

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Bemerkungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet¹⁴⁰ und z.T. vor der Verwendung mit Hilfe der KARL-FISCHER-Methode¹⁴¹ auf ihren Wassergehalt geprüft. Toluol-4-sulfonylchlorid wurde mehrfach aus *n*-Heptan umkristallisiert und unter Argon gelagert. Das eingesetzte Kaliumtosylat KOTos wurde durch Zugabe einer Lösung von KOH in MeOH zu einer gesättigten Lösung von 4-Toluensulfonsäure in MeOH, Filtration und anschließender Trocknung im Ölpumpenvakuum hergestellt. Die entsprechenden Oligoethylenglykole wurden im Vakuum destilliert und über Molekularsieb 4Å aufbewahrt. Die Halogenalkane wurden zumeist ohne vorherige Reinigung (Destillation), sondern wie kommerziell erhalten, eingesetzt.

Kieselgel [$d = 0.040 - 0.036 \mu\text{m}$, $0.036 - 0.200 \mu\text{m}$ (*Merck*)] wurde für die Säulenchromatographie verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 F₂₅₄ bzw. neutralem Al₂O₃ beschichtete Aluminiumfolien (*Merck*) verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht (254 und 366 nm), durch Besprühen des Dünnschichtchromatogramms mit alkalischer Bromthymolblau-Lösung und anschließender Einwirkung von Ammoniak, Kaliumpermanganat- oder Cerammoniumnitrat-Lösung oder mit DRAGENDORFF's Reagenz¹⁴². Die Identität der synthetisierten Verbindungen wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR Spektroskopie (*Varian Gemini 200*, *Varian VXR 400*, *Varian Unity 500*) mit Tetramethylsilan als innerem Standard, EI-Massenspektrometrie EI-MS (*Intectra GmbH*, AMD 402, 70 eV) und Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie ESI-MS (*Finnigan MAT LCQ*), IR-Spektroskopie (*Spectrum 1000*, *Perkin-Elmer*) sowie mittels Elementaranalyse (CHNS-932, *Leco Co.*) nachgewiesen.

Die Ausbeuten beziehen sich auf die reinen, nach den chromatographischen Trennungen und Umkristallisation erhaltenen Produkte und sind nicht optimiert.

Phasenumwandlungstemperaturen werden in Grad Celsius angegeben und sind nicht korrigiert. Die Umwandlungstemperaturen wurden mit einem Boetius-Heiztischmikroskop nach KOFLER oder mit einem *Mettler FP 82 HT* bzw. *Linkam LTS 350* Heiztisch in Verbindung mit einem *Nikon Optiphot 2* Polarisationsmikroskop bestimmt und mit den Ergebnissen der DSC-Messungen mit einem *Perkin-Elmer DSC-7* (Heiz- und Kühlrate 10 K·min⁻¹) abgestimmt.

Die Röntgenstreuungsexperimente wurden mit Hilfe eines GUINIER-Diffraktometers (*Huber*, Cu-K α_1 -Strahlung) durchgeführt und mit einer Filmkamera aufgezeichnet. Orientierte Phasen der einzelnen Proben wurden mit einem zweidimensionalen Detektor (HI-STAR, *Siemens*) untersucht.

Absorptionsspektren wurden mittels eines *Shimadzu 3101 PC* UV-VIS-NIR Spektrophotometers erhalten. Die Emissionsspektren wurden an einem *Perkin-Elmer LS 50B* Fluoreszenzspektrometer aufgenommen. Für die Photo-EMK Messungen wurde eine Messapparatur aus folgenden Bestandteilen benutzt: Farbstofflaser UDL 210 (Fa. *Lasertechnik Berlin*), Pulsleistung >30 μJ , gepumpt durch N₂-Pumplaser MSG 800 (Fa. *Lasertechnik Berlin*), $\lambda_{\text{exc.}} = 337 \text{ nm}$, $2.7 \cdot 10^{13}$ Quanten/Blitz, $t_{1/2} = 0.5 \text{ ns}$; Registrierung mittels Digitaloszilloskop (*Philips PM3394*). Die Probenpräparation erfolgte durch Einschweißen der mikrokristallinen bzw. amorphen Feststoffe (nach Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln) zwischen zwei Polyethylen-Folien ohne vorherige thermische Behandlung.

Folgende Chemikalien und Reagenzien wurden kommerziell erworben:

- 4,4'-Dihydroxybiphenyl (*Merck*)
- 4-Bromphenol (*Aldrich*)
- 1,4-Phenyldiboronsäure (*Lancaster*)
- 3,4-Dihydroxybenzaldehyd (*Janssen Chimica*)
- 3,4-Dibromthiophen (*Lancaster*)
- Methyllithium (1.6M Lösung in Diethylether) (*Fluka*)
- 1,3-Bis(diphenylphosphino)propannickel(II)chlorid [Ni(dppp)Cl₂] (*Aldrich*)
- Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid [Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂] (*Lancaster*)
- 5-Benzyloxy-2-(4-hydroxyphenyl)pyrimidin
- 3-Picolin (*Aldrich*)
- β-Methallylchlorid (*Fluka*)
- Bortribromid (*Merck*)
- Thallium(I)ethanolat (*Aldrich*)
- Kaliumtetrachloroplatinat K₂[PtCl₄] (*Alfa*)

Alle anderen Chemikalien und Reagenzien waren im Arbeitskreis vorhanden oder wurden, wie die hier nachstehend genannten, im Rahmen anderer Projekte von weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises synthetisiert:

- 3,4,5-Trihexyloxybenzoesäure **A1**
- 4-Decyloxyacetophenon **A3**
- 2-(4-decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin **A7**⁸⁴
- 2-(4-octyloxyphenyl)-5-decylpyrimidin **A8**⁸⁴
- 5-(4-pentyloxyphenyl)-2-(4-nonylphenyl)pyrimidin **A9**⁸⁵
- 6-Iodo-3-pyridinol **A10**⁹²
- 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraazapentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]-pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A4**⁵¹
- 6,9,12,15,24,27,30,33,36-Nonaoxa-3,18,44,47-tetraazapentacyclo[35.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]-heptatetraconta-1(39),2,4,16,18,20,22,37,40,42,46-undecaen **A5**⁵¹
- 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,18,47,50-tetraazapentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]-pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A6**⁵¹
- 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure **A2**
- 4-Decyloxyphenylboronsäure **A11**

Die Nummerierung der Kohlenstoffatome im experimentellen Teil dient lediglich der Vereinfachung und Übersichtlichkeit und folgt nicht konsequent der IUPAC-Nomenklatur.

8.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

8.2.1 WILLIAMSON-Veretherung

Methode A:

Zu einer Suspension von K_2CO_3 (10 Äquivalente) und einer Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid (katalytische Menge, 3 - 5 mg) in Acetonitril ($1 - 5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) werden in einer Argonatmosphäre das Phenol (1 Äquivalent) und das entsprechende Tosylat oder Halogenid (1.1 Äquivalente je phenolischer OH-Gruppe) zugegeben und unter Rühren am Rückfluss erwärmt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Sobald kein Phenol mehr nachweisbar ist, wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit CH_2Cl_2 oder Diethylether und destilliertem H_2O versetzt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird noch einmal mit dem entsprechenden organischen Lösungsmittel extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit 5M HCl, gesättigter NaHCO_3 -Lösung, destilliertem H_2O und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt oder aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

Methode B:

Zu einer Suspension von gepulvertem KOH (1 Äquivalent) in DMSO ($1.5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) werden nacheinander die heteroaromatische Hydroxyverbindung und das entsprechende Iodalkan (je 1 Äquivalent) auf einmal zugegeben. Man lässt die Reaktionsmischung ca. 30 min bei Raumtemperatur rühren, gießt auf destilliertes H_2O ($10 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) und lässt über Nacht stehen. Die wässrige Phase wird nun dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem H_2O gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt. In manchen Fällen fällt das Produkt so rein an, dass es ohne weitere Reinigungsschritte für Folgereaktionen eingesetzt werden kann.

8.2.2 Tosylierung

Methode A:

Der entsprechende Alkohol (1 Äquivalent) wird in einem Gemisches aus gleichen Teilen THF und 20%iger wässriger NaOH-Lösung ($5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) vorgelegt und auf $0 - 5^\circ\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird unter starkem Rühren über einen Zeitraum von ca. 2 h Toluol-4-sulfonylchlorid (1.2 Äquivalente je OH-Funktion) in THF ($2.5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) mittels einer automatischen Dosierpumpe zugegeben. Man lässt weitere 2 h bei dieser Temperatur rühren und versetzt die Reaktionsmischung anschließend mit destilliertem H_2O . Das Gemisch wird dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem H_2O und anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das erhaltene Rohprodukt chromatographisch gereinigt.

Methode B:

Zu einer Lösung von Triethylamin (3.7 Äquivalente), 4-Dimethylaminopyridin DMAP (0.05 Äquivalente) und dem entsprechenden Alkohol (1 Äquivalent) in wasserfreiem CH_2Cl_2 ($16 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) wird über einen Zeitraum von 3 h bei einer Temperatur von $0 - 5^\circ\text{C}$ eine Lösung

von Toluol-4-sulfonylchlorid (4 Äquivalente) in wasserfreiem CH_2Cl_2 [$0.5 \text{ ml} \cdot (\text{mmol}_{\text{TosCl}})^{-1}$] mit Hilfe einer automatischen Dosierpumpe zugetropft. Man lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, und dampft die Lösung anschließend auf ein Drittel ihres Volumens ein, wäscht je zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, 1M wässriger Citronensäure-Lösung und einmal mit destilliertem H_2O und trocknet (Na_2SO_4). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt.

Methode C:

Eine Lösung von Toluol-4-sulfonylchlorid (2.2 Äquivalente) in wasserfreiem CH_2Cl_2 [$5 \text{ ml} \cdot (\text{mmol}_{\text{TosCl}})^{-1}$] wird zu einer Lösung des entsprechenden Alkohols (1 Äquivalent) und Pyridin (4 Äquivalente) in wasserfreiem CH_2Cl_2 ($10 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) so langsam zugetropft, dass die Innentemperatur $0 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreitet. Man lässt noch 5 h bei dieser Temperatur weiterrühren und anschließend auf Raumtemperatur erwärmen. Sobald kein freier Alkohol mehr nachweisbar ist (DC-Kontrolle), versetzt man mit eisgekühlter 5%iger HCl ($10 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) und trennt die Phasen. Die organische Phase wird mit destilliertem H_2O gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt.

8.2.3 Synthese der Paracyclophanderivate – Makrocyclisierung *via* WILLIAMSON-Veretherung

Zum Ausschluss von O_2 und Luftfeuchtigkeit wird die gesamte Apparatur vor Reaktionsbeginn unter Vakuum ausgeheizt um anschließend unter einer Argonatmosphäre auf Raumtemperatur abzukühlen. Diese Prozedur wird gegebenenfalls mehrfach wiederholt.

Das Tosylat /Bistosylat/ und das entsprechende Phenol /Bisphenol/ (je 1 Äquivalent) werden gemeinsam in absolutem DMF ($300 - 700 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ – Hochverdünnung) gelöst und über einen Zeitraum von ca. 24 h mit Hilfe einer automatischen Dosierpumpe zu einer auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmten Suspension von K_2CO_3 , Kaliumtosylat (KOTos) (je 10 Äquivalente) und katalytischen Mengen an Tetrabutylammoniumiodid in absolutem DMF ($3 - 7 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 150 bis 300 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in CH_2Cl_2 und destilliertem Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird mit 5M HCl , gesättigter NaHCO_3 -Lösung, destilliertem H_2O und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend getrocknet (Na_2SO_4). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt und anschließend bis zur Konstanz der Phasenumwandlungstemperaturen aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

8.2.4 SUZUKI-Kreuzkupplung⁶¹

Methode A:

In einem Gemisch aus Benzen ($5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) und einer 2M Na_2CO_3 -Lösung ($5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) wird die Halogenarenverbindung (1 Äquivalent) und die entsprechende Phenylboronsäure (1.3 Äquivalente) suspendiert. Die Reaktionsapparatur wird sorgfältig sekuriert. Im Argongegenstrom wird nun Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0] [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$] (5 mol-%) zugegeben und die Reaktionsmischung unter ständigem Rühren unter Rückfluss erhitzt. Sobald keine Halogenarenverbindung mehr nachweisbar ist (DC-Kontrolle), lässt man auf Raum-

temperatur abkühlen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in einer Mischung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (ca. 2/1) aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird mit destilliertem H_2O und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend getrocknet (Na_2SO_4). Zur Entfernung der Katalysatorreste wird die Lösung durch eine mit Kieselgel 60 gefüllte Glasfritte filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmittelgemischen oder chromatographisch gereinigt werden.

Methode B:

In leichter Abwandlung zur Methode A wird hier das Halogenaren (1 Äquivalent) in Benzen ($3 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) vorgelegt und im Argongegenstrom der Katalysator (5 mol-%) zugeben. Anschließend gibt man zu dieser Mischung eine gesättigte Na_2CO_3 -Lösung ($3 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) und die entsprechende Phenylboronsäure (1.3 Äquivalente) in EtOH ($1.5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) gelöst (suspendiert) zu. Die folgenden Arbeitsschritte verlaufen wie in Methode A besprochen.

Methode C:

Die Phenylboronsäure (1 Äquivalent) und die entsprechende Halogenarenverbindung (1.1 Äquivalente) werden in einem Gemisch aus Dimethoxyethan ($8 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) und einer 1M NaHCO_3 -Lösung ($5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) suspendiert. Die Reaktionsapparatur wird sorgfältig sekuriert. Im Argongegenstrom wird Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0] [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$] (5 mol-%) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren am Rückfluß erwärmt. Sobald keine Halogenarenverbindung mehr nachweisbar ist (DC-Kontrolle), wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf die Hälfte eingengt. Die so erhaltene Suspension wird dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmittelgemischen oder chromatographisch gereinigt werden.

8.2.5 KUMADA-Kupplung⁵⁸

Zu einer Mischung aus 1,3-Bis(diphenylphosphino)propannickel(II)chlorid [$\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$] (0.7 - 0.8 mol-%) und dem entsprechenden Halogenaren oder -hetaren (1 Äquivalent) in wasserfreiem Diethylether oder THF ($1 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$) wird unter einer Argonatmosphäre bei 0°C innerhalb von 10 min das entsprechende frisch bereitete GRIGNARD-Reagenz¹⁴³ {1 - 1.13 Äquivalente je Halogenatom am Aromaten (Mg, primäres Bromalkan je 1 - 1.13 Äquivalente in wasserfreiem Diethylether oder THF ($1 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$))} unter Rühren zugegeben. Die resultierende dunkelbraune bis schwarze Reaktionsmischung wird anschließend solange unter Rückfluss erhitzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr detektiert werden kann (DC-Kontrolle). Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt mit 5%iger HCl. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird mit destilliertem H_2O gewaschen und anschließend getrocknet (CaCl_2). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden oder Vakuumdestillation gereinigt, bzw. aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

8.2.6 Etherspaltung

Unter einer Argonatmosphäre wird zu einer Suspension der entsprechenden aromatischen Alkyloxyverbindung (1 Äquivalent) in wasserfreiem Benzen bzw. CH_2Cl_2 (7 - 8 ml· mmol^{-1}) Bortribromid BBr_3 (1.15 Äquivalente je Alkyloxyfunktion) mit einer Spritze langsam zugegeben. Die Mischung wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist (DC-Kontrolle). Die Reaktionsmischung wird mit destilliertem H_2O versetzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Feststoff wird durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

8.2.7 Umsetzung von aromatischen Carbonsäuren mit Methyllithium – Darstellung substituierter Acetophenone⁷¹

Das entsprechende Benzoesäurederivat (1 Äquivalent) wird in frisch destilliertem wasserfreien THF (5 - 7 ml· mmol^{-1}) vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit einer 1.6M Lösung von Methyllithium in Diethylether (2 Äquivalente) versetzt (stark exotherme Reaktion!). Die klare Lösung wird bis zum vollständigen Umsatz der freien Säure (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer kleinen Menge H_2O versetzt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird nochmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit destilliertem H_2O und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmittelgemischen gereinigt.

8.2.8 CLAISEN-Kondensation⁶⁹

Unter einer Argonatmosphäre wird NaH (80%ig in Mineralöl, 1.6 - 2 Äquivalente) in Dimethoxyethan (1 ml· mmol^{-1}) suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung des entsprechenden Acetophenons (1 Äquivalent) in Dimethoxyethan (2 ml· mmol^{-1}) lässt man 10 min rühren und tropft anschließend eine Lösung des entsprechenden Benzoesäureethyl oder -methylesters (1 Äquivalent) in Dimethoxyethan (2 ml· mmol^{-1}) langsam zu. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt, und nach vollständiger Umsetzung der Edukte (DC-Kontrolle) lässt man auf Raumtemperatur abkühlen. Die tieforange Suspension wird nun vorsichtig mit wenig H_2O versetzt und durch Zugabe von 10%iger HCl angesäuert (pH = 2). Das Dimethoxyethan wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in Diethylether aufgenommen, zweimal mit destilliertem H_2O gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Nach Eindampfen der Lösung wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder durch chromatographische Methoden gereinigt.

8.2.9 Umsetzung von 1,3-Bis(*n*-alkyloxyphenyl)propan-1,3-dionen mit Thallium(I)ethanolat – Darstellung der Tl(I)-salze⁷²

Zu einer Lösung des entsprechenden 1,3-Bis(*n*-alkyloxyphenyl)propan-1,3-dions (1 Äquivalent) in wasserfreiem Toluol (3 - 4 ml· mmol^{-1}) wird unter ständigem Rühren Thallium(I)ethanolat (1 Äquivalent) mit einer Mikroliterspritze langsam zugetropft. Die intensiv gelb gefärbte Lösung wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis das 1,3-Diketon vollständig umgesetzt ist (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert

und der verbleibende Rückstand in *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wird filtriert und zur Ausfällung des Produktes über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

8.2.10 *ortho*-Palladierung³⁰

Der Ligand und Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid [Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂] (je 1 Äquivalent) werden bei Raumtemperatur in EtOH (ca. 20 - 40 ml· mmol⁻¹) suspendiert^x und solange bei Raumtemperatur gerührt, bis kein freier Ligand mehr detektiert werden kann (DC-Kontrolle) bzw. kein weiteres Produkt mehr ausfällt. Der zumeist gelbliche Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit EtOH, Aceton und Petrolether gewaschen und aus CHCl₃/EtOH-Mischungen umkristallisiert.

