22)-C(21)-N(2)	124.6(3)
C(16)-C(11)-N(1)	115.8(2)	C(36)-C(31)-C(32)	115.8(3)
C(13)-C(12)-C(11)	118.7(3)	C(36)-C(31)-C(3)	121.9(3)
C(12)-C(13)-C(14)	121.5(3)	C(32)-C(31)-C(3)	122.3(3)
C(12)-C(13)-Cl(1)	120.0(2)	C(42)-C(41)-C(46)	115.8(3)
C(14)-C(13)-Cl(1)	118.5(2)	C(42)-C(41)-C(4)	124.7(3)
C(15)-C(14)-C(13)	119.2(3)	C(46)-C(41)-C(4)	119.4(3)
C(14)-C(15)-C(16)	121.5(3)		

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **28**

Bindungsabstände

Cl(1)-C(13)	173.1(4)	C(6)-C(61)	147.3(5)
Cl(2)-C(15)	172.4(4)	C(11)-C(12)	139.1(5)
N(1)-N(2)	125.1(4)	C(11)-C(16)	139.4(5)
N(1)-C(11)	143.6(5)	C(12)-C(13)	138.5(5)
N(2)-C(21)	141.8(5)	C(13)-C(14)	136.7(5)
C(3)-C(4)	132.3(6)	C(14)-C(15)	137.4(6)
C(3)-C(31)	147.8(5)	C(15)-C(16)	138.8(5)
C(3)-C(16)	149.6(5)	C(32)-F(32)	133.6(5)
C(4)-C(41)	146.9(5)	C(42)-F(42)	134.4(4)
C(5)-C(6)	132.7(5)	C(52)-F(52)	133.0(5)
C(5)-C(51)	148.4(5)	C(62)-F(62)	134.0(4)
C(5)-C(12)	149.2(5)		

Bindungswinkel

N(2)-N(1)-C(11)	111.3(3)	C(14)-C(15)-Cl(2)	118.0(3)
N(1)-N(2)-C(21)	114.8(3)	C(16)-C(15)-Cl(2)	119.6(3)
C(4)-C(3)-C(31)	121.9(4)	C(15)-C(16)-C(11)	117.1(4)
C(4)-C(3)-C(16)	119.9(4)	C(15)-C(16)-C(3)	120.5(3)
C(31)-C(3)-C(16)	118.1(4)	C(11)-C(16)-C(3)	122.4(3)
C(3)-C(4)-C(41)	126.5(4)	C(26)-C(21)-C(22)	120.7(4)
C(6)-C(5)-C(51)	119.3(4)	C(26)-C(21)-N(2)	114.5(4)
C(6)-C(5)-C(12)	124.8(4)	C(22)-C(21)-N(2)	124.7(4)
C(51)-C(5)-C(12)	115.8(3)	C(36)-C(31)-C(32)	114.6(4)
C(5)-C(6)-C(61)	125.4(4)	C(36)-C(31)-C(3)	122.8(4)
C(12)-C(11)-C(16)	122.0(4)	C(32)-C(31)-C(3)	122.6(4)
C(12)-C(11)-N(1)	115.2(3)	C(42)-C(41)-C(46)	115.3(4)
C(16)-C(11)-N(1)	122.8(4)	C(42)-C(41)-C(4)	120.9(4)
C(13)-C(12)-C(11)	117.6(4)	C(46)-C(41)-C(4)	123.7(4)
C(13)-C(12)-C(5)	121.0(4)	C(52)-C(51)-C(56)	115.4(4)
C(11)-C(12)-C(5)	121.4(3)	C(52)-C(51)-C(5)	122.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	122.2(4)	C(56)-C(51)-C(5)	121.8(4)
C(14)-C(13)-Cl(1)	118.7(3)	C(66)-C(61)-C(62)	115.4(4)
C(12)-C(13)-Cl(1)	119.1(3)	C(66)-C(61)-C(6)	119.7(4)

C(13)-C(14)-C(15)	118.7(4)	C(62)-C(61)-C(6)	124.9(4)
C(14)-C(15)-C(16)	122.4(4)		

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **30**

5.6.3 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter

11	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	-1488(1)	4320(1)	-1426(1)	53(1)
Cl(2)	-30(1)	2357(1)	2970(1)	45(1)
N(1)	-1898(2)	-680(2)	1377(2)	33(1)
N(2)	-2524(2)	-770(2)	595(2)	39(1)
C(3)	-925(3)	-337(2)	3222(2)	28(1)
C(4)	-1993(3)	-236(2)	4047(2)	31(1)
C(11)	-1491(3)	634(2)	1115(2)	29(1)
C(12)	-1623(3)	1709(2)	33(2)	34(1)
C(13)	-1269(3)	2943(2)	-102(2)	35(1)
C(14)	-774(3)	3150(2)	791(2)	34(1)
C(15)	-641(3)	2073(2)	1853(2)	32(1)
C(16)	-1020(2)	801(2)	2051(2)	27(1)
C(21)	-2951(3)	-2082(2)	896(2)	35(1)
C(22)	-2600(3)	-3201(3)	1914(2)	41(1)
C(23)	-3108(3)	-4406(3)	2131(3)	50(1)
C(24)	-3973(3)	-4500(3)	1345(3)	54(1)
C(25)	-4320(4)	-3393(3)	332(3)	56(1)
C(26)	-3807(3)	-2171(3)	94(2)	47(1)
C(31)	467(3)	-1474(2)	3402(2)	30(1)
C(32)	445(3)	-2779(2)	4264(2)	39(1)
C(33)	1756(4)	-3822(3)	4441(2)	47(1)
C(34)	3114(4)	-3611(3)	3757(2)	47(1)
C(35)	3167(3)	-2335(3)	2891(2)	43(1)
C(36)	1851(3)	-1284(3)	2717(2)	36(1)
C(41)	-3441(3)	835(2)	3925(2)	30(1)
C(42)	-4464(3)	1189(3)	3059(2)	37(1)
C(43)	-5814(3)	2186(3)	2956(2)	43(1)
C(44)	-6173(3)	2850(3)	3713(2)	41(1)
C(45)	-5199(3)	2502(3)	4584(2)	44(1)

