

**Synthese von
 ω -ungesättigten, alkylsubstituierten,
sterisch gehinderten
Biphenylaminen**

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien
Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie

vorgelegt von

Tina-Sabrina Wener

Mai 2008

**Synthese von
 ω -ungesättigten, alkylsubstituierten,
sterisch gehinderten
Biphenylaminen**

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien
Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie

vorgelegt von

Tina-Sabrina Wener

Mai 2008

**Synthese von
 ω -ungesättigten, alkylsubstituierten,
sterisch gehinderten
Biphenylaminen**

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und dass alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, durch Angabe der Quellen als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Tübingen, im Mai 2008

Tina-Sabrina Wener

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Bernd Speiser in der Zeit vom November 2007 bis Mai 2008 am Institut für organische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Danksagungen

Herrn **Professor Dr. Bernd Speiser** möchte ich recht herzlich für die Vergabe des sehr interessanten Themas, für die wertvollen Anregungen und seine Betreuung bei der Forschung danken.

Ebenso möchte ich mich beim gesamten AK Speiser, **Nicolas Plumeré, Bernhard Sandig, Judith Schäfer, Steffi Benthin, Adrian Ruff, Thomas Reißig, Carlos Muñoz Hernando** und **Britta Rochier** bedanken. Das außerordentlich angenehme Arbeitsklima hat mich bei meiner Arbeit sehr unterstützt. Ein besonderer Dank geht dabei an **Nicolas Plumeré** für die nette und gute Zusammenarbeit.

Bei **Florian Latteyer** möchte ich mich für die Aufnahme der IR-Spektren bedanken. Ein Dank geht auch an **Petra Krüger** und **Dr. Wolfgang Bock** für die Elementaranalysen.

Meinen Eltern möchte ich danken für die materielle und ideelle Unterstützung während des ganzen Studiums. Bei meinem Freund möchte ich mich für die Hilfe bei den CV-Messungen bedanken, für das erste Korrekturlesen und die hilfreichen Anregungen, ebenso für den Rückhalt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Problemstellung	10
3. Resultate und Diskussion	13
3.1 Darstellung von 3,5-Di-tert-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienol 1	13
3.1.1 Charakterisierung von 1 mittels ^1H -NMR-Spektrum	14
3.1.2 Charakterisierung von 1 mittels ^{13}C -NMR-Spektrum	16
3.2 Darstellung von 1-Brom-4-pent-4-enylbenzol 2	18
3.2.1 Charakterisierung von 2 mittels ^1H -NMR-Spektrum	19
3.2.2 Charakterisierung von 2 mittels ^{13}C -NMR-Spektrum	20
3.2.3 Charakterisierung von 2 mittels IR-Spektrum	22
3.2.4 Charakterisierung von 2 mittels Massenspektrum	24
3.2.5 Charakterisierung von 2 mittels Elementaranalyse	25
3.3 Darstellung von 3,5-Di-tert-butyl-4-imino-1-(4-(4-pentenyl)-benzol)- 2,5-cyclohexadienol 3	26
3.3.1 Charakterisierung von 3 mittels ^1H -NMR-Spektrum	29
3.3.2 Charakterisierung von 3 mittels ^{13}C -NMR-Spektrum	31
3.3.3 Charakterisierung von 3 mittels IR-Spektrum	33
3.3.4 Charakterisierung von 3 mittels Massenspektrum	34
3.3.5 Charakterisierung von 3 mittels Elementaranalyse	35
3.4 Darstellung von 3,5-Di-tert-butyl-4-pent-4-enyl-1,1'-biphenyl-4- amin 4	36
3.4.1 Charakterisierung von 4 mittels ^1H -NMR-Spektrum	36
3.4.2 Charakterisierung von 4 mittels ^{13}C -NMR-Spektrum	38
	40

3.4.3 Charakterisierung von 4 mittels IR-Spektrum	42
3.4.4 Charakterisierung von 4 mittels Massenspektrum	43
3.4.5 Charakterisierung von 4 mittels Elementaranalyse	43
3.4.6 Charakterisierung von 4 mittels Cyclovoltammetrie	46
3.5 Knüpfung einer Kohlenstoff-Silicium-Bindung	47
3.5.1 Wirkung des Karstedt-Katalysators	48
3.5.2 Modellreaktion: Triethoxysilan mit Hexen	50
4. Experimenteller Teil	50
4.1 Vorbereitungen	50
4.1.1 Lösemittel	50
4.1.1.1 Trocknen von Diethylether / Tetrahydrofuran / Toluol	50
4.1.1.2 Trocknen von Acetonitril für die Cyclovoltammetrie	50
4.1.2 Inertisierung der Glasgeräte	51
4.2 Darstellung von 3,5-Di-<i>tert</i>-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon 1	51
4.2.1 Darstellung von Tri- <i>tert</i> -butylbenzol	51
4.2.2 Darstellung von 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylnitrobenzol	52
4.2.3 Darstellung von 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylanilin	52
4.2.4 Darstellung von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon 1	53
4.3 Darstellung von 1-Brom-4-pent-4-enylbenzol 2	
4.4 Darstellung von 3,5-Di-<i>tert</i>-butyl-4-imino-1-(4-(4-pentenyl)-benzol)- 2,5-cyclohexadienol 3	55
4.4.1 Variante 1	56
4.4.2 Variante 2	
4.5 Darstellung von 3,5-Di-<i>tert</i>-butyl-4'-pent-4-enyl-1,1'-biphenyl-4- amin 4	56
	58
4.6 Cyclische Voltammetrie	58
4.6.1 Messvorbereitungen	58
4.6.2 Cyclovoltammetrische Messung von 4	

4.7 Darstellung des Karstedt-Katalysator	58
4.8 Modellreaktion von Triethoxysilan mit Hexen	58
4.9 Geräte	59
5. Zusammenfassung	60
6. Anhang	61
6.1 Abkürzungsverzeichnis	62
6.2 Verwendete Chemikalien	62
6.3 NMR-Daten	62
7. Literaturverzeichnis	64
	67

1. Einleitung

Viele Materialien zeigen im Nanometer-Maßstab verglichen mit der „Makro-Welt“ völlig neue physikalische Eigenschaften. Mit dem Wort „Nano“ werden in der Wissenschaft und Technik Strukturen in Physik, Chemie und Biologie belegt, deren Abmessungen im Bereich weniger Nanometer liegen. Nanoteilchen aus Titandioxid (TiO_2) sind z.B. Bestandteil von Sonnencremes, da sie im ultravioletten Bereich absorbieren und somit als UV-Schutz dienen.

Ebenso finden Kieselgelpartikel (SiO_2) in der Technik und Wissenschaft breite Anwendung. Sie sind interessante wissenschaftliche Studienobjekte.¹ Wenn diese Partikel von definierter und einheitlicher Größe (monodispers) sind, finden sie Verwendung als Kalibrierungsstandard zur Größenbestimmung noch kleinerer Teilchen wie Staubpartikel oder Zellen.¹ Bevorzugt sollte dabei die Größe der SiO_2 -Nanopartikel im nm- und μm -Bereich liegen.

Ein zweites, sehr wichtiges Anwendungsgebiet ist die Chromatographie. Hierbei übernimmt das meist poröse Kieselgel die Rolle des Trägermaterials. Die Oberfläche des Kieselgels kann durch viele verschiedene chemische Substanzen modifiziert werden, wodurch die Entwicklung einer großen Bandbreite an verschiedenen stationären Trennphasen ermöglicht wird. Dadurch kann die stationäre Phase den verschiedenen Trennproblemen gezielt angepasst werden.^{2,3,4}

Eine weitere, immer wichtigere Anwendung findet Kieselgel als Träger für katalytisch aktive Interphasen.⁵ Als Interphasen bezeichnet man Systeme, bei denen sich eine stationäre Phase und eine mobile Komponente auf molekularer Ebene vermischen.⁵ Hierbei ist die stationäre Phase bevorzugt ein Polymer, an das aktive Zentren gebunden sind. Dadurch können die in der flüssigen Phase befindlichen Reaktanden und die aktiven Zentren der stationären Phase in Wechselwirkung treten.⁶

Kieselgel wird hierbei als Trägermaterial eingesetzt, da es chemisch und mechanisch sehr stabil ist.^{6,42} Es ist durch Filtration schnell und einfach wieder aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, was die Rückgewinnung und die anschließende Regenerierung des eingesetzten Katalysators vereinfacht.⁶

Liegen Katalysator und Substrat in der gleichen Phase vor, so spricht man von einer homogenen Katalyse. Als heterogene Katalyse bezeichnet man hingegen

Reaktionen, bei denen der Katalysator und das Substrat in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Heterogene Katalysatoren bestehen aus einem Trägermaterial und einem darauf gebundenen feinverteilten, katalytisch wirksamen Molekül. Ist dieses Molekül redoxaktiv, so kann der Katalysator bei elektrochemischen Reaktionen eingesetzt werden.

Man nennt Prozesse, die über redoxaktive Katalysatoren (sogenannte Mediatoren) ablaufen, indirekte Elektrolysen. Hierbei werden elektrochemische und somit heterogene Elektronenübertragungsreaktionen (Erzeugung und Regeneration des Mediators) mit homogen-chemischen Redoxreaktionen von Substrat und Mediator verknüpft.⁷ Dadurch kommt dem Redoxkatalysator bei der indirekten Elektrolyse eine Schlüsselstellung zu, da er sowohl an der homogenen als auch an der heterogenen Reaktion beteiligt ist. Man verwendet als Redoxkatalysatoren vielfach Metallsalze in niedrigen oder hohen Oxidationsstufen, Halogene in verschiedenen Oxidationsstufen, aber auch Übergangsmetallkomplexe. Eine wichtige Voraussetzung, die eine Verbindung haben muss um als Mediator eingesetzt werden zu können ist, dass sie in allen zu durchlaufenden Oxidationsstufen eine ausreichende Stabilität aufweist, um keine katalytischen Aktivitätsverluste zu erleiden.⁷

Organische Moleküle fanden als Mediatoren lange Zeit wenig Interesse, da man davon ausging, dass diese nicht stabil genug sind und somit nicht genügend Zyklen durchlaufen können.⁸ Erst in den letzten Jahrzehnten gelangen in diesem Gebiet größere Fortschritte. Es wurden organische Moleküle synthetisiert, die sowohl in oxidierter wie auch in reduzierter Form stabil genug sind. NELSON et. al. haben zum Beispiel gezeigt, dass die Radikalanionen von Triarylaminen und die der verwandten N-Phenylcarbazole mit sterisch großen Resten^{7,9} sehr stabil sind, wenn die *para*-Position der Phenylringe durch Substitution vor nucleophilen Angriffen geschützt ist.⁷

Es gelang jedoch bisher noch nicht, organische Moleküle als Redoxmediatoren auf Kieselgelträgern zu fixieren. Kennt man Teilchengröße, Teilchengrößeverteilung und Porosität der Kieselgelpartikel, so sollte es möglich sein Redoxkatalysatoren in vorherbestimmbarer, reproduzierbarer Weise herzustellen.¹

Mit Hilfe des *Stöber-Prozesses*^{1,10} gelang es kugelförmige (sphärische) Kieselgelpartikel, welche eine einheitliche Größenverteilung (Monodispersität) und eine geschlossene Oberfläche besitzen, herzustellen. Diese regelmäßige

Oberflächengeometrie ist wichtig, damit die angebundenen redoxaktiven Moleküle eine einheitliche chemische und physikalische Umgebung haben.

2. Problemstellung

Kieselgelpartikel wurden schon mit verschiedenen redoxaktiven Reagenzien modifiziert, zum Beispiel mit Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)-phosphin]ruthenium(II).^{11,12,13} Diese wurden mit spektroskopischen und elektrochemischen Methoden untersucht.

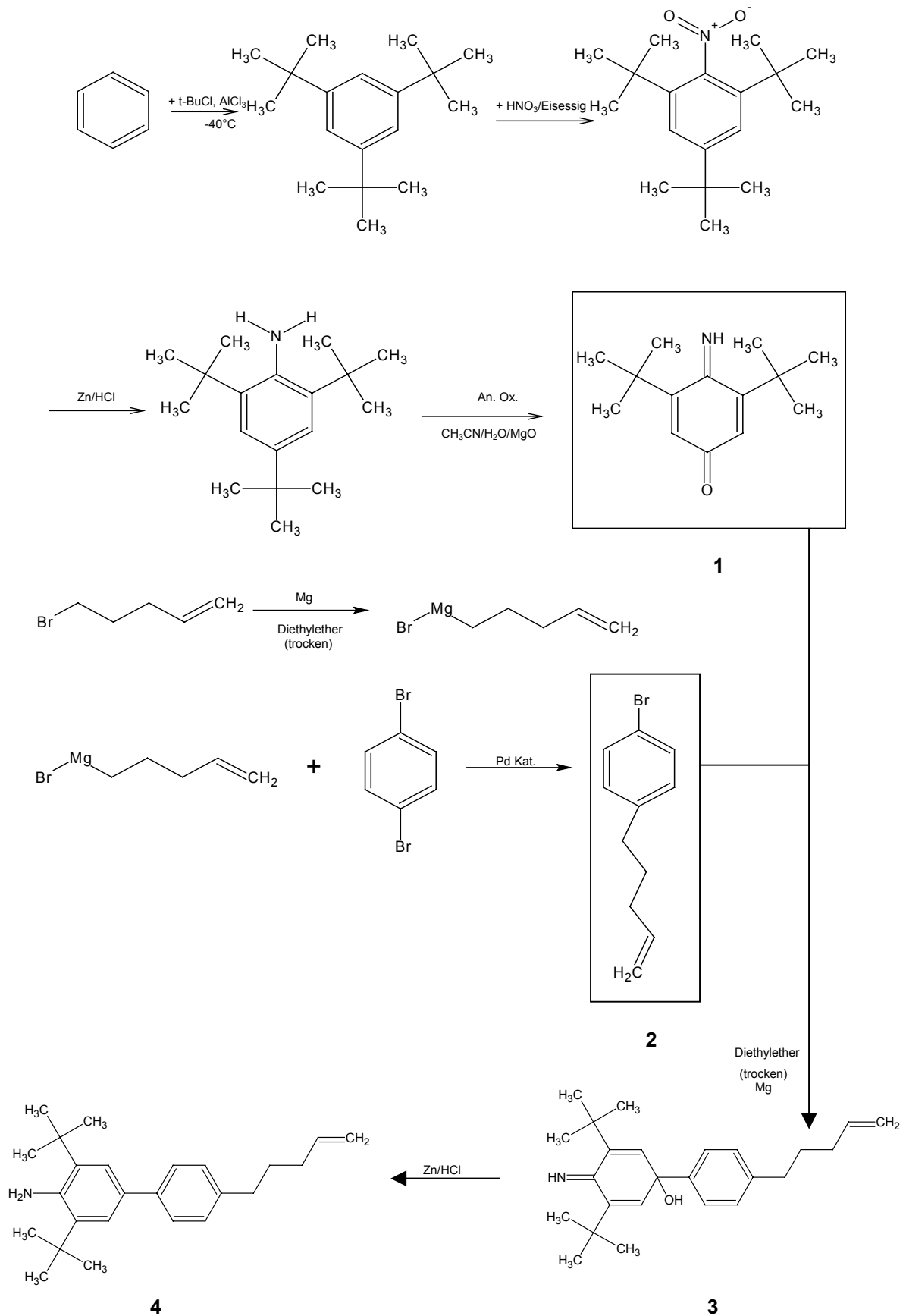
Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde bereits in der Vergangenheit versucht organische Moleküle herzustellen, welche den geforderten Ansprüchen gerecht werden,^{12,19,23} das heißt, dass die organischen Moleküle in mehreren Oxidationsstufen ausreichend stabil sind und dass diese kovalent an die Kieselgeloberfläche gebunden werden können. Organische Moleküle, die ein freies Elektronenpaar besitzen, können bezüglich Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen, sowie Oxidations- und Reduktionsreaktionen einfach untersucht werden. Wird zudem die Delokalisierung positiver Ladungen und freier Spindichte durch den Molekülaufbau unterstützt, so sollten sich die neutralen Zwischenstufen verschiedener Multiplizität und die positiv geladenen Zwischenstufen ausreichend stabilisieren lassen.¹³

Eine Verbindungsklasse, die diese Eigenschaften erfüllt, sind die Arylaminoverbindungen. Die Stabilität der einzelnen Zwischenstufen ist vom Lösemittel und den Eigenschaften der darin gelösten organischen Verbindungen abhängig. Durch verschiedene Substituenten am Phenylring kann die Stabilität jedoch erhöht werden.^{13,14,15,16,17}

Eine Verbindung auf die die zuvor gestellten Anforderungen zutreffen könnte, ist 3,5-Di-*tert*-butyl-4'-pent-4-enyl-1,1'-biphenyl-4-amin **4** (Darstellung s. Schema 1). Aus diesem Grund wurde **4** zur Modifizierung von Kieselgelpartikeln ausgewählt. Die bei **4** zur Aminogruppe *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen unterstützen die Entstehung stabiler radikalischer Zwischenstufen mit einer langen Lebensdauer. Die im Pent-4-enylrest endständige Doppelbindung sollte eine kovalente Immobilisierung an wasserstoffterminiertem Kieselgel erlauben.⁴⁶

2. Problemstellung

Die Synthese der Verbindung **4** wird nach Schema 1 versucht.



Schema 1. Syntheseweg zur Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4'-pent-4-enyl-1,1'-biphenyl-4-amin **4**.

Letztlich soll **4** kovalent an durch den *Stöber-Prozess* erhaltene monodispersen Kieselgelpartikel angebunden werden. Dazu wird folgende Möglichkeit in Betracht gezogen:

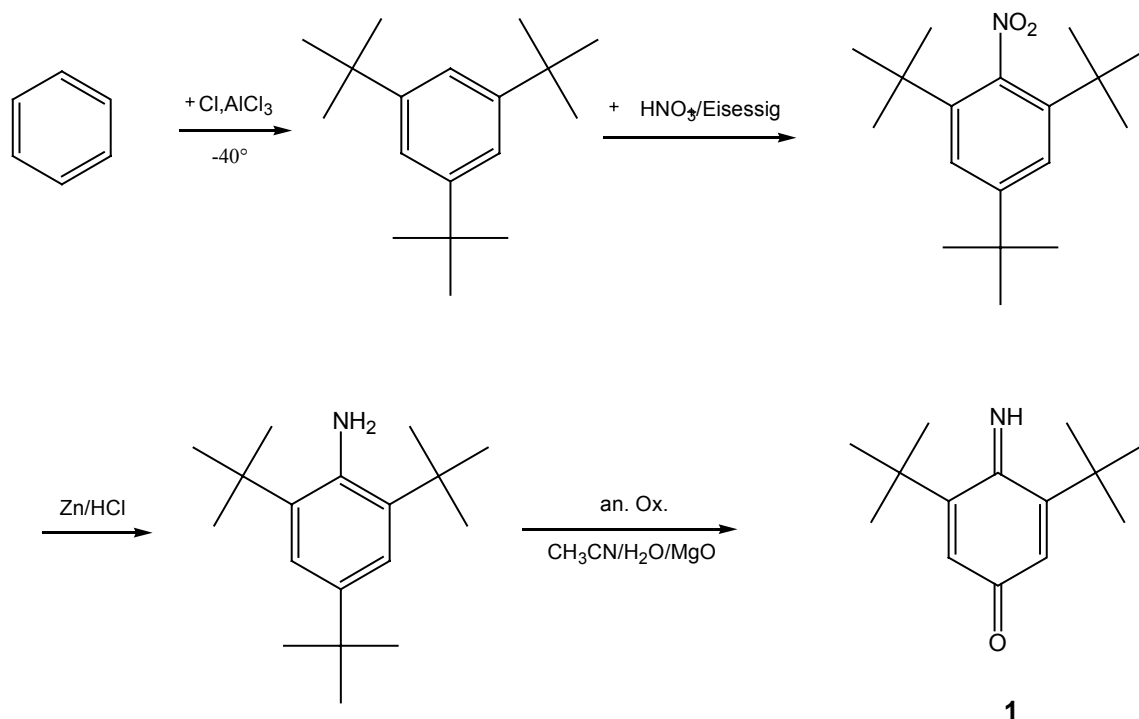
Die Verbindung **4** soll mit Triethoxysilan über eine Hydrosilylierungsreaktion mit Hilfe des Karstedt-Katalysators^{18,19} zu einem Konjugationsprodukt reagieren. Die Hydrosilylierung soll an Hand einer Modellreaktion zwischen Hexen und Triethoxysilan getestet werden.