8.2.11 *ortho*-Platinierung^{34,36}

Unter einer Argonatmosphäre wird eine Lösung des Liganden (1 Äquivalent) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (10 - 20 ml· mmol⁻¹) mit einer Lösung von Di- μ -chlorobis(η^3 -2-methylallyl)diplatin [Pt(μ -Cl)(η^3 -C₄H₇)₂] (0.5 Äquivalente) in absolutem MeOH (20 - 40 ml· mmol⁻¹) versetzt. Die Reaktionsmischung wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis kein freier Ligand mehr detektiert werden kann (DC-Kontrolle). Das CH₂Cl₂ wird unter vermindertem Druck abdestilliert, und der ausfallende Feststoff wird durch Filtration abgetrennt und aus einer Mischung von Aceton und MeOH umkristallisiert.

8.2.12 Ligandenaustauschreaktion³⁹

Die μ -chloro-verbrückte palladium- bzw. platinorganische Verbindung (1 Äquivalent) und die entsprechende 1,3-Bis(*n*-alkyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I)-Verbindung (2 - 2.06 Äquivalente) werden in wasserfreiem CH₂Cl₂ (ca. 150 ml· mmol⁻¹) gelöst, und die resultierende Lösung wird bis zum vollständigen Umsatz der Edukte (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, und das Rohprodukt wird durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt und anschließend bis zur Konstanz der Phasenumwandlungstemperaturen aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

^x In wenigen Fällen wird bei schwer löslichen Liganden soviel CHCl₃ tropfenweise zugegeben, bis eine zunächst klare Lösung entsteht.

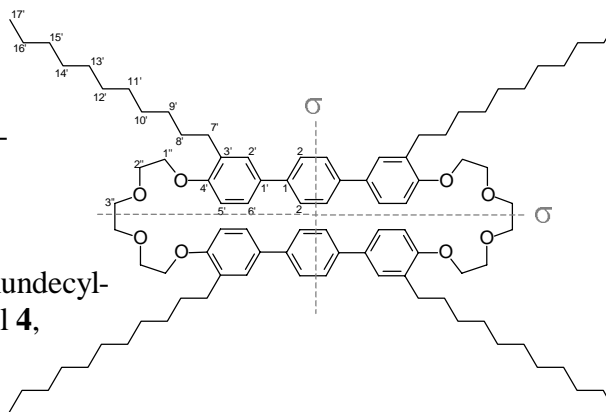
8.3 Experimentelle Daten der Zielstrukturen

8.3.1 Synthese der Paracyclophanderivate

8.3.1.1 8,21,30,43-Tetraundecyl-10,13,16,19,32,35,38,41-octaoxaheptacyclo[40.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}.2^{20,23}.2^{24,27}.2^{28,31}]hexapentaconta-1,2,4,6,8,20,22,24,26,28,30,42,45,47,49,51,53,55-octadecaen **18**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.3

Ansatz: 0.44 mmol (0.5 g) 4,4''-Bis[9-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7-trioxanonyl]-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **9**,
0.44 mmol (0.25 g) 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diol **4**,
4.4 mmol (0.61 g) K₂CO₃,
4.4 mmol (0.92 g) KOTos,
200 ml DMF (abs.),
Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)



Reaktionszeit: 196 h

Reinigung: Umkristallisation aus Petrolether/Essigsäureethylester = 1/1 – weißer Feststoff

Ausbeute: 0.11 g (18 % d. Th.)

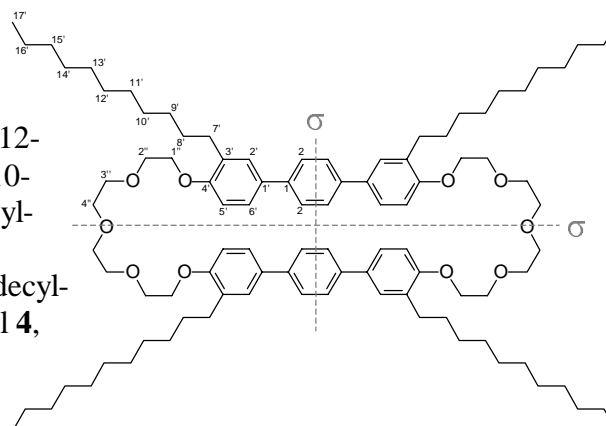
Analytik: C₉₂H₁₃₆O₈ M_r = 1370.09 K 175 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.39 (s, 8H, H²), 7.33 (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 4H, H²), 7.10 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 4H, H⁶), 6.71 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H, H⁵), 4.09 (t, ³J(H,H) = 4.7 Hz, 8H, H¹⁷), 3.90 (t, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 8H, H²⁷), 3.79 (s, 8H, H³⁷), 2.60 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 8H, H⁷), 1.59-1.54 (m, 8H, H⁸), 1.31-1.21 (m, 64H, H^{9'-16'}), 0.88 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 12H, H¹⁷). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 157.49 (C⁴), 139.87 (C¹), 133.85 (C¹), 132.94 (C³), 129.14 (C²), 127.81 (C²), 126.19 (C⁶), 113.12 (C⁵), 72.41 (C¹⁷), 71.16 (C²⁷), 68.88 (C³⁷), 32.85, 31.29, 30.81, 30.65 (C^{7'-10'}), 30.59 (C^{11'-13'}), 30.49, 30.28, 23.58 (C^{14'-16'}), 14.98 (C¹⁷). – MS (ESI), m/z (%): 1376.0 (100) [MLi]⁺, 1370.0 (20), [M]⁺. – EA (%): gef. (ber.) C 80.55 (80.65), H 10.02 (10.00). – R_f = 0.8 (CHCl₃/EtOH = 10/0.5).

8.3.1.2 8,24,33,49-Tetraundecyl-10,13,16,19,22,35,38,41,44,47-decaoxaheptacyclo[46.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}.2^{23,26}.2^{27,30}.2^{31,34}]dohexaconta-1(50),2,4,6,8,23,25,27,29,31,33,48,51,53,55,57,59,61-octadecaen **19**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.3

Ansatz: 0.78 mmol (0.96 g) 4,4''-Bis[12-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **10**,
0.78 mmol (0.5 g) 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diol **4**,
7.8 mmol (1.09 g) K₂CO₃,
7.8 mmol (1.64 g) KOTos,



230 ml DMF (abs.), Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

Reaktionszeit: 309 h

Reinigung: Umkristallisation aus Petrolether/Essigsäureethylester = 1/1 – weißer Feststoff

Ausbeute: 0.26 g (23 % d. Th.)

Analytik: C₉₆H₁₄₄O₁₀ M_r = 1458.19 K 146 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.41 (s, 8H, H²), 7.33 (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 4H, H²), 7.17 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 4H, H⁶), 6.68 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H, H⁵), 4.04 (t, ³J(H,H) = 4.7 Hz, 8H, H^{1''}), 3.90 (t, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 8H, H^{2''}), 3.77-3.68 (m, 16H, H^{3'',4''}), 2.61 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 8H, H⁷), 1.61-1.54 (m, 8H, H⁸), 1.31-1.20 (m, 64H, H^{9'-16'}), 0.88 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 12H, H¹⁷). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 156.38 (C⁴), 138.96 (C¹), 132.89 (C^{1'}), 131.88 (C^{3'}), 128.25 (C^{2'}), 126.83 (C²), 125.18 (C⁶), 111.67 (C⁵), 71.05 (C^{1''}), 70.83 (C^{2''}), 69.90 (C^{3''}), 67.79 (C^{4''}), 31.82, 30.32, 29.81, 29.63 (C^{7'-10'}), 29.58 (C^{11',12'}), 29.57, 29.48, 29.26, 22.56 (C^{13'-16'}), 13.96 (C¹⁷). – MS (ESI), m/z (%): 1571.0 (55) [M₂Li₄(ClO₄)₂]²⁺, 1464.1 (60) [MLi]⁺. – EA (%): gef. (ber.) C 78.38 (79.07), H 10.27 (9.95). – R_f = 0.36 (CHCl₃/EtOH = 10/0.3).

8.3.1.3 3,4,28,29-Tetraundecyl-10,13,16,19,22,35,38,41,44,47-decaoxa-55,60-dithiaheptacyclo[46.2.2.2^{6,9}.2^{23,26}.2^{31,34}.1^{2,5}.1^{27,30}]hexaconta-1(50),2,4,6,8,23,25,27,29,31,33,48,51,53,56,58-hexadecaen **20**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner

Arbeitsvorschrift 8.2.3

Ansatz: 0.15 mmol (0.19 g) 2,5-Bis{4-[12-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]phenyl}-3,4-diundecylthiophen **17**,
0.15 mmol (86.4 mg) 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,4-diundecylthiophen **15**,
1.5 mmol (0.21 g) K₂CO₃,
1.5 mmol (0.32 g) KOTos,
100 ml DMF (abs.),
Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

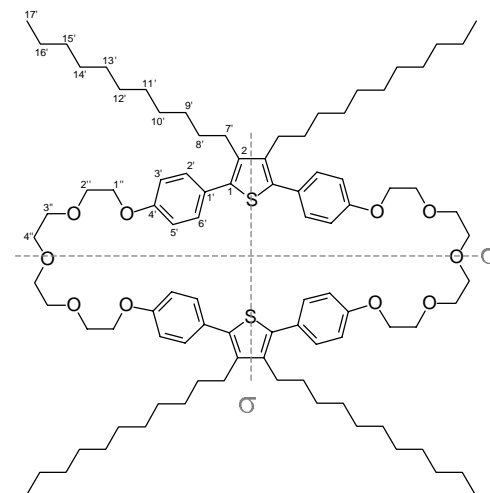
Reaktionszeit: 193 h

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH – weißer Feststoff

Ausbeute: 52 mg (24 % d. Th.)

Analytik: C₉₂H₁₄₀O₁₀S₂ M_r = 1468.98 K 71 Iso

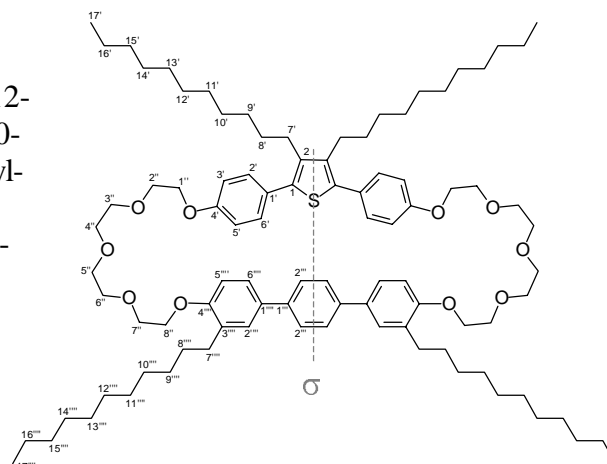
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.26 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 8H, H^{2',6'}), 6.83 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 8H, H^{3',5'}), 4.06 (t, ³J(H,H) = 4.5 Hz, 8H, H^{1''}), 3.85 (t, ³J(H,H) = 4.5 Hz, 8H, H^{2''}), 3.73-3.69 (m, 16H, H^{3'',4''}), 2.49 (t, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 8H, H⁷), 1.45-1.38 (m, 8H, H⁸), 1.27-1.20 (m, 64H, H^{9'-16'}), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 12H, H¹⁷). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 158.18 (C⁴), 138.35 (C^{2,5}), 136.46 (C^{3,4}), 130.48 (C^{2',6'}), 128.05 (C^{1'}), 114.60 (C^{3',5'}), 70.90 (C^{1''}), 70.86 (C^{2''}), 69.74 (C^{3''}), 67.56 (C^{4''}), 31.84, 30.88, 29.85 (C^{7'-9'}), 29.58 (C^{10',11'}), 29.53, 29.28, 29.17, 27.61, 22.58 (C^{12'-16'}), 13.97 (C¹⁷). – MS (ESI), m/z (%): 1583.3 (20) [MLi₂(ClO₄)]⁺, 1475.9 (30) [MLi]⁺, 1469.8 (5) [MH]⁺, 741.9 (100) [MLi₂]²⁺. – EA (%): gef. (ber.) C 74.48 (75.19), H 9.37 (9.61), S 4.18 (4.36). – R_f = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester = 1/1).



8.3.1.4 8,28,29,49-Tetraundecyl-10,13,16,19,22,35,38,41,44,47-decaoxa-55-thiaheptacyclo[46.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}.2^{23,26}.2^{31,34}.1^{27,30}]henhexaconta-1(50),2,4,6,8,23,25,27,29,31,33,48,51,53,56,58,60-heptadecaen **21**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.3

Ansatz: 0.35 mmol (0.43 g) 4,4''-Bis[12-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **10**,
0.35 mmol (0.201 g) 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,4-diundecylthiophen **15**,
3.5 mmol (0.49 g) K₂CO₃,
3.5 mmol (0.74 g) KOTos,
180 ml DMF (abs.),
Tetrabutylammoniumiodid
(3 - 5 mg)



Reaktionszeit: 239 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CHCl₃/EtOH = 10/0.5),
Umkristallisation aus EtOH – weißer Feststoff

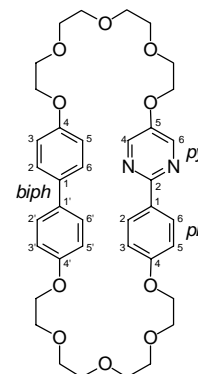
Ausbeute: 0.108 g (21 % d. Th.)

Analytik: C₉₄H₁₄₂O₁₀S M_r = 1464.19 K 62 Iso
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.47 (s, 4H, H^{2''''}), 7.34 (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, H^{2''''}), 7.29 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, H^{6''''}), 7.23 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H, H^{2',6'}), 6.81 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, H^{5''''}), 6.79 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H^{3',5'}), 4.14 (t, ³J(H,H) = 4.5 Hz, 4H, H^{1''}), 4.00 (t, ³J(H,H) = 4.3 Hz, 4H, H^{8''}), 3.92 (t, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, H^{2''}), 3.87 (t, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 4H, H^{7''}), 3.79-3.69 (m, 16H, H^{3''-6''}), 2.65 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 4H, H^{7''''}), 2.51 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 4H, H^{7''}), 1.65-1.61 (m, 4H, H^{8''''}), 1.59-1.46 (m, 4H, H^{8''}), 1.44-1.24 (m, 64H, H^{9'-16',9''''-16''''}), 0.90-0.87 (m, 12H, H^{17',17''''}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 159.15 (C^{4'}), 157.41 (C^{4''''}), 139.37 (C^{1''''}), 137.41 (C^{2',5'}), 134.29 (C^{3',4'}), 131.42 (C^{1''''}), 129.52 (C^{3''''}), 128.93 (C^{2',6'}), 128.05 (C^{2''''}), 128.02 (C^{1'}), 126.83 (C^{2''}), 126.33 (C^{6''''}), 115.46 (C^{3',5'}), 112.88 (C^{5''''}), 72.04, 71.95, 71.90, 71.77, 70.89, 70.77, 68.99, 68.43 (C^{1''-8''}), 32.85, 31.89, 31.36, 30.89, 30.66, 30.59, 30.53, 30.29, 30.20, 28.62, 23.59 (C^{7'-16',7''''-16''''}), 14.99 (C^{17',17''''}). – MS (ESI), m/z (%): 1576.3 (37) [M₂Li₄(ClO₄)₂]²⁺, 1469.9 (50) [MLi]⁺, 1463.8 (14) [MH]⁺, 738.8 (100) [MLi₂]²⁺, 735.4 (2) [MHLi]²⁺. – EA (%): gef. (ber.) C 77.10 (77.11), H 9.67 (9.77), S 2.16 (2.19). – R_f = 0.7 (CHCl₃/MeOH = 10/0.5).

8.3.1.5 6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diazapentacyclo-[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen **32**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.3

Ansatz: 1.86 mmol (1.58 g) 4,4'-Bis[12-(toluol-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]biphenyl **30**,
1.86 mmol (0.35 g) 2-(4-Hydroxyphenyl)-5-pyrimidinol **31**,
18.6 mmol (2.6 g) K₂CO₃,
18.6 mmol (3.93 g) KOTos,
250 ml DMF (abs.), Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)



Reaktionszeit: 160 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3...0.5),
Umkristallisation aus Toluol – farblose Nadeln

Ausbeute: 0.76 g (59 % d. Th.)

Analytik: C₃₈H₄₆N₂O₁₀ M_r = 690.79 K 171 (N 141) Iso
¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.32 (s, 2H, H^{4,6} py), 8.17 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H^{2,6} ph), 7.30 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H^{2,6} biph), 7.25 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{2,6} biph), 6.89 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H^{3,5} ph), 6.84 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H^{3,5} biph), 6.77 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{3,5} biph), 4.07-4.11 (m, 6H, arOCH₂), 4.01 (t, ³J(H,H) = 4.7 Hz, 2H, arOCH₂), 3.86-3.93 (m, 8H, OCH₂), 3.70-3.76 (m, 16H, OCH₂). – MS (EI), m/z (%): 690 (100) [M]⁺, 660 (4), 646 (10), 479 (8), 215 (12), 186 (11), 120 (11). – R_f = 0.5 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).

8.3.1.6 8,45-Diundecyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-decaoxa-25,51-diaza-hexacyclo[42.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}.2^{23,26}.2^{27,30}]hexapentaconta-1(46),2,4,6,8,23,25,27,29,47,49,51,53,55-tetradecaen **33**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.3

Ansatz: 0.73 mmol (0.9 g) 4,4''-Bis[12-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodeyl]-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **10**,

0.73 mmol (0.14 g) 2-(4-Hydroxyphenyl)-5-pyrimidinol **31**,

7.3 mmol (1.02 g) K₂CO₃,

7.3 mmol (1.54 g) KOTos,

100 ml DMF (abs.), Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

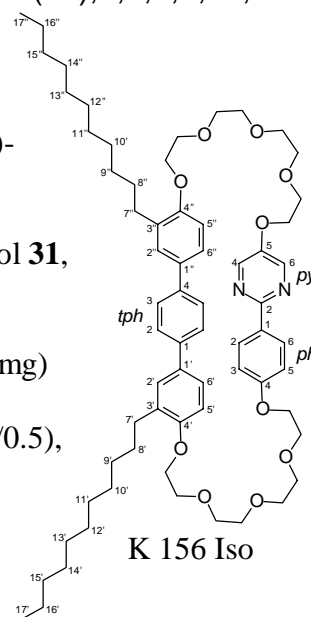
Reaktionszeit: 207 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5),
Umkristallisation aus Toluol – weißer Feststoff

Ausbeute: 0.16 g (20 % d. Th.)