C(46)	-3838(3)	1503(3)	4699(2)	37(1)
12	x	y	z	U(eq)
F(1)	1749(3)	7161(2)	-1393(1)	124(1)
F(2)	135(2)	5213(1)	2511(2)	95(1)
N(1)	1821(3)	9322(2)	1362(1)	52(1)
N(2)	2406(3)	10210(2)	563(1)	57(1)
C(3)	645(3)	7281(2)	3166(2)	52(1)
C(4)	1582(4)	6432(2)	3990(2)	57(1)
C(11)	1496(3)	8295(2)	1022(2)	53(1)
C(12)	1746(4)	8282(3)	-112(2)	67(1)
C(13)	1455(4)	7219(3)	-297(3)	86(1)
C(14)	937(4)	6175(3)	553(3)	88(1)
C(15)	679(4)	6236(2)	1657(3)	70(1)
C(16)	951(3)	7263(2)	1945(2)	54(1)
C(21)	2703(3)	11223(2)	930(2)	53(1)
C(22)	2102(4)	11353(2)	2001(2)	62(1)
C(23)	2488(4)	12355(2)	2270(2)	72(1)
C(24)	3447(4)	13228(3)	1492(3)	77(1)
C(25)	4017(4)	13113(3)	425(3)	75(1)
C(26)	3644(4)	12113(2)	141(2)	66(1)
C(31)	-813(3)	8234(2)	3385(2)	54(1)
C(32)	-820(4)	8760(2)	4257(2)	65(1)
C(33)	-2186(5)	9673(2)	4430(2)	76(1)
C(34)	-3543(5)	10083(2)	3745(2)	77(1)
C(35)	-3569(5)	9561(2)	2893(2)	78(1)
C(36)	-2213(4)	8650(2)	2716(2)	66(1)
C(41)	3113(3)	5514(2)	3833(2)	53(1)
C(42)	4409(4)	5844(2)	2961(2)	63(1)
C(43)	5848(4)	4968(3)	2840(2)	69(1)
C(44)	5980(4)	3719(3)	3601(2)	72(1)
C(45)	4704(4)	3382(2)	4472(2)	70(1)
C(46)	3299(4)	4260(2)	4604(2)	61(1)
10d	x	y	z	U(eq)
N(1)	2009(4)	5729(2)	1891(4)	51(2)
N(2)	2493(4)	5466(3)	1010(4)	52(2)

C(3)	2858(5)	4391(3)	1905(5)	45(3)
C(4)	3338(5)	4953(3)	1215(5)	47(2)
C(10)	2038(5)	5333(3)	2827(5)	44(2)
C(11)	1570(5)	5633(3)	3792(5)	54(3)
C(12)	1411(5)	5219(3)	4682(5)	56(3)
C(13)	1679(5)	4509(3)	4658(5)	61(3)
C(14)	2093(5)	4210(3)	3772(5)	56(3)
C(15)	2329(5)	4621(3)	2801(5)	44(2)
C(20)	2072(5)	5668(3)	-93(5)	49(3)
C(21)	1043(6)	5842(4)	-230(5)	69(3)
C(22)	621(6)	6044(5)	-1284(7)	100(4)
C(23)	1219(7)	6078(4)	-2182(6)	89(4)
C(24)	2250(7)	5896(4)	-2051(6)	75(3)
C(25)	2721(5)	5692(3)	-986(5)	58(3)
C(1)	1171(6)	6370(4)	3679(6)	69(3)
C(2)	1572(6)	6860(4)	4272(6)	78(4)
C(30)	232(5)	6476(4)	2826(5)	56(3)
C(31)	70(6)	7084(4)	2245(6)	73(4)
C(32)	-754(7)	7168(4)	1427(7)	83(4)
C(33)	-1430(6)	6611(6)	1211(6)	86(4)
C(34)	-1273(6)	5998(4)	1784(6)	70(3)
C(35)	-436(5)	5928(4)	2593(5)	56(3)
C(40)	2534(6)	6865(4)	5016(6)	65(3)
C(41)	3409(7)	6459(4)	4871(6)	74(3)
C(42)	4281(7)	6549(5)	5588(8)	97(4)
C(43)	4308(10)	7027(7)	6452(10)	133(7)
C(44)	3485(11)	7430(6)	6605(9)	124(6)
C(45)	2590(7)	7374(4)	5883(7)	84(4)
C(50)	3049(5)	3673(3)	1574(5)	47(3)
C(51)	3963(5)	3504(4)	1045(5)	61(3)
C(52)	4156(6)	2852(4)	686(6)	71(3)
C(53)	3427(8)	2338(3)	836(6)	79(4)
C(54)	2524(7)	2490(4)	1368(6)	79(4)
C(55)	2327(5)	3150(3)	1738(5)	58(3)
C(60)	4308(5)	5272(3)	1800(5)	46(3)
C(61)	4841(5)	4937(3)	2700(6)	66(3)
C(62)	5773(6)	5203(4)	3196(6)	75(3)
C(63)	6172(5)	5800(4)	2783(6)	69(3)
C(64)	5635(7)	6139(4)	1914(6)	81(4)