3. Resultate und Diskussion

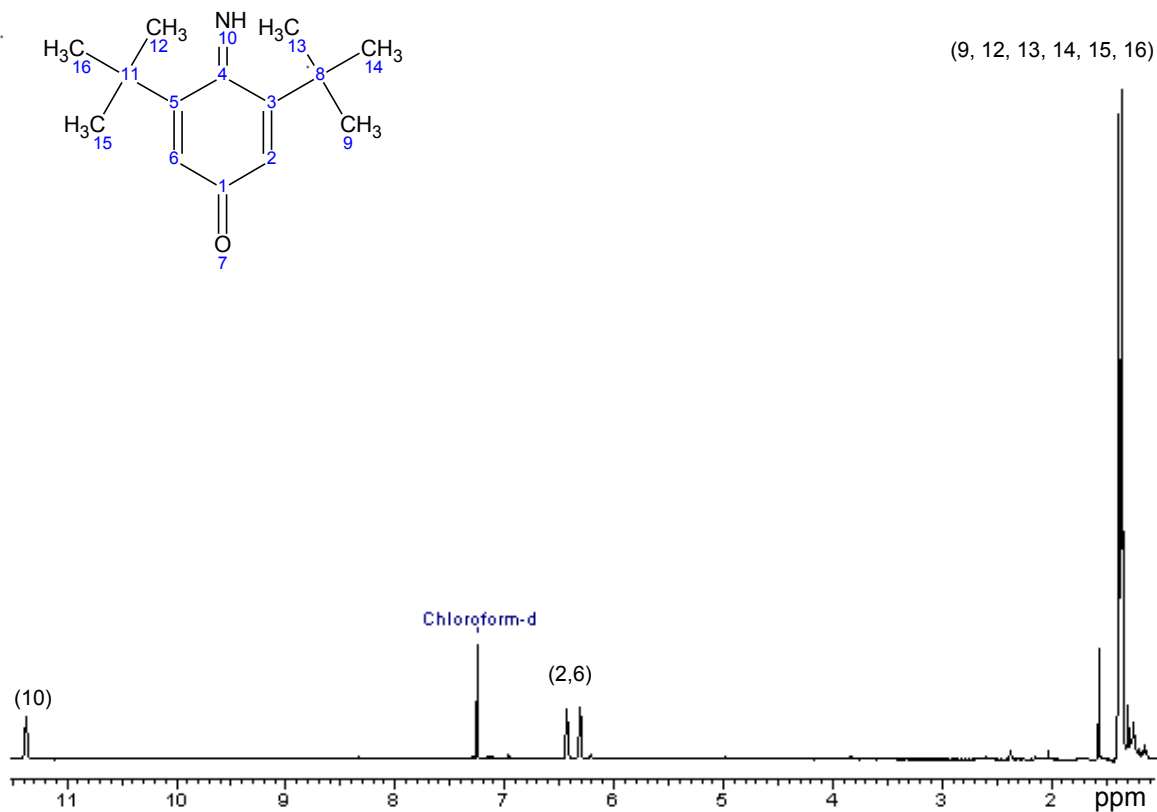
In diesem Kapitel wird die Darstellung und Analyse der verschiedenen Ausgangsverbindungen sowie des Zielmoleküls beschrieben und diskutiert.

3.1 Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon **1** ^{20,21}

Benzol wird mit *tert*-Butylchlorid unter AlCl_3 -Katalyse zu 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol umgesetzt. Mit einem HNO_3 /Eisessig-Gemisch wird 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol zu 2,4,6-Tri-*tert*-butylnitrobenzol nitriert. Durch Reduktion mit Zn/HCl wird die Nitroverbindung in das Anilin überführt. Schließlich erhält man durch anodische Oxidation in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NaClO}_4$ die erste Ausgangsverbindung, das Chinonimin **1**. Bei Schritt 4 ist die Zugabe von MgO wichtig, damit der pH-Wert im basischen Bereich gehalten wird. So lassen sich Nebenreaktionen, die in saurem Milieu stattfinden (z.B. Abspaltung der beiden *tert*-Butylgruppen) auf ein Minimum reduzieren.



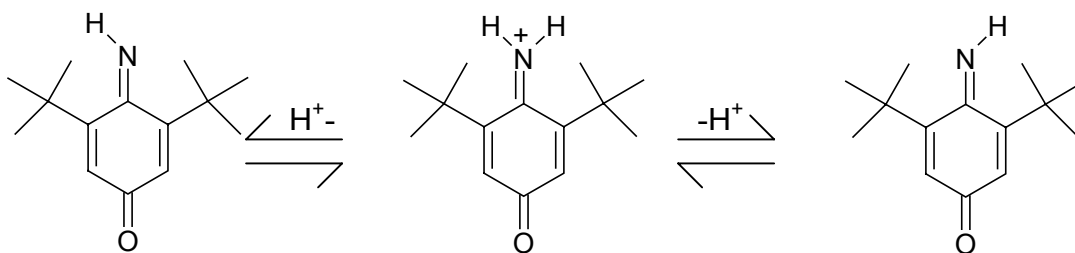
Schema 2. Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon **1**, nach einem bereits bekannten Syntheseweg.

3.1.1 Charakterisierung von **1** mittels ^1H -NMR-Spektrum ^aAbbildung 1. ^1H -NMR-Spektrum von **1**.

Im ^1H -Spektrum von **1** (s. Abb. 1) erscheinen die Protonen der *tert*-Butylgruppen (9, 12, 13, 14, 15, 16) bei 1,38 ppm und bei 1,41 ppm. Das Signal spaltet auf, da die NH-Gruppe gewinkelt ist. Somit haben die beiden *tert*-Butylgruppen keine einheitliche chemische Umgebung. Gleiches gilt auch für die Signale der Protonen an der Doppelbindung. Das Proton der NH-Gruppe (10) ergibt bei 11,39 ppm ein Singulett.

In Gegenwart protischer Stoffe (wie Wasser, freie H^+ -Ionen) spalten die Signale nicht mehr auf, da die Tautomerie (s. Schema 3) so schnell abläuft, dass die jeweiligen Isomere im NMR-Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden können.

^a Zur Diskussion der NMR-Spektren wurden die Atome der Verbindungen durchnummeriert, wobei die Reihenfolge frei gewählt und nicht an den IUPAC-Nomenklaturregeln orientiert ist.



Schema 3. Isomerisierung der NH-Funktion bei **1**.

Auf Grund der in Schema 3 beschriebenen Isomerisierung ergeben die *tert*-Butylgruppen je ein Signal, ebenso die beiden Protonen an den Doppelbindungen (s. Abb. 2). Das Signal des Protons der NH-Gruppe (10) ist als breites Singulett bei 11,25 ppm sichtbar, was ebenfalls die Annahme stützt, dass eine Protonenquelle vorhanden ist.

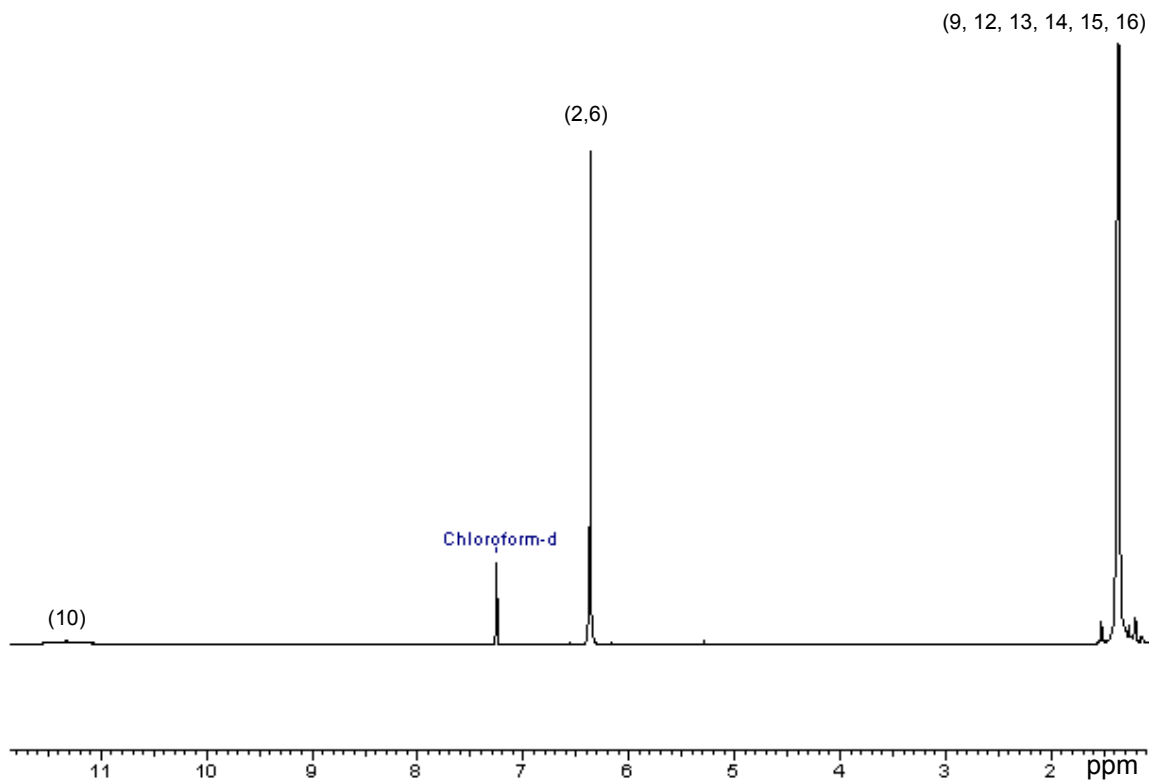


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektrum von **1** in einer Probe, welche vermutlich mit protischen Stoffen verunreinigt ist.

3.1.2 Charakterisierung von **1** mittels ^{13}C -NMR-Spektrum

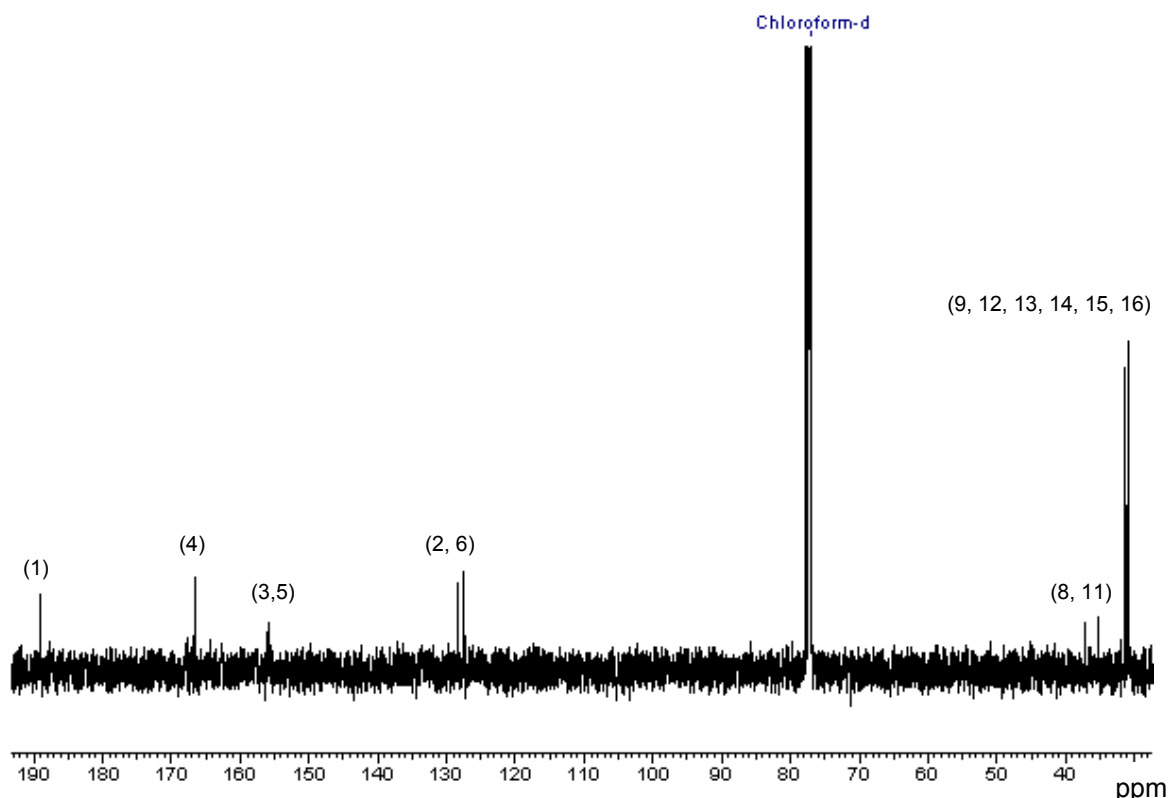


Abbildung 3. ^{13}C -NMR-Spektrum von **1**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** (s. Abb.3) erscheinen die C-Atome der beiden *tert*-Butylgruppen (9, 12, 13, 14, 15, 16) bei 30,01 ppm und 30,9 ppm. Wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert, haben die beiden *tert*-Butylgruppen auf Grund der gewinkelten NH-Gruppe keine gleiche chemische Umgebung und liefern somit unterschiedliche Signale. Das gleiche Verhalten zeigen die quartären C-Atome (8, 11) der *tert*-Butylgruppe und die C-Atome (2, 3, 5, 6) der Doppelbindung. Die Signale der C-Atome mit dem NH- bzw. dem Sauerstoff-Substituenten, welche charakteristisch für **1** sind, sind am weitesten tieffeldverschoben. Dabei ist das Signal des C-Atoms (4) mit dem NH-Substituenten bei 168,23 ppm und der Peak des C-Atoms (1), an dem der Sauerstoff-Substituent gebunden ist bei 189,68 ppm zu sehen.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum kann der mögliche Einfluss von Stoffen, welche Protonen aufweisen, erkannt werden. Wiederum fallen hier die entsprechenden Peaks zusammen (s. Abb. 4). Die beiden *tert*-Butylgruppen (9, 12, 13, 14, 15, 16) ergeben ein Signal bei 31,57 ppm. Bei 35,89 ppm erscheinen die beiden quartären C-Atome der *tert*-Butylgruppe. Weiter tieffeldverschoben ist der Peak der beiden C-

Atome der Doppelbindungen (2, 6) bei 127,73 ppm zu sehen. Das schwache Signal der zwei C-Atome (3, 5), welche die *tert*-Butylsubstituenten gebunden haben, ist zu 158,38 ppm verschoben. Die Signale der C-Atome 1 und 4, welche die Heteroatome N und O gebunden haben erscheinen abermals am weitesten tieffeldverschoben als Singulett.

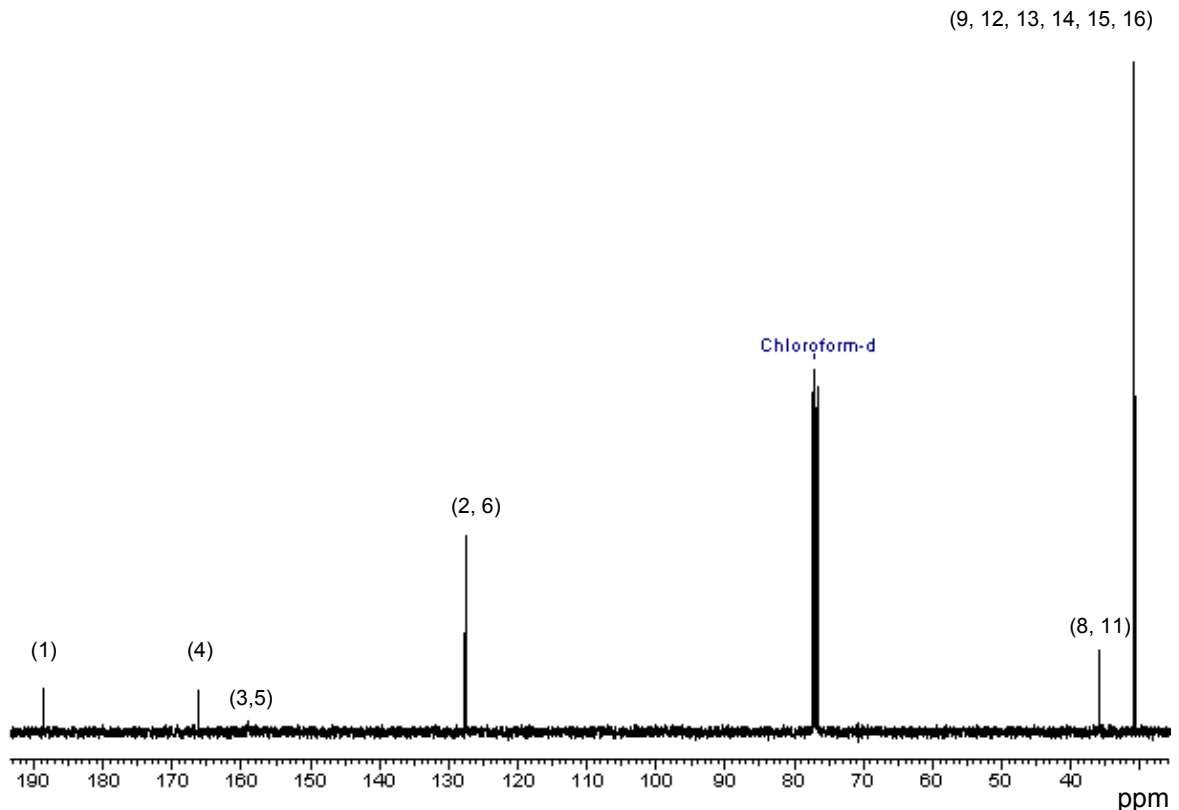
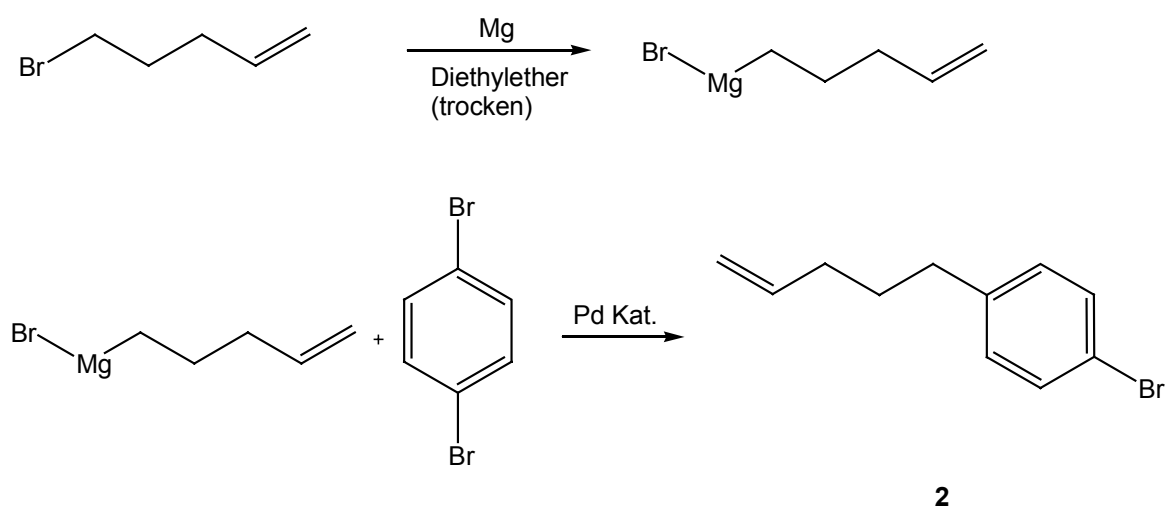


Abbildung 4. ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** in einer Probe welche, vermutlich mit protischen Stoffen verunreinigt ist.

3.2 Darstellung von 1-Brom-4-pent-4-enylbenzol **2**

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese der Ausgangsverbindung **2** erläutert.

5-Brompent-1-en wird in absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit Magnesiumspäne zu einem Grignard-Reagenz umgesetzt. Diese Reagenz reagiert anschließend mit Hilfe eines Pd-Katalysators über eine Kumada-Kupplung mit 1,4-Dibrombenzol.



Schema 4. Darstellung von 1-Brom-4-pent-4-enylbenzol **2**.