Analytik: C₆₆H₉₄N₂O₁₀ M_r = 1075.48

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.10 (s, 2H, H^{4,6} py), 7.98 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H^{2,6} ph), 7.44 (s, 4H, H^{2,3} tph), 7.38-7.32 (m, 3H, H^{2',6',2''} tph), 7.27 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H^{6''} tph), 6.88 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H⁵ tph), 6.85 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H^{5''} tph), 6.69 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H^{3,5} ph), 4.19-4.10 (m, 4H, arOCH₂), 3.90 (t, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, tphOCH₂), 3.87-3.61 (br m, 24H, OCH₂), 2.67-2.62 (m, 4H, H^{7,7''}), 1.65-1.54 (m, 4H, H^{8,8''}), 1.32-1.24 (m, 32H, H^{9'-16',9''-16''}), 0.87-0.80 (m, 6H, H^{17,17''}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 160.34 (C⁴ ph), 157.82 (C² py), 156.42 (C^{4',4''} tph), 150.82 (C⁵ py), 143.64 (C^{4,6} py), 139.11 (C⁴ tph), 138.80 (C¹ tph), 133.31 (C^{1''} tph), 133.11 (C^{1'} tph), 132.04 (C^{3',3''} tph), 130.30 (C¹ ph), 129.11 (C^{2,3} tph), 128.41 (C^{2,6} ph), 126.92 (C^{2''} tph), 126.82 (C^{2'} tph), 125.19 (C^{6',6''} tph), 114.25 (C^{3,5} ph), 112.03 (C^{4''} tph), 111.93 (C^{4'} tph), 71.30, 71.15, 70.96, 70.86, 70.79, 70.64, 70.61, 69.89, 69.79, 69.58, 68.20, 68.13, 68.04, 67.26 (OCH₂), 31.82, 30.38, 30.34, 29.91, 29.88, 29.62, 29.57, 29.56, 29.48, 29.25, 22.56 (C^{7'-16',7''-16''}), 13.96 (C^{17,17''}). – MS (EI), m/z (%): 1075 (100) [M]⁺. – EA (%): gef. (ber.) C 73.76 (73.71), H 8.72 (8.81), N 2.51 (2.60). – R_f = 0.37 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).



8.3.2 Dinukleare Di- μ -chlorodipalladium und -diplatin Verbindungen8.3.2.1 Di- μ -chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza- κN^3 -pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- κC^{42} }dipalladium **34** [73]

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

Ansatz: 0.43 mmol (0.3 g) 6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diazapentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen **32**, 0.43 mmol (0.17 g) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid [Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂], 80 ml EtOH, 20 ml CHCl₃

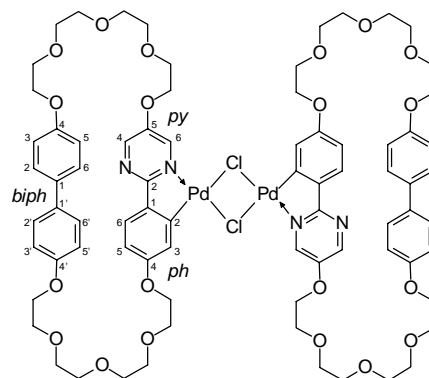
Reaktionszeit: 2 h

Reinigung: Umkristallisation aus EtOH/CHCl₃ = 5/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 0.3 g (83 % d. Th.)

Analytik: C₇₆H₉₀N₄O₂₀Cl₂Pd₂ M_r = 1663.27 K 168 SmA 208 N 226 Iso (Zers.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.32 (br s, 2H, H⁶ py), 8.25 (br s, 2H, H⁴ py), 7.36 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H^{2,6} biph), 7.32 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, H⁶ ph), 7.26 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H^{2,6'} biph), 6.92 (br s, 2H, H³ ph), 6.84 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H^{3,5} biph), 6.75 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H^{3',5'} biph), 6.58 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, H⁵ ph), 4.08-4.12 (m, 16H, arOCH₂), 3.81-3.94 (m, 16H, OCH₂), 3.70-3.73 (m, 32H, OCH₂).

8.3.2.2 Di- μ -chlorobis{8,45-diundecyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-decaoxa-25,51-diaza- κN^{25} -hexacyclo[42.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}.2^{23,26}.2^{27,30}]hexapentaconta-1(46),2,4,6,8,23,25,27,29,47,49,51,53,55-tetradecaen- κC^{28} }dipalladium **36**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

Ansatz: 0.12 mmol (0.13 g) 8,45-Diundecyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-decaoxa-25,51-diazahexacyclo[42.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}.2^{23,26}.2^{27,30}]hexapentaconta-1(46),2,4,6,8,23,25,27,29,47,49,51,53,55-tetradecaen **33**, 0.12 mmol (46 mg) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid [Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂], 60 ml EtOH, 20 ml CHCl₃

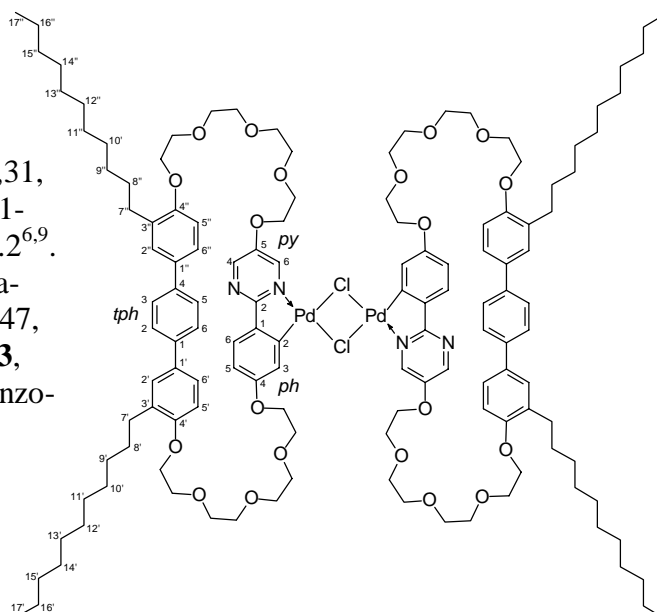
Reaktionszeit: 141 h

Reinigung: Umkristallisation aus EtOH/CHCl₃ = 5/1 – olivgrüner Feststoff

Ausbeute: 0.1 g (70 % d. Th.)

Analytik: C₁₃₂H₁₈₆N₄O₂₀Cl₂Pd₂ M_r = 2432.65

K 122 Iso

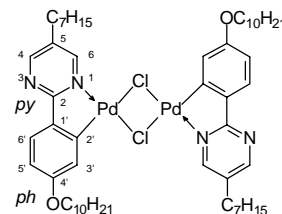


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (cis:trans \sim 1:1) δ = 8.27, 8.19 (2d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.9 Hz jeweils, 2H, H^6 py), 8.01, 7.98 (2br s, 2H, H^4 py), 7.58-7.49 (m, 2H, H^6 ph), 7.44 (br s, 8H, $\text{H}^{2,3}$ tph), 7.38-7.25 (m, 8H, $\text{H}^{2',6',2'',6''}$ tph), 6.93-6.83 (m, 4H, $\text{H}^{5',5''}$ tph), 6.83-6.79 (m, 2H, H^3 ph), 6.32 (br d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2H, H^5 ph), 4.16-4.13 (m, 8H, arOCH_2), 3.90-3.87 (m, 8H, tphOCH_2), 3.84-3.77 (m, 4H, $\text{pyOCH}_2\text{CH}_2$), 3.75-3.65 (m, 44H, OCH_2), 2.65-2.58 (m, 8H, $\text{H}^{7',7''}$), 1.64-1.53 (m, 8H, $\text{H}^{8',8''}$), 1.38-1.23 (m, 64H, $\text{H}^{9'-16',9''-16''}$), 0.87-0.83 (m, 12H, $\text{H}^{17',17''}$). – EA (%): gef. (ber.) C 64.17 (65.17), H 7.70 (7.71), N 2.16 (2.30).

8.3.2.3 Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]dipalladium **50**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

Ansatz: 2.04 mmol (0.86 g) 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin **A7**,
2.04 mmol (0.59 g) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid [$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$],
80 ml EtOH



Reaktionszeit: 4 h

Reinigung: Umkristallisation aus EtOH/ CHCl_3 = 5/1 (120 ml) – blassgelber Feststoff

Ausbeute: 1.1 g (95 % d. Th.)

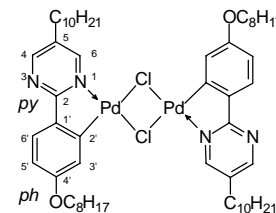
Analytik: $\text{C}_{54}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Pd}_2$ M_r = 1102.98 K_1 125 K_2 156 SmA 218 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.58 (br s, 2H, H^6 py), 8.52 (br s, 2H, H^4 py), 7.59 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 2H, H^6 ph), 6.97 (br s, 2H, H^3 ph), 6.66 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2H, H^5 ph), 4.01 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.2 Hz, 4H, OCH_2), 2.58 (m, 4H, pyCH_2), 1.80-1.76 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.62-1.26 (m, 48H, CH_2), 0.87-0.84 (m, 12H, CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 58.61 (58.80), H 6.91 (7.49), N 5.11 (5.08).

8.3.2.4 Di- μ -chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl- κC^2)-5-decylpyrimidin- κN]dipalladium **52**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

Ansatz: 3.06 mmol (1.3 g) 2-(4-Octyloxyphenyl)-5-decylpyrimidin **A8**,
3.06 mmol (0.89 g) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid [$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$],
80 ml EtOH



Reaktionszeit: 28 h

Reinigung: Umkristallisation aus EtOH/ CHCl_3 = 5/1 (120 ml) – blassgelber Feststoff

Ausbeute: 1.0 g (58 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{56}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Pd}_2$ M_r = 1131.04 K 92 SmA 213 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.56 (br s, 2H, H^6 py), 8.49 (br s, 2H, H^4 py), 7.56 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 2H, H^6 ph), 6.94 (br s, 2H, H^3 ph), 6.63 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2H, H^5 ph), 4.00 (br s, 4H, OCH_2), 2.56 (m, 4H, pyCH_2), 1.77 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.49-1.20 (m, 52H, CH_2), 0.87-0.83 (m, 12H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 169.83, 160.16 (C), 158.56 (CH), 149.64, 134.42, 131.86 (C), 128.02, 118.86, 111.95 (CH), 68.12, 58.40, 31.77, 31.74, 30.54, 30.16, 29.45, 29.43, 29.30, 29.22, 29.19, 29.14, 29.00, 25.97, 22.54 (CH_2), 18.29, 13.94 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 59.32 (59.47), H 7.69 (7.66), N 4.63 (4.95).

8.3.2.5 Di- μ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl)- κ C²]-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- κ N]dipalladium **54**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

Ansatz: 2.25 mmol (1.0 g) 2-(4-Nonylphenyl)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin **A9**,
2.25 mmol (0.86 g) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid [Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂],
80 ml EtOH, 20 ml CHCl₃

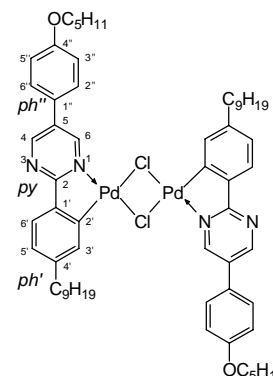
Reaktionszeit: 1 h

Reinigung: Umkristallisation aus EtOH/CHCl₃ = 1/1 (200 ml) –
blassgelber Feststoff

Ausbeute: 1.16 g (89 % d. Th.)

Analytik: C₆₀H₇₈N₄O₂Cl₂Pd₂ M_r = 1171.02 > 310 °C (Zers.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.97 (br s, 2H, H⁶ py), 8.81 (br s, 2H, H⁴ py), 7.56 (br s, 2H, H^{6'} ph'), 7.48 (d, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 4H, H^{2'',6''} ph''), 7.24 (br s, 2H, H^{3'} ph'), 7.00 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 4H, H^{3'',5''} ph''), 6.90 (d, ⁴J(H,H) = 5.5 Hz, 2H, H^{5'} ph'), 3.99-3.98 (m, 4H, ph''OCH₂), 2.54 (br s, 4H, ph'CH₂), 1.79 (t, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 4H, ph''OCH₂CH₂), 1.58 (br s, 4H, ph'CH₂CH₂), 1.44-1.25 (m, 32H, CH₂), 0.93 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 169.91, 160.39 (C), 155.84 (CH), 148.71, 147.07 (C), 145.31 (CH), 139.29 (C), 133.44 (CH), 130.82 (C), 128.08, 127.03, 125.76 (CH), 125.18 (C), 115.66 (CH), 68.23, 37.84, 36.51, 31.82, 31.15, 29.51, 29.48, 29.43, 29.25, 28.82, 28.09, 22.57, 22.36 (CH₂), 13.97, 13.87 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 60.48 (61.54), H 6.77 (6.71), N 4.74 (4.78), Cl 7.12 (6.06).



8.3.2.6 Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl)- κ C²]-5-octyloxy- κ N]dipalladium **58**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

Ansatz: 2.27 mmol (1.0 g) 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxy-
pyridin **57**,
2.27 mmol (0.87 g) Bis(benzonitril)palladium(II)-
chlorid [Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂],
80 ml EtOH

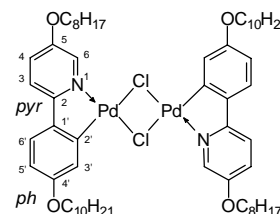
Reaktionszeit: 1 h

Reinigung: Umkristallisation aus EtOH/CHCl₃ = 3/1 (80 ml) – blassgelber Feststoff

Ausbeute: 0.7 g (53 % d. Th.)

Analytik: C₅₈H₈₈N₂O₄Cl₂Pd₂ M_r = 1161.06 K 196 (SmE 154) Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8.43 (d, ⁴J(H,H) = 5.4 Hz, 2H, H⁶ pyr), 8.03 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{6'} ph), 7.28 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2H, H³ pyr), 7.07 (br s, 2H, H^{3'} ph), 6.97 (m, 2H, H⁴ pyr), 6.58 (dd, ³J(H,H) = 8.6 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, H^{5'} ph), 4.08 (t, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 4H, pyrOCH₂), 4.01 (t, ³J(H,H) = 6.2 Hz, 4H, phOCH₂), 1.94-1.88 (m, 4H, pyrOCH₂CH₂), 1.79-1.76 (m, 4H, phOCH₂CH₂), 1.54-1.42 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 1.40-1.24 (m, 40H, CH₂), 0.89-0.85 (m, 12H, CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 59.70 (60.00), H 7.45 (7.64), N 2.31 (2.41).



8.3.2.7 Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κ C²)-5-heptylpyrimidin- κ N]diplatin **61**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.11

Ansatz: 2.44 mmol (1.0 g) 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin **A7**,
1.22 mmol (0.7 g) Di- μ -chlorobis(η^3 -2-methallyl)-
diplatin [Pt(μ -Cl)(η^3 -C₄H₇)]₂ **60**,
50 ml MeOH (abs.), 20 ml wasserfreies CH₂Cl₂

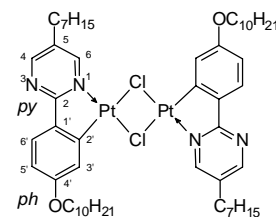
Reaktionszeit: 140 h

Reinigung: Umkristallisation aus Aceton/MeOH = 1/1 – orangefarbener Feststoff

Ausbeute: 1.2 g (77 % d. Th.)

Analytik: C₅₄H₈₂N₄O₂Cl₂Pt₂ M_r = 1280.38 > 265 °C (Zers.)

Das so erhaltene Produkt enthielt in geringem Maße Verunreinigungen, die auch durch mehrfache Umkristallisation nicht abgetrennt werden konnten, fiel aber für die Umsetzung mit den entsprechenden Thallium-1,3-diketonen rein genug an.

8.3.2.8 Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κ C²)-5-octyloxy- κ N]diplatin **63**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.11

Ansatz: 2.73 mmol (1.2 g) 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxy-
pyridin **57**,
1.37 mmol (0.78 g) Di- μ -chlorobis(η^3 -2-methallyl)-
diplatin [Pt(μ -Cl)(η^3 -C₄H₇)]₂ **60**,
80 ml MeOH (abs.), 70 ml wasserfreies CH₂Cl₂

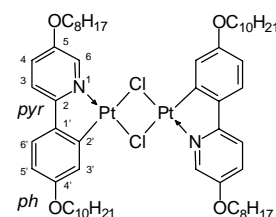
Reaktionszeit: 119 h

Reinigung: Umkristallisation aus Aceton/MeOH = 1/1 – blassgelber Feststoff

Ausbeute: 0.71 g (39 % d. Th.)

Analytik: C₅₈H₈₈N₂O₄Cl₂Pt₂ M_r = 1338.46 K 135 SmX 199 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.50 (d, ⁴J(H,H) = 5.7 Hz, 2H, H⁶ pyr), 8.03 (2d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 7.2 Hz, 2H, H⁶ ph), 7.29-7.26 (m, 2H, H³ pyr), 6.99 (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, H³ ph), 6.97-6.92 (m, 2H, H⁴ pyr), 6.60 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H⁵ ph), 4.08 (t, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 4H, pyrOCH₂), 4.02 (t, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 4H, phOCH₂), 1.93-1.91 (m, 4H, pyrOCH₂-CH₂), 1.89-1.78 (m, 4H, phOCH₂-CH₂), 1.54-1.27 (m, 48H, CH₂), 0.87-0.86 (m, 12H, CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 51.90 (52.05), H 6.54 (6.63), N 1.78 (2.09).



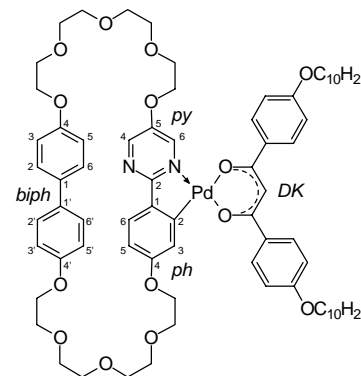
- Die experimentellen Ergebnisse der Synthesen der 1,3-Bis(*n*-alkoxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I)-Verbindungen **Tl(DK^mXⁿ)**, die in den Ligandenaustauschreaktionen mit den dinuklearen μ -chloro-verbrückten Palladium- bzw. Platinverbindungen umgesetzt werden, sind im Anhang beschrieben.