C(65)	4711(5)	5880(4)	1407(5)	63(3)
-------	---------	---------	---------	-------

27	x	y	z	U _{eq}
CI(1)	-3010(1)	4212(1)	2409(1)	63(1)
CI(2)	1520(1)	5022(1)	816(1)	39(1)
N(1)	295(4)	7934(3)	2604(3)	38(1)
N(2)	496(4)	8085(3)	3446(3)	37(1)
O(1)	1353(4)	8540(3)	-2047(2)	56(1)
O(2)	4303(3)	7520(2)	6125(2)	44(1)
O(3)	-2027(4)	5963(3)	6850(2)	50(1)
O(4)	-3124(4)	8531(2)	-936(2)	53(1)
C(3)	2048(4)	7263(3)	1590(3)	30(1)
C(4)	3197(4)	7715(3)	2236(3)	34(1)
C(5)	-2253(4)	6516(3)	3039(3)	29(1)
C(6)	-3022(4)	7130(3)	2644(3)	31(1)
C(11)	-86(4)	6818(3)	2324(2)	25(1)
C(12)	-1274(4)	6141(3)	2524(3)	29(1)
C(13)	-1541(4)	5097(3)	2186(3)	33(1)
C(14)	-703(4)	4751(3)	1664(3)	33(1)
C(15)	456(4)	5451(3)	1469(3)	29(1)
C(16)	789(4)	6504(3)	1793(3)	28(1)
C(21)	884(5)	9180(3)	3784(3)	39(2)
C(22)	1450(5)	9372(3)	4719(4)	45(2)
C(23)	1816(5)	10374(3)	5124(4)	44(2)
C(24)	1560(5)	11177(3)	4609(4)	45(2)
C(25)	987(5)	10990(3)	3672(4)	47(2)
C(26)	646(5)	9973(4)	3254(4)	46(2)
C(31)	1898(4)	7553(3)	617(3)	32(1)
C(32)	3021(5)	7731(3)	161(3)	35(1)
C(33)	2893(5)	8054(3)	-731(3)	38(2)
C(34)	1607(5)	8199(3)	-1174(3)	40(2)
C(35)	471(5)	8015(3)	-743(3)	39(2)
C(36)	615(5)	7685(3)	147(3)	37(1)
C(37)	2428(8)	8631(5)	-2565(4)	64(3)
C(41)	3486(4)	7612(3)	3242(3)	32(1)
C(42)	4407(4)	8453(3)	3813(3)	37(1)
C(43)	4697(4)	8465(3)	4766(3)	37(1)
C(44)	4091(4)	7598(3)	5183(3)	34(1)

C(45)	3176(5)	6742(3)	4623(3)	37(1)
C(46)	2902(4)	6739(3)	3675(3)	35(1)
C(47)	5316(6)	8352(4)	6702(4)	51(2)
C(51)	-2248(4)	6264(3)	4015(3)	29(1)
C(52)	-1025(5)	6165(3)	4597(3)	35(1)
C(53)	-0985(5)	6064(3)	5537(3)	37(1)
C(54)	-2176(5)	6031(3)	5904(3)	35(1)
C(55)	-3419(5)	6071(3)	5331(3)	34(1)
C(56)	-3451(4)	6175(3)	4385(3)	31(1)
C(57)	-3221(9)	6002(7)	7232(4)	80(3)
C(61)	-3086(4)	7479(3)	1707(3)	32(1)
C(62)	-2904(5)	8532(3)	1589(3)	41(2)
C(63)	-2901(5)	8913(3)	732(3)	47(2)
C(64)	-3122(5)	8241(3)	-57(3)	38(1)
C(65)	-3343(5)	7180(3)	36(3)	42(2)
C(66)	-3336(5)	6810(3)	898(3)	38(1)
C(67)	-2724(1)	9619(5)	-1033(5)	83(3)

28	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	11914(1)	7982(1)	-73(1)	57(1)
Cl(2)	9189(1)	8890(1)	914(1)	41(1)
N(1)	10749(2)	4589(2)	1438(2)	30(1)
N(2)	11291(2)	3893(2)	1281(2)	31(1)
C(3)	9402(2)	6162(2)	1557(2)	28(1)
C(4)	8446(2)	6134(3)	990(2)	31(1)
C(11)	10696(2)	5826(3)	1082(2)	28(1)
C(12)	11279(2)	6230(3)	704(2)	33(1)
C(13)	11192(2)	7439(3)	394(2)	36(1)
C(14)	10538(2)	8243(3)	446(2)	35(1)
C(15)	9966(2)	7828(3)	825(2)	32(1)
C(16)	10030(2)	6610(3)	1154(2)	28(1)
C(21)	11390(2)	2667(3)	1664(2)	32(1)
C(22)	10917(2)	2238(3)	2150(2)	42(1)
C(23)	11063(3)	1024(3)	2471(3)	49(1)
C(24)	11654(2)	253(3)	2300(2)	45(1)
C(25)	12121(2)	675(3)	1815(2)	42(1)
C(26)	11995(2)	1891(3)	1499(2)	36(1)
C(31)	9881(2)	5788(3)	2576(2)	31(1)