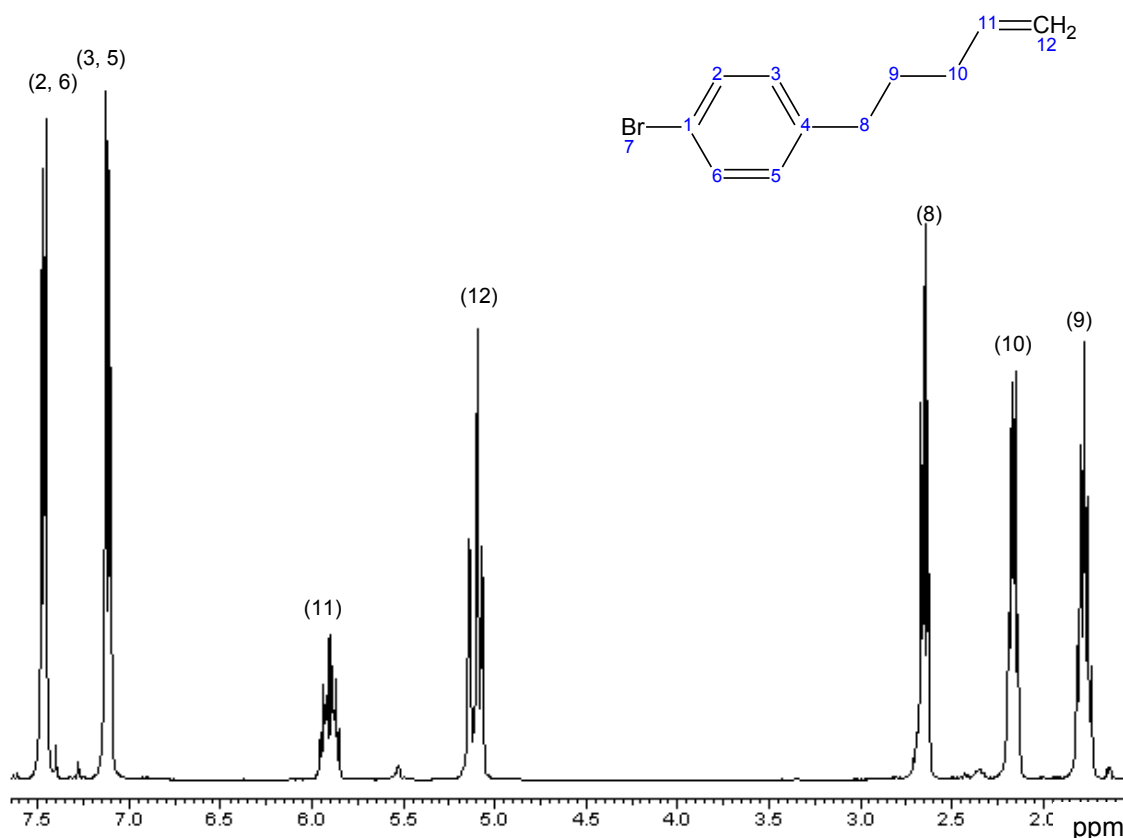
3.2.1 Charakterisierung von **2** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

Abbildung 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2**.

Im ^1H -Spektrum von **2** (s. Abb. 5) erscheinen im aliphatischen Bereich die Protonen des Pent-4-enylrests. Ein Vergleich der Lage der Signale mit den Werten des Spektrums von 5-Brom-pent-1-en (Ausgangsverbindung für Synthese von **2**, $^1\text{H-NMR}$ -Werte s. Anhang Abschnitt 6.3, Tabelle 17) zeigt, dass der Peak der Protonen des C-Atoms 8 von **2** hochfeldverschoben ist, da bei **2** ein Alkenylrest anstatt des Bromsubstituenten gebunden ist. Die Signale der Protonen des Benzolrings ergeben auf Grund der unterschiedlichen chemischen Umgebung, welche sie in **2** besitzen, zwei Signale, im Unterschied zu den Protonen der zweiten Ausgangsverbindung 1,4-Dibrombenzol ($^1\text{H-NMR}$ -Werte s. Anhang Abschnitt 6.3, Tabelle 18).

Der Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **2** mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Derivaten, bei denen der Pent-4-enylrest durch einen Allylrest³⁴ (Derivat a) bzw. durch einen Pentylrest⁴⁸ (Derivat b) ersetzt ist liefert eine gute Übereinstimmung bezüglich der Verschiebungswerte. Bei Derivat b sind die Signale der aromatischen H-Atome um

0,1 ppm (*meta*) bzw. um 0,18 ppm (*ortho*) hochfeldverschoben. Die Werte von Derivat a haben eine geringere Abweichung, was auf die fehlende Doppelbindung im Pentylrest bei Derivat b zurückzuführen ist (s. Anhang, Abschnitt 6.3, Tabelle 9).

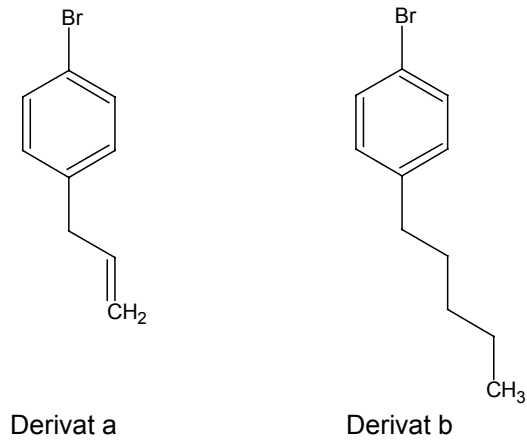


Abbildung 6. Strukturformeln von Derivat a (1-Brom-4-allylbenzol) und Derivat b (1-Brom-4-pentylbenzol).

3.2.2 Charakterisierung von 2 mittels ¹³C-NMR-Spektrum ^a

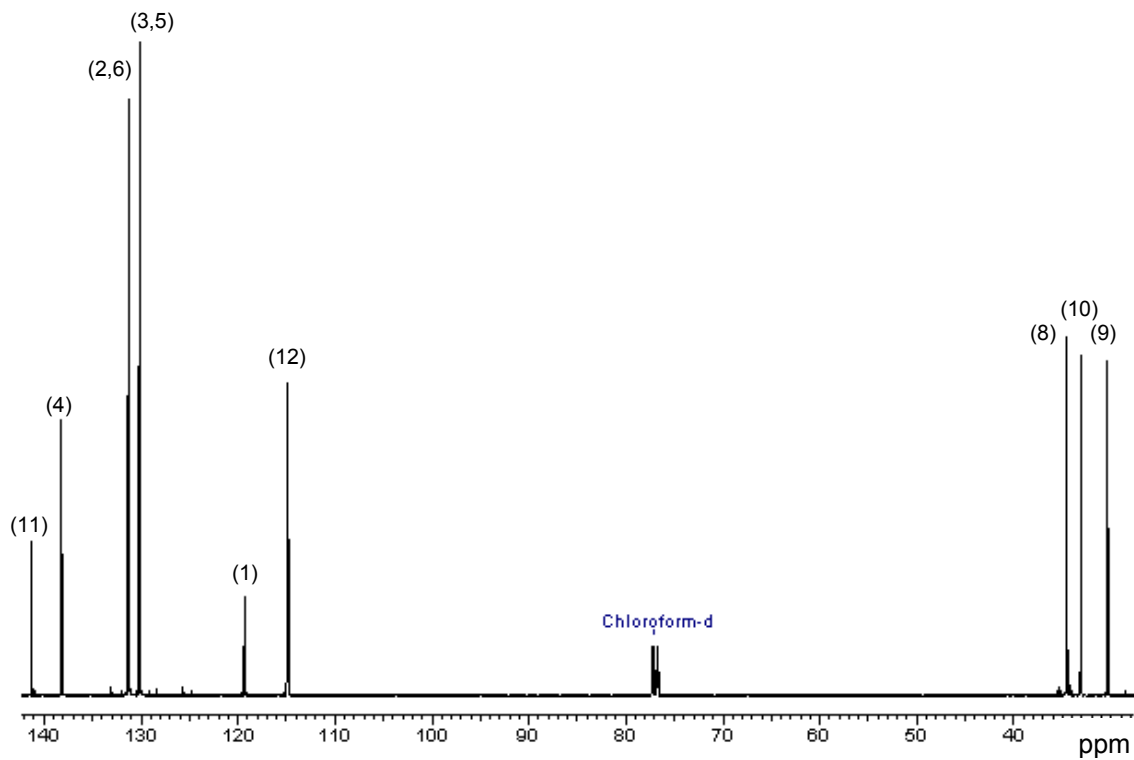


Abbildung 7. ¹³C-NMR-Spektrum von 2.

In Tabelle 1 sind die experimentellen Verschiebungswerte mit berechneten Werten verglichen.

Tabelle 1. Chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne in **2**.

$\delta_{\text{gemessen}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{berechnet}} / \text{ppm}$	C-Atom
30,01	30,00	9
33,21	33,30	10
34,76	35,33	8
114,89	114,60	12
119,37	119,60	1
130,01	129,76	3, 5
131,42	131,48	2, 6
138,20	137,32	4
141,29	138,60	11

Die C-Atome 1 und 4 ergeben im Unterschied zu den C-Atomen 1 und 4 im 1,4-Dibrombenzol (Ausgangsverbindung zur Synthese von **2**, ^{13}C -NMR-Werte s. Anhang Abschnitt 6.3, Tabelle 18) auf Grund der unterschiedlichen Substituenten zwei Signale im ^{13}C -Spektrum von **2** (Abb. 6). Das Signal des C-Atoms 4 ist im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2**, im Vergleich zur Ausgangsverbindung zu 119,37 ppm hochfeldverschoben. Ebenso der Peak des C-Atoms 8, welches in der zweiten Ausgangsverbindung (5-Brom-pent-1-en, ^{13}C -NMR-Werte s. Anhang Abschnitt 6.3, Tabelle 17) ein Bromatom gebunden hat, und in **2** hingegen einen Benzolring.

Der Vergleich mit ^{13}C -NMR-Spektren von Derivat a³⁴ und b⁴⁸ liefert eine gute Übereinstimmung bezüglich Lage und Anzahl der Signale. Der Peak der C-Atome (3, 5) von **2** ist von diesen drei Verbindungen am weitesten tieffeldverschoben, am geringsten der von Derivat b, da dieses keine Doppelbindung im Alkylrest aufweist. (s. Anhang, Abschnitt 6.3 Tabelle 12).

3.2.3 Charakterisierung von **2** mittels IR-Spektrum

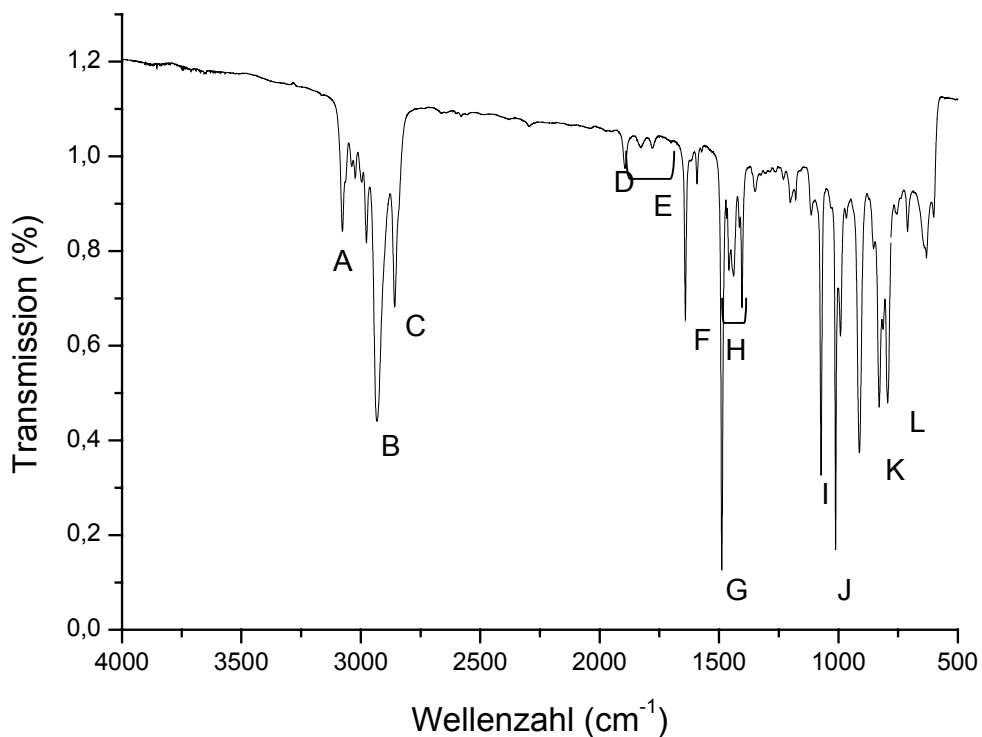


Abbildung 8. IR-Spektrum von **2**.

Tabelle 2 zeigt die Zuordnung der im IR-Spektrum (s. Abb. 8) durch Buchstaben markierten Banden zu den Molekülgruppen von **2** und zu den entsprechenden Arten der Molekülschwingung. Die Bande L bei 750 cm⁻¹ kann der H-Deformationsschwingung für 1,4-disubstituierte aromatische Verbindungen zugeordnet werden. Bei 1000 cm⁻¹ (Bande J) erscheint die Bande der C-Br-Valenzschwingung. Diese beiden Banden sind charakteristisch für die Verbindung **2**.

Tabelle 2. Zuordnung der Banden des IR-Spektrums der Verbindung **2**.

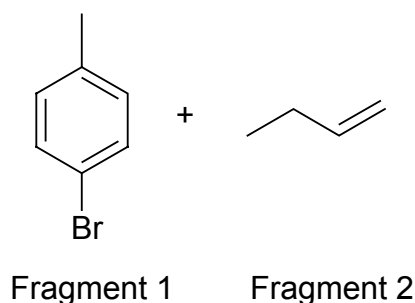
Bande	Wellenzahl /cm ⁻¹	Gruppe	Schwingungsart
A	3250	=C-H	(C-H)-Valenzschwingung
B	2900	CH ₃ ,CH ₂	aliphatische (C-H)-Valenzschwingung
C	2800	CH	aromatische (C-H)-Valenzschwingung
D	1930	CH ₂	vinyloge (C-H)-Deformationsschwingung
E	1790-1850	arom. Ring	Ober- u. Kombinationsschwingung
F	1750	arom. Ring, C=C-Alken	(C=C)-Valenzschwingung
G	1500	CH ₃ ,CH ₂	(C-H)-Deformationsschwingung
H	1250-1460	CH ₃ ,CH ₂	(C-H)-Deformationsschwingung
I	1100	CH	(C-H)-Deformationsschwingung (o.o.p.)
J	1000	CBr	(C-Br)-Valenzschwingung
K	850	CH ₃ ,CH ₂	(C-H)-Deformationsschwingung (o.o.p.)
L	750	2 benachbarte arom. H-Atome	H-Deformationsschwingung (o.o.p.) bei 1,4-Disubstitution

3.2.4 Charakterisierung von **2** mittels Massenspektrum

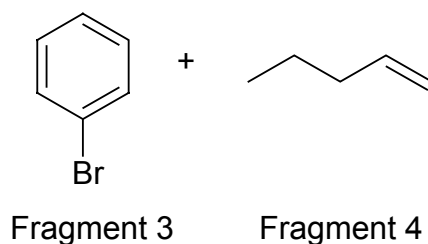
Im EI-Massenspektrum (70eV) zeigen die Signale der bromhaltigen Fragmente eine charakteristische Aufspaltung. Brom besitzt zwei stabile Isotope, ^{79}Br (50,7 %) und ^{81}Br (49,31 %). Daher erscheinen Fragmente, die Brom enthalten immer als Doppelpeak, wobei die Intensitätsverhältnisse bei ca. 100 : 98 liegen. Dies entspricht der relativen Häufigkeit der Bromisotope.³²

Somit können folgende Peaks zugeordnet werden: der Peak bei 224,9 m/z bzw. 225,9 m/z ist der Molekülpeak von **2**; der intensivitätsstärkste Peak bei 184,0 m/z bzw. 185,0 m/z entsteht durch Fragmentierung des Pent-4-enylrests zwischen C-Atom 11 und C-Atom 12.

Zu 169,0 m/z bzw. 170,9 m/z und 57,2 m/z können Fragment 1 und 2 zugeordnet werden:

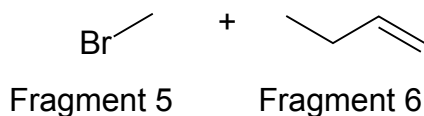


Bei 156,1 m/z bzw. 158,0 m/z und 66 m/z erscheinen die Peaks, welche durch Fragment 3 und 4 erzeugt werden:

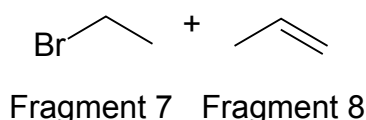


Der Peak bei 233,8 m/z, 235,8 m/z bzw. 237,8 m/z lässt auf das Edukt 1,4-Dibrombenzol schließen, wobei das Intensitätsverhältnis bei 1 : 2 : 1 liegt.

Die Peaks bei 91,1 m/z bzw. 93,0 m/z und 55,1 m/z können zu den Eduktfragmenten 5 und 6 zugeordnet werden:



Bei 104,1 m/z bzw. 102,2 m/z und 40,01 m/z erscheinen die Peaks der Eduktfragmente 7 und 8:



Das Vorhandensein der Edukte ist im NMR-Spektrum nicht erkennbar, wohl aber im Massenspektrum. Ein Grund hierfür könnte sein, dass in der NMR-Spektroskopie höhere Konzentrationen zur Analyse vorhanden sein müssen.

3.2.5 Charakterisierung von **2** mittels Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde mit säulenchromatographisch gereinigtem Produkt durchgeführt.

Der Kohlenstoffgehalt von **2** liegt außerhalb der Toleranzgrenze. Die Abweichung des Kohlenstoffwerts könnte durch Spuren von Edukten in der Analysesubstanz verursacht worden sein. Dies wäre im Einklang mit dem Massenspektrum. Es ist somit zu erkennen, dass bei der Reinigung durch Säulenchromatographie das Produkt nicht vollständig von den Edukten getrennt werden konnte.

3.3 Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-1-(4-(4-pentenyl)-benzol)-2,5-cyclohexadienol **3**

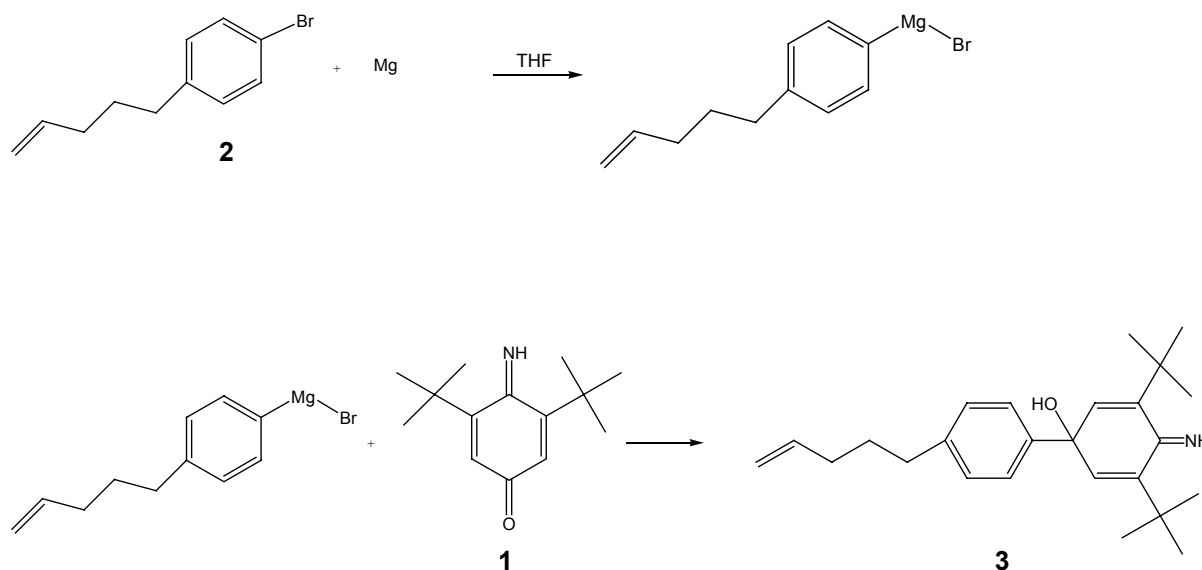
Die Darstellung der Verbindung **3** wurde mittels zweier verschiedener Syntheseverfahren durchgeführt:

Variante 1:

1-Brom-4-pent-4-enylbenzol **2** wird in absolutem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und mit Magnesiumspäne zu einem Grignard-Reagenz umgesetzt. Zur Lösung der metallorganischen Verbindung wird in absolutem THF gelöstes 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon **1** getropft und 3 Stunden bei 70°C unter Rückfluss gekocht.