8.3.3 Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin-Einheiten

8.3.3.1 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza- κN^3 -pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- κC^{42} }-1,3-bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 12 μmol (20 mg) Di- μ -chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza- κN^3 -pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- κC^{42} }-dipalladium **34**,
25 μmol (18.4 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10¹10¹)**,
2 ml wasserfreies CH_2Cl_2



Reaktionszeit: 7 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$) – gelber Feststoff

Ausbeute: 28 mg (86 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{73}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Pd}$ $M_r = 1331.97$ K 144 (SmA 142.5) Iso
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.45$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz, 1H, H^6 py), 8.30 (d, $^4J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz, 1H, H^4 py), 7.96, 7.89 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz jeweils, 4H, DK-H), 7.46 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1H, H^6 ph), 7.24 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H, $\text{H}^{2,6}$ biph), 7.21 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, H^3 ph), 7.18 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H, $\text{H}^{2,6'}$ biph), 6.92 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 4H, DK-H), 6.72 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H, $\text{H}^{3,5}$ biph), 6.68 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H, $\text{H}^{3',5'}$ biph), 6.65 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1H, H^5 ph), 6.59 (s, 1H, CH), 4.20 (t, $^3J(\text{H,H}) = 4.3$ Hz, 2H, pyOCH_2), 4.02 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.4$ Hz, 4H, DKOCH_2), 3.97 (t, $^3J(\text{H,H}) = 4.3$ Hz, 2H, phOCH_2), 3.94-3.87 (m, 4H, OCH_2), 3.85-3.80 (m, 4H, OCH_2), 3.78-3.66 (m, 20H, OCH_2), 1.85-1.77 (m, 4H, $\text{DKOCH}_2\text{CH}_2$), 1.51-1.41 (m, 4H, $\text{DKOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.36-1.22 (m, 24H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 6H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 181.57$, 181.05 (C), 179.41 (CH), 161.62, 161.51, 159.56, 157.97, 157.72, 153.51, 149.44, 134.87, 133.48, 132.40 (C), 129.14, 129.05, 127.49, 127.29, 126.74, 114.87, 114.66, 114.19, 114.13, 112.39, 94.07 (CH), 71.22, 71.12, 70.92, 70.81, 70.75, 70.69, 70.58, 69.78, 69.64, 69.50, 68.79, 68.20, 67.51, 67.31, 31.80, 29.50, 29.47, 29.33, 29.22, 29.18, 25.97, 22.55 (CH_2), 13.96 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 66.36 (65.83), H 7.13 (7.27), N 1.70 (2.10). – $R_f = 0.5$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$)

8.3.3.2 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza- κN^3 -pentacyclo [38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49dodecaen- κC^{42} }-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift

8.2.12

Ansatz: 9 μmol (15 mg) Di- μ -chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza- κN^3 -pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- κC^{42} }-dipalladium **34**,

18.6 μmol (16.6 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **Tl(DK10²10¹)**,

2 ml wasserfreies CH_2Cl_2

Reaktionszeit: 7 h

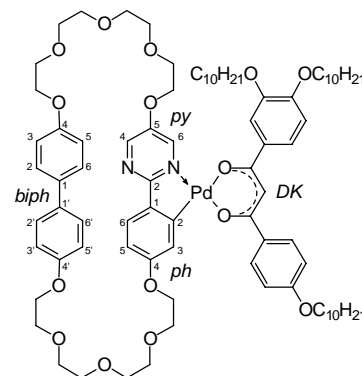
Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$) – gelber Feststoff

Ausbeute: 22 mg (82 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{83}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{Pd}$ $M_r = 1488.24$

K 110 SmA 143 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) $\delta = 8.47, 8.44$ (2d, $^4J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz jeweils, 1H, H^6 py), $8.32, 8.29$ (2d, $^4J(\text{H,H}) = 3.1$ Hz, 3.3 Hz, 1H, H^4 py), $7.96, 7.90$ (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz jeweils, 2H, DK-H), $7.59-7.57$ (m, 1H, DK-H), $7.55, 7.53$ (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 1.8 Hz, 1H, DK-H), 7.47 (br d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1H, H^6 ph), $7.27-7.21$ (m, 3H, $\text{H}^{2,6}$ biph, H^3 ph), $7.20, 7.19$ (2d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 8.6 Hz, 2H, $\text{H}^{2',6'}$ biph), $6.935, 6.930$ (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 9.0 Hz, 2H, DK-H), $6.90, 6.89$ (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 8.8 Hz, 1H, DK-H), 6.73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2H, $\text{H}^{3,5}$ biph), 6.69 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2H, $\text{H}^{3',5'}$ biph), 6.66 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1H, H^5 ph), $6.58, 6.57$ (2s, 1H, CH), $4.21-4.16$ (m, 2H, pyOCH₂), $4.09-4.00$ (m, 6H, DKOCH₂), $3.99-3.96$ (m, 2H, phOCH₂), $3.94-3.88$ (m, 4H, biphOCH₂), $3.87-3.81$ (m, 6H, OCH₂), $3.79-3.72$ (m, 4H, OCH₂), $3.70-3.64$ (m, 14H, OCH₂), $1.88-1.78$ (m, 6H, DKOCH₂CH₂), $1.52-1.44$ (m, 6H, DKOCH₂CH₂CH₂), $1.36-1.27$ (m, 36H, CH₂), $0.89-0.84$ (m, 9H, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 181.87, 181.61, 181.32, 181.14, 166.35, 161.65, 161.55, 159.60, 157.99, 157.75, 153.45, 153.33, 151.95, 149.47, 148.83$ (C), $146.34, 141.08$ (CH), $134.95, 133.46, 133.04, 132.80, 132.41$ (C), $129.15, 129.06, 127.49, 127.29, 126.81, 121.08, 115.34, 114.89, 114.65, 114.22, 114.17, 113.76, 112.65, 112.45, 112.07, 94.34$ (CH), $71.25, 71.13, 70.92, 70.77, 70.70, 70.59, 69.79, 69.72, 69.63, 69.51, 69.14, 68.80, 68.20, 67.50, 67.32, 31.82, 31.80, 29.60, 29.56, 29.53, 29.50, 29.47, 29.41, 29.36, 29.32, 29.25, 29.22, 26.12, 26.08, 25.97, 22.56$ (CH₂), 13.96 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 67.55 (66.99), H 7.66 (7.86), N 1.50 (1.88). – $R_f = 0.58$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$).

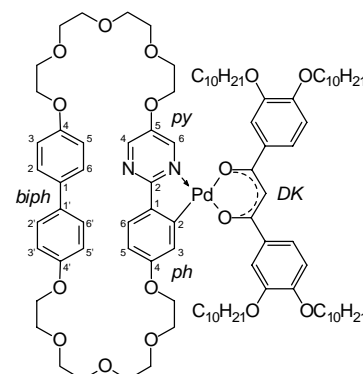


8.3.3.3 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC⁴²}-1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift

8.2.12

Ansatz: 3.7 μmol (6.1 mg) Di-μ-chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC⁴²}-dipalladium **34**,
7.4 μmol (14 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10²10²)**,
2 ml wasserfreies CH₂Cl₂



Reaktionszeit: 3 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5) – gelber Feststoff

Ausbeute: 10 mg (83 % d. Th.)

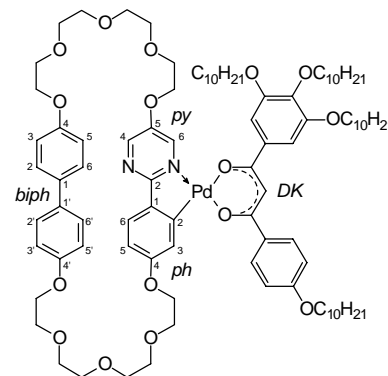
Analytik: C₉₃H₁₃₆N₂O₁₆Pd M_r = 1644.51 K 126 (SmC 116) SmA 139 Iso
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.47 (d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 1H, H⁶ py), 8.33 (d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 1H, H⁴ py), 7.60-7.51 (m, 4H, DK-H), 7.49 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H⁶ ph), 7.26 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{2,6} biph), 7.23 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H³ ph), 7.20 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H^{2,6} biph), 6.92, 6.89 (2d, ³J(H,H) = 9.4 Hz, 8.6 Hz, 2H, DK-H), 6.73 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H^{3,5} biph), 6.70 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{3,5} biph), 6.67 (dd, ³J(H,H) = 8.6 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H⁵ ph), 6.57 (s, 1H, CH), 4.18 (t, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 2H, pyOCH₂), 4.09-4.04 (m, 8H, DKOCH₂), 3.99 (t, ³J(H,H) = 4.8 Hz, 2H, phOCH₂), 3.91-3.80 (m, 8H, OCH₂), 3.79-3.67 (m, 20H, OCH₂), 1.86-1.79 (m, 8H, DKOCH₂CH₂), 1.51-1.41 (m, 8H, DKOCH₂CH₂CH₂), 1.34-1.26 (m, 48H, CH₂), 0.92-0.84 (m, 12H, CH₃). – MS (ESI, CHCl₃/MeOH + LiClO₄), m/z (%): 1704 (50) [(M_{DK})₂Li]⁺. – MS (ESI, CHCl₃/MeOH + LiClO₄ + CH₃CN), m/z (%): 837 (100) [(M_{cyc+Pd})H + CH₃CN]⁺, 795.3 (34) [M_{cyc+Pd}]⁺. – EA (%): gef. (ber.) C 67.96 (67.92), H 8.06 (8.34), N 1.37 (1.70). – R_f = 0.57 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).

8.3.3.4 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC⁴²}-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift

8.2.12

Ansatz: 13.2 μmol (22 mg) Di-μ-chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC⁴²}dipalladium **34**,
27.2 μmol (29 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10¹)**,



4 ml wasserfreies CH₂Cl₂

Reaktionszeit: 24 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3) – gelber Feststoff

Ausbeute: 30 mg (68 % d. Th.)

Analytik: C₉₃H₁₃₆N₂O₁₆Pd M_r = 1644.51

K 85 Col_h 92 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.48, 8.40 (2d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 3.1 Hz, 1H, H⁶ py), 8.34, 8.32 (2d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 3.1 Hz, 1H, H⁴ py), 7.97, 7.91 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 8.8 Hz, 2H, DK-H), 7.49, 7.48 (2d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 8.4 Hz, 1H, H⁶ ph), 7.28 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{2,6} biph), 7.24 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{2',6'} biph), 7.21, 7.14 (2s, 2H, DK-H), 7.20-7.15 (m, 1H, H³ ph), 6.95, 6.94 (2d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 9.0 Hz, 2H, DK-H), 6.75 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{3,5} biph), 6.69 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H^{3',5'} biph), 6.70-6.65 (m, ü, 1H, H⁵ ph), 6.54, 6.53 (2s, 1H, CH), 4.21, 4.15 (2t, ³J(H,H) = 4.5 Hz jeweils, 2H, pyOCH₂), 4.06-3.99 (m, 8H, DKOCH₂), 3.97-3.90 (m, 4H, OCH₂), 3.88-3.81 (m, 4H, OCH₂), 3.80-3.74 (m, 4H, OCH₂), 3.70-3.64 (m, 18H, OCH₂), 1.85-1.75 (m, 8H, DKOCH₂CH₂), 1.49-1.45 (m, 8H, DKOCH₂CH₂CH₂), 1.40-1.26 (m, 48H, CH₂), 0.89-0.84 (m, 12H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 182.38, 182.03, 181.77, 181.66, 166.38, 161.77, 161.68, 159.65, 158.04, 157.77, 153.26, 153.08, 152.98, 149.51, 149.44 (C), 146.38 (CH), 141.12, 136.14, 135.60, 134.96, 134.83, 133.53, 132.69, 132.53, 132.29 (C), 129.20, 129.11, 127.52, 127.49, 127.28, 126.88, 115.56, 114.90, 114.71, 114.62, 114.28, 114.23, 112.48, 111.99, 106.67, 106.36, 94.92 (CH), 73.55, 71.35, 71.28, 71.16, 70.92, 70.78, 70.69, 70.58, 69.77, 69.70, 69.53, 69.47, 68.79, 68.24, 67.50, 67.33, 31.85, 31.82, 30.34, 29.67, 29.69, 29.52, 29.49, 29.46, 29.30, 29.26, 29.22, 29.18, 26.17, 26.14, 26.05, 25.96, 22.56 (CH₂), 13.95 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 68.94 (68.92), H 8.35 (8.34), N 1.29 (1.69). – R_f = 0.48 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3).

8.3.3.5 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC⁴²}-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 7.2 μmol (12 mg) Di-μ-chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC⁴²}dipalladium **34**,
14.8 μmol (18 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10³10²)**,
2 ml wasserfreies CH₂Cl₂

Reaktionszeit: 72 h

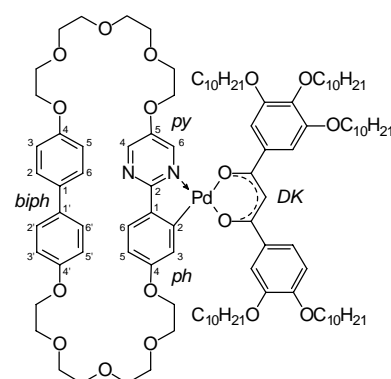
Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5) – gelber Feststoff

Ausbeute: 8 mg (31 % d. Th.)

Analytik: C₁₀₃H₁₅₆N₂O₁₇Pd M_r = 1800.78

K 100 Col_h 104 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.47, 8.42 (2d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz jeweils, 1H, H⁶ py), 8.34, 8.33 (2d, ⁴J(H,H) = 3.1 Hz, 3.3 Hz, 1H, H⁴ py), 7.60-7.48 (m, 3H, DK-H, H⁶ ph), 7.27 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2H, H^{2,6} biph), 7.22-7.18 (m, ü, 3H, H^{2',6'} biph, H³ ph), 7.21, 7.14 (2s, 2H, DK-H), 6.92, 6.90 (2d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 9.0 Hz, 1H, DK-H), 6.74 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, H^{3,5} biph), 6.72-6.68 (m, 3H, H^{3',5'} biph, H⁵ ph), 6.52 (s, 1H, CH), 4.19,



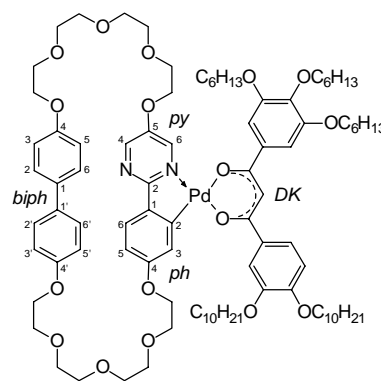
4.15 (2t, $^3J(\text{H,H}) = 4.1$ Hz jeweils, 2H, pyOCH₂), 4.09-3.91 (m, 12H, arOCH₂), 3.88-3.71 (m, 12H, OCH₂), 3.70-3.66 (m, 16H, OCH₂), 1.86-1.73 (m, 10H, DKOCH₂CH₂), 1.52-1.44 (m, 10H, DKOCH₂CH₂CH₂), 1.40-1.26 (m, 60H, CH₂), 0.88-0.84 (m, 15H, CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 69.00 (68.70), H 8.55 (8.73), N 1.20 (1.56). – $R_f = 0.55$ (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.4).

8.3.3.6 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC⁴²}-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35f**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift

8.2.12

Ansatz: 15 μmol (25 mg) Di-μ-chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC⁴²}dipalladium **34**,
31 μmol (32 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **Tl(DK6³10²)**,
5 ml wasserfreies CH₂Cl₂



Reaktionszeit: 24 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.15) – gelber Feststoff

Ausbeute: 30 mg (62 % d. Th.)

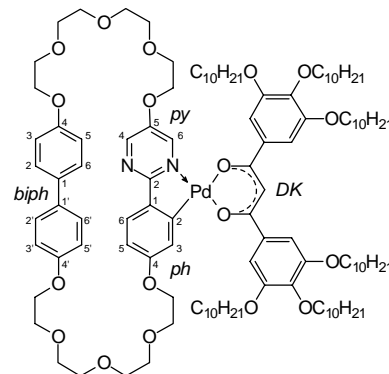
Analytik: C₉₁H₁₃₂N₂O₁₇Pd M_r = 1632.45 K 94 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.47, 8.42 (2d, $^4J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz jeweils, 1H, H⁶ py), 8.33, 8.32 (2d, $^4J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz jeweils, 1H, H⁴ py), 7.60-7.47 (m, 3H, DK-H, H⁶ ph), 7.27 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2H, H^{2,6} biph), 7.22-7.16 (m, ü, 3H, H^{2',6'} biph, H³ ph), 7.21, 7.14 (2s, 2H, DK-H), 6.92, 6.90 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 8.8 Hz, 1H, DK-H), 6.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H, H^{3,5} biph), 6.72-6.65 (m, 3H, H^{3',5'} biph, H⁵ ph), 6.52 (s, 1H, CH), 4.18, 4.15 (2t, $^3J(\text{H,H}) = 4.3$ Hz jeweils, 2H, pyOCH₂), 4.09-3.96 (m, 12H, arOCH₂), 3.93-3.71 (m, 12H, OCH₂), 3.70-3.66 (m, 16H, OCH₂), 1.88-1.70 (m, 10H, DKOCH₂CH₂), 1.57-1.48 (m, 10H, DKOCH₂CH₂CH₂), 1.47-1.26 (m, 36H, CH₂), 0.91-0.84 (m, 15H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 166.39, 159.67, 158.04, 153.07, 152.97, 149.48, 148.88, 136.13, 134.90, 132.56 (C), 127.51, 127.28, 126.90, 121.06, 115.54, 114.90, 114.64, 111.99, 106.63, 95.14 (CH), 73.55, 71.28, 71.16, 70.91, 70.68, 70.58, 69.79, 69.68, 69.53, 69.42, 69.16, 67.52, 38.69, 31.82, 31.68, 31.57, 30.27, 29.59, 29.52, 29.39, 29.25, 29.18, 25.97, 25.77, 25.67, 22.56 (CH₂), 13.95, 13.89 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 66.68 (66.95), H 8.17 (8.15), N 1.36 (1.72). – $R_f = 0.27$ (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3).

8.3.3.7 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza- κN^3 -pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- κC^{42} }-1,3-bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35g**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 7.2 μ mol (12 mg) Di- μ -chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza- κN^3 -pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- κC^{42} }dipalladium **34**,
14.8 μ mol (20 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10³)**,
2 ml wasserfreies CH₂Cl₂



Reaktionszeit: 4 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.4) – gelber Feststoff

Ausbeute: 9 mg (32 % d. Th.)