C(32)	9712(2)	4650(3)	2873(2)	38(1)
C(33)	10172(3)	4287(4)	3814(3)	53(1)
C(34)	10826(3)	5069(4)	4500(2)	58(1)
C(35)	11009(2)	6211(4)	4236(2)	51(1)
C(36)	10538(2)	6547(3)	3287(2)	37(1)
C(41)	7709(2)	5808(3)	1268(2)	32(1)
C(42)	7674(2)	6270(3)	2058(2)	40(1)
C(43)	6960(3)	5925(4)	2283(2)	53(1)
C(44)	6263(3)	5104(4)	1704(3)	54(1)
C(45)	6262(2)	4642(3)	915(3)	50(1)
C(46)	6964(2)	5011(3)	693(2)	38(1)
F(32)	9094(1)	3846(2)	2233(1)	49(1)
F(33)	9985(2)	3183(2)	4065(2)	83(1)
F(34)	11270(2)	4726(3)	5417(2)	90(1)
F(35)	11626(2)	6991(3)	4898(1)	77(1)
F(36)	10731(1)	7680(2)	3067(1)	48(1)
F(42)	8327(1)	7106(2)	2621(1)	61(1)
F(43)	6953(2)	6410(3)	3049(2)	86(1)
F(44)	5573(2)	4763(3)	1921(2)	90(1)
F(45)	5572(2)	3850(2)	349(2)	79(1)
F(46)	6926(1)	4570(2)	-108(1)	59(1)

30	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	2759(1)	8638(1)	2261(1)	41(1)
Cl(2)	-470(1)	11960(1)	2772(1)	42(1)
N(1)	-2238(3)	7345(3)	2264(2)	27(1)
N(2)	-2980(3)	7397(3)	2816(2)	31(1)
C(3)	-2761(4)	9906(3)	2566(2)	28(1)
C(4)	-3693(5)	9826(4)	1909(3)	31(1)
C(5)	293(4)	6768(4)	2039(2)	28(1)
C(6)	128(4)	5832(4)	2547(2)	31(1)
C(11)	-1179(4)	8357(3)	2337(2)	26(1)
C(12)	84(4)	8057(3)	2227(2)	25(1)
C(13)	1153(4)	8991(4)	2323(2)	29(1)
C(14)	991(5)	10178(4)	2500(2)	33(1)
C(15)	-278(4)	10451(3)	2574(2)	29(1)
C(16)	-1395(4)	9562(3)	2492(2)	26(1)
C(21)	-3987(4)	6376(4)	2828(2)	31(1)

C(22)	-4191(4)	5391(4)	2279(3)	38(1)
C(23)	-5142(5)	4407(4)	2405(3)	48(1)
C(24)	-5850(6)	4403(5)	3061(4)	59(2)
C(25)	-5642(6)	5391(6)	3602(4)	64(2)
C(26)	-4720(5)	6384(5)	3481(3)	45(1)
C(31)	-3042(4)	10270(3)	3392(2)	31(1)
C(32)	-3961(4)	11079(4)	3500(3)	34(1)
C(33)	-4253(5)	11399(4)	4264(3)	40(1)
C(34)	-3612(5)	10937(4)	4961(3)	39(1)
C(35)	-2686(5)	10149(4)	4885(3)	38(1)
C(36)	-2406(4)	9843(4)	4119(2)	32(1)
C(41)	-3528(4)	9466(4)	1063(2)	31(1)
C(42)	-4414(4)	8570(4)	631(3)	37(1)
C(43)	-4329(5)	8218(4)	-163(3)	41(1)
C(44)	-3307(5)	8777(4)	-557(2)	36(1)
C(45)	-2415(4)	9686(4)	-163(2)	37(1)
C(46)	-2534(4)	10031(4)	630(2)	35(1)
C(51)	671(4)	6547(3)	1207(2)	28(1)
C(52)	1771(5)	5982(4)	1091(3)	40(1)
C(53)	2130(5)	5789(4)	324(3)	44(1)
C(54)	1382(5)	6164(4)	-358(3)	44(1)
C(55)	263(5)	6715(4)	-279(3)	39(1)
C(56)	-63(4)	6906(4)	495(2)	33(1)
C(61)	-295(4)	5902(3)	3375(2)	29(1)
C(62)	253(4)	6778(4)	3979(2)	33(1)
C(63)	-217(5)	6840(4)	4716(2)	36(1)
C(64)	-1255(4)	5992(4)	4900(2)	36(1)
C(65)	-1776(4)	5086(4)	4344(3)	36(1)
C(66)	-1296(4)	5038(4)	3597(2)	32(1)
F(32)	-4614(3)	11586(2)	2846(2)	55(1)
F(33)	-5167(3)	12159(2)	4332(2)	60(1)
F(34)	-3914(3)	11224(3)	5702(2)	56(1)
F(35)	-2051(3)	9683(3)	5562(2)	58(1)
F(36)	-1460(3)	9095(2)	4114(1)	45(1)
F(42)	-5411(3)	7980(3)	1006(2)	60(1)
F(43)	-5222(3)	7338(3)	-554(2)	72(1)
F(44)	-3202(3)	8423(3)	-1328(1)	56(1)
F(45)	-1413(3)	10234(3)	-540(2)	60(1)
F(46)	-1670(3)	10969(2)	974(1)	54(1)