Variante 2:

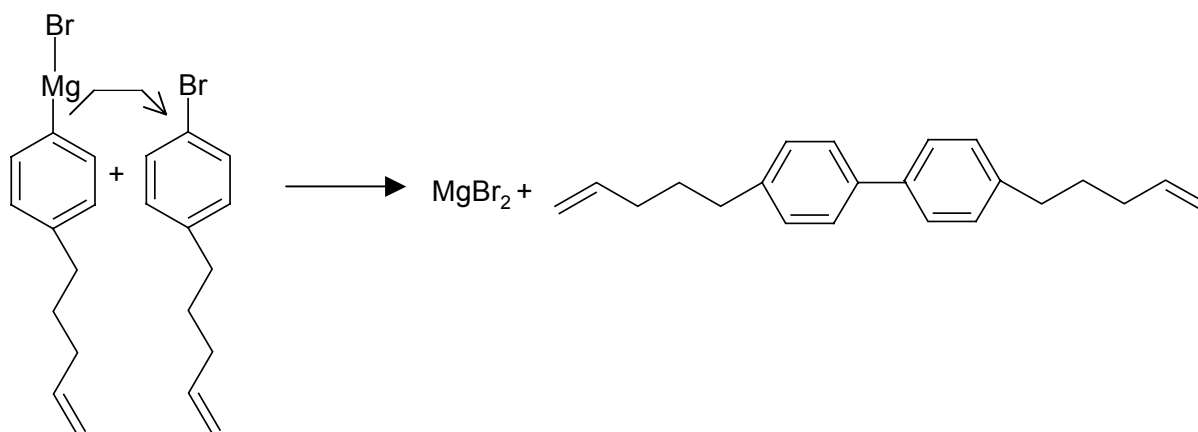
In THF gelöstes 1-Brom-4-pent-4-enylbenzol **2** wird mit Magnesiumspäne zu einem Grignard-Reagenz umgesetzt. Der metallorganischen Verbindung wird in absolutem Diethylether gelöstes 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon (**1**) zugetropft und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zum Starten der Reaktion gibt man einen Tropfen Tetrachlorkohlenstoff hinzu und erhitzt kurz auf 35°C.



Schema 5. Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-1-(4-(4-pentenyl)-benzol)-2,5-cyclohexadienol **3**.

Bei Variante 2 wird auf das Erhitzen auf 70°C verzichtet, da bei der ersten Variante die Bildung von 4,4'-Dipent-4-enyl-1,1'-biphenyl als Hauptreaktion zu beobachten war. Dieses Dimer könnte auf zwei verschiedenen Reaktionswegen gebildet worden sein.^{22, 23, 24}

Eine Möglichkeit ist analog zur Wurtzschen Synthese denkbar. Wegen des Ionencharakters der C-Mg-Bindung könnte das carbanionische Kohlenstoffatom in einer Sekundärreaktion mit noch nicht umgesetzten Ausgangsprodukt **2** nach einer S_N2-Reaktion reagieren (s. Schema 6).^{22, 24, 25}

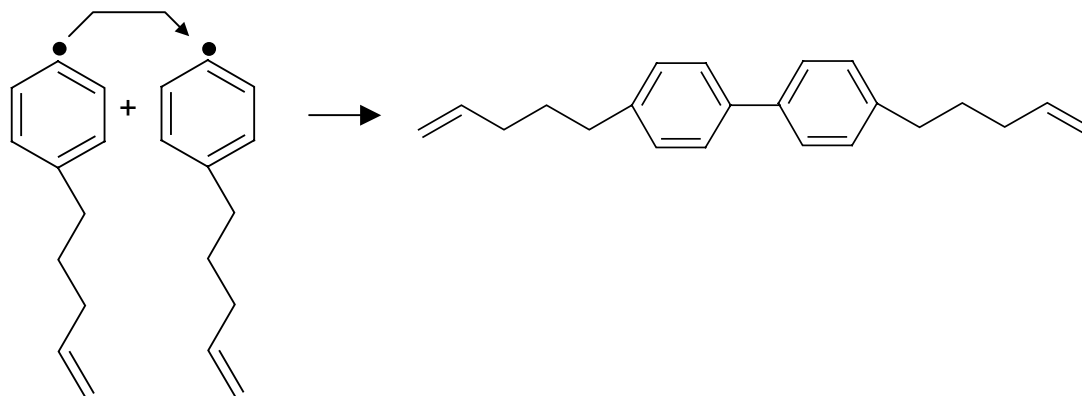


Schema 6. Dimerbildung über S_N2-Angriff der metallorganischen Verbindung.

Auf Grund kinetischer Überlegungen müsste die Reaktion zum Dimer stark zurückgedrängt werden, wenn **2** in geringer Konzentration vorliegt, was durch einen Überschuss an Magnesium und Lösungsmittel erreicht wird. In diesem Experiment und auch schon in früheren Experimenten war dies allerdings nicht zu beobachten.⁴⁰

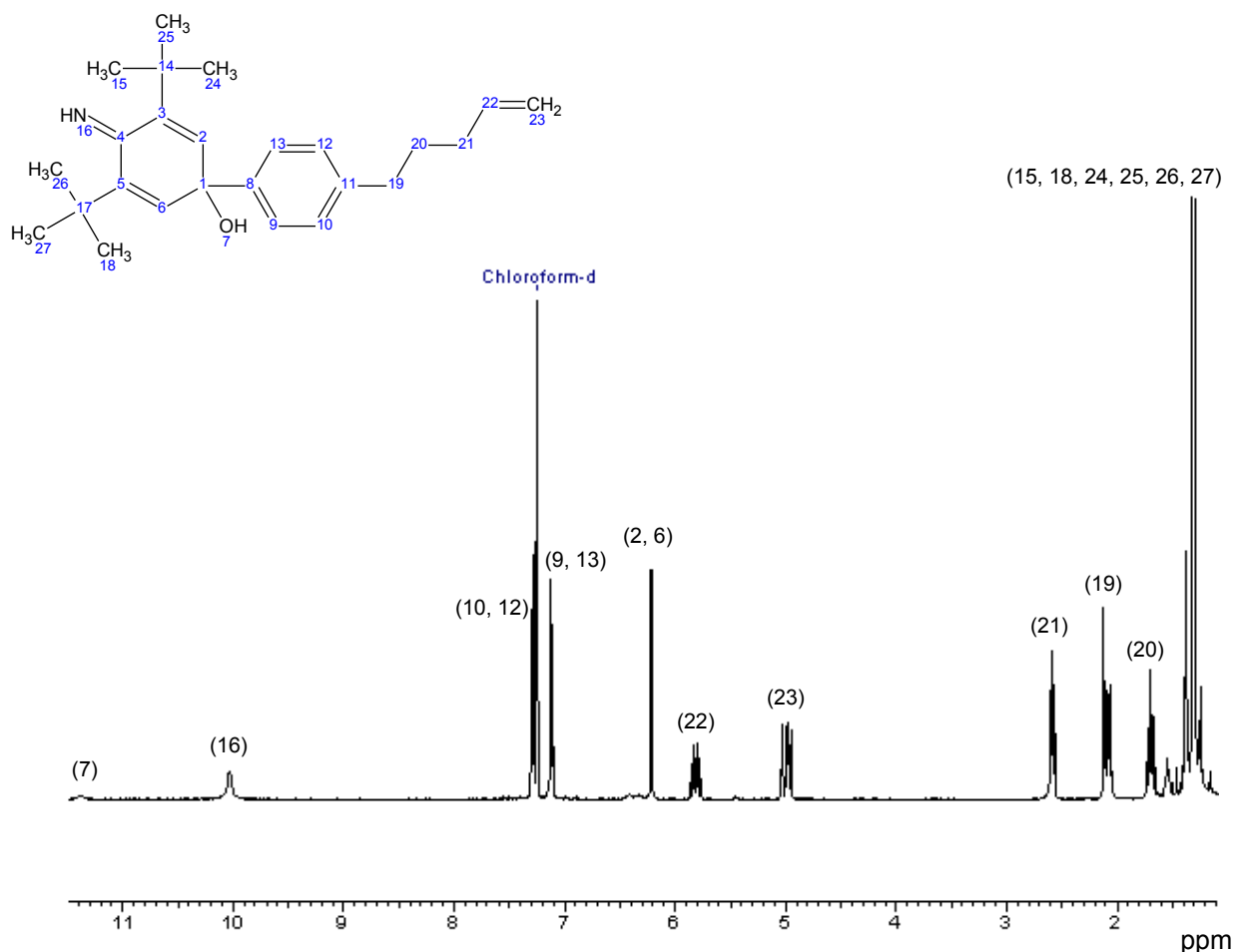
Zum anderen lässt sich die Dimerbildung auch über einen Radikalmechanismus erklären. Der Mechanismus zur Bildung der metallorganischen Verbindung ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Es wird vermutet, dass dieser über radikalische Zwischenstufen verläuft, was durch VON WALBORSKY (1973) mit Hilfe von Radikalfängern erstmals nachgewiesen wurde.²⁶

Somit könnte die Bildung des Dimers durch einen Elektronentransferschritt initiiert worden sein. Die freien Arylradikale, die zu Beginn der Reaktion gebildet werden, könnten zum Dimer rekombinieren (s. Schema 7).



Schema 7. Dimerbildung über Arylradikale.

Da die Grignardreaktion bei Zugabe der Edukte nicht selbstständig startete, musste die Reaktionslösung stark erhitzt werden. Durch die thermische Energie wird die Bildung von Radikalen, die dann dimerisieren können, unterstützt. Eine niedrige Arbeitstemperatur und die richtige Zutropfgeschwindigkeit von **2** spielt somit eine entscheidende Rolle zur Vermeidung der Dimerbildung: ²⁴ springt die Reaktion ohne externe Temperaturerhöhung an und wird die Reaktion bei minimaler Zutropfgeschwindigkeit von **2** gehalten, kann die Dimerbildung zurückgedrängt werden.

3.3.1 Charakterisierung von **3** mittels $^1\text{H-NMR}$ -SpektrumAbbildung 9. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3**.

Vergleicht man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Abb. 9) die Lage der Signale und die (H, H)-Kopplungskonstanten der H-Atome des Pent-4-enylrests mit den Signalen des Alkenylrests der Verbindung **2** so kann man eine gute Übereinstimmung in der Lage und Anzahl der Signale feststellen. Im aromatischen Bereich liegen die Werte der Peaks und der (H, H)-Kopplungskonstanten der C-Atome 9, 10, 12, 13 von **2** und **3** ebenfalls in der gleichen Größenordnung.

Das Signal der *tert*-Butylgruppen (15, 18, 24, 25, 26, 27), welches am weitesten hochfeldverschoben erscheint, stimmt mit dem Signal der *tert*-Butylgruppen von **1** überein. Auf Grund der in Schema 3 beschriebenen Protonenisomerisierung ist nur ein Peak zu sehen.

Durch die Anlagerung des Phenyl-1-pent-4-enylrests an C 1 wird das konjugierte π -Elektronensystem, welches bei **1** vorhanden ist verkleinert. Daher ist das Signal

der Protonen der tertiären C-Atome (2, 6) der Doppelbindungen im Ring im Vergleich zu **1** hochfeldverschoben, ebenso das Signal der NH-Gruppe (16).

Die Hydroxygruppe, welche charakteristisch für **3** ist, erscheint bei 11,15 ppm als breites Singulett. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** wurde mit den Spektren vier verschiedener Derivate verglichen. Derivat c^{28,29} hat eine Methylgruppe statt des Pent-4-enylrests gebunden, Derivat d eine Ethylgruppe, Derivat e eine Isopropylgruppe und Derivat f eine *tert*-Butylgruppe. Hierbei konnte bezüglich des Signals des Protons der NH-Gruppe von **3** mit allen abgebildeten Derivaten (Abb. 10) eine gute Übereinstimmung erkannt werden. (s. Anhang, Abschnitt 6.3 Tabelle 11).²⁹

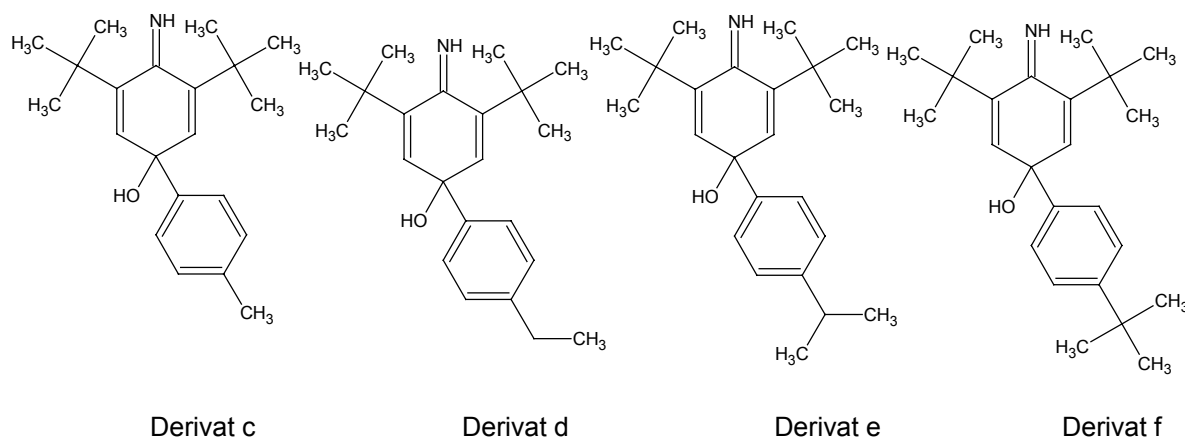
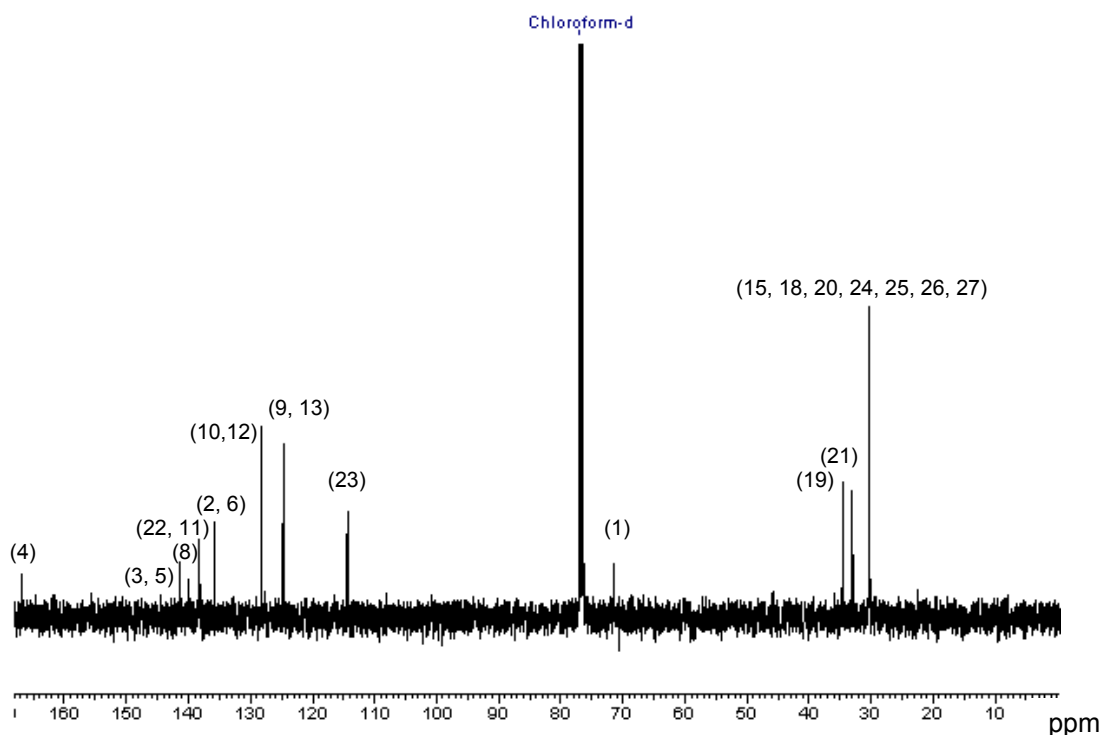


Abbildung 10. Strukturformel von Derivat c (3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-1-(4-(4-methyl)-benzol)-2,5-cyclo-hexa-dienol),

Derivat d (3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-1-(4-(4-ethyl)-benzol)-2,5-cyclo-hexa-dienol),

Derivat e (3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-1-(4-(4-isopropyl)-benzol)-2,5-cyclo-hexa-dienol),

Derivat f (3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-1-(4-(4-*tert*-butyl)-benzol)-2,5-cyclo-hexa-dienol).

3.3.2 Charakterisierung von **3** mittels ^{13}C -NMR-Spektrum ^aAbbildung 11. ^{13}C -NMR-Spektrum von **3**.

In Tabelle 3 sind die experimentellen Verschiebungswerte von **3** mit berechneten Werten verglichen.

Tabelle 3. Chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne von **3**.

$\delta_{\text{gemessen}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{berechnet}} / \text{ppm}$	C-Atom
30,05	30,00 bzw. 30,90	15, 18, 20, 24, 25, 26, 27
33,14	33,30	21
34,91	35,33	19
71,91	71,80	1
114,89	114,60	23
124,87	125,61	9, 13
128,99	132,02	10, 12
136,12	138,00	2, 6
138,31	138,60 bzw. 138,88	22, 11
140,99	141,89	8
142,38	143,00	3, 5
167,26	167,50	4

Charakteristische Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Abb. 11) von **3** sind die Peaks der C-Atome 1 und 8. C-Atom 1 ist im Vergleich zu **1** nicht mehr in ein konjugiertes π -Elektronensystem integriert und erscheint in Folge dessen hochfeldverschoben bei 71,91 ppm. Gleiches Verhalten zeigen die Peaks der C-Atome 2 und 6. Das Signal des C-Atoms 8 ist ebenfalls hochfeldverschoben da der Bromsubstituent (bei **2**) bei **3** durch einen Alkyl-Substituenten ersetzt ist.

Beim Vergleich mit einem Derivat, bei dem der Pent-4-enylrest durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist ²⁸ (s. Anhang, Abschnitt 6.3, Tabelle 12), konnte eine Übereinstimmung der chemischen Verschiebung der ^{13}C -Kerne erkannt werden.

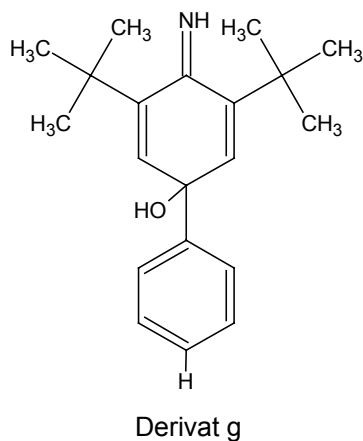


Abbildung 12. Strukturformel von Derivat g (3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-1-(4-benzol)-2,5-cyclohexadienol).

3.3.3 Charakterisierung von **3** mittels IR-Spektrum

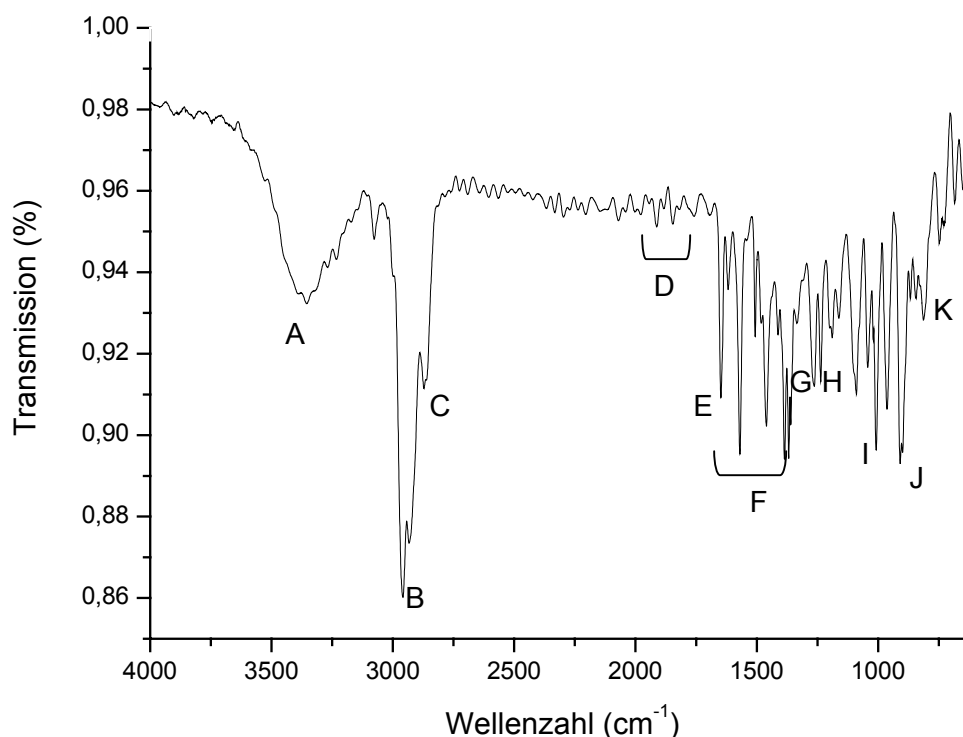


Abbildung 13. IR-Spektrum des Iminoquinols **3**.