Analytik: C₁₁₃H₁₇₆N₂O₁₈Pd M_r = 1957.75 K 97 Col_h 118 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.42 (d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 1H, H⁶ py), 8.33 (d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 1H, H⁴ py), 7.49 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H⁶ ph), 7.26 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{2,6} biph), 7.19 (d, ⁴J(H,H) = 2.9 Hz, 1H, H³ ph), 7.18 (d, \ddot{u} , ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2H, H^{2',6'} biph), 7.19, 7.13 (2s, 2H, DK-H), 6.72 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2H, H^{3,5} biph), 6.69 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{3,5'} biph), 6.67 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H⁵ ph), 6.47 (s, 1H, CH), 4.15 (t, ³J(H,H) = 4.3 Hz, 2H, pyOCH₂), 4.06-4.01 (m, 12H, DKOCH₂), 3.98 (t, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 2H, phOCH₂), 3.96-3.74 (m, 12H, OCH₂), 3.70-3.66 (m, 16H, OCH₂), 1.85-1.75 (m, 12H, DKOCH₂CH₂), 1.51-1.44 (m, 12H, DKOCH₂CH₂CH₂), 1.38-1.20 (m, 72H, CH₂), 0.87-0.84 (m, 18H, CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 69.94 (69.33), H 9.09 (9.06), N 0.90 (1.43). – R_f = 0.43 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.4).

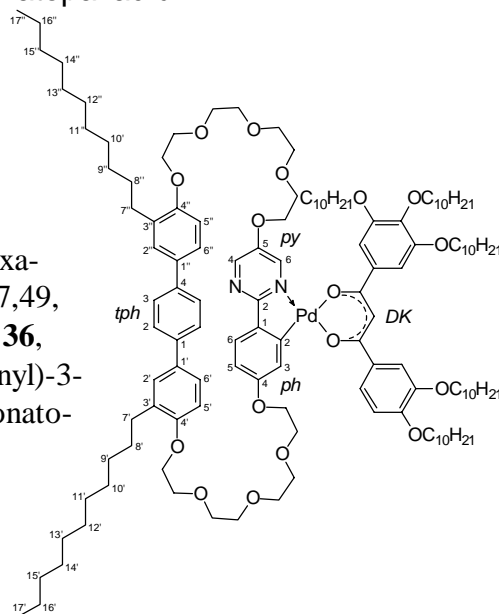
8.3.3.8 {8,45-Diundecyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-decaoxa-25,51-diaza- κN^{25} -hexacyclo[42.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}.2^{23,26}.2^{27,30}]hexapentaconta-1(46),2,4,6,8,23,25,27,29,47,49,51,53,55-tetradecaen- κC^{28} }-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **37**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 25.5 μ mol (62 mg) Di- μ -chlorobis {8,45-diundecyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-decaoxa-25,51-diaza- κN^{25} -hexacyclo[42.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}.2^{23,26}.2^{27,30}]hexapentaconta-1(46),2,4,6,8,23,25,27,29,47,49,51,53,55-tetradecaen- κC^{28} }dipalladium **36**,
51 μ mol (62 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10²)**,
7 ml wasserfreies CH₂Cl₂

Reaktionszeit: 23 h

Reinigung: Säulenchromatographie



(SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.1) – gelber Feststoff

Ausbeute: 31 mg (28 % d. Th.)

Analytik: C₁₃₁H₂₀₃N₂O₁₇Pd M_r = 2184.46

K 86 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.37, 8.32 (2d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 3.5 Hz, 1H, H⁶ py), 8.15, 8.14 (2d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 4.1 Hz, 1H, H⁴ py), 7.58, 7.57 (2d, ³J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 1H, H⁶ ph), 7.55-7.49 (m, 2H, DK-H), 7.36 (s, 4H, H^{2,3} tph), 7.33, 7.31 (2d, ⁴J(H,H) = 4.3 Hz jeweils, 2H, H^{2',2''} tph), 7.28-7.26 (m, 2H, H^{6',6''} tph), 7.21, 7.15 (2s, 2H, DK-H), 7.07, 7.05 (2d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz jeweils, 2H, H³ ph), 6.92, 6.89 (2d, ³J(H,H) = 8.4 Hz jeweils, 2H, DK-H), 6.76-6.69 (m, 2H, H^{5',5''} tph), 6.52 (br s, 1H, CH), 6.51-6.47 (m, 1H, H⁵ ph), 4.10-3.92 (br m, 16H, OCH₂), 3.85-3.72 (m, 4H, OCH₂), 3.68-3.62 (m, 22H, OCH₂), 2.62-2.54 (m, 4H, H^{7',7''}), 1.84-1.75 (m, 14H, H^{8',8''}, OCH₂CH₂), 1.53-1.47 (m, 14H, H^{9',9''}, OCH₂CH₂CH₂), 1.26-1.11 (m, 88H, CH₂), 0.89-0.84 (m, 21H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 182.28, 181.71, 174.20 (C), 169.05 (CH), 166.35, 159.53, 156.37, 153.07, 152.96, 149.19, 148.88 (C), 148.22, 145.77 (CH), 139.06, 138.10, 136.23, 135.59, 134.71, 132.68, 131.86, 131.79 (C), 128.01, 126.84, 126.46, 125.27, 125.15, 121.02, 111.96 (CH), 108.21 (C), 106.64, 106.31, 95.10, 92.20 (CH), 73.57, 71.37, 71.32, 71.06, 70.97, 70.86, 70.78, 70.61, 69.94, 69.63, 69.42, 69.16, 68.11, 67.95, 31.83, 30.37, 29.93, 29.85, 29.66, 29.61, 29.54, 29.46, 29.37, 29.31, 29.28, 26.18, 26.15, 26.07, 25.98, 22.57 (CH₂), 13.96 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 72.04 (72.03), H 9.65 (9.37), N 1.19 (1.28). – R_f = 0.75 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).

8.3.3.9 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC⁴²}-5,5'-bis[(3,4-didecyloxyphenyl)oxycarbonyl]-2,2'-bipyridin-κN,κN'-palladiumtetrafluoroborat **43**

In eine Lösung von Silbertetrafluoroborat AgBF₄ (72.2 μmol, 14.2 mg) in Acetonitril (2 ml) wird Di-μ-chloro-bis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{19,22}.2^{23,26}]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC⁴²} dipalladium **34** (18 μmol, 30 mg) portionsweise eingetragen. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 2 h gerührt und anschließend vom ausfallenden AgCl abfiltriert. Man dampft zur Trockne ein und versetzt den Rückstand mit einer Suspension von Bis(3,4-didecyloxyphenyl)-2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylat **42** (36 μmol, 36.8 mg) in wasserfreiem EtOH. Die Mischung wird über Nacht gerührt und filtriert. Das Rohprodukt wird nacheinander mit EtOH, Diethylether und Petrol-ether gewaschen und umkristallisiert.^{xi}

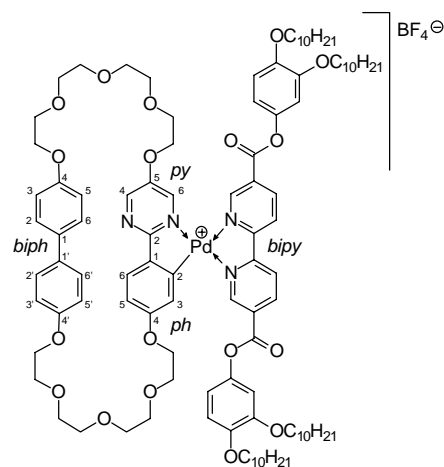
Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester – orangegelber Feststoff

Ausbeute: 9 mg (14 % d. Th.)

Analytik: C₁₀₂H₁₄₁BN₄O₁₈F₄Pd M_r = 1904.46

K 221 SmA 253 Iso (Zers.)

Das Produkt lässt sich in den gängigen Lösungsmitteln nur suspendieren, was eine NMR-spektroskopische Untersuchung erschwerte. – EA (%): gef. (ber.) C 64.35 (64.33), H 7.39 (7.46), N 2.44 (2.94).



^{xi} Die Synthese erfolgte in Analogie zu einer Literaturvorschrift, M. Ghedini et al. [30a]

8.3.4 Synthese der dinuklearen Palladiumorganyle mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin-Einheiten – „Schmetterlings“-Mesogene

8.3.4.1 {6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraaza-1κN⁴²,2κN²¹-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen-1κC³,2κC³⁹}-bis[1,3-bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionato]dipalladium **47a**

Die Darstellung erfolgte analog den allgemeinen Arbeitsvorschriften 8.2.10 + 8.2.12

Ansatz: 22 μmol (15.4 mg) 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraazapentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A4**, 44 μmol (17 mg) Bis(benzonitril)-palladium(II)chlorid [Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂], 44 μmol (33 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10¹10¹)**, 10 ml EtOH, 25 ml wasserfreies CH₂Cl₂

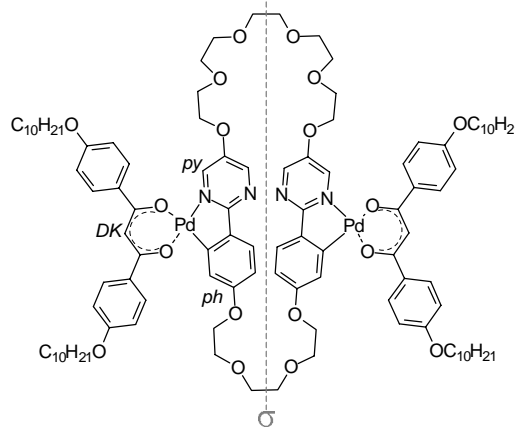
Reaktionszeit: 100 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2...0.5), Umkristallisation aus *n*-Hexan/CHCl₃ = 1/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 12 mg (28 % d. Th.)

Analytik: C₁₀₆H₁₄₄N₄O₁₈Pd₂ M_r = 1975.13 K 197 SmA 207 Iso

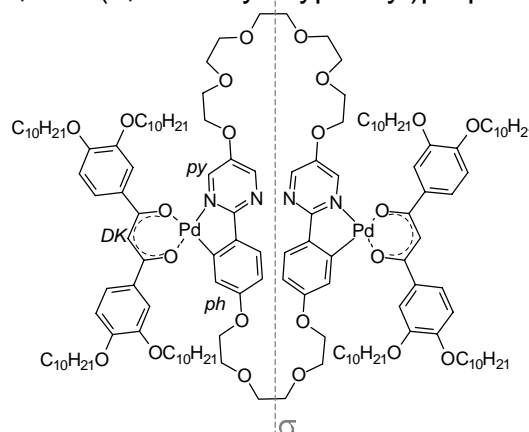
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.39 (d, ⁴J(H,H) = 3.5 Hz, 2H, py-H), 8.16 (d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 2H, py-H), 7.75, 7.66 (2d, ³J(H,H) = 8.8, 9.0 Hz, 8H, DK-H), 7.18 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, ph-H), 7.00 (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, ph-H), 6.81, 6.78 (2d, ³J(H,H) = 9.0, 8.8 Hz, 8H, DK-H), 6.41 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, ph-H), 6.27 (s, 2H, CH), 4.09 (t, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, pyOCH₂), 4.05 (t, ³J(H,H) = 4.5 Hz, 4H, phOCH₂), 3.98, 3.94 (2t, ³J(H,H) = 6.6, 6.8 Hz, 8H, DKOCH₂), 3.88 (t, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, pyOCH₂CH₂), 3.83-3.80 (m, 8H, OCH₂), 3.75-3.43 (m, 12H, OCH₂), 1.85-1.76 (m, 8H, DKOCH₂CH₂), 1.48-1.17 (m, 56H, CH₂), 0.88 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 12H, CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 64.83 (64.46), H 7.96 (7.35), N 2.34 (2.84). – R_f = 0.23 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2).



8.3.4.2 {6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraaza-1κN⁴²,2κN²¹-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen-1κC³,2κC³⁹}-bis[1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato]dipalladium **47b**

Die Darstellung erfolgte analog den allgemeinen Arbeitsvorschriften 8.2.10 + 8.2.12

Ansatz: 11 μmol (7.7 mg) 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraazapentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A4**,



22 μmol (8.5 mg) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid [$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$],
 22 μmol (23.2 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato-
 thallium(I) **Tl(DK10²10²)**,
 8 ml EtOH, 20 ml wasserfreies CH_2Cl_2

Reaktionszeit: 19 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2\dots 0.5$),
 Umkristallisation aus Essigsäureethylester – gelber Feststoff

Ausbeute: 9.5 mg (33 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{146}\text{H}_{224}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{Pd}_2$ $M_r = 2600.20$ K 137 Iso
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.36$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz, 2H, py-H), 8.24 (d, $^4J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz, 2H, py-H), 7.43 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 4H, DK-H), 7.34-7.32 (m, 4H, DK-H), 7.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 2H, ph-H), 6.99 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 2H, ph-H), 6.83-6.78 (m, 4H, DK-H), 6.46 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 2H, ph-H), 6.32 (s, 2H, CH), 4.05-3.97 (m, 24H, arOCH₂), 3.83-3.65 (m, 24H, OCH₂), 1.90-1.80 (m, 16H, DKOCH₂CH₂), 1.59-1.27 (m, 112H, CH₂), 0.91-0.84 (m, 24H, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 180.85$, 180.38, 159.46, 153.89, 151.72, 148.97, 148.68, 134.36, 132.89 (C), 126.51, 121.39, 121.03, 115.13, 113.39, 112.47, 112.07, 94.20 (CH), 71.45, 71.08, 70.92, 69.85, 69.56, 69.40, 69.06, 68.43, 67.02, 31.85, 29.62, 29.56, 29.53, 29.48, 29.46, 29.29, 29.25, 29.04, 26.13, 26.07, 26.05, 25.93, 25.89, 22.58 (CH₂), 13.96 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 68.23 (67.44), H 8.85 (8.68), N 1.93 (2.15). – $R_f = 0.6$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$).

8.3.4.3 {6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraaza-1 κ N⁴²,2 κ N²¹-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen-1 κ C³,2 κ C³⁹}-bis[1,3-bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato]dipalladium **47c**

Die Darstellung erfolgte analog den allgemeinen Arbeitsvorschriften 8.2.10 + 8.2.12

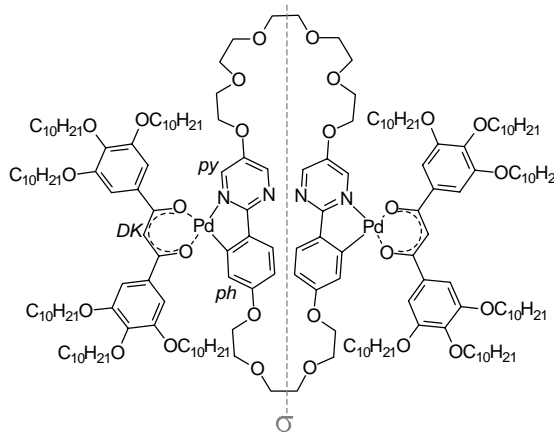
Ansatz: 28.6 μmol (20 mg) 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraazapentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A4**,
 57.0 μmol (22.2 mg) Bis-(benzonitril)palladium(II)-chlorid [$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$],
 43.0 μmol (59 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato-thallium(I) **Tl(DK10³10³)**,
 6 ml EtOH, 10 ml wasserfreies CH_2Cl_2

Reaktionszeit: 120 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$),
 Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 5/2 – gelber Feststoff

Ausbeute: 28 mg (41 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{186}\text{H}_{304}\text{N}_4\text{O}_{26}\text{Pd}_2$ $M_r = 3225.28$ K 110 Col_h 178 Iso
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.40$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz, 2H, py-H), 8.24 (d, $^4J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz, 2H, py-H), 7.33 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2H, ph-H), 7.10 (s, 4H, DK-H), 7.03 (s, 4H, DK-H), 6.97 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 2H, ph-H), 6.49 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 2H, ph-H), 6.33 (s, 2H, CH), 4.07-4.00 (m, 32H, arOCH₂), 3.75 (t, $^3J(\text{H,H}) = 4.7$ Hz, 4H, phOCH₂), 3.72-3.64 (m, 20H, OCH₂), 1.83-1.73 (m, 24H, DKOCH₂CH₂), 1.53-1.44 (m, 24H,



8.3.4.5 {6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,18,47,50-tetraaza-1κN¹⁸,2κN³-pentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen-1κC²¹,2κC⁴²}-bis[1,3-bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato]dipalladium **49**

Die Darstellung erfolgte analog den allgemeinen Arbeitsvorschriften 8.2.10 + 8.2.12

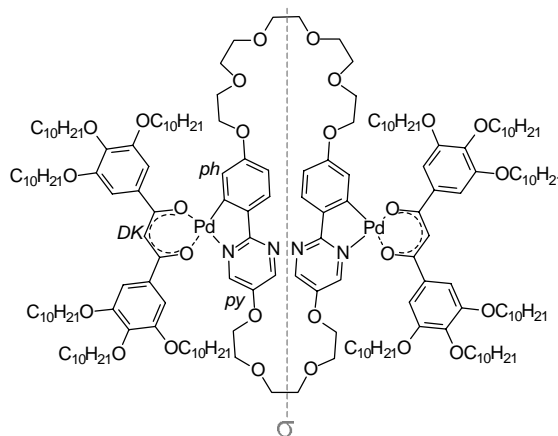
Ansatz: 50.5 μmol (35.3 mg) 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,18,47,50-tetraazapentacyclo[38.2.2.2^{2,5}.2^{16,19}.2^{20,23}]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A6**, 0.101 mmol (39.3 mg) Bis-(benzonnitril)palladium(II)-chlorid [Pd(C₆H₅CN)₂Cl₂], 90.8 μmol (124.7 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10³)**, 11 ml EtOH, 11 ml wasserfreies CH₂Cl₂

Reaktionszeit: 137 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.1...0.3), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 2/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 26 mg (32 % d. Th.)

Analytik: C₁₈₆H₃₀₄N₄O₂₆Pd₂ M_r = 3225.28 K 110 Col_h 208 Iso
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.44 (d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 2H, py-H), 8.16 (d, ⁴J(H,H) = 3.3 Hz, 2H, py-H), 7.39 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, ph-H), 7.13 (s, 4H, DK-H), 7.07 (s, 4H, DK-H), 6.94 (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, ph-H), 6.55 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, ph-H), 6.39 (s, 2H, CH), 4.13 (t, ³J(H,H) = 4.7 Hz, 4H, pyOCH₂), 4.05-3.99 (m, 30H, OCH₂), 3.74-3.66 (m, 22H, OCH₂), 1.83-1.72 (m, 24H, DKOCH₂CH₂), 1.48-1.43 (m, 24H, DKOCH₂CH₂CH₂), 1.26-1.25 (m, 144H, CH₂), 0.88-0.84 (m, 36H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 182.78, 167.50, 160.57, 154.30, 153.94, 153.89, 153.81, 150.38 (C), 147.37, 143.11 (CH), 142.10, 142.01, 136.81, 136.21, 135.60 (C), 127.84, 116.36, 112.94, 107.52, 107.22, 96.26 (CH), 74.63, 74.56, 74.53, 72.11, 71.92, 71.86, 71.83, 70.73, 70.67, 70.30, 69.84, 68.01, 32.86, 32.84, 32.82, 31.39, 31.35, 30.69, 30.65, 30.61, 30.57, 30.54, 30.50, 30.46, 30.31, 30.29, 30.27, 27.24, 27.13, 27.07, 23.57 (CH₂), 14.95 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 68.75 (69.26), H 9.70 (9.50), N 1.95 (1.74). – R_f = 0.36 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3).