F(52)	2545(3)	5615(3)	1747(2)	62(1)
F(53)	3209(3)	5231(3)	250(2)	71(1)
F(54)	1717(3)	5973(3)	-1109(2)	67(1)
F(55)	-499(3)	7045(3)	-951(2)	61(1)
F(56)	-1177(3)	7432(2)	540(1)	46(1)
F(62)	1301(3)	7596(2)	3848(1)	47(1)
F(63)	334(3)	7706(2)	5279(1)	55(1)
F(64)	-1708(3)	6053(3)	5631(2)	57(1)
F(65)	-2753(3)	4226(2)	4525(2)	54(1)
F(66)	-1831(2)	4130(2)	3061(2)	43(1)

35	x	y	z	U _{eq}
N(1)	103(4)	1746(1)	1894(3)	44(1)
N(2)	986(4)	1952(1)	2737(3)	50(1)
O(1)	3415(4)	199(1)	-2198(3)	69(1)
Cl(1)	5097(2)	876(1)	5418(2)	147(1)
Cl(2)	2761(2)	437(1)	3638(2)	147(1)
C(1)	4952(7)	350(3)	-1681(7)	84(3)
C(2)	3423(7)	562(2)	5072(6)	102(3)
C(3)	-1730(5)	1249(2)	84(3)	40(2)
C(4)	-1357(5)	800(2)	-188(4)	44(2)
C(11)	88(5)	1941(2)	764(4)	42(2)
C(12)	949(5)	2337(2)	575(4)	45(2)
C(13)	885(5)	2494(2)	-555(4)	47(2)
C(14)	-102(5)	2257(2)	-1476(4)	47(2)
C(15)	-963(5)	1861(2)	-1309(4)	42(2)
C(16)	-857(5)	1691(2)	-162(4)	40(2)
C(17)	1820(8)	2919(2)	-778(5)	63(2)
C(18)	-2017(7)	1619(2)	-2336(4)	54(2)
C(21)	948(5)	1747(2)	3857(4)	42(2)
C(22)	-24(5)	1369(2)	3981(4)	45(2)
C(23)	7(5)	1188(2)	5092(4)	51(2)
C(24)	1005(5)	1398(2)	6051(4)	52(2)
C(25)	1977(5)	1774(2)	5950(4)	48(2)
C(26)	1959(5)	1947(2)	4829(4)	49(2)
C(27)	-1014(8)	769(3)	5207(6)	72(3)
C(28)	3067(8)	1994(3)	7006(5)	74(3)
C(31)	-3053(5)	1342(2)	578(4)	45(2)

C(32)	-3434(6)	1028(2)	1374(4)	55(2)
C(33)	-4680(6)	1105(2)	1845(5)	65(2)
C(34)	-5527(6)	1523(2)	1524(5)	65(2)
C(35)	-5171(5)	1847(2)	760(5)	61(2)
C(36)	-3930(5)	1756(2)	269(4)	54(2)
C(41)	-47(5)	657(2)	-671(4)	46(2)
C(42)	1388(6)	856(2)	-316(4)	56(2)
C(43)	2571(6)	722(2)	-801(5)	55(2)
C(44)	2322(5)	365(2)	-1642(4)	49(2)
C(45)	905(6)	147(2)	-2013(4)	53(2)
C(46)	-238(6)	292(2)	-1503(4)	51(2)

Tabelle 5.4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von **10d**, **11**, **12**, **27**, **28**, **30** und **35**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

6 Literaturverzeichnis

- [1] Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. durchges. Aufl., S. 15, Teubner Verlag, Stuttgart 1990.
- [2] J. L. Davidson, M. Geen, F. G. A. Stone und A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1975) 286.
- [3] G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 579.
- [4] C. E. Koch, K. C. Schneider und R. Burris, *Biochim. Biophys. Acta*, 37 (1960) 273.
- [5] U. Dürr und H. Kisch, *Synlett*, (1997) in Druck.
- [6] P. Holzmeier und H. Kisch, *Adv. Organomet. Chem.*, 34 (1992) 67.
- [7] O. Diels, J. H. Blom und W. Koll, *Liebigs Ann. Chem.*, 443 (1925) 242.
- [8] G. Ahlgren, B. Akermark, J. Lewandowska und R. Wahren, *Acta Chem. Scand. B*, 29 (1975) 524.
- [9] a) W. Berning und S. Hünig, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 825.
b) K. Beck und S. Hünig, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 193.
- [10] G. Fischer, D. Hunkler und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 2459.
- [11] C. Krüger und H. Kisch, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1975) 65.
- [12] R. Millini, H. Kisch und C. Krüger, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, 40b (1985) 187.
- [13] H. Kisch, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, eingereicht.
- [14] a) S. Horiiie und S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33 (1960) 88.
b) S. Horiiie und S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4616.
- [15] T. Joh, N. Hagihara und S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40 (1967) 661.