Tabelle 4 beschreibt die Zuordnung der Banden im IR-Spektrum (s. Abb. 13) zu den einzelnen Molekülgruppen der Verbindung **3**. Bande A, welche der (N-H)-Valenzschwingung bzw. der (O-H)-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, und Bande E, welche durch die (C=N)-Valenzschwingung erzeugt wird, sind hierbei charakteristisch für die Verbindung **3**. Diese Banden zeigen, dass das gewünschte Produkt gebildet wurde, da diese durch die bei der Reaktion neugebildeten funktionellen Gruppen verursacht werden.

Tabelle 4. Zuordnung der Banden des IR-Spektrums der Verbindung **3**.

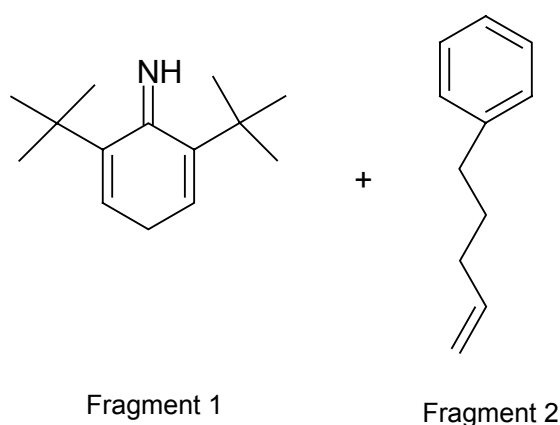
Bande	Wellenzahl / cm ⁻¹	Gruppe	Schwingungsart
A	3000-3550	OH, NH	(O-H)- und (N-H)-Valenzschwingung
B	2970	CH ₂	aliphatische (C-H)-Valenzschwingung
C	2800	CH	aromatische (C-H)- Valenzschwingung
D	1800-1970	arom. Ring	Ober- u. Kombinationsschwingung
E	1630	C=N	(C=N)-Valenzschwingung
F	1450-1600	arom. Ring , C=C-Alken	(C=C)-Valenzschwingung
G	1290	CH ₃	sym. Deformationsschwingung
H	1250	OH	(O-H)- Deformationsschwingung
I	1070	ArylCOH	(C-O)-Valenzschwingung
J	900	CH	(C-H)-Deformationsschwingung
K	840	2 benachbarte arom. H-Atome	H-Deformationsschwingung (o.o.p.); bei 1,4-Disubstitution

3.3.4 Charakterisierung von **3** mittels Massenspektrum

Im EI-Massenspektrum (70eV) von **3** ist der Molekülpeak bei 365 m/z eindeutig zuzuordnen. Der Basispeak bei 348,2 m/z kommt durch Abspaltung der Hydroxygruppe zustande. Der Hydroxypeak sollte bei 17 m/z zu sehen sein. Dieser Bereich fällt außerhalb des Messbereichs. Ein Vergleich mit Massenspektren der Derivate aus 3.3.1 lässt ein entsprechendes Fragmentierungsmuster wie bei **3** erkennen.^{28, 29}

Zuordnung der intensivsten Fragmentierungs-Peaks aus dem Massenspektrum

- $m/z = 308,2$ entsteht durch Abspaltung einer Allylgruppe im Pent-4-enylrest [M-42,01]
- $m/z = 294$ ist durch Abspaltung einer But-1-enylgruppe zu erklären [M-56,00]
- $m/z = 220,2$ (Fragment 1) und $m/z = 148,2$ (Fragment 2) kommt durch die Spaltung der Bindung zwischen C-Atom 1 und 8 zustande



3.3.5 Charakterisierung von **3** mittels Elementaranalyse

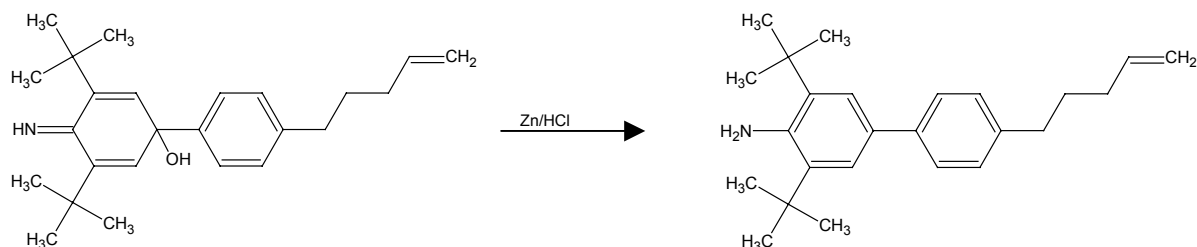
Die Elementaranalyse wurde mit säulenchromatographisch gereinigtem Produkt durchgeführt, dennoch liegt der gemessene Kohlenstoffgehalt außerhalb der Toleranzgrenze.

Ein Grund für die Abweichung der Werte könnten eventuell vorhanden Eduktrückstände sein. In den NMR- und IR-Spektren sind diese jedoch nicht zu erkennen, da die Konzentration der Verunreinigung vermutlich zu gering ist.

Mit Hilfe der spektroskopischen und massenspektrometrischen Messungen konnte Verbindung **3** charakterisiert werden. Durch den weitgehenden Vergleich der erhaltenen Messwerte mit Werten von Derivaten aus der Literatur^{13, 24, 28, 29} konnte die Darstellung von **3** bestätigt werden.

3.4 Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4'-pent-4-enyl-1,1'-biphenyl-4-amin 4

Verbindung **3** wird mit Hilfe von Zn/HCl reduziert. Man erhält dabei eine dunkelbraune Lösung. Diese wird in kalte konzentrierte Ammoniaklösung gegeben. Als Produkt erhält man gelbe Kristalle.



Schema 8. Reduktion zu 3,5-Di-*tert*-butyl-4'-pent-4-enyl-1,1'-biphenyl-4-amin **4**.

3.4.1 Charakterisierung von **4** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ^a

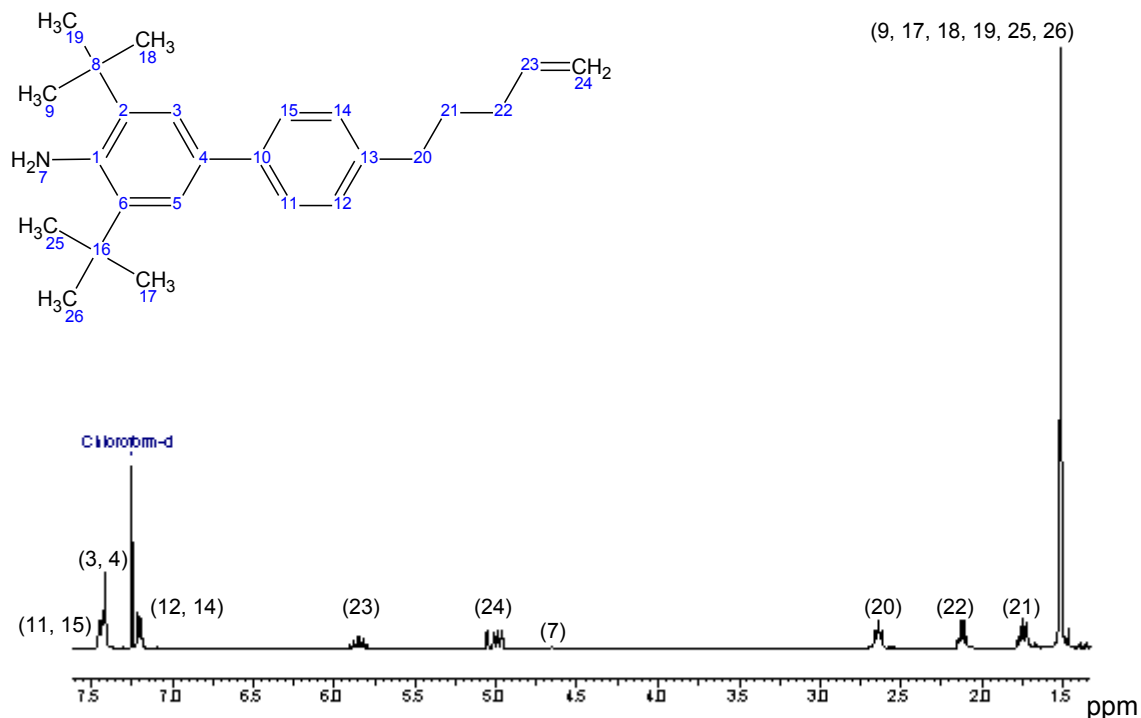


Abbildung 14. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** (s. Abb.14) sind die Signale der Protonen der C-Atome 3 und 5 charakteristisch für das Biphenyl **4**. Diese sind an C-Atome gebunden, welche bei der Reduktion von **3** zu **4** einen aromatischen Zustand erreichen. Als Folge dessen erscheint der Peak tieffeldverschoben bei 7,41 ppm. Analoges Verhalten zeigt das Signal der *tert*-Butylgruppen (9, 17, 18, 19, 25, 26), da auch diese an C-Atome gebunden sind welche in **4** aromatischen Charakter haben.

Die Signale der Protonen des Pent-4-enylrest, sowie der Protonen der C-Atome 11, 12, 14 und 15 stimmen bei der Anzahl und Verschiebung der Peaks mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** überein.

Des Weiteren ist die NH_2 -Gruppe für **4** charakteristisch. Der Peak der H-Atome der NH_2 -Gruppe erscheint als breites Singulett bei 4,65 ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** wurde mit den Spektren vier verschiedener Derivate verglichen. Derivat h^{28,29} hat eine Methylgruppe statt des Pent-4-enylrests gebunden, Derivat i eine Ethylgruppe, Derivat j eine Isopropylgruppe und Derivat k eine *tert*-Butylgruppe.²⁹ Dieser Vergleich liefert bezüglich der Anzahl und Lage der charakteristischen Signale (3, 5, 7) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine gute Übereinstimmung (s. Anhang, Abschnitt 6.3, Tabelle 13).

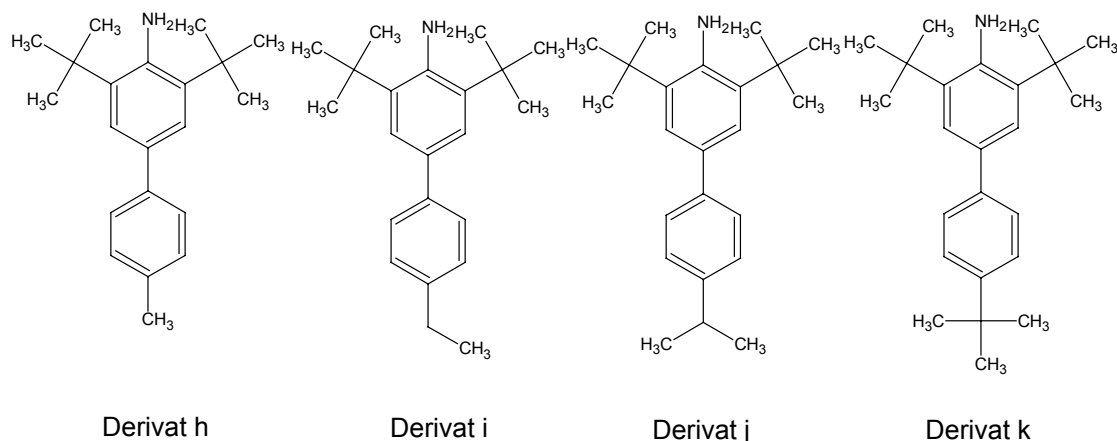
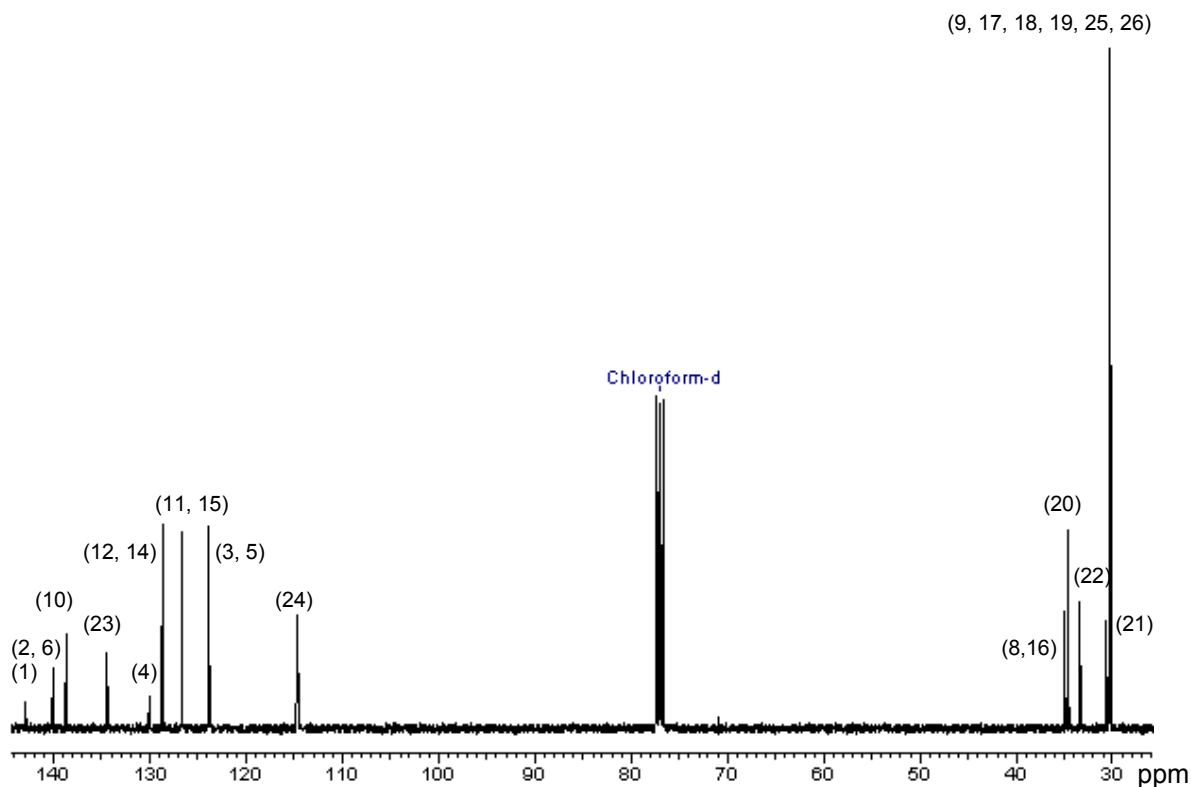


Abbildung 15. Strukturformel von Derivat h (3,5-Di-*tert*-butyl-4'-methyl-1,1'-biphenyl-4-amin), Derivat i (3,5-Di-*tert*-butyl-4'-ethyl-1,1'-biphenyl-4-amin), Derivat j (3,5-Di-*tert*-butyl-4'-isopropyl-1,1'-biphenyl-4-amin), Derivat k (3,5-Di-*tert*-butyl-4'-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-4-amin).

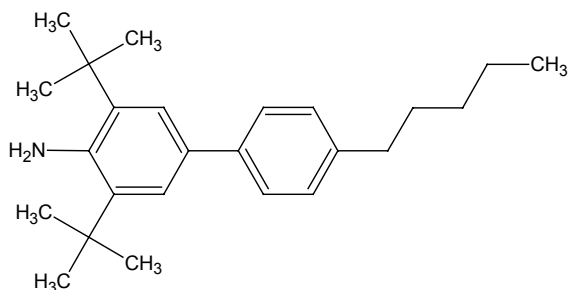
3.4.2 Charakterisierung von **4** mittels ^{13}C -NMR-Spektrum ^aAbbildung 16. ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **4**.

In Tabelle 5 sind die experimentellen Verschiebungswerte von **4** mit berechneten Werten verglichen.

Tabelle 5. Chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne von **4**.

$\delta_{\text{gemessen}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{berechnet}} / \text{ppm}$	C-Atom
29,92	29,65	9, 17, 18, 19, 25, 26
30,52	30,00	21
33,03	33,20	22
34,28	35,33	20
34,75	39,60	8, 16
114,49	114,60	24
123,62	121,42	3, 5
126,38	122,44	11, 15
128,21	129,31	12, 14
129,98	132,22	4
134,09	138,60	23
138,32	140,71	10, 13
139,92	141,92	2, 6
142,72	148,41	1

Für das Biphenyl **4** charakteristisch im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Abb. 16) ist die Lage der Signale der C-Atome 2, 3, 4, 5 und 6 des Benzolrings, welcher die *tert*-Butylgruppen (9, 17, 18, 19, 25, 26) gebunden hat. Diese C-Atome erreichen bei der Reduktion von **3** zu **4** einen aromatischen Zustand und sind demzufolge tieffeldverschoben. Das Signal des C-Atoms 1, welches die NH_2 -Gruppe gebunden hat ist ebenfalls charakteristisch für **4**. Beim Vergleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum eines Derivats bei dem der Pent-4-enylrest durch einen Pentylrest ⁴⁸ (Derivat I) ersetzt ist zeigt dieses, ebenso die weiteren charakteristischen Peaks eine gute Übereinstimmung der Verschiebungswerte der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Anhang, Abschnitt 6.3, Tabelle 14).



Derivat I

Abbildung 17. Strukturformel von Derivat I (3,5-Di-*tert*-butyl-4'-pentyl-1,1'-biphenyl-4-amin).

3.4.3 Charakterisierung von **4** mittels IR-Spektroskopie

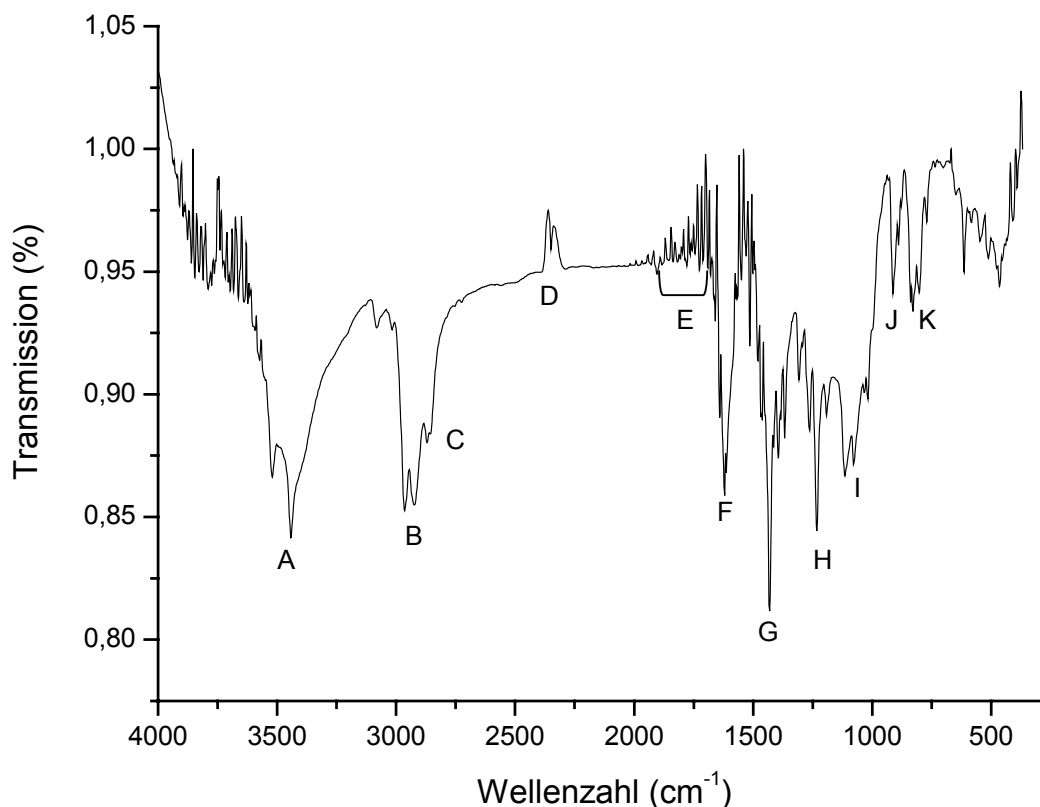


Abbildung 18. IR-Spektrum von **4**.