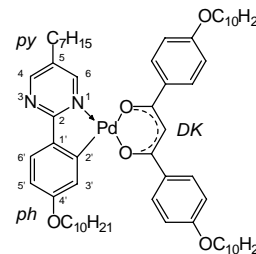


8.3.5 Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidins

8.3.5.1 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]-1,3-bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 72.6 μ mol (80 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]dipalladium **50**, 0.149 mmol (111 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10¹10¹)**, 10 ml wasserfreies CH₂Cl₂



Reaktionszeit: 22 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2), Umkristallisation aus *n*-Hexan/Essigsäureethylester = 5/1 – gelber Feststoff

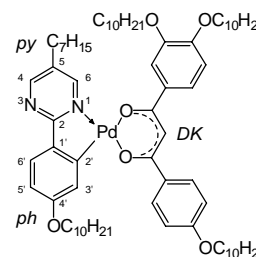
Ausbeute: 102 mg (67 % d. Th.)

Analytik: C₆₂H₉₂N₂O₅Pd M_r = 1051.83 K₁ 64 K₂ 113 SmC 117 SmA 133 Iso
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.71 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H⁶ py), 8.47 (d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H⁴ py), 7.96, 7.87 (2d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 9.0 Hz, 4H, DK-H), 7.61 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H^{6'} ph), 7.26 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H^{3'} ph), 6.88 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 4H, DK-H), 6.65 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H^{5'} ph), 6.57 (s, 1H, CH), 4.07 (t, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 2H, phOCH₂), 4.00-3.96 (m, 4H, DKOCH₂), 2.58 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, pyCH₂), 1.86-1.75 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.69-1.60 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.52-1.12 (m, 50H, CH₂), 0.93-0.82 (m, 12H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 181.66, 180.90, 170.96, 161.62, 161.50, 160.51 (C), 158.33 (CH), 155.26 (C), 154.25 (CH), 134.65, 132.67, 132.34, 130.95 (C), 129.13, 129.02, 127.24, 114.62, 114.12, 114.02, 112.89, 93.93 (CH), 68.14 (CH₂), 67.97, 31.81, 31.63, 30.03, 29.88, 29.59, 29.50, 29.48, 29.39, 29.33, 29.27, 29.23, 29.19, 29.17, 29.00, 28.95, 26.02, 25.98, 25.95, 22.57, 22.54 (CH₂), 13.96, 13.93 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 70.65 (70.80), H 8.55 (8.82), N 2.35 (2.66). – R_f = 0.85 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2).

8.3.5.2 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 63.5 μ mol (70 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]dipalladium **50**, 0.131 mmol (117 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10²10¹)**, 10 ml wasserfreies CH₂Cl₂



Reaktionszeit: 22 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2), Umkristallisation aus *n*-Hexan/*n*-Pentan = 2/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 96 mg (63 % d. Th.)

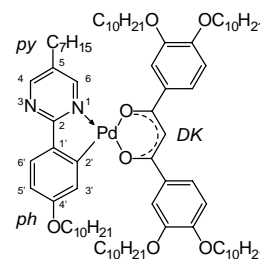
Analytik: C₇₂H₁₁₂N₂O₆Pd M_r = 1208.10 K₁ 64 K₂ 117 (SmA 101) Iso
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.75, 8.72 (2d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 2.5 Hz, 1H, H⁶ py), 8.56, 8.54 (2d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 2.4 Hz, 1H, H⁴ py), 7.97, 7.92 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.65, 7.64 (2d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 8.6 Hz, 1H, H^{6'} ph), 7.63-7.50 (m, 2H, DK-H), 7.28, 7.25 (2d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz jeweils, 1H, H^{3'} ph), 6.91, 6.90 (2d, ³J(H,H)

= 8.9 Hz, 9.0 Hz, 2H, DK-H), 6.86 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 3.5$ Hz, 1H, DK-H), 6.69- 6.66 (m, 1H, H^{5'} ph), 6.58, 6.57 (2s, 1H, CH), 4.11-3.98 (m, 8H, OCH₂), 2.62-2.55 (m, 2H, pyCH₂), 1.87-1.75 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.69-1.65 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.48-1.46 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35-1.20 (m, 56H, CH₂), 0.88-0.82 (m, 15H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 181.79, 181.68, 181.26, 181.03, 171.07, 170.99, 161.65, 161.55, 160.64, 160.59 (C), 158.40, 158.33 (CH), 155.20, 154.86 (C), 154.40 (CH), 151.98, 151.88, 148.84, 134.76, 134.59, 133.19, 132.99, 132.71, 132.34, 130.98, 130.86 (C), 129.13, 129.00, 127.33, 120.87, 115.58, 114.64, 113.67, 112.97, 112.51, 112.08, 94.27, 94.12 (CH), 69.59, 69.40, 69.15, 68.17, 67.99, 67.88, 31.83, 31.66, 31.60, 30.35, 30.27, 30.04, 29.96, 29.63, 29.58, 29.55, 29.49, 29.43, 29.36, 29.34, 29.26, 29.22, 29.17, 28.97, 28.92, 26.14, 26.11, 26.01, 25.97, 25.95, 22.57, 22.51 (CH₂), 13.96, 13.91 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 71.18 (71.58), H 9.10 (9.34), N 2.17 (2.32). – R_f = 0.81 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2).

8.3.5.3 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC²)-5-heptylpyrimidin-κN]-1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 9.2 μmol (10.2 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC²)-5-heptylpyrimidin-κN]dipalladium **50**, 19 μmol (20 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatolithium(I) **Tl(DK10²10²)**, 8 ml wasserfreies CH₂Cl₂



Reaktionszeit: 48 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5), Umkristallisation aus Essigsäureethylester – gelber Feststoff

Ausbeute: 21 mg (84 % d. Th.)

Analytik: C₈₂H₁₃₂N₂O₇Pd M_r = 1364.37 K 115 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.79 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, H⁶ py), 8.56 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, 1H, H⁴ py), 7.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1H, H^{6'} ph), 7.64 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 1H, DK-H), 7.59-7.53 (m, 3H, DK-H), 7.29 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, H^{3'} ph), 6.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1H, DK-H), 6.87 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1H, DK-H), 6.70 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, H^{5'} ph), 6.60 (s, 1H, CH), 4.11-4.03 (m, 10H, OCH₂), 2.61 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2H, pyCH₂), 1.87-1.75 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1.69-1.65 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.50-1.42 (m, 10H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35-1.21 (m, 68H, CH₂), 0.88-0.84 (m, 18H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 181.80, 181.36, 171.10, 160.72 (C), 158.40 (CH), 154.83 (C), 154.41 (CH), 152.00, 151.92, 148.91, 134.72, 133.20, 132.97, 130.92 (C), 127.40, 120.85, 115.62, 113.65, 113.12, 112.60, 112.53, 112.14, 94.43 (CH), 69.57, 69.41, 69.16, 67.90, 31.83, 31.65, 30.39, 30.27, 29.62, 29.59, 29.57, 29.54, 29.49, 29.42, 29.35, 29.33, 29.29, 29.25, 29.19, 29.16, 28.96, 26.13, 26.11, 26.09, 25.96, 25.94, 22.57, 22.51 (CH₂), 13.95, 13.90 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 72.20 (72.18), H 9.43 (9.75), N 1.84 (2.05). – R_f = 0.85 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3).

8.3.5.4 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12
Ansatz: 53.9 μmol (60 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]dipalladium **50**, 0.108 mmol (113.4 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **Tl(DK10³10¹)**, 10 ml wasserfreies CH_2Cl_2

Reaktionszeit: 20 h

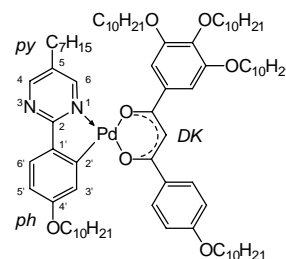
Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH} = 1/1$ – gelber Feststoff

Ausbeute: 71 mg (49 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{82}\text{H}_{132}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pd}$ $M_r = 1364.37$

K 59 Col_h 76 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (cis:trans $\sim 1:1$) $\delta = 8.75, 8.70$ (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz jeweils, 1H, H^6 py), $8.51, 8.50$ (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 2.7 Hz, 1H, H^4 py), $7.97, 7.88$ (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 9.0 Hz, 2H, DK-H), $7.66, 7.65$ (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 8.6 Hz, 1H, H^6 ph), $7.27, 7.22$ (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz jeweils, 1H, H^3 ph), $7.22, 7.14$ (2s, 2H, DK-H), $6.92, 6.91$ (2d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz jeweils, 2H, DK-H), $6.68, 6.66$ (2dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz jeweils, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz jeweils, 1H, H^5 ph), $6.54, 6.53$ (2s, 1H, CH), $4.11-3.99$ (m, 10H, OCH_2), $2.61, 2.55$ (2t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 7.4 Hz, 2H, pyCH_2), $1.85-1.71$ (m, 10H, OCH_2CH_2), $1.69-1.61$ (m, 2H, pyCH_2CH_2), $1.49-1.47$ (m, 10H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.35-1.20$ (m, 68H, CH_2), $0.90-0.85$ (m, 18H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 182.06, 181.65, 181.52, 171.09, 170.99, 161.67, 160.69, 160.62$ (C), $158.44, 158.34$ (CH), $155.05, 154.60$ (C), $154.45, 154.24$ (CH), $152.98, 152.94, 141.13, 135.64, 135.48, 134.80, 134.56, 132.56, 132.22, 131.02, 130.85$ (C), $129.17, 129.03, 127.38, 115.98, 114.65, 114.20, 114.11, 112.99, 111.74, 106.69, 106.33, 94.77, 94.51$ (CH), $73.56, 73.54, 69.44, 69.32, 68.18, 67.99, 67.82, 31.85, 31.82, 31.80, 31.68, 31.65, 31.60, 30.54, 30.36, 30.31, 30.04, 29.96, 29.66, 29.61, 29.59, 29.56, 29.54, 29.53, 29.49, 29.46, 29.41, 29.36, 29.32, 29.27, 29.26, 29.21, 29.16, 29.14, 29.02, 28.95, 28.90, 26.17, 26.15, 26.10, 26.04, 26.01, 25.95, 25.93, 22.56, 22.53, 22.48$ (CH_2), $13.94, 13.90, 13.88$ (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 72.05 (72.19), H 9.50 (9.75), N 2.07 (2.05). – $R_f = 0.86$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.3$).



8.3.5.5 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12
Ansatz: 72.6 μmol (80 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]dipalladium **50**, 0.145 mmol (175 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **Tl(DK10³10²)**, 14 ml wasserfreies CH_2Cl_2

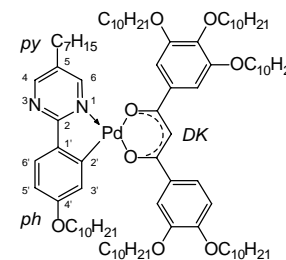
Reaktionszeit: 72 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH} = 5/1$ – gelber Feststoff

Ausbeute: 173 mg (78 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{92}\text{H}_{152}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$ $M_r = 1520.63$

K 72 Col_h 134 Iso



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (cis:trans $\sim 1:1$) $\delta = 8.78, 8.76$ (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, 2.5 Hz, 1H, H^6 py), 8.56 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, H^4 py), 7.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1H, H^6 ph), 7.66-7.56 (m, 1H, DK-H), 7.55-7.53 (m, 1H, DK-H), 7.28, 7.25 (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 2.5 Hz, 1H, H^3 ph), 7.24, 7.17 (2s, 2H, DK-H), 6.92-6.88 (m, 1H, DK-H), 6.73-6.69 (m, 1H, H^5 ph), 6.56, 6.55 (2s, 1H, CH), 4.13-4.02 (m, 12H, OCH_2), 2.63-2.57 (m, 2H, pyCH_2), 2.04-1.74 (m, 12H, OCH_2CH_2), 1.69-1.64 (m, 2H, pyCH_2CH_2), 1.58-1.21 (m, 94H, CH_2), 0.90-0.86 (m, 21H, CH_3) – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 183.2, 183.1, 182.8, 182.7, 172.1, 161.7$ (C), 159.4 (CH), 155.6 (C), 155.5 (CH), 154.0, 153.9, 153.0, 149.9, 142.1, 136.7, 136.4, 135.7, 134.0, 133.8, 132.0, 131.9 (C), 128.4, 121.8, 116.9, 116.6, 114.6, 114.0, 113.6, 113.1, 112.8, 107.7, 107.3, 95.9, 95.8 (CH), 74.6, 70.4, 70.3, 70.1, 68.8, 61.3, 32.8, 32.7, 32.6, 31.6, 31.4, 31.3, 31.2, 30.7, 30.6, 30.59, 30.54, 30.49, 30.45, 30.40, 30.32, 30.30, 30.27, 30.14, 30.0, 29.9, 27.2, 27.14, 27.10, 27.05, 26.9, 23.6, 23.5, 23.4 (CH_2), 15.06, 14.95, 14.90 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 72.78 (72.67), H 10.09 (10.07), N 1.64 (1.84). – $R_f = 0.63$ (*n*-Pentan/Essigsäureethylester = 6/0.75).

8.3.5.6 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51f**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 45 μmol (50 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]dipalladium **50**, 90 μmol (93.5 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK6 3 10 2)**, 10 ml wasserfreies CH_2Cl_2

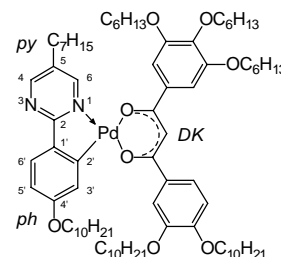
Reaktionszeit: 18 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; *n*-Pentan/Essigsäureethylester = 6/0.75), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 100 mg (82 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{80}\text{H}_{128}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$ $M_r = 1352.31$ K 75 Col_h 116 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (cis:trans $\sim 1:1$) $\delta = 8.75, 8.72$ (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz jeweils, 1H, H^6 py), 8.52 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, 1H, H^4 py), 7.67 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1H, H^6 ph), 7.64-7.51 (m, 2H, DK-H), 7.25, 7.22 (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 2.3 Hz, 1H, H^3 ph), 7.22, 7.15 (2s, 2H, DK-H), 6.88, 6.87 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 8.6 Hz, 1H, DK-H), 6.69, 6.67 (2dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz jeweils, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz jeweils, 1H, H^5 ph), 6.54, 6.53 (2s, 1H, CH), 4.13-4.00 (m, 12H, OCH_2), 2.60-2.54 (m, 2H, pyCH_2), 1.87-1.72 (m, 12H, OCH_2CH_2), 1.66-1.61 (m, 2H, pyCH_2CH_2), 1.56-1.42 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.36-1.22 (m, 58H, CH_2), 0.92-0.84 (m, 21H, CH_3) – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 182.16, 182.05, 181.79, 181.70, 171.08, 160.73$ (C), 158.39 (CH), 154.67, 154.56, 153.00, 152.97, 148.97, 135.66, 135.47, 134.77, 134.71, 133.07, 130.95, 130.91 (C), 127.44, 120.87, 116.03, 115.66, 113.66, 113.11, 112.55, 112.11, 111.79, 106.72, 106.34, 94.91, 94.80 (CH), 73.57, 73.54, 69.57, 69.45, 69.33, 69.18, 67.91, 67.85, 60.30, 31.82, 31.68, 31.59, 31.55, 30.54, 30.37, 30.25, 29.61, 29.53, 29.42, 29.34, 29.24, 29.18, 29.00, 28.96, 26.09, 25.94, 25.81, 25.79, 25.67, 22.56, 22.54, 22.52, 22.46 (CH_2), 14.05, 13.93, 13.87 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 71.28 (71.05), H 9.29 (9.54), N 1.62 (2.07). – $R_f = 0.84$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$).



8.3.5.7 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]-1,3-bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51g**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 36 μmol (40.1 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]dipalladium **50**, 72 μmol (100 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatolithium(I) **Tl(DK10³10³)**, 9 ml wasserfreies CH_2Cl_2

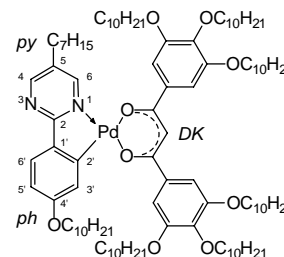
Reaktionszeit: 27 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; CHCl_3 /Petrolether = 2/1), Umkristallisation aus *n*-Hexan/EtOH = 3/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 69 mg (58 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{102}\text{H}_{172}\text{N}_2\text{O}_9\text{Pd}$ $M_r = 1660.90$ K 79 Col_h 163 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.77$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, H^6 py), 8.58 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, H^4 py), 7.72 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1H, H^6 ph), 7.25 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, $\text{H}^{3'}$ ph), 7.24, 7.17 (2s, 4H, DK-H), 6.72 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.4$ Hz, 1H, $\text{H}^{5'}$ ph), 6.52 (s, 1H, CH), 4.09-4.02 (m, 14H, OCH_2), 2.61 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 2H, pyCH_2), 1.85-1.74 (m, 14H, OCH_2CH_2), 1.69-1.65 (m, 2H, pyCH_2CH_2), 1.52-1.42 (m, 14H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.33-1.28 (m, 94H, CH_2), 0.89-0.86 (m, 24H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 183.55$, 183.28, 172.15, 161.81 (C), 159.51, 155.47 (CH), 155.37, 154.04, 153.99, 142.28, 136.57, 136.33, 135.70, 131.95 (C), 128.51, 116.99, 112.92, 107.68, 107.31, 96.43 (CH), 74.59, 70.45, 70.34, 68.86, 32.82, 32.66, 31.60, 31.31, 30.65, 30.58, 30.53, 30.47, 30.43, 30.38, 30.26, 29.99, 29.94, 27.13, 27.03, 23.57, 23.48 (CH_2), 14.95, 14.88 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 72.80 (73.76), H 9.96 (10.44), N 1.58 (1.69). – $R_f = 0.68$ (CHCl_3 /Petrolether = 2/1).