- [16] M. I. Bruce, B. L. Goodall und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 1651.
- [17] T. Janecki, J. A. D. Jeffreys, P. L. Pauson, A. Pietrzykowski und K. J. McCullough, *Organometallics*, 6 (1987) 1553.
- [18] G. Wu, A. L. Rheingold und R. F. Heck, *Organometallics*, 6 (1987) 2386.
- [19] a) Autorenkollektiv, *Organikum*, 17., durchges. Aufl., S. 580, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988.
- b) B. Robinson, *Chem. Rev.*, 63 (1963) 373.
- c) B. Robinson, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 227.
- [20] A. R. Katritzky und C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 4, Pergamon Press, Oxford 1984.
- [21] L. S. Hegedus, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1147.
- [22] H. Gstach und H. Kisch, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, 38b (1985) 187.
- [23] a) P. Reisser, Y. Wakatsuki und H. Kisch, *Monatsh. Chemie*, 126 (1995) 1.
- b) P. Reisser, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1992.
- [24] G. Halbritter, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1994.
- [25] G. Halbritter, F. Knoch, A. Wolski und H. Kisch, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1676.
- [26] G. Halbritter, F. Knoch und H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, 492 (1995) 87.
- [27] U. R. Aulwurm, J. U. Melchinger und H. Kisch, *Organometallics*, 14 (1995) 3385.
- [28] A. Sacco, M. Rossi, *Inorg. Synth.*, XII (1970) 12.
- [29] M. Aresta, M. Rossi und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 227.
- [30] R. Herman und A. J. L. Pombeiro, *Monatsh. Chemie*, 119 (1988) 583.

- [31] A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai und T. Kuse, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1969) 208.
- [32] U. Dürr, F. W. Heinemann und H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, (1997) in Druck.
- [33] H. Kisch, F. Knoch, D. Fenske und G. Halbritter, *Z. Kristallogr.*, 210 (1995) 222.
- [34] C. J. Brown, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 146.
- [35] C.J. Finder, M.G. Newton and N.L. Allinger, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 30 (1974) 411.
- [36] G. Halbritter, F. Knoch und H. Kisch, *Z. Kristallogr.*, 209 (1994) 912.
- [37] U. Dürr, F. W. Heinemann und H. Kisch, *Z. Kristallogr.*, eingereicht.
- [38] W. Flitsch, J. Lauterwein, M. Leimkühler, D. Leaver, U. Lewinski, R. Mattes, R. Temme und B. Wibbeling, *Liebigs Ann. Chem.*, (1990) 627.
- [39] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. überarb. Aufl., S. 152, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York 1987.
- [40] H. Hennig und D. Rehorek, *Photochemische und photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen*, S. 17, Teubner Verlag, Stuttgart 1988.
- [41] H. Dürr, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 427.
- [42] H. L. Schäfer und O. Kling, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 667.
- [43] U. R. Aulwurm, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1996.
- [44] A. Streitwieser und C. H. Heathcock, in: *Organische Chemie*, 2. Nachdr. d. 1. Aufl., S. 118, Verlag Chemie, Weinheim 1990.
- [45] M. I. Bruce, B. L. Goodall und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1973) 558.
- [46] Dr. J. Sutter, persönliche Mitteilung.

- [47] G. Wedler, in: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 3. durchges. Aufl., S. 164, Verlag Chemie, Weinheim 1987.
- [48] R. G. Wilkins, in: *Kinetics and Mechanisms of Reaction of Transition Metal Complexes*, 2nd Rev. Ed., p. 3, Verlag Chemie, Weinheim 1991.
- [49] J. U. Melchinger, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1995.
- [50] F. Wilkinson, in: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*; Van Nostrand Reinhold Company, New York 1981.
- [51] P. W. Atkins, in: *Physikalische Chemie*, 2. korr. Nachdr. d. 1. Aufl., S. 716, Verlag Chemie, Weinheim 1990.
- [52] R. B. Jordan, in: *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*, S. 14, Teubner Verlag, Stuttgart 1994.
- [53] R. W. Hofmann, in: *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- [54] D. E. Ames und H. Z. Kucharska, *J. Chem. Soc.*, (1964) 283.
- [55] a) L. S. Besford und M. I. Bruce, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4037.
b) D. J. Haddlesey, P. A. Major und S. S. Szinai, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5269.
- [56] B. Robinson, in: *The Fischer Indole Synthesis*, Wiley, Chichester 1982.
- [57] E. S. Gould, in: *Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*, S. 219, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [58] C. Bianchini, P. Innocenti, A. Meli, M. Peruzzini und F. Zanobini, *Organometallics*, 9 (1990) 2514.
- [59] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 403.
- [60] Die cis-Konfiguration des Hydrido- und des Aryl-Liganden in **C** wird durch die Struktur des aus Azobenzol und $[\text{RhCl}(\text{PCy}_3)_2\text{S}]$ (S = Solvens-Molekül)

- erhaltenen orthometallierten Produkts belegt. J. F. van Baar, K. Vrieze und D. J. Stufkens, *J. Organomet. Chem.*, **97** (1975) 461.
- [61] S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, **14** (1976) 245.
- [62] H. Boon und M. Rausch, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1977) 397.
- [63] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, **317** (1986) 327.
- [64] H. Clark und C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7073.
- [65] D. Hart und J. Schwartz, *J. Organomet. Chem.*, **87** (1975) C11.
- [66] a) J. M. Huggins und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 3002.
b) J. M. Huggins und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 4410.
- [67] A. Sacco, M. Rossi, *Inorg. Synth.* XII (1970) 159.
- [68] a) T. Mukaiyama, H. Nambu, T. Kumamoto, *J. Org. Chem.*, **29** (1964) 2243.
b) T. Mukaiyama, H. Nambu, M. Okamoto, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 3651.
- [69] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 3313.
- [70] K. Elbs, J. Newman, *J. Pr. Chem.*, **58** (1898) 248.
- [71] W. Taylor, A. M. Ward, *J. Chem. Soc.* (1934) 2006.
- [72] G. B. Kaufman, R. P. Pinnelli, *Inorg. Synth.*, VI (1960) 3.
- [73] R. G. Gastinger, E. F. Tokas, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 159.
- [74] K. H. Schündehütte, in E. Muller (Hrsg.) *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, Vol. 10/3, Thieme Verlag, Stuttgart 1965, S. 373.
- [75] K. H. Schündehütte, in E. Muller (Hrsg.) *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, Vol. 10/3 Thieme Verlag, Stuttgart 1965, S. 332.
- [76] G. M. Sheldrick, SHELXL-93. Program for crystal structure refinement, Univ. of Göttingen, Germany 1993.
- [77] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, **46** (1990) 467.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