In Tabelle 6 werden die durch Buchstaben gekennzeichneten Banden des IR-Spektrums (s. Abb. 18) den Molekülgruppen und den entsprechenden Arten der Molekülschwingung von **4** zugeordnet.

Charakteristisch für **4** sind die Banden A ((N-H)-Valenzschwingung) und I ((C-N)-Valenzschwingung). Diese können auf die NH₂-Gruppe zurückgeführt werden, welche kennzeichnend für das Aminobiphenyl **4** ist.

Die Bande D der Kohlenstoffdioxid-Valenzschwingung ist ein Artefakt und sehr häufig in IR-Spektren zu sehen. Sie ist auf die unvollständige Kompensation mit der back-ground-Messung zurückzuführen.⁴⁷

Tabelle 6. Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von **4**.

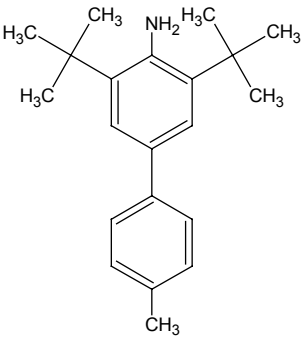
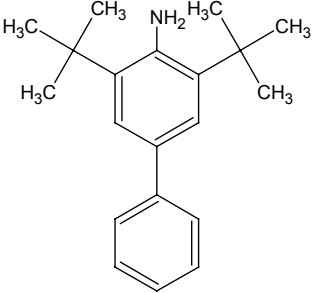
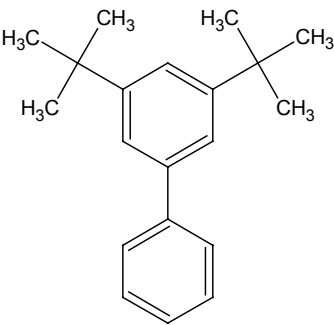
Bande	Wellenzahl /cm ⁻¹	Gruppe	Schwingungsart
A	3440-3510	NH ₂	(N-H)-Valenzschwingung
B	2960	CH ₂ , CH ₃	aliphatische (C-H)-Valenzschwingung
C	2800	CH	aromatische (C-H)- Valenzschwingung
D	2349	O=C=O	Valenzschwingung
E	1800-1970	arom. Ring	Ober- u. Kombinationsschwingung
F	1690	arom. Ring , C=C-Alken	(C=C)-Valenzschwingung
G	1460	CH ₂ ,CH ₃	(C-H)-Deformationsschwingung
H	1230	=C-H	(C-H)-Deformationsschwingung
I	1100	C-N	(C-N)-Valenzschwingung
J	860	CH ₂ , CH ₃	(C-H)-Deformationsschwingung (o.o.p.)
K	760	2 benachbarte arom. H-Atome	H-Deformationsschwingung (o.o.p.); bei 1,4-Disubstitution

3.4.4 Charakterisierung von **4** mittels Massenspektrum

Im EI-Massenspektrum (70eV) von **4** erscheint der Basispeak bei 349,2 m/z. Ein weiterer intensitätsstarker Peak erscheint bei 334,3 m/z. Neben diesen 2 Peaks sind, wegen der Stabilität des Biphenylsystems, nur wenige intensitätsschwache Peaks zu erkennen. Der Peak bei 334,3 m/z entsteht durch Abspaltung einer Methylgruppe der *tert*-Butylgruppe. Ein Vergleich mit den Massenspektren der Derivate^{28,29} aus 3.4.1 lässt ein entsprechendes Fragmentierungsmuster wie bei **4** erkennen.

In Tabelle 7 werden die intensivsten Signale des EI-Massenspektrums den entsprechenden Molekülfragmenten von **4** zugeordnet.

Tabelle 7. Zuordnung der intensivsten Signale des EI-Massenspektrums von **4**.

m/z	Molekülfragment
294,3	
278,3	
264,2	

3.4.5 Charakterisierung von **4** mittels Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde mit säulenchromatographisch gereinigtem und anschließend umkristallisiertem Produkt durchgeführt.

Beim Vergleich der Messergebnisse mit den rechnerisch bestimmten Werten kann eine gute Übereinstimmung festgestellt werden.

Mit Hilfe der spektroskopischen, massenspektrometrischen und elementaranalytischen Messungen konnte das hergestellte Aminobiphenyl **4** weitgehend charakterisiert werden. Zudem wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt, um elektrochemische Eigenschaften von **4** zu untersuchen.

3.4.6 Charakterisierung von **4** mittels Cyclovoltammetrie

Zur Charakterisierung der Redoxeigenschaften des Biphenylamins **4** wurde die Methode der cyclischen Voltammetrie³⁰ genutzt.

Für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme wurde **4** in dem Elektrolyten CH₃CN/(n-Bu)₄NPF₆ (0,1 M) gelöst. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode. Bei der Auswertung wurden die gemessenen Potentiale gegen die jeweiligen Grundströme und gegen das Standard-Redoxpaar Fc/Fc⁺ korrigiert.³¹

In Abbildung 14 sind Cyclovoltammogramme bei zwei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten dargestellt. Bei niedrigerer Vorschubgeschwindigkeit (s. Abb. 18, links) sind in dem dargestellten Potentialbereich 4 Signale zu erkennen (Peak I, II, IV, V). Die Peaks II und IV verschwinden bei größer werdenden Geschwindigkeiten (s. Abb. 18, rechts). Beim Vergleich mit Cyclovoltammogrammen eines Derivats, welches statt des Pent-4-enylrests einen Pentylrest gebunden hat, treten die Signale II und IV nicht auf.³² Das legt die Vermutung nahe, dass diese Signale (II, IV) durch Reaktionen an der Doppelbindung hervorgerufen werden. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit wurde dies jedoch nicht weiter untersucht.

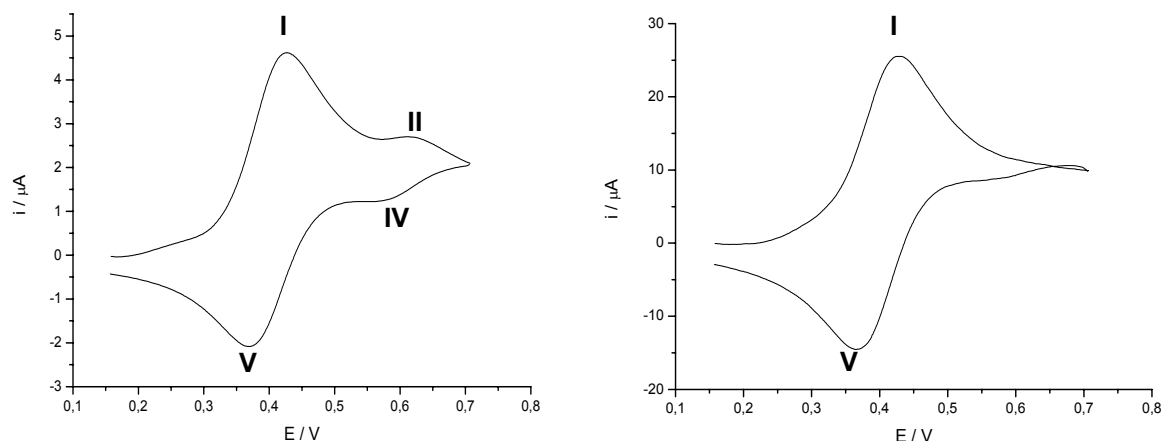
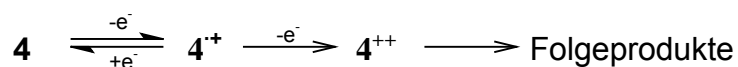


Abbildung 18. Cyclovoltammogramme von **4** in neutralem Acetonitril; $c=1,57 \times 10^{-3}$ M;
links: Vorschubgeschwindigkeit $v=0,05$ V/s;
rechts: Vorschubgeschwindigkeit $v=2$ V/s.

Das Peakpaar I/IV könnte, nach der Potentiallage zu urteilen, auf die reversible Oxidation der NH_2 -Gruppe zum Radikalkation von **4** zurückgeführt werden.



Schema 9. Hypothetischer Mechanismus, ohne Berücksichtigung der Signale II, IV, VI.

Aus Messungen mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten wurden die Mittelwerte der Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale bestimmt (s. Tabelle 8). Die Berechnung von $\Delta E_P = E_P^{\text{Ox}}(\text{I}) - E_P^{\text{Red}}(\text{V})$ ergab eine Differenz von 60 mV, was die Aussage der Reversibilität der Reaktion zum $\mathbf{4}^{+\cdot}$ stützt.

Tabelle 8. Gemittelte Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale von **4** mit der jeweiligen Standardabweichung.

Zuordnung	Potential
$E_P(\text{I})$	(522 ± 4) mV
$E_P(\text{II})$	(716 ± 5) mV
$E_P(\text{III})$	(1056 ± 10) mV
$E_P(\text{IV})$	(664 ± 6) mV
$E_P(\text{V})$	(462 ± 27) mV

Bei der Ermittlung von E_0 ist man auf die gleiche Größenordnung gestoßen, welche bei Derivat I²⁹ bestimmt wurde.

Erweitert man den Potentialbereich der Cyclovoltammogramme zu positiveren Werten wird das 4^+ ein weiteres Mal irreversibel zum 4^{++} oxidiert (Peak III; s. Abb. 19). Das sehr instabile Dikation reagiert vermutlich schnell unter Abgabe eines Protons weiter zu Folgeprodukten, wodurch eine Rückreduktion zum 4^+ nicht mehr möglich ist. Als Folge dessen ist der Reduktionspeak V intensivschwächer, sobald man das Oxidationspotential von Schritt 2 überschritten hat.

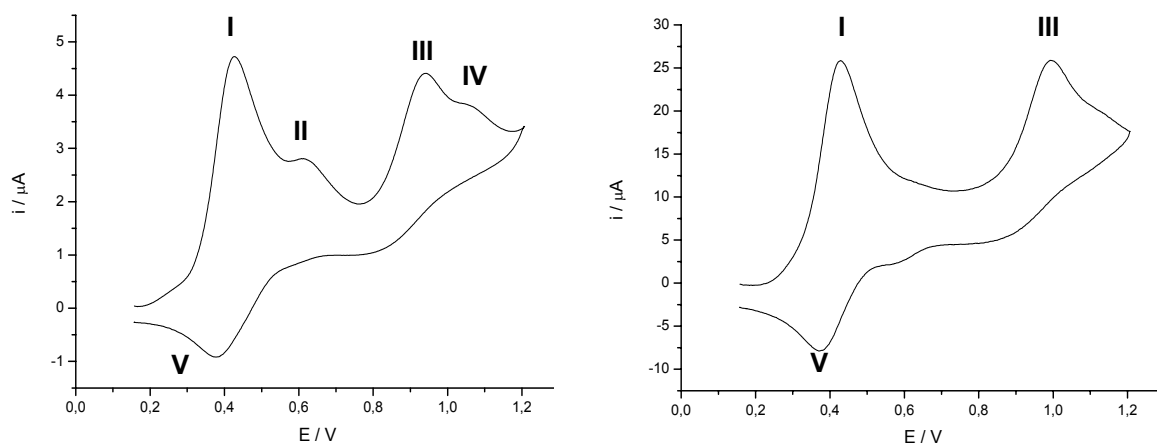


Abbildung 19. Cyclovoltammogramme von **4** in neutralem Acetonitril; $c=1,57 \times 10^{-3}$ M;

links: Vorschubgeschwindigkeit $v=0,05$ V/s;

rechts: Vorschubgeschwindigkeit $v=2$ V/s

Im größeren Potentialfenster tritt neben Peak III ein weiteres Signal (VI) auf, welches bei höherer Vorschubgeschwindigkeit nicht mehr zu erkennen ist. Da dieses Signal bei Cyclovoltammogrammen von Derivat a nicht sichtbar ist, kann dieser Peak wie Peak II und IV vermutlich auf die Doppelbindung zurückgeführt werden.

Trägt man $i_p^{Ox}(I)$ (Abb. 20, links) bzw. $i_p^{Ox}(III)$ (Abb. 20, rechts) gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit auf, erhält man eine Gerade. Dies deutet darauf hin, dass die Oxidationen diffusionskontrolliert ablaufen.³³

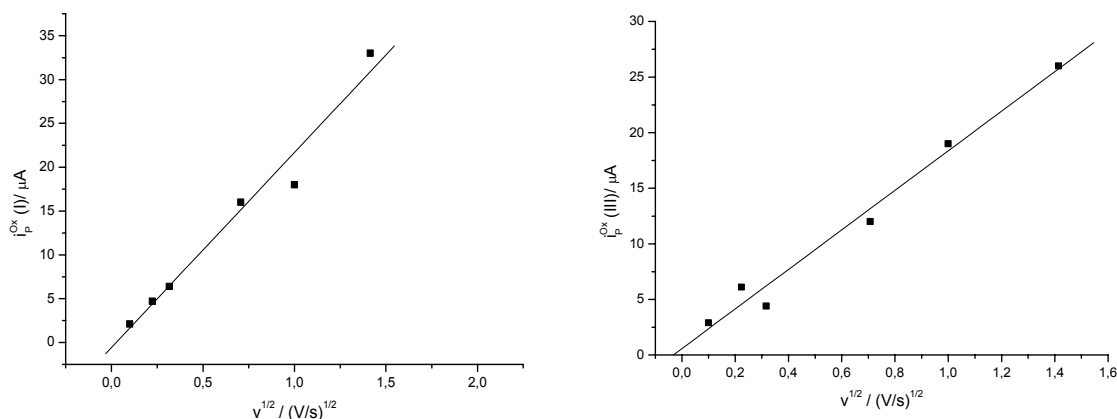


Abbildung 20. Abhängigkeit des Peakstroms i_p^{Ox} von \sqrt{v} der Cyclovoltammogramme von **4**.

Das Biphenylamin **4** wird laut Abb. 20 in einem diffusionskontrollierten, reversiblen Vorgang vermutlich an der NH_2 -Gruppe zum Radikalkation oxidiert. Dieses Radikalkation wird bei weiter steigendem Potential diffusionskontrolliert, irreversibel zum Dikation weiteroxidiert, welches vermutlich unter Abgabe eines Protons zu stabileren Folgeprodukten reagiert (s. Schema 9).

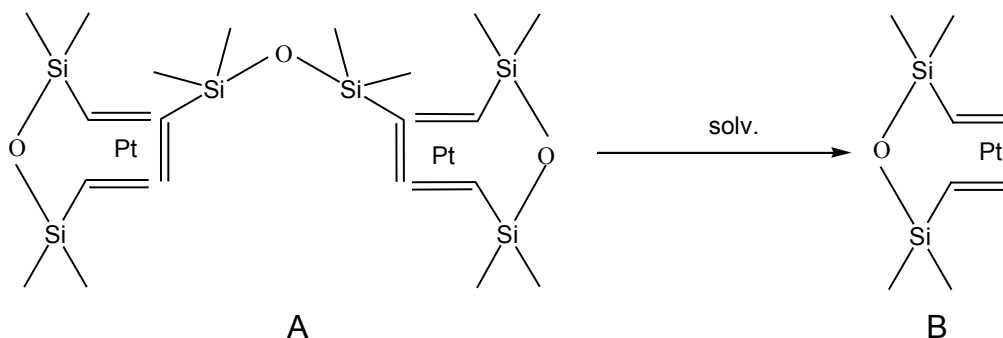
3.5 Knüpfung einer Kohlenstoff-Silicium-Bindung

Bisher wurde diskutiert, wie das als redoxaktive Molekül synthetisiert wird. Im zweiten Teil dieses Kapitels soll nun beschrieben werden, wie mit Hilfe des Karstedt-Katalysators eine Kohlenstoff-Silicium-Bindung hergestellt werden kann, um so möglicherweise das als Mediator verwendbare Biphenyl **4** an das Kieselgel zu binden. Hierzu wird die Reaktion von Triethoxysilan mit Hexen untersucht.

Anilin **4** soll an monodisperses Kieselgel, bei dem die Oberfläche mit Wasserstoff modifiziert wurde, über eine Hydrosilylierungsreaktion angebunden werden. Die Reaktion kann mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführt werden. Häufig werden Komplexe des Edelmetalls Platin verwendet. Hierzu zählt auch der Karstedt-Katalysator.³⁴

3.5.1 Wirkung des Karstedt-Katalysators

Ein Vorteil des Karstedt-Katalysators gegenüber anderen Übergangsmetallkatalysatoren ist, dass er schon bei niedrigen Temperaturen aktiv ist. Weiterhin wird praktisch keine α -Hydrosilylierung beobachtet.¹⁸

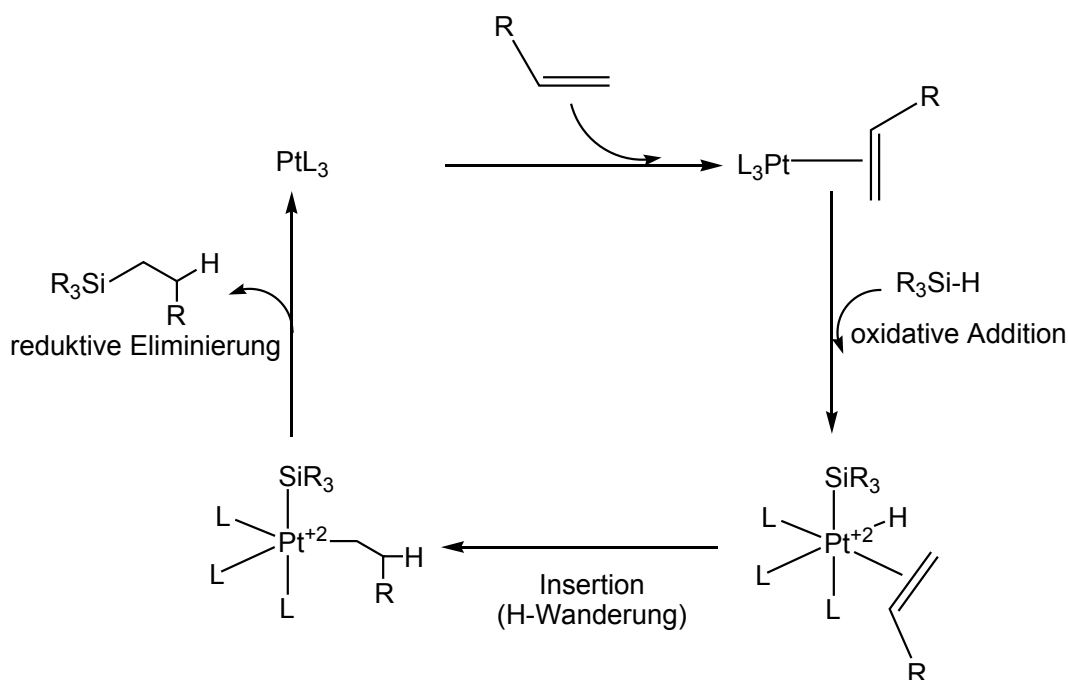


Schema 10. Karstedt-Katalysator.

Der Mechanismus der Hydrosilylierungsreaktion mit Hilfe des Karstedt-Katalysators ist noch nicht vollständig aufgeklärt, aber es scheint sicher, dass der verbrückende Divinylsiloxanligand (A) bei der Solvataion abgespalten wird (s. Schema 10). Dabei bildet sich die reaktivere Spezies B.¹⁹

Der von CHALK und HARROD 1964 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (s. Schema 11) basiert auf elementaren Schritten, die bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen häufig zu beobachten sind.