8.3.6 Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Octyloxyphenyl)-5-decylpyrimidins

8.3.6.1 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl- κC^2)-5-decylpyrimidin- κN]palladium **53a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 67.5 μmol (76.4 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl- κC^2)-5-decylpyrimidin- κN]dipalladium **52**, 0.135 mmol (100 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatolithium(I) **Tl(DK10¹10¹)**, 10 ml wasserfreies CH_2Cl_2

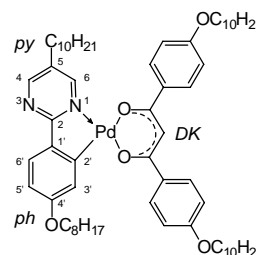
Reaktionszeit: 72 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; CH_2Cl_2 /*n*-Hexan/EtOH = 5.5/4.4/0.1), Umkristallisation aus *n*-Hexan – gelber Feststoff

Ausbeute: 118 mg (82 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{63}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_5\text{Pd}$ $M_r = 1065.85$ K₁ 82 K₂ 129 SmA 136 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.74$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, H^6 py), 8.50 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, H^4 py), 7.97, 7.89 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 9.0 Hz, 4H, DK-H), 7.64 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1H, H^6 ph), 7.28 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1H, $\text{H}^{3'}$ ph), 6.90, 6.89 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz jeweils, 4H, DK-H), 6.68 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, $\text{H}^{5'}$ ph), 6.59 (s, 1H, CH), 4.09 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 2H, phOCH_2), 4.02-3.98 (m, 4H, DKOCH_2), 2.60 (t, $^3J(\text{H,H})$



= 7.6 Hz, 2H, pyCH₂), 1.87-1.76 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.68-1.63 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.50-1.27 (m, 50H, CH₂), 0.89-0.84 (m, 12H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 181.76, 161.65, 161.53 (C), 158.38 (CH), 155.19 (C), 154.28 (CH), 134.64, 132.71, 132.36, 130.94 (C), 129.13, 129.01, 127.27, 114.66, 114.14, 114.04, 112.94, 94.02 (CH), 68.18, 67.99, 31.81, 31.75, 30.04, 29.98, 29.52, 29.50, 29.48, 29.44, 29.33, 29.22, 29.17, 28.95, 26.01, 25.96, 22.57 (CH₂), 13.96 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 71.45 (70.99), H 8.53 (8.89), N 2.45 (2.63). – R_f = 0.68 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).

8.3.6.2 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl-κC²)-5-decylpyrimidin-κN]palladium **53b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 55.8 μmol (63.1 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl-κC²)-5-decylpyrimidin-κN]dipalladium **52**, 0.112 mmol (100 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10²10¹)**,

10 ml wasserfreies CH₂Cl₂

Reaktionszeit: 72 h

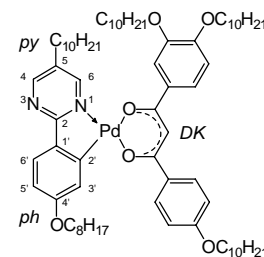
Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3), Umkristallisation aus *n*-Hexan – gelber Feststoff

Ausbeute: 102 mg (75 % d. Th.)

Analytik: C₇₃H₁₁₄N₂O₆Pd M_r = 1222.12

K 114 (SmA 103) Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.77, 8.74 (2br s, 1H, H⁶ py), 8.56 (br s, 1H, H⁴ py), 7.98, 7.90 (2d, ³J(H,H) = 8.4 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.67, 7.66 (2d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 8.2 Hz, 1H, H^{6'} ph), 7.63-7.52 (m, 2H, DK-H), 7.29, 7.26 (2br s, 1H, H^{3'} ph), 6.91-6.85 (m, 3H, DK-H), 6.70-6.68 (m, 1H, H^{5'} ph), 6.60, 6.59 (2s, 1H, CH), 4.10-3.99 (m, 8H, OCH₂), 2.61-2.58 (m, 2H, pyCH₂), 1.83-1.80 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.69-1.66 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.48-1.46 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 1.40-1.21 (m, 56H, CH₂), 0.87-0.85 (m, 15H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 181.82, 181.30, 181.07, 171.09, 161.67, 161.56, 160.66 (C), 158.42 (CH), 155.19, 154.86 (C), 154.27 (CH), 151.99, 151.89, 148.86, 134.77, 134.60, 133.20, 133.01, 132.71, 132.36, 130.99, 130.86 (C), 129.14, 129.01, 127.34, 120.88, 115.60, 114.66, 114.17, 114.07, 113.69, 113.14, 112.98, 112.53, 112.09, 94.29, 94.13 (CH), 69.59, 69.40, 69.16, 68.18, 67.99, 67.89, 31.83, 31.80, 31.76, 30.77, 30.36, 30.27, 30.04, 29.98, 29.61, 29.55, 29.49, 29.44, 29.33, 29.28, 29.26, 29.23, 29.18, 29.03, 28.95, 26.13, 26.02, 25.96, 22.57 (CH₂), 13.96 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 70.72 (70.74), H 8.83 (9.40), N 2.23 (2.29). – R_f = 0.83 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).

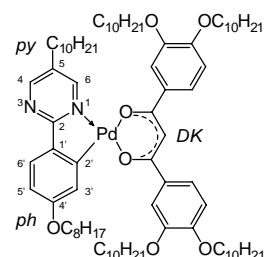


8.3.6.3 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl-κC²)-5-decylpyrimidin-κN]palladium **53c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 21.4 μmol (24.2 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl-κC²)-5-decylpyrimidin-κN]dipalladium **52**, 42.8 μmol (45 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10²10²)**, 4 ml wasserfreies CH₂Cl₂

Reaktionszeit: 42 h



Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5),
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 50 mg (86 % d. Th.)

Analytik: C₈₃H₁₃₄N₂O₇Pd M_r = 1378.39 K 117 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.76 (d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H⁶ py), 8.53 (d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H⁴ py), 7.68 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H⁶ ph), 7.64 (d, ⁴J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, DK-H), 7.58-7.52 (m, 3H, DK-H), 7.27 (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H³ ph), 6.88, 6.87 (2d, ³J(H,H) = 8.4 Hz jeweils, 2H, DK-H) 6.69 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H⁵ ph), 6.59 (s, 1H, CH), 4.11-4.03 (m, 10H, OCH₂), 2.57 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2H, pyCH₂), 1.87-1.77 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1.67-1.64 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.49-1.42 (m, 10H, OCH₂-CH₂CH₂), 1.41-1.26 (m, 68H, CH₂), 0.88-0.84 (m, 18H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 182.77, 182.34, 172.08, 161.70 (C), 159.40 (CH), 155.81 (C), 155.40 (CH), 152.98, 152.88, 149.87, 135.70, 134.15, 133.95, 131.91 (C), 128.39, 121.84, 116.60, 114.64, 114.09, 113.53, 113.12, 95.43 (CH), 70.56, 70.38, 70.15, 68.89, 32.83, 32.78, 31.39, 31.27, 30.61, 30.54, 30.49, 30.44, 30.41, 30.33, 30.28, 30.25, 30.22, 30.17, 30.01, 27.12, 27.08, 26.95, 23.57 (CH₂), 14.95 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 71.53 (72.32), H 9.42 (9.80), N 1.95 (2.03). – R_f = 0.88 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).

8.3.6.4 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl-κC²)-5-decylpyrimidin-κN]palladium **53d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 52.4 μmol (60 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl-κC²)-5-decylpyrimidin-κN]dipalladium **52**,
0.105 mmol (110 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10⁴)**,
10 ml wasserfreies CH₂Cl₂

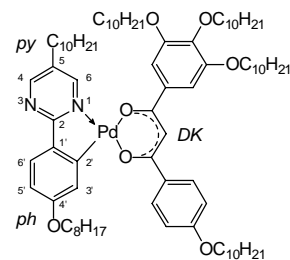
Reaktionszeit: 22 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2...0.5),
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 57 mg (40 % d. Th.)

Analytik: C₈₃H₁₃₄N₂O₇Pd M_r = 1378.39 K 61 Col_h 64 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (“cis:trans” ~ 2:1) δ = 8.78, 8.74 (2d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 2.5 Hz, 1H, H⁶ py), 8.54 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H⁴ py), 7.98, 7.90 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.69, 7.68 (2d, ³J(H,H) = 8.4 Hz jeweils, 1H, H⁶ ph), 7.30, 7.24 (2d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz jeweils, 1H, H³ ph), 7.22, 7.16 (2s, 2H, DK-H), 6.93, 6.91 (2d, ³J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 2H, DK-H), 6.70 - 6.66 (m, 1H, H⁵ ph), 6.55, 6.54 (2s, 1H, CH), 4.13-3.97 (m, 10H, OCH₂), 2.63, 2.57 (2t, ³J(H,H) = 7.6 Hz jeweils, 2H, pyCH₂), 1.87-1.72 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1.69-1.60 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.50-1.42 (m, 10H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26-1.24 (m, 68H, CH₂), 0.88-0.79 (m, 18H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 183.15, 182.66, 162.69, 161.68 (C), 159.45, 155.49 (CH), 154.02, 136.71, 133.22, 132.03, 131.88 (C), 130.18, 130.03, 128.41, 115.70, 115.23, 115.13, 114.04, 112.83, 107.69, 107.34, 95.62 (CH), 74.58, 70.46, 70.35, 69.19, 69.01, 68.83, 32.82, 32.79, 31.60, 31.31, 31.06, 30.65, 30.59, 30.52, 30.48, 30.40, 30.30, 30.27, 30.21, 30.05, 29.90, 27.15, 27.03, 26.94, 23.56 (CH₂), 14.95 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 70.94 (72.32), H 9.49 (9.80), N 2.30 (2.03). – R_f = 0.87 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).



8.3.6.5 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl- κC^2)-5-decylpyrimidin- κN]palladium **53e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 57.1 μ mol (64.6 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl- κC^2)-5-decylpyrimidin- κN]dipalladium **52**, 0.114 mmol (138 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10²)**, 8 ml wasserfreies CH₂Cl₂

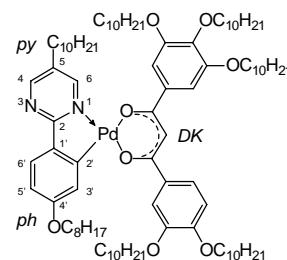
Reaktionszeit: 24 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.25), Umkristallisation aus *n*-Hexan/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 106 mg (61 % d. Th.)

Analytik: C₉₃H₁₅₄N₂O₈Pd M_r = 1534.66 K₁ 45 K₂ 78 Col_h 146 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.79, 8.77 (2d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz jeweils, 1H, H⁶ py), 8.57 (d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H⁴ py), 7.71 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H^{6'} ph), 7.66-7.54 (m, 2H, DK-H), 7.29, 7.26 (2d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz jeweils, 1H, H^{3'} ph), 7.24, 7.17 (2s, 2H, DK-H), 6.91, 6.90 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 8.6 Hz, 1H, DK-H), 6.73-6.71 (2dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 8.6 Hz, ⁴J(H,H) = 2.4 Hz, 2.2 Hz, 1H, H^{5'} ph), 6.565, 6.560 (2s, 1H, CH), 4.13-4.02 (m, 12H, OCH₂), 2.64-2.58 (m, 2H, pyCH₂), 1.89-1.74 (m, 12H, OCH₂CH₂), 1.70-1.64 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.55-1.44 (m, 12H, OCH₂CH₂CH₂), 1.28-1.14 (m, 82H, CH₂), 0.92-0.86 (m, 21H, CH₃) – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 183.19, 183.11, 182.87, 172.11, 161.76 (C), 159.44 (CH), 155.64, 155.54, 154.01, 153.96, 153.10, 149.90, 142.13, 136.68, 136.48, 135.69, 131.95 (C), 128.46, 121.87, 116.97, 116.66, 114.59, 113.50, 113.14, 112.86, 107.64, 107.29, 95.98, 95.88 (CH), 74.55, 70.43, 70.32, 70.15, 68.91, 32.82, 32.78, 31.60, 31.44, 31.30, 30.65, 30.59, 30.53, 30.48, 30.44, 30.40, 30.31, 30.27, 30.25, 30.22, 30.05, 29.99, 27.16, 27.14, 27.10, 27.04, 26.95, 23.56 (CH₂), 14.95 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 73.45 (72.79), H 10.19 (10.11), N 1.69 (1.82). – R_f = 0.5 (*n*-Hexan/Essigsäureethylester = 6/1).



8.3.6.6 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl- κC^2)-5-decylpyrimidin- κN]palladium **53f**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 38.5 μ mol (43.6 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl- κC^2)-5-decylpyrimidin- κN]dipalladium **52**, 77 μ mol (80 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK6³10²)**, 6 ml wasserfreies CH₂Cl₂

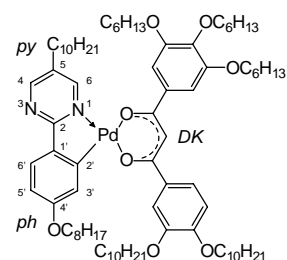
Reaktionszeit: 94 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 81 mg (78 % d. Th.)

Analytik: C₈₁H₁₃₀N₂O₈Pd M_r = 1366.34 K 74 Col_h 143 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.78, 8.76 (2d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 2.7 Hz, 1H, H⁶ py), 8.56 (d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H⁴ py), 7.70 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H^{6'} ph), 7.65-7.52 (m, 2H, DK-H), 7.28, 7.25 (2d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz jeweils, 1H, H^{3'} ph), 7.22, 7.16



(2s, 2H, DK-H), 6.90, 6.88 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$, 8.4 Hz, 1H, DK-H), 6.72, 6.69 (2dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$ jeweils, $^4J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$ jeweils, 1H, $\text{H}^{5'}$ ph), 6.55, 6.54 (2s, 1H, CH), 4.11-4.00 (m, 12H, OCH_2), 2.63-2.57 (m, 2H, pyCH_2), 1.85-1.72 (m, 12H, OCH_2CH_2), 1.67-1.63 (m, 2H, pyCH_2CH_2), 1.50-1.42 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.39-1.23 (m, 58H, CH_2), 0.90-0.83 (m, 21H, CH_3) – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 182.25, 182.17, 181.93, 181.84, 171.14, 160.79$ (C), 158.50 (CH), 154.64, 154.53 (C), 154.42 (CH), 153.31, 153.03, 152.98, 152.12, 152.04, 148.93, 141.23, 135.73, 135.50, 134.69, 133.09, 132.85, 130.96, 130.93 (C), 127.47, 120.87, 116.02, 115.68, 113.63, 113.09, 112.60, 112.19, 111.88, 106.68, 106.32, 95.02, 94.92 (CH), 73.59, 73.55, 69.56, 69.45, 69.34, 69.17, 67.92, 67.86, 31.83, 31.77, 31.69, 31.64, 31.59, 31.55, 31.49, 30.61, 30.45, 30.37, 30.35, 29.59, 29.53, 29.49, 29.46, 29.42, 29.36, 29.32, 29.28, 29.25, 29.21, 29.18, 29.05, 29.00, 26.08, 25.94, 25.81, 25.79, 25.66, 22.57, 22.54 (CH_2), 13.95, 13.88 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 71.66 (71.20), H 9.78 (9.59), N 1.81 (2.05). – $R_f = 0.86$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.3$).

8.3.6.7 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl- κC^2)-5-decylpyrimidin- κN]palladium **53g**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

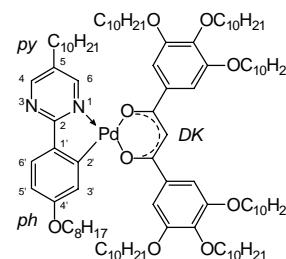
Ansatz: 36 μmol (41.2 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl- κC^2)-5-decylpyrimidin- κN]dipalladium **52**, 72 μmol (100 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10³)**, 7 ml wasserfreies CH_2Cl_2

Reaktionszeit: 23 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CHCl}_3/\text{Petrolether} = 2/1$), Umkristallisation aus *n*-Hexan/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 39 mg (33 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{103}\text{H}_{174}\text{N}_2\text{O}_9\text{Pd}$ $M_r = 1674.93$



K 79 Col_h 169 Iso

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.78$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$, 1H, H^6 py), 8.58 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, H^4 py), 7.72 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}^{6'}$ ph), 7.25 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}^{3'}$ ph), 7.24, 7.17 (2s, 4H, DK-H), 6.72 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}^{5'}$ ph), 6.52 (s, 1H, CH), 4.09-4.02 (m, 14H, OCH_2), 2.61 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, pyCH_2), 1.88-1.74 (m, 14H, OCH_2CH_2), 1.69-1.63 (m, 2H, pyCH_2CH_2), 1.53-1.42 (m, 14H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.32-1.27 (m, 94H, CH_2), 0.90-0.86 (m, 24H, CH_3). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 183.55, 183.32, 172.14, 161.81$ (C), 159.52, 155.46 (CH), 155.37, 154.04, 153.99, 142.26, 136.56, 136.33, 135.69, 131.95 (C), 128.51, 116.98, 112.92, 107.67, 107.28, 96.44 (CH), 74.61, 70.45, 70.33, 68.85, 42.79, 32.84, 32.82, 32.77, 31.61, 31.30, 30.64, 30.58, 30.52, 30.47, 30.42, 30.38, 30.29, 30.26, 30.21, 30.18, 30.03, 27.14, 27.08, 27.03, 23.55 (CH_2), 14.94 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 72.58 (73.86), H 9.90 (10.47), N 1.54 (1.67). – $R_f = 0.29$ (CHCl_3).

8.3.7 Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Nonylphenyl)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidins

8.3.7.1 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl)-κC²]-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin-κN]palladium **55a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 85.4 μmol (100 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-nonylphenyl)-κC²]-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin-κN]dipalladium **54**,

0.171 mmol (126.4 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10¹10¹)**,
10 ml wasserfreies CH₂Cl₂

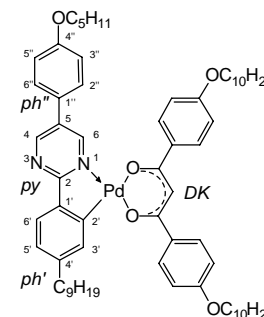
Reaktionszeit: 43 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5),
Umkristallisation aus EtOH – gelbe Plättchen

Ausbeute: 136 mg (74 % d. Th.)