ϵ	molarer Extentionskoeffizient [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
λ	Wellenlänge
A	Absorbanz
Bu	Butyl
c	Konzentration
d	Dublett; Schichtdicke; Tag
DC	Dünnschichtchromatographie, Dünnschichtchromatogramm
EI	Elektronenstoss-Ionisation
Et	Ethyl
FD	Felddesorption
g	Gramm
h	Stunde
HOAc	Essigsäure
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HV	Hochvakuum
l	Liter
m	Multiplett
Me	Methyl
m/z	Masse/Ladungsverhältnis
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie
ppm	parts per million
R_f	Retention
s	Singulett; Sekunde
t_R	Retentionszeit
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	Ultraviolett/Visible

Lebenslauf

Persönliches

Name: Uwe Dürr
Geburtsdatum: 22.04.1969
Geburtsort: Nürnberg
Familienstand: ledig

Schulbildung

1975 - 1979 Grundschohle in Nürnberg
1979 - 1988 Gymnasium in Nürnberg
29.06.1988 Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife

Grundwehrdienst: Juli 1988 - September 1989

Studium

November 1989 Beginn des Studiums der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
November 1991 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Juli 1994 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
September 1994 -
Januar 1995 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Kisch
Seit März 1995 Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. H. Kisch,
Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Anorganische Chemie

-
- ¹ Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. durchges. Aufl., S. 15, Teubner Verlag, Stuttgart 1990.
- ² J. L. Davidson, M. Geen, F. G. A. Stone und A. J. Welch, *J. C. Soc. Chem. Comm.* 1975, 286.
- ³ G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 579.
- ⁴ C. E. Koch, K. C. Schneider und R. Burris, *Biochim. Biophys. Acta*, 37 (1960) 273.
- ⁵ U. Dürr und H. Kisch, *Synlett*, (1997) in Druck.
- ⁶ P. Holzmeier und H. Kisch, *Adv. Organomet. Chem.*, 34 (1992) 67.
- ⁷ O. Diels, J. H. Blom und W. Koll, *Liebigs Ann. Chem.*, 443 (1925) 242.
- ⁸ G. Ahlgren, B. Akermark, J. Lewandowska und R. Wahren, *Acta Chem. Scand. B*, 29 (1975) 524.
- ⁹ a) W. Berning und S. Hünig, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 825.
b) K. Beck und S. Hünig, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 193.
- ¹⁰ G. Fischer, D. Hunkler und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 2459.
- ¹¹ C. Krüger und H. Kisch, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1975) 65.
- ¹² R. Millini, H. Kisch und C. Krüger, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, 40b (1985) 187.
- ¹³ H. Kisch, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, in Vorbereitung.
- ¹⁴ a) S. Horiiie und S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33 (1960) 88.
b) S. Horiiie und S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4616.
- ¹⁵ T. Joh, N. Hagihara und S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40 (1967) 661.

-
- ¹⁶ M. I. Bruce, B. L. Goodall und G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 1651.
- ¹⁷ T. Janecki, J. A. D. Jeffreys, P. L. Pauson, A. Pietrzykowski und K. J. McCullough, *Organometallics*, 6 (1987) 1553.
- ¹⁸ G. Wu, A. L. Rheingold und R. F. Heck, *Organometallics*, 6 (1987) 2386.
- ¹⁹ a) Autorenkollektiv, *Organikum*, 17., durchges. Aufl., S. 580, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988.
- b) B. Robinson, *Chem. Rev.*, 63 (1963) 373.
- c) B. Robinson, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 227.
- ²⁰ A. R. Katritzky und C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 4, Pergamon Press, Oxford 1984.
- ²¹ L. S. Hegedus, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1147.
- ²² H. Gstach und H. Kisch, *Z. Naturforsch. B*, 38 b (1985) 187.
- ²³ P. Reisser, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1992.
- ²⁴ G. Halbritter, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1994.
- ²⁵ G. Halbritter, F. Knoch, A. Wolski und H. Kisch, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1676.
- ²⁶ G. Halbritter, F. Knoch und H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, 492 (1995) 87.
- ²⁷ U. R. Aulwurm, J. U. Melchinger und H. Kisch, *Organometallics*, 14 (1995) 3385.
- ²⁸ A. Sacco, M. Rossi, *Inorg. Synth.*, XII (1970) 12.
- ²⁹ M. Aresta, M. Rossi und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 227.
- ³⁰ R. Herman und A. J. L. Pombeiro, *Monatsh. Chemie*, 119 (1988) 583.
- ³¹ A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai und T. Kuse, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1969) 208.