Der Zyklus startet mit einer oxidativen Addition des H-Silans bzw. des H-Siloxans an den Karstedt-Katalysator. Darauf folgt eine Olefin-Insertion. Schließlich wird das Produkt durch eine reduktive Eliminierung freigesetzt. Geschwindigkeitsbestimmend für diesen Reaktionszyklus ist vermutlich die oxidative Addition. Durch elektronische oder sterische Effekte könnte die oxidative Addition beeinflusst werden. Vermutet wird, dass die stärker polarisierten Siloxane schneller an das niedrigvalente Platin, das Reaktionszentrum, oxidativ addieren. Diese Annahme kann dadurch gestützt werden, dass die Hydrosilylierungsreaktion bei sterisch anspruchsvolleren Siloxanen an Bedeutung gewinnt.¹⁹



Schema 11. Katalysezyklus der Hydrosilierungsreaktion mit Hilfe des Karstedt-Katalysators nach CHALK und HARROD.¹⁹

3.5.2 Modellreaktion von Triethoxysilan mit Hexen

Zur Überprüfung der Funktionalität des synthetisierten Karstedt-Katalysators wird die Reaktion zwischen Triethoxysilan und Hexen untersucht.

Hierzu wird Triethoxysilan mit Hexen in getrocknetem Dichlormethan gelöst, drei Tropfen Karstedt-Katalysatorlösung hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt.

Dieselbe Reaktion wurde mit einem Karstedt-Katalysator durchgeführt, welcher mit Hilfe nicht getrockneter Lösemittel hergestellt wurde. Bei der Analyse des Produkts war keine erfolgreiche Reaktion erkennbar. Somit wurde gezeigt, dass der Einsatz getrockneter Lösemittel wichtig ist.

Abbildung 21 zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des ungereinigten Konjugationsprodukts.

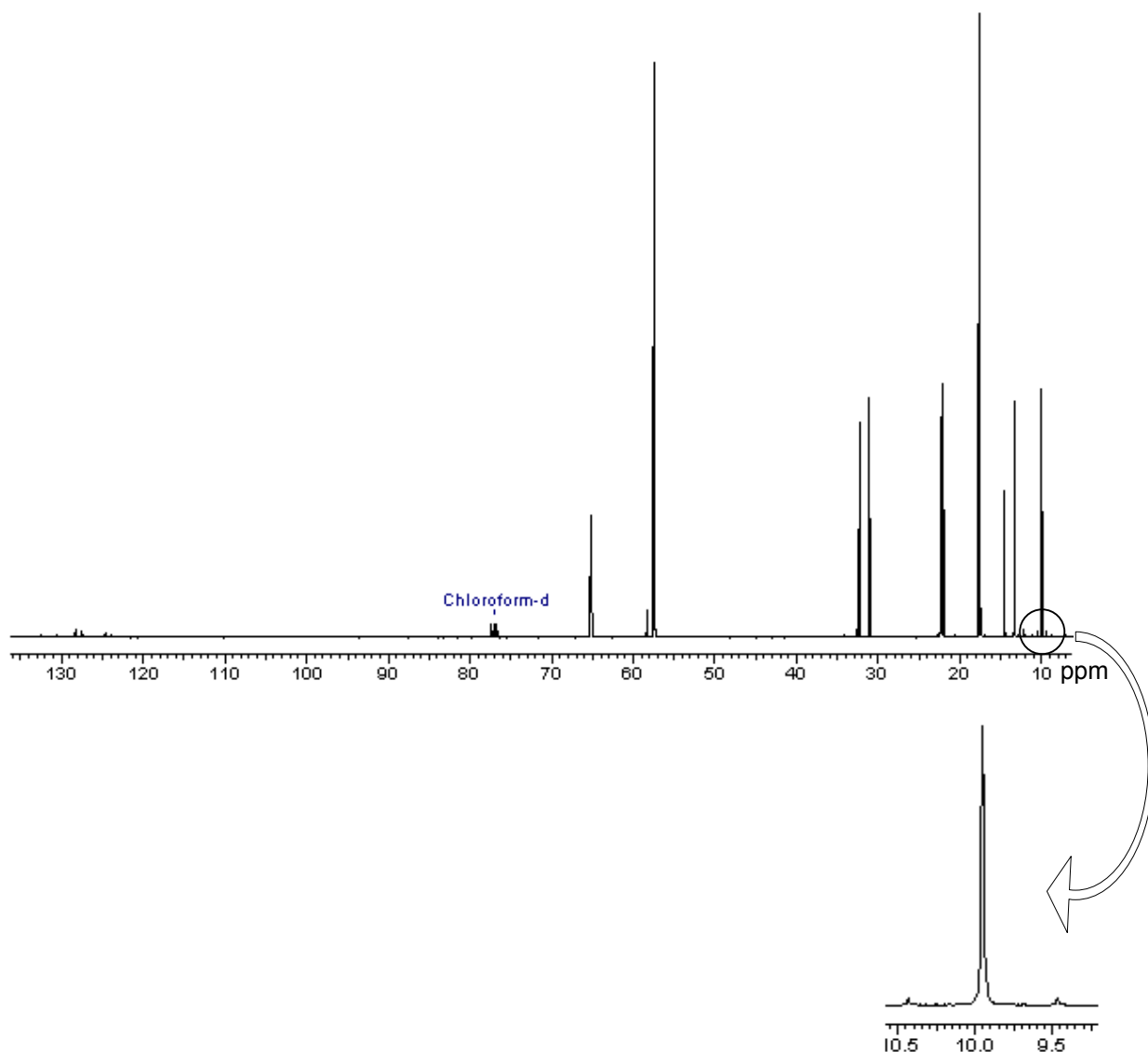


Abbildung 21. ^{13}C -NMR-Spektrum der Modellreaktion: Triethoxysilan mit Hexen.

Ein Vergleich des Produktspektrums mit Spektren aus der Literatur³⁵ erlaubt die Zuordnung des Peaks bei 9,62 ppm zum C-Atom, welches direkt an das Silicium gebunden ist. In der Vergrößerung (s. Abb. 21 rechts unten) erkennt man eindeutig die Siliciumsate lliten. Weder bei 113,88 ppm noch bei 139,05 ppm erscheinen Signale, welche charakteristisch für die Doppelbindung des Hexens wären. Hexen hat also in Gegenwart des Katalysators wie gewünscht mit Triethoxysilan reagiert. Es ist damit möglich, eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung mit Hilfe des dargestellten Karstedt-Katalysators zu knüpfen.

In zukünftigen Experimenten soll nun Verbindung **4** an Stelle des Hexens mit Hilfe des Karstedt-Katalysators direkt an Kieselgel, dessen Oberfläche mit Wasserstoff modifiziert wurde, angeknüpft werden.³⁴

4. Experimenteller Teil

4.1 Vorbereitungen

4.1.1 Lösemittel

4.1.1.1 Trocknen von Diethylether / Tetrahydrofuran / Toluol

Das Lösungsmittel wird unter Argon über Benzophenon und frisch geschnittenem Natrium bis zur Blaufärbung am Rückfluss gekocht und dann unter Argonatmosphäre abdestilliert. Die Lösungsmittel werden anschließend unter Argon in einem Kolben mit seitlichem Hahn (Schutzgaskolben) unter Ausschluss von Licht aufbewahrt.

4.1.1.2 Trocknen von Acetonitril für die Cyclovoltammetrie

Das über CaCl_2 vorgetrocknete Acetonitril wird über P_2O_5 und unter Argon 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht und anschließend abdestilliert. Danach wird eine NaH-Dispersion (60% Dispersion in Mineralöl) zum Destillat gegeben, und ein zweites Mal 4 Stunden lang unter Argon und Rückfluss gekocht und anschließend abdestilliert. Weiter wird das Acetonitril nochmals über P_2O_5 unter Argon und Rückfluss gekocht. Abschließend wird es über eine mit Argon geflutete Al_2O_3 -Säule filtriert. Hierfür verwendet man neutrales Al_2O_3 . Das so gereinigte Acetonitril wird in einem Schutzgaskolben unter Argon im Dunkeln aufbewahrt. Es ist ca. 1-1,5 Monate ohne Qualitätseinbußen haltbar.³⁶

4.1.2 Inertisierung der Arbeitsgeräte

Das verwendete Glasgerät wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe von Luft befreit und anschließend mit Argon geflutet. Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal wiederholt und somit ist das Glasgerät inertisiert.

4.2 Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon 1^{24, 37}

4.2.1 Darstellung von tri-*tert*-Butylbenzol

Benzol (15,6 g; 17,7 ml) wird mit *tert*-Butylchlorid (194 g; 230,1 ml) unter Rühren, mit Hilfe eines Kryostaten auf -40°C abgekühlt. Anschließend wird innerhalb von 10 Minuten AlCl_3 (13,2 g) zugegeben. Nach 20 Minuten Rühren wird die Temperatur auf -10°C erhöht und weitere 2 Stunden gerührt (Lösung färbt sich zitronengelb, leichte Gasentwicklung). Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 1,6 l Eiswasser gegossen. Dabei färbt sich die organische Phase rot. Für weitere 15 Minuten wird stark gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet. Dabei wird die organische Phase klar. Das überschüssige *tert*-Butylchlorid wird abgezogen. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, welches beim Abkühlen fest wird. Man erhält 40,06 g Rohprodukt (Lit.: Fp.: 73°C ; gemessen: 70°C). Dieses wird ohne weitere Aufreinigung zur Weiterreaktion verwendet.

4.2.2 Darstellung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylnitrobenzol

Rohes Tri-*tert*-butylbenzol (40,06 g) wird in einem Gemisch aus 61 ml Eisessig und 101 ml Acetanhydrid gelöst und unter Rühren auf -5°C abgekühlt (Eiswasser/ NaCl). Innerhalb von 40 Minuten wird rauchende HNO_3 (8 ml) in 31 ml Eisessig zugetropft. Es wird 30 Minuten bei -5°C weitergerührt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch innerhalb von $3\frac{1}{2}$ Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 Tagen wird das Gemisch in 200 ml Wasser gegossen (schwach exotherme Reaktion). Das gelbe Produkt wird abgesaugt und anschließend aus Petrolether 40/60 umkristallisiert. Man erhält 25,44 g (44 %) hellgelbe Kristalle, welche einen Schmelzpunkt von 198°C (Lit.: $204\text{-}205^{\circ}\text{C}$) haben.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,31$ (s, 18H); $1,38$ (s, 9H); $7,4$ (s, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30,83$ (9C); $34,67$ (1C); $35,74$ (2C); $123,3$ (2C); $139,75$ (2C); $149,41$ (1C); $150,94$ (1C)

4.2.3 Darstellung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin

In einem Gemisch aus 300 ml Ethanol und 600 ml Aceton wird 2,4,6-Tri-*tert*-butylnitrobenzol (24 g) gelöst und mit 36 g Zinkstaub versetzt. Unter Kühlung wird innerhalb einer Stunde konzentrierte HCl (240 ml) zugetropft und eine weitere Stunde gerührt. Nach 24 Stunden wird das verbliebene Zink abfiltriert und das Reaktionsgemisch anschließend in 600 ml eiskalte konzentrierte Ammoniaklösung gegeben. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, in Petrolether 60/90 gelöst und die Wasserphase dreimal ausgeethert. Die Etherphasen werden vereinigt, das Lösungsmittel abgesaugt und schließlich wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 8,5 g (40 %) farblose Nadeln.

Fp.: 141°C (Lit.: 144-145°C)

¹H-NMR (CDCl₃): δ= 1,22 (s, 9H); 1,45 (s, 12H); 4,02 (s, breit, 2H); 7,68 (s, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ= 30,14 (6C); 31,86 (3C); 34,38 (1C); 34,98 (2C); 133,21 (2C); 139,23 (1C); 141,20 (1C)

4.2.4 Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon 1

In 180 ml CH₃CN/ 0,1 M NaClO₄ wird Tri-*tert*-butylanilin (0,76 g) gelöst und mit 11,8 ml destilliertem Wasser sowie 0,24 g MgO versetzt.. Anschließend wird unter Rühren 5-8 Stunden bei 500 mV (gegen Ag/Ag⁺) oxidiert (Jaisle Potentiostat Modell 1001 T-NC). Als Arbeitselektrode wird ein Platin/Iridium-Netz (Pt/Ir 90/10, Degussa, Hanau, Germany) verwendet. Als Gegenelektrode dient ebenfalls eine Platin-Netzelektrode, welche durch eine Glasfritte von der Reaktionslösung getrennt wird und in das Elektrolyt-Leitsalz-Gemisch taucht. Die Referenzelektrode ist eine Ag/Ag⁺-Doppelreferenzelektrode.³⁸ Diese Haber-Luggin-Kapillare wird über einen Platindraht mit Hilfe eines zwischengeschalteten 0,01 µF starken Kondensators mit einem Platindraht verbunden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Elektroden in möglichst geringem Abstand zueinander angebracht werden. Im Verlauf der Elektrolyse sinkt die Stromstärke von anfangs über 100 mA auf 0,5 mA und die Lösung färbt sich zitronengelb. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Petrolether 60/90 gelöst, mit

CaCl₂ über Nacht getrocknet und nochmals einrotiert. Beim Abkühlen kristallisiert das gelb-braune Öl aus. Durch Säulen mit Kieselgel (fein; 0,04-0,063 mm Partikelgröße) als stationäre Phase und Dichlormethan als mobile Phase erhält man 0,38 g (61%) gelb-grüne Kristalle.

Fp.: 80 (Lit.: 83°C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ= 1,36 (s, 18H); 6,33 (s, breit, 2H); 11,21 (s, 1H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ= 31,57 (6C); 38,4 (2C); 128,55 (2C); 166,94 (2C); 187,13 (1C); 188,9 (1C)

4.3 Darstellung von 1-Brom-4-pent-4-enylbenzol 2

In einem mit Argon inertisierten Dreihalsrundkolben (s. 4.1.1.2) wird Magnesium (0,325 g) vorgelegt und im Vakuum mit einem Heißluftgebläse von absorbiertem Wasser befreit. Das Metall wird mit 20 ml getrocknetem Diethylether unter Argongegenstrom überschichtet.

In einem Schutzgaskolben wird 5-Brompent-1-en (1,50 ml; 13,4 mmol) in 10 ml trockenem Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur langsam unter Rühren und unter Argonatmosphäre zum Magnesium zugetropft (schwach exotherm, Reaktionslösung trübt sich). Anschließend wird auf 40°C erwärmt und 90 Minuten unter Rückfluss gekocht.

In einem weiteren inertisierten Dreihalsrundkolben wird 1,4-Dibrombenzol (3,07 g; 13,4 mmol) in 5 ml Tetrahydrofuran (trocken) gelöst. Unter Argon wird 1,1'-bis(diphenylphosphanyl)ferrocenpalladium(II)chlorid (130 mg; 0,16 mmol) dazugegeben. Das zuvor hergestellte Grignard-Reagenz wird bei Raumtemperatur und unter Rühren zur Dibrombenzollösung getropft (schwach exotherm). Nach wenigen Minuten bemerkt man einen Farbumschlag von rot nach gelb. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 70°C erwärmt und über Nacht unter Rückfluss gerührt (Lösung färbt sich gelb, nach 30 Minuten fällt ein Feststoff aus und die Lösung wird wieder klar). Der gebildete Feststoff stellt sich als eine Mischung aus einem farblosen (MgBr₂) und einem orange-farbigem (Katalysator) Feststoff in klarer Lösung heraus.

Bei Raumtemperatur wird eine gesättigte NH_4Cl -Lösung (50 ml) zugegeben. Im Anschluss wird n-Hexan (20 ml) zur Lösung hinzugegeben und weitere 2 Stunden gerührt. Danach wird die Lösung abfiltriert und mit Hilfe eines Scheidetrichters werden die organische und die wässrige Phase getrennt. Der Filtrerrückstand wird mit n-Hexan gewaschen, wobei man eine trübe Lösung erhält. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösemittel wird mit dem Rotationsverdampfer abgezogen, zurückbleibt ein farbloses Öl. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel Typ 60, 70-230 mesh, 60 Å Porengröße; mobile Phase: n-Hexan) von den nicht umgesetzten Edukten und Verunreinigungen getrennt. Das gesammelte Produkt wird vom Laufmittel befreit. Kühlt man das farblose Öl auf -18°C ab, fällt das restliche 1,4-Dibrombenzol aus und 1-Brom-4-pent-4-enylbenzol **2** wird mit Hilfe einer Pipette vom Feststoff getrennt. Man erhält 1,21 g (41%) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1,68$ (m, 2H); 2,18 (d t, $^3\text{J}(\text{H,H})=7,04$ Hz; 2H); 2,65 (t, $^3\text{J}(\text{H,H})=7,63$ Hz; 2H); 5,11 (m, 2H); 5,91 (m, 1H); 7,1 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=8,14$ Hz; 2H); 7,48 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=8,14$ Hz; 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=30,01$ (1C); 33,21 (1C); 34,76 (1C); 114,89 (1C); 119,37 (1C); 130,01 (2C); 131,42 (2C); 138,20 (1C); 141,29 (1C)

IR (v/cm^{-1}): 3250 CH-Valenzschwingung; 2900 aliphatische CH-Valenzschwingung; 2800 aromatische CH-Valenzschwingung; 1750 C=C-Valenzschwingung (Aromat und Alken); 1000 C-Br-Valenzschwingung

MS (EI, 70eV): m/z: 184/70; 170/57; 155/66

EA für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}$ (225):

gemessen: C 56,48 H 6,16 Br 34,17

berechnet: C 58,7 H 5,8 Br 35,5

4.4 Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-1-(4-(4-pentenyl)-benzol)-2,5-cyclohexadienol **3**

Verbindung **3** wurde auf zwei verschiedenen Synthesewegen hergestellt (s. Abschnitt 3.3). Diese unterscheiden sich bei der Herstellung der metallorganischen Verbindung, im zweiten Schritt wurde identisch vorgegangen.

4.4.1 Variante 1

Schritt 1: In einem mit Argon inertisierten Dreihalsrundkolben wird Magnesium (0,24 g) vorgelegt. Im Vakuum wird das Magnesium mit einem Heißluftgebläse erhitzt, um es von Feuchtigkeit, welche die Reaktion stört, zu befreien. Nach Abkühlen unter Argon wird das Magnesium im Argon-Gegenstrom mit ca. 10 ml trockenem THF überschichtet.

In einem weiteren mit Argon inertisierten Schutzgaskolben wird 1-Brom-4-pent-4-enylbenzol **2** (1,35 g) in ca. 20 ml trockenem THF gelöst und die Lösung wird unter Argon in einen Tropftrichter überführt.

Unter Rühren und Argon, mit Kühlung durch einen Rückflusskühler und bei Raumtemperatur, wird nun der Inhalt des Tropftrichters zum Magnesium im Rundkolben getropft. Da die Reaktion nur langsam startet, wird mit einem Ölbad auf 50°C erwärmt und etwas Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Dazu wird die Apparatur durch Aufsetzen eines CaCl₂-Trockenrohrs geöffnet und das Argon abgestellt. Der Start der Reaktion wird durch eine Trübung und leichte Erwärmung der Reaktionsmischung angezeigt. Danach wird so zugetropft, dass die Reaktionsmischung gelinde siedet.

Nach Zugabe des gesamten Inhalts des Tropftrichters zur Reaktionslösung wird drei Stunden lang 70 °C erhitzt. Anschließend wird die Apparatur zum Abkühlen wieder geschlossen und mit Argon geflutet. Das in Lösung vorliegende Grignard-Reagenz wird sofort im nächsten Schritt eingesetzt.

Schritt 2: 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon **1** (0,57 g) wird am Vakuum mehrere Stunden getrocknet, danach mit ca. 15 ml trockenem THF überschichtet, und unter Argon und langsamen Rühren zur Grignard-Reagenz getropft. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt.

Schließlich wird die Reaktionsmischung mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung aufgearbeitet und in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether gewaschen, danach werden die organischen Phasen vereinigt und über Nacht über Kaliumcarbonat getrocknet, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist.

Schließlich wird abfiltriert und das Lösemittel abrotiert, wobei ein braunes Öl zurückbleibt. Dieses wird mittels Säulenchromatographie (stationäre Phase:

Kieselgel (fein, 0,04-0,063 mm Partikelgröße; mobile Phase: Hexan/Ethylacetat 9:1) aufgearbeitet. Als Produkt erhält man 0,0475g (5%) eines gelben Öls.

4.4.2 Variante 2³⁷

Schritt 1: Die Synthese verläuft analog zu 4.4.1 Schritt 1, mit dem Unterschied, dass max. auf 35 °C erhitzt wird.

Schritt 2: s. 4.4.1, Schritt 2.

Ausbeute: 0,62g (65%) eines gelben Öls.