Analytik: C₆₅H₉₁N₂O₅Pd M_r = 1086.85 K 178 SmA 196 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9.20 (d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H⁶ py), 8.89 (d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H⁴ py), 7.99, 7.91 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 8.8 Hz, 4H, DK-H), 7.68 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H^{6'} ph'), 7.57 (d, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H^{3'} ph'), 7.54 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{2'',6''} ph''), 7.02 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{3'',5''} ph''), 6.97 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H^{5'} ph), 6.92, 6.89 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 4H, DK-H), 6.60 (s, 1H, CH), 4.05-4.00 (m, 6H, OCH₂), 2.65 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2H, ph'¹CH₂), 1.86-1.75 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.72-1.66 (m, 2H, ph'²CH₂CH₂), 1.50-1.27 (m, 44H, CH₂), 0.95 (t, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.91-0.84 (m, 9H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 181.60, 181.21, 171.21, 161.63, 161.54, 160.32 (C), 155.55 (CH), 153.09 (C), 152.32 (CH), 146.38, 139.63, 132.71, 132.38 (C), 130.70 (CH), 130.17 (C), 129.23, 129.15, 129.02, 127.72, 126.12 (CH), 125.66 (C), 125.54, 115.68, 114.50, 114.14, 114.10, 93.98 (CH), 68.28, 68.21, 68.16, 36.54, 31.84, 31.81, 30.87, 29.58, 29.50, 29.48, 29.40, 29.34, 29.22, 29.19, 29.05, 28.85, 28.12, 25.97, 22.57, 22.37 (CH₂), 13.96, 13.88 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 71.55 (71.83), H 8.50 (8.44), N 2.36 (2.58). – R_f = 0.96 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).



8.3.7.2 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl)-κC²]-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin-κN]palladium **55b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 85.4 μmol (100 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-nonylphenyl)-κC²]-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin-κN]dipalladium **54**,

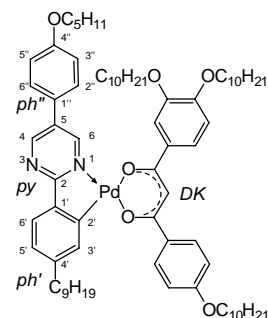
0.171 mmol (153.1 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10²10¹)**,
10 ml wasserfreies CH₂Cl₂

Reaktionszeit: 45 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5),
Umkristallisation aus EtOH – gelber Feststoff

Ausbeute: 201 mg (95 % d. Th.)

Analytik: C₇₅H₁₁₁N₂O₆Pd M_r = 1243.12 K₁ 83 K₂ 113 SmC 122 SmA 147 Iso



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) $\delta = 9.20, 9.18$ (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.4$ Hz, 2.9 Hz, 1H, H^6 py), 8.89, 8.87 (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.9$ Hz, 2.7 Hz, 1H, H^4 py), 7.98, 7.91 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 9.0 Hz, 2H, DK-H), 7.70-7.50 (m, 6H, *ar*-H), 7.02 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H, $\text{H}^{3''}, 5''$ ph''), 6.99-6.84 (m, 4H, *ar*-H), 6.61, 6.59 (2s, 1H, CH), 4.13-3.90 (m, 8H, OCH_2), 2.66-2.59 (m, 2H, ph' CH_2), 1.89-1.75 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.73-1.64 (m, 2H, ph' CH_2CH_2), 1.51-1.20 (m, 58H, CH_2), 0.95 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 0.93-0.84 (m, 12H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 181.80, 181.54, 181.13, 171.18, 161.64, 161.56, 160.33$ (C), 155.72 (CH), 153.06 (C), 152.30 (CH), 151.92, 151.70, 148.98, 146.41, 146.27, 139.76, 139.61, 133.32, 132.69, 132.36 (C), 130.93, 130.65 (CH), 130.33, 130.20 (C), 129.24, 129.02, 127.80, 127.72, 126.16 (CH), 125.64 (C), 125.56, 125.40, 120.79, 120.65, 115.67, 115.62, 114.51, 114.12, 113.19, 113.00, 112.48, 94.20, 94.03 (CH), 69.34, 69.18, 68.27, 68.22, 36.87, 36.54, 31.85, 31.28, 30.85, 29.62, 29.58, 29.55, 29.50, 29.47, 29.40, 29.36, 29.34, 29.30, 29.26, 29.23, 29.19, 29.04, 28.85, 28.12, 26.17, 25.96, 22.57, 22.37 (CH_2), 13.96, 13.88 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 71.67 (72.46), H 9.26 (9.64), N 2.16 (2.25). – $R_f = 0.9$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$).

8.3.7.3 1,3-Bis(3,4-Didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl- κC^2)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- κN]palladium **55c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 47.5 μmol (55.6 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl- κC^2)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- κN]dipalladium **54**,

95 μmol (100 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10²10²)**,
7 ml wasserfreies CH_2Cl_2

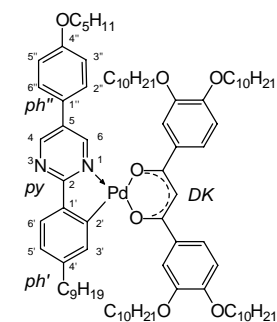
Reaktionszeit: 23 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$),

Umkristallisation aus Essigsäureethylester – gelber Feststoff

Ausbeute: 98 mg (74 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{85}\text{H}_{131}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pd}$ $M_r = 1399.39$



K 126 (SmC 114) Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 9.22$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.9$ Hz, 1H, H^6 py), 8.92 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.9$ Hz, 1H, H^4 py), 7.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1H, H^6 ph'), 7.72-7.52 (m, 7H, *ar*-H), 7.01 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 1H, $\text{H}^{5'}$ ph'), 7.00 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H, $\text{H}^{3''}, 5''$ ph''), 6.88 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1H, DK-H), 6.87 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 1H, DK-H), 6.64 (s, 1H, CH), 4.14 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 2H, ph' OCH_2), 4.07-4.03 (m, 4H, OCH_2), 3.99 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 2H, DKOCH_2), 3.94 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 2H, DKOCH_2), 2.64 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2H, ph' CH_2), 1.88-1.74 (m, 10H, OCH_2CH_2), 1.72-1.66 (m, 2H, ph' CH_2CH_2), 1.50-1.24 (m, 72H, CH_2), 0.95 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 0.87-0.84 (m, 15H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 181.88, 181.27, 171.31, 160.39$ (C), 155.86 (CH), 153.00 (C), 152.42 (CH), 151.98, 149.03, 146.46, 139.73, 133.32 (C), 130.94 (CH), 130.47 (C), 127.84, 126.28 (CH), 125.67 (C), 125.53, 120.76, 115.67, 113.01, 112.49, 105.05, 94.32 (CH), 69.38, 69.21, 68.26, 36.90, 31.84, 31.31, 29.60, 29.54, 29.49, 29.46, 29.35, 29.29, 29.25, 29.18, 28.86, 28.23, 26.16, 26.00, 25.95, 22.57, 22.37, 19.87 (CH_2), 13.96, 13.87 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 73.79 (72.96), H 9.20 (9.44), N 1.97 (2.00). – $R_f = 0.86$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$).

8.3.7.4 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl- κC^2)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- κN]palladium **55d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 47.5 μmol (55.6 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl- κC^2)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- κN]dipalladium **54**,
95 μmol (100 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10¹)**,
7 ml wasserfreies CH_2Cl_2

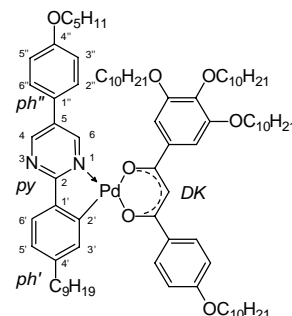
Reaktionszeit: 72 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$),
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH} = 1/1$ – gelber Feststoff

Ausbeute: 45 mg (34 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{85}\text{H}_{131}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pd}$ $M_r = 1399.39$ K_1 94 K_2 108 Col_h 123 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (cis:trans $\sim 1:1$) $\delta = 9.20, 9.16$ (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.9$ Hz, 2.7 Hz, 1H, H^6 py), 8.90, 8.88 (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.9$ Hz, 2.7 Hz, 1H, H^4 py), 7.98, 7.91 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1H, H^6 ph'), 7.58-7.49 (m, 1H, $\text{H}^{3'}$ ph', 2H, $\text{H}^{2'',6''}$ ph''), 7.26, 7.14 (2s, 4H, DK-H), 7.03-6.90 (m, 5H, $\text{H}^{5'}$ ph', $\text{H}^{3'',5''}$ ph''), DK-H), 6.56, 6.54 (2s, 1H, CH), 4.09- 3.93 (m, 10H, OCH_2), 2.65, 2.59 (2t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 7.5 Hz, 2H, ph'CH₂), 1.85-1.73 (m, 10H, OCH_2CH_2), 1.72-1.62 (m, 2H, ph'CH₂CH₂), 1.48-1.25 (m, 72H, CH₂), 0.97-0.93 (m, 3H, CH₃), 0.88-0.82 (m, 15H, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 182.01, 181.70, 181.31, 171.19, 165.60, 161.76, 161.68, 160.37, 153.03, 152.94$ (C), 152.42 (CH), 146.48, 146.29, 139.78, 139.62, 135.80, 135.14, 132.28 (C), 131.02, 130.65 (CH), 130.42, 130.27 (C), 129.28, 129.06, 128.11, 127.82, 127.73, 126.24, 125.41, 115.70, 115.60, 114.19, 106.60, 106.31, 94.63, 94.43 (CH), 73.55, 69.34, 68.24, 36.98, 36.55, 34.60, 31.85, 31.81, 31.49, 31.41, 30.87, 30.34, 29.67, 29.62, 29.61, 29.55, 29.50, 29.47, 29.45, 29.39, 29.33, 29.31, 29.29, 29.23, 29.18, 28.97, 28.86, 26.19, 26.10, 26.07, 25.97, 25.18, 22.58, 22.53, 22.38 (CH₂), 13.95, 13.87 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 72.94 (72.96), H 9.37 (9.44), N 1.87 (2.00). – $R_f = 0.9$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$).



8.3.7.5 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl- κC^2)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- κN]palladium **55e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

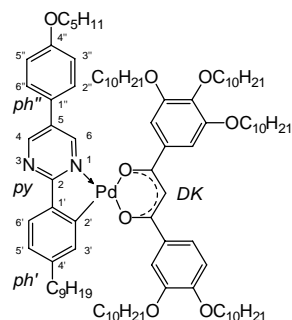
Ansatz: 51.2 μmol (60 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl- κC^2)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- κN]dipalladium **54**,
0.102 mmol (123.8 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10²)**,
7 ml wasserfreies CH_2Cl_2

Reaktionszeit: 19 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$),
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH} = 5/1$ – gelber Feststoff

Ausbeute: 99 mg (63 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{95}\text{H}_{151}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$ $M_r = 1555.66$



K 82 X 103 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (cis:trans \sim 1:1) δ = 9.20, 9.18 (2d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.7 Hz jeweils, 1H, H^6 py), 8.92, 8.91 (2d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.7 Hz, 2.9 Hz, 1H, H^4 py), 7.735, 7.730 (2d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 7.6 Hz, 1H, H^6 ph'), 7.59, 7.57 (2d, $^4J(\text{H,H})$ = 1.4 Hz jeweils, 1H, $\text{H}^{3'}$ ph'), 7.54-7.50 (m, 4H, $\text{H}^{2''}, 6''$ ph'', DK-H), 7.28, 7.15 (2s, 2H, DK-H), 7.01-6.96 (m, 3H, H^5 ph', $\text{H}^{3''}, 5''$ ph''), 6.88, 6.87 (2d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.6 Hz, 8.8 Hz, 1H, DK-H), 6.58, 6.57 (2s, 1H, CH), 4.15-3.92 (m, 12H, OCH_2), 2.65-2.60 (m, 2H, ph' CH_2), 1.90-1.70 (m, 12H, OCH_2CH_2), 1.69-1.62 (m, 2H, ph' CH_2CH_2), 1.50-1.22 (m, 86H, CH_2), 0.95 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 0.87-0.84 (m, 18H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 182.17, 181.35, 180.34 (C), 171.25, 160.38, 155.89 (CH), 153.03, 152.94, 152.86 (C), 152.44 (CH), 152.06, 149.02, 146.45, 139.73, 135.78, 135.12, 132.66 (C), 130.91 (CH), 130.49 (C), 127.83, 126.30 (CH), 125.62 (C), 125.52, 120.77, 115.65, 113.14, 112.47, 106.57, 106.25, 94.70 (CH), 73.56, 69.31, 69.18, 68.24, 36.90, 31.84, 31.43, 31.31, 30.32, 29.60, 29.53, 29.49, 29.43, 29.28, 28.86, 28.12, 26.17, 26.08, 25.94, 22.57, 22.37 (CH_2), 13.96, 13.87 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 73.33 (73.35), H 9.59 (9.78), N 1.65 (1.80). – R_f = 0.85 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ = 10/0.5).

8.3.7.6 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl- κC^2)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- κN]palladium **55f**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

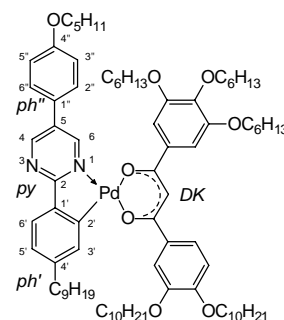
Ansatz: 57.8 μmol (67.7 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl- κC^2)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- κN]dipalladium **54**,
0.116 mmol (120 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK6 3 10 2)**,
10 ml wasserfreies CH_2Cl_2

Reaktionszeit: 21 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ = 10/0.5),
Umkristallisation aus Essigsäureethylester – gelber Feststoff

Ausbeute: 113 mg (71 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{82}\text{H}_{127}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$ M_r = 1375.32



K 112 Col_h 131 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (cis:trans \sim 1:1) δ = 9.21, 9.19 (2d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.7 Hz, 2.9 Hz, 1H, H^6 py), 8.93, 8.92 (2d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.7 Hz jeweils, 1H, H^4 py), 7.74, 7.73 (2d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz jeweils, 1H, H^6 ph'), 7.60, 7.58 (2d, $^4J(\text{H,H})$ = 1.4 Hz jeweils, 1H, $\text{H}^{3'}$ ph'), 7.56-7.50 (m, 4H, $\text{H}^{2''}, 6''$ ph'', DK-H), 7.28, 7.16 (2s, 2H, DK-H), 7.02-6.97 (m, 3H, H^5 ph', $\text{H}^{3''}, 5''$ ph''), 6.89, 6.88 (2d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.6 Hz, 9.2 Hz, 1H, DK-H), 6.59, 6.58 (2s, 1H, CH), 4.15-3.92 (m, 12H, OCH_2), 2.66-2.61 (m, 2H, ph' CH_2), 1.88-1.70 (m, 12H, OCH_2CH_2), 1.68-1.64 (m, 2H, ph' CH_2CH_2), 1.50-1.21 (m, 62H, CH_2), 0.95 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 3H, CH_3), 0.91-0.84 (m, 18H, CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 71.61 (71.61), H 9.04 (9.31), N 1.91 (2.04). – R_f = 0.83 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ = 10/0.3).

8.3.7.7 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl-κC²)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin-κN]palladium **55g**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 21.8 μmol (25.5 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-nonylphenyl-κC²)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin-κN]dipalladium **54**,
43.6 μmol (60 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10³)**,
10 ml wasserfreies CH₂Cl₂

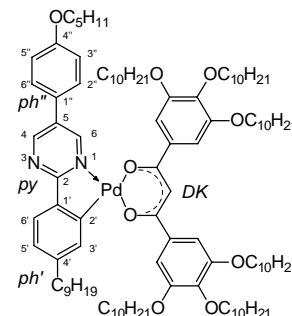
Reaktionszeit: 24 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2),
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 4/1 – gelber Feststoff

Ausbeute: 42 mg (57 % d. Th.)

Analytik: C₁₀₅H₁₇₁N₂O₉Pd M_r = 1711.93 K₁ 86 K₂ 125 Col_h 166 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9.18 (d, ⁴J(H,H) = 2.9 Hz, 1H, H⁶ py), 8.93 (d, ⁴J(H,H) = 2.9 Hz, 1H, H⁴ py), 7.74 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H^{6'} ph'), 7.57 (d, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H^{3'} ph'), 7.52 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{2''}, 6'' ph''), 7.27, 7.15 (2s, 4H, DK-H), 7.02 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H^{5'} ph'), 6.98 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H^{3''}, 5'' ph''), 6.54 (s, 1H, CH), 4.09-3.94 (m, 14H, OCH₂), 2.63 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2H, ph'CH₂), 1.87-1.72 (m, 14H, OCH₂CH₂), 1.70-1.62 (m, 2H, ph'CH₂CH₂), 1.49-1.24 (m, 100H, CH₂), 0.94 (t, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.87-0.84 (m, 21H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 183.62, 182.89 (C), 155.55 (CH), 154.06, 153.96, 147.49, 140.72, 136.65, 135.98 (C), 135.18, 131.96 (CH), 131.54 (C), 128.81, 127.33, 116.62, 107.25 (CH), 74.57, 70.32, 69.23, 37.98, 32.81, 32.42, 31.31, 30.64, 30.58, 30.51, 30.47, 30.40, 30.26, 29.84, 29.11, 27.15, 27.06, 27.02, 23.55, 23.35 (CH₂), 14.93, 14.84 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 73.88 (73.67), H 10.00 (10.07), N 1.59 (1.64). – R_f = 0.88 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).



8.3.8 Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxy-pyridins

8.3.8.1 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC²)-5-octyloxy-pyridin-κN]-1,3-bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **59a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 68.9 μmol (80 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC²)-5-octyloxy-pyridin-κN]dipalladium **58**,
0.138 mmol (102 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10¹10¹)**,
15 ml wasserfreies CH₂Cl₂

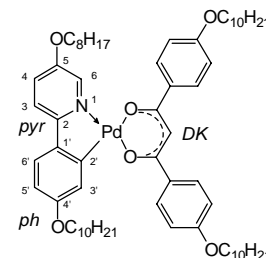
Reaktionszeit: 23 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2),
Umkristallisation aus EtOH – blassgelber Feststoff

Ausbeute: 133 mg (90 % d. Th.)

Analytik: C₆₄H₉₅NO₆Pd M_r = 1080.87 K 99 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.58 (dd, ⁴J(H,H) = 5.5 Hz, ⁵J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, H⁶ pyr), 8.10 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H^{6'} ph), 8.01, 7.95 (2d, ³J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 4H, DK-H), 7.38 (d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H^{3'} ph), 7.27 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H³ pyr), 7.03 (dd,

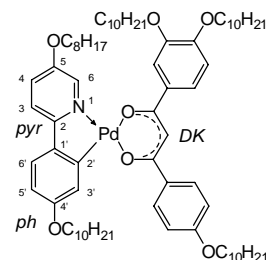


$^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1H, H⁴ pyr), 6.92, 6.90 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 9.2 \text{ Hz}$, 9.0 Hz, 4H, DK-H), 6.64 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, H^{5'} ph), 6.61 (s, 1H, CH), 4.12 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, pyrOCH₂), 4.08 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, phOCH₂), 4.01, 4.00 (2t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6 \text{ Hz}$ jeweils, 4H, DKOCH₂), 1.96-1.76 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.50-1.27 (m, 52H, CH₂), 0.90-0.84 (m, 12H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 182.12, 181