-
- ³² U. Dürr, F. W. Heinemann und H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, (1997) in Druck.
- ³³ H. Kisch, F. Knoch, D. Fenske und G. Halbritter, *Z. Kristallogr.*, 210 (1995) 222.
- ³⁴ C. J. Brown, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 146.
- ³⁵ C.J. Finder, M.G. Newton and N.L. Allinger, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 30 (1974) 411.
- ³⁶ G. Halbritter, F. Knoch und H. Kisch, *Z. Kristallogr.*, 209 (1994) 912.
- ³⁷ U. Dürr, F. W. Heinemann und H. Kisch, *Z. Kristallogr.*, eingereicht.
- ³⁸ W. Flitsch, J. Lauterwein, M. Leimkühler, D. Leaver, U. Lewinski, R. Mattes, R. Temme und B. Wibbeling, *Liebigs Ann. Chem.*, (1990) 627.
- ³⁹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York 1987, S. 152.
- ⁴⁰ H. Hennig und D. Rehorek, *Photochemische und photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen*, S. 17, Teubner Verlag, Stuttgart 1988.
- ⁴¹ H. Dürr, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 427.
- ⁴² H. L. Schäfer und O. Kling, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 667.
- ⁴³ U. R. Aulwurm, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1996.
- ⁴⁴ A. Streitwieser und C. H. Heathcock, in: *Organische Chemie*, 2. Nachdr. d. 1. Aufl., S. 118, Verlag Chemie, Weinheim 1990.
- ⁴⁵ M. I. Bruce, B. L. Goodall und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1973) 558.
- ⁴⁶ Dr. J. Sutter, persönliche Mitteilung.
- ⁴⁷ G. Wedler, in: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 3. durchges. Aufl., S. 7xx, Verlag Chemie, Weinheim 1987.

-
- ⁴⁸ R. G. Wilkins, in: *Kinetics and Mechanisms of Reaction of Transition Metal Complexes*, 2nd Rev. Ed., p. 3, Verlag Chemie, Weinheim 1991.
- ⁴⁹ J. U. Melchinger, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1995.
- ⁵⁰ F. Wilkinson, in: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*; Van Nostrand Reinhold Company, New York 1981.
- ⁵¹ P. W. Atkins, in: *Physikalische Chemie*, 2. korr. Nachdr. d. 1. Aufl., S. 716, Verlag Chemie, Weinheim 1990.
- ⁵² R. B. Jordan, in: *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*, S. 14, Teubner Verlag, Stuttgart 1994.
- ⁵³ R. W. Hofmann in: *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- ⁵⁴ D. E. Ames und H. Z. Kucharska, *J. Chem. Soc.*, (1964) 283.
- ⁵⁵ a) L. S. Besford und M. I. Bruce, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4037.
b) D. J. Haddlesey, P. A. Major und S. S. Szinai, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5269.
- ⁵⁶ B. Robinson, in: *The Fischer Indole Synthesis*, Wiley, Chichester 1982.
- ⁵⁷ E. S. Gould, in: *Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*, S. 219, X Verlag, 19xx.
- ⁵⁸ C. Bianchini, P. Innocenti, A. Meli, M. Peruzzini und F. Zanobini, *Organometallics*, 9 (1990) 2514.
- ⁵⁹ A. D. Ryabov, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 403.
- ⁶⁰ Die cis-Konfiguration des Hydrido- und des Aryl-Liganden in **C** wird durch die Struktur des aus Azobenzol und $[\text{RhCl}(\text{PCy}_3)_2\text{S}]$ (S = Solvens-Molekül) erhaltenen orthometallierten Produkts belegt. J. F. van Baar, K. Vrieze und D. J. Stufkens, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 461.
- ⁶¹ S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 245.

-
- ⁶² H. Boon und M. Rausch, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1977) 397.
- ⁶³ H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 327.
- ⁶⁴ H. Clark und C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7073.
- ⁶⁵ D. Hart und J. Schwartz, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) C11.
- ⁶⁶ a) J. M. Huggins und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3002.
b) J. M. Huggins und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4410.
- ⁶⁷ A. Sacco, M. Rossi, *Inorg. Synth.* XII (1970) 159.
- ⁶⁸ a) T. Mukaiyama, H. Nambu, T. Kumamoto, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2243.
b) T. Mukaiyama, H. Nambu, M. Okamoto, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3651.
- ⁶⁹ R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3313.
- ⁷⁰ K. Elbs, J. Newman, *J. Pr. Chem.*, 58 (1898) 248.
- ⁷¹ W. Taylor, A. M. Ward, *J. Chem. Soc.* (1934) 2006.
- ⁷² G. B. Kaufman, R. P. Pinnelli, *Inorg. Synth.* VI (1960) 3.
- ⁷³ R. G. Gastinger, E. F. Tokas, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 159.
- ⁷⁴ K. H. Schündehütte, in E. Müller (Hrsg.) *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Vol. 10/3*, Thieme Verlag, Stuttgart 1965, S. 373.
- ⁷⁵ K. H. Schündehütte, in E. Müller (Hrsg.) *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Vol. 10/3* Thieme Verlag, Stuttgart 1965, S. 332.
- ⁷⁶ G. M. Sheldrick, SHELXL-93. Program for crystal structure refinement, Univ. of Göttingen, Germany 1993.
- ⁷⁷ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, 46 (1990) 467.
- ⁷⁸ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-402565 (**3a**) and CSD-40xxxx (**4c**), CSD 40xxxx (**2d**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.