¹H-NMR (CDCl₃): δ=1,13 (s, 18H); 1,65 (d t, ³J(H,H)=7,53 Hz; 2H); 2,01 (q; ³J(H,H)=7,04 Hz; 1H); 2,52 (t, ³J(H,H)=7,76 Hz; 2H); 4,96 (m, 2H); 5,87 (m, 1H); 6,19 (s, 2H); 7,09 (d, ³J(H,H)=8,14 Hz; 2H); 7,38 (d, ³J(H,H)=8,39 Hz; 2H); 9,99 (s, breit, 1H); 11,15 (s, breit, 1H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ=30,05 (7C); 33,14 (1C); 34,91 (1); 71,91 (1C); 114,89 (1C); 124,87 (2C); 136,12 (2C); 138,31 (3C); 140,99 (1C); 142,38 (2C); 167,26 (1C)

IR (ν/cm⁻¹): 3000-3550 OH- und NH-Valenzschwingung; 2970 aliphatische CH-Valenzschwingung; 1630 C=N-Valenzschwingung; 1450-1600 aromatische C=C-Valenzschwingung (Aromat und Alken); 1250 OH-Deformationsschwingung; 1070 CO-Valenzschwingung

MS (EI, 70 eV): m/z= 348/17; 308/39; 294/55; 220/148

EA für C₂₅H₃₅NO (367):

gemessen: C 80,27 H 9,77 N 3,44

berechnet: C 82,14 H 9,65 N 3,83

4.5 Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4'-pent-4-enyl-1,1'-biphenyl-4-amin 4²⁹

Verbindung **3** wird in einem Gemisch aus 3 ml Ethanol und 7 ml Aceton aufgenommen und im Eisbad gekühlt. Es wird Zinkpulver (80 mg) hinzu gegeben. Unter starkem Rühren wird konzentrierte HCl (2 ml; 32%, 10 M) zugetropft. Nach 2 Stunden Rühren erhält man eine dunkelbraune Lösung.

Diese Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt, in welchem kalte konzentrierte Ammoniaklösung vorgelegt wurde. Hierbei ist zu beachten, dass die organische Phase dichter ist als die wässrige Phase. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit Diethylether gewaschen.

Die vereinigten organischen Phasen werden über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird abdekantiert und das Lösemittel abgezogen. Man erhält ein braunes Öl, welches mittels Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel (fein, 0,04-0,063 mm Partikelgröße; mobile Phase: Hexan/Ethylacetat 9:1) aufgearbeitet wird. Als Produkt erhält man ein gelbes Öl. Dieses wird anschließend aus Methanol umkristallisiert, wobei man 0,12 g eines hellgelben Feststoffes erhält.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1,51$ (s, 18H); 1,75 (d t, $^3\text{J}(\text{H,H})=7,63$ Hz; 2H); 2,24 (q, $^3\text{J}(\text{H,H})=7,12$ Hz; 2H); 2,62 (t, $^3\text{J}(\text{H,H})=7,12$ Hz; 2H); 4,65 (s, breit, 1H); 5,00 (m, 2H); 5,82 (d d t, $^3\text{J}(\text{H,H})_{\text{vic}}=6,71$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})_{\text{cis}}=10,27$ Hz; $^3\text{J}(\text{H,H})_{\text{trans}}=17,01$ Hz; 1H); 7,19 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=7,88$ Hz; 2H); 7,41 (s, 1H); 7,49 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=7,88$ Hz; 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=29,92$ (6C); 30,52 (1C); 33,03 (1C); 34,28 (1C); 34,75 (1C); 114,49 (1C); 123,62 (2C); 126,38 (2C); 128,21 (2C); 129,98 (1C); 134,09 (1C); 134,09 (1C); 138,32 (1C); 139,92 (2C); 142,72 (1C)

IR (v/cm^{-1}): 3440-3510 NH-Valenzschwingung; 2960 aliphatische CH-Valenzschwingung; 1690 (C=C)-Valenzschwingung (Aromat und Alken); 1100 CN-Valenzschwingung

MS (EI, 70 eV): $m/z=349,2$; 334,3/15,0; 294,3; 278,3; 264,2

EA für $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}$ (367):

gemessen: C 85,76 H 10,12 N 3,91

berechnet: C 85,90 H 10,09 N 4,01

4.6 Cyclische Voltammetrie

4.6.1 Messvorbereitungen

In eine elektrochemische Messzelle ³⁸, welche inertisiert wurde, wird eine 0,1 M Lösung von Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz in Acetonitril (15 ml) im Argongegenstrom gegeben. Als Referenzelektrode dient eine Ag/Ag⁺-Doppelreferenzelektrode ³⁹, als Gegenelektrode ein gewundener Platindraht und als Arbeitselektrode eine Platinelektrode im Teflonmantel. Die Arbeitselektrode wird vor Messbeginn mit Aluminiumoxid (0,3 µm Körnung) poliert.

Zu Beginn werden die Grundströme für verschiedene Potentialbereiche und Vorschubgeschwindigkeiten aufgezeichnet. Für die CV-Messungen von **4** werden die Grundströme in den Potentialbereichen: 200-800 mV und 250-1300 mV in positiver Laufrichtung, mit den Vorschubgeschwindigkeiten 0,01 V/s, 0,05 V/s, 0,1 V/s, 0,5 V/s, 1 V/s und 2 V/s ermittelt, um später Grundstromkorrekturen der Messwerte vornehmen zu können. Alle Messungen sind neben der Grundstromkorrektur zudem gegen den Standardwert Ferrocen korrigiert. ³¹

4.6.2 Cyclovoltammetrische Messung von **4**

In die mit dem Elektrolyten CH₃CN/(n-Bu)₄NPF₆ vorbereitete Messzelle werden 1,57 mg von **4** gegeben. In den in 4.6.1 angeführten Potentialbereichen und Vorschubgeschwindigkeiten werden CV-Messungen durchgeführt. Die Messwerte werden alle gegen den Grundstrom und gegen den Standardwert Ferrocen korrigiert. ³¹

4.7 Darstellung des Karstedt-Katalysators

In einem 10 ml Schutzgaskolben wird unter Argon H₂PtCl₆·H₂O (0,25 g ; 0,61 mmol) in 0,58 ml (9,7 mmol) Ethanol (trocken) gelöst. Wenn die Lösung klar gelblich ist wird Divinyltetramethyldisiloxan (2,5 g; 13,5 mmol) zugegeben und eine Stunde gerührt. Im Anschluss wird NaHCO₃ (0,45 g; 5,35 mmol) zugegeben und weitere 4 Stunden bei 60°C gerührt. Anschließend wird 24 Stunden bei

Raumtemperatur gerührt. Danach wird unter Argon der gebildete Feststoff abfiltriert. Dieser wird noch zweimal mit trockenem Toluol gewaschen und wiederum abfiltriert. Schließlich werden die Filtrate vereinigt und vom Lösemittel befreit, bis ein gelbliches Öl zurückbleibt. Dieses wird in 3 g trockenem Toluol aufgenommen.

Theoretische Platinkonzentration bei 100% Umsatz: 3,15 gew-%

4.8 Modellreaktion von Triethoxysilan mit Hexen

0,5 mol Triethoxysilan und 0,5 mol 1-Hexen werden in 20 ml Dichlormethan (trocken) gelöst. Nach der Zugabe von drei Tropfen der Karstedt-Katalysatorlösung wird 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt wird in Ethanol (trocken) aufgenommen und über neutralem Al_2O_3 gefiltert.

4.9 Geräte

Für die Darstellung von **1** wurde folgendes Gerät benutzt:

- Potentiostat
Jaissle Potentiostat Modell 1001 T-NC

Für spektroskopische Messungen wurden folgende Geräte herangezogen: ^b

- IR-Spektrometer
JASCO FT-IR-430-Spektrometer
- Massenspektrometer
Finnigan TSQ 70
- NMR-Spektrometer
Bruker ASX 300

Die NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Programms ACD/Chemsketch 5.11 ausgewertet.

Für die cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **4** wurde folgendes Gerät verwendet:

- Elektrochemical Workstation BAS 100 B/W, Bioanalytical Systems, West Lafayette, USA
Programm BAS 100W Version 2.0

^b Die IR-Spektren wurden teilweise von Florian Latteyer (AK Chassé), Massen- und NMR-Spektren in den spektroskopischen Abteilungen des Instituts für Organische Chemie aufgenommen

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung eines Biphenylderivats, welches später an durch den *Stöber-Prozess* hergestellte Kieselgelpartikel angebunden werden kann. Dazu wurde das bisher noch nicht synthetisierte redoxaktive Molekül 3,5-Di-*tert*-butyl-4'-pent-4-enyl-1,1'-biphenyl-4-amin **4** ausgewählt. **4** kann möglicherweise als Redoxmediator dienen.

Diese Arbeit gliedert sich in zwei Schritte, wobei der Schwerpunkt auf Schritt 1, der Synthese von **4**, gelegt wurde.

Zu Beginn wurde die Verbindung **4** hergestellt und physikalisch-chemisch charakterisiert. Schwierigkeiten bei der hier durchgeführten Grignardreaktion, welche auch schon bei anderen Grignardreaktionen von BUDNY²⁴ und POLSTER⁴⁰ beschrieben wurden, traten in dieser Arbeit ebenfalls auf. Zukünftige Arbeiten sollten sich dieser Problematik zuwenden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Hydrosilylierungsreaktion mit Hilfe des Karstedt-Katalysators untersucht, um so möglicherweise das als Mediator einsetzbare redoxaktive Molekül **4** an die Kieselgelpartikel kovalent anzubinden. Hierzu wurde eine Modellreaktion von Hexen mit Triethoxysilan untersucht, um so die Funktionalität des dargestellten Karstedt-Katalysators zu überprüfen.

In weiteren Arbeiten könnte **4** auf Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten interessanten cyclovoltammetrischen Messungen explizit untersucht, mit Derivaten verglichen und anschließend an Kieselgelpartikel angebunden werden.

6. Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

s	Singulett
d	Doublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
ppm	parts per million
o.o.p.	out of plane, Schwingungen aus der Ebene
i.p.	in plane, Schwingungen in der Ebene
Fc	Ferrocen
c	Konzentration
E_p	Peakpotential
i_p	Peakstrom
$J(H,H)$	H,H-Kopplungskonstante

6.2 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden verwendet:

Chemikalien	Herkunft
Acetanhydrid	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Aceton	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Acetonitril	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
$AlCl_3$	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Benzol reinst	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
$CaCl_2$	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Dichlormethan	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Diethylether	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Essigsäure 100 % pa	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Ethanol	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Ethylacetat	Chemikalienausgabe Universität Tübingen

HNO ₃ rauchend (100%, reinst)	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
K ₂ CO ₃	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Kieselgel (fein, 0,04-0,063 mm Partikelgröße)	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
konz. HCl (37%)	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
konz. NH ₃ (25%, reinst)	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Methanol rein	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
MgO	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
MgSO ₄	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Mg-Späne	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Na ₂ SO ₄	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
NaCl	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
NaClO ₄	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
NaHCO ₃	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
NH ₄ Cl	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
n-Hexan reinst	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Petrolether 60/90	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Tetrahydrofuran	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Toluol rein	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Tri- <i>tert</i> -butylbenzol	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
Zinkpulver	Chemikalienausgabe Universität Tübingen
1,1'-bis(dihenylphosphanyl)- ferrocenpalladium(II)chlorid	Fluka Chemie AG
1,4-Dibrombenzol	Fluka Chemie AG
5-Brompent-1-en	Fluka Chemie AG
Ammoniumhexafluorophosphat	Fluka Chemie AG
Tetra-n-butylammoniumbromid	Fluka Chemie AG
Hexen	Fluka Chemie AG
Triethoxysilan	Fluka Chemie AG
Hexachloroplatinsäure Hydrat	Fluka Chemie AG
Divinyltetramethyldisiloxan	Fluka Chemie AG
Ethanol (trocken, H ₂ O<0,02%)	Fluka Chemie AG

6.3 NMR-Daten

Tabelle 9. ¹H-NMR-Daten von **2**, Derivat a⁴⁸ und Derivat b.³⁴

Verbindung	Protonen in <i>ortho</i> - Position (bezügl. Br- Substituenten)	Protonen in <i>meta</i> - Position (bezügl. Br- Substituenten)	Proton des tertiären C-Atoms der Doppelbindung	Protonen des endständigen C-Atoms der Doppelbindung
2	7,48	7,10	5,91	5,11
Derivat a	7,42	7,07	6,00	5,11
Derivat b	7,30	7,00	-	-

Tabelle 10. ^{13}C -NMR-Daten von **2**, Derivat a und Derivat b. ^{48, 34}

Verbindung	C-Atom 1	C-Atom 4	C-Atome (2, 6)	C-Atome (3, 5)
2	119,60	137,32	129,76	131,48
Derivat a	119,90	137,50	130,27	131,36
Derivat b	119,24	137,81	130,13	131,22

Tabelle 11. ^1H -NMR-Daten von **3**, Derivat c, Derivat d, Derivat e und Derivat f. ^{28, 29}

Verbindung	NH	<i>tert</i> -Butyl-H	H-Atome (2, 6)	H-Atome (10, 12)
3	9,99	1,13	6,19	7,38
Derivat c	10,00	1,31	6,15	7,25
Derivat d	10,02	1,21	6,21	7,21
Derivat e	10,03	1,24	6,23	7,24
Derivat f	10,00	1,29	6,22	7,31

Tabelle 12. ^{13}C -NMR-Daten von **3** und Derivat g. ²⁸

Verbindung	C-Atom 1	C-Atom 4	C-Atome 2,6	C-Atom 8
3	71,91	167,26	136,12	140,99
Derivat g	71,9	167,0	136,1	143,8

Tabelle 13. ^1H -NMR-Daten von **4**, Derivat h, Derivat i, Derivat j und Derivat k. ^{28, 29}

Verbindung	NH_2	<i>tert</i> -Butyl	H-Atome (3, 5)	H-Atome (11, 15)
4	4,65	1,51	7,41	7,49
Derivat h	4,20	1,41	7,35	7,28
Derivat i	4,12	1,27	7,40	7,34
Derivat j	4,20	1,36	7,46	7,42
Derivat k	4,26	1,51	7,39	7,40

Tabelle 14. ^{13}C -NMR-Daten von **4** und Derivat l. ⁴⁸

Verbindung	C-Atom (1)	C-Atom (4)	C-Atome (3, 5)	C-Atom (12, 14)
4	148,41	132,22	121,42	129,31
Derivat l	142,88	130,01	123,70	128,18

Tabelle 17. ^1H -NMR-u. ^{13}C -NMR-Daten von 5-Br-pent-1-en

	C-Atom (8)	C-Atom (9)	C-Atom (10)	C-Atome (11)	C-Atom (12)
^1H	3,41	1,95	2,45	5,75	5,07
^{13}C	32,73	31,90	31,51	135,92	115,84

Tabelle 18. ^1H -NMR-u. ^{13}C -NMR-Daten von 1,4-Dibrombenzol.

	C-Atom (1)	C-Atom (2, 3, 5, 6)	C-Atom (4)
^1H	-	7,38	-
^{13}C	133,51	121,49	133,51

7. Literatur

1. K. Unger, H. Giesche, J. Klingel, *Offenlegungsschrift*, **1987**, DE 36 16 133 A1
2. L. C. Sander, K. E. Sharpless, N. E. Craft, S. A. Wise, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 1667-1674
3. L. C. Sander, S. A. Wise, *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 504-512
4. K. Albert, A. Ellwanger, M. Dachtler, T. Lacker, S. Strohschein, L. Wegmann, M. Pursch, M. Raitza, *Fundamentals and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces*, Hrsg.: J. Blitz, C. Little, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, 7, 111
5. E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. Meyer, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2288-2309, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1972**, 38, 2152-2174
6. J. Assauer, I. Halasz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1972**, 758, 202-208
7. E. Steckhan, *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 681-699
8. H. I. Li, N. Perkas, Q. I. Li, Y. Gofer, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Langmuir*, **2003**, 19, 10409-10413
9. J. F. Ambrose, L. L. Carpenter, R. F. Nelson, *J. Electroanal. Soc.*, **1975**, 122, 876
10. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62 & **1969**, 30, 568
11. Z. L. Lu, K. Eichele, I. Warad, H. Mayer, E. Lindner, Z. J. Jiang, V. Schurig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629 (7-8), 1308-1315
12. D. Straub, Zulassungsarbeit: „Modifikation von Kieselgel-Nanopartikel mit katalytisch aktivierten Rutheniumkomplexen“, Universität Tübingen, März **2004**
13. A. Budny, F. Novak, N. Plumeré, B. Schetter, B. Speiser, D. Staub, H. A. Mayer, M. Reginek, *Langmuir*, **2006**, 22, 10605-10611
14. B. Speiser, A. Rieker, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 147, 205-222
15. B. Speiser, A. Rieker, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 159, 63-88
16. P. Hertl, A. Rieker, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 200, 147-158
17. B. Speiser, A. Rieker, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 4664-4671
18. I. E. Markó, S. Stérin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Science*, **2002**, 298, 204-206
19. F. Faglioni, M. Blanco, W. A. Goddard, D. Saunders, *J. Phys. Chem.*, **2002**, 106, 1714-1712

-
20. J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser, B. M. Wepster, *Rec.*, **1958**, 77, 491-530
 21. M. Vollmer, Zulassungsarbeit: „*Kombinatorische elektrochemische Synthese von Iminochinolderivaten*“, Universität Tübingen, März **2004**
 22. Organikum, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 21. Auflage, S. 484ff
 23. H. R. Christen, F. Vögtle: *Organische Chemie- Von den Grundlagen zur Forschung*, Band I; Salle+Sauerländer, Frankfurt am Main, **1990**, S. 660ff
 24. A. Budny, Zulassungsarbeit: „*Modifikation von Sub-Mikrometerpartikeln aus Kieselgel mit einem aromatischen Amin*“, Universität Tübingen, April **2005**
 25. C. Allinger, J. De Jong und S. Lebel, *Organische Chemie*, de Gruyter, Berlin-New York, **1980**
 26. C. Elschenbroich: *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, 4. Auflage, **2003**, S.59
 27. F. Ek, O. Axelsson, L.-G. Wistrand, T. Frejd, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 6376-6381
 28. B. Speiser, Dissertation: „*Elektrochemische Oxidation von Phenolen und Anilinen*“, Universität Tübingen, **1981**
 29. P. Hertl, Dissertation: „*Untersuchung von Substituenteneffekten an Aryl-, Aminen-, Aminiumionen und Aminylradikalen*“, Universität Tübingen **1987**
 30. B. Marciniec: *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Eastbourne, **1992**, S. 8ff
 32. H. Budzikiewicz und M. Schäfers: „*Massenspektrometrie*“, Wiley-VCH, Weinheim, 5. Auflage **2005**, S.75 ff
 34. N. Plumeré, B. Speiser, H. A. Mayer, D. Joosten, L. Wesemann, Manuskript in Vorbereitung.
 35. J. Ohshita, R. Taketsugu, Y. Nakahara, A. Kunai, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3258-3264
 36. S. Dümmling, *Einführung in die Arbeitstechniken der Elektroanalytik im AK Speiser- Ein Leitfaden für die Laborpraxis*, Tübingen, Februar **1996**, S. 4
 37. J. Bracht, A. Rieker, *Synthesis*, **1977**, 10, 708-711
 38. B. Speiser, M. Würde, c. Maichle-Mössmer, *chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 222-223
 39. B. Gollas, B. Kruß, B. Speiser, H. Stahl, *Current Separations*, **1994**, 13:2, 42-44

40. F. Polster, Zulassungsarbeit: „*Synthese von Derivaten der 4'-Amino-3',5'-di-tert-butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure und Anbindung an Stöber-Kieselgel-partikel*“, Universität Tübingen, Mai **2006**
41. B. Speiser, in „*Bioanalytische und Biochemische Labormethoden*“, Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft mbh, Braunschweig-Wiesbaden, **1998**, 301
42. M. Le Page, R. Beau, J. Duchene, *Produits Chimiques Pechiney-Saint Gobain*, **1967**, Patentschrift FR19660047792 19660131
43. B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit*, **1981**, 15, 62-67
44. R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 178-190
45. N. Plumeré, C. Muñoz Hernando, unveröffentlichte Ergebnisse, **2008**
46. B. Speiser, N. Plumeré, *Electrochim. Acta*, **2007**, 53, 1224-1251
47. H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 4. Auflage
48. N. Plumeré, unveröffentlichte Ergebnisse, **2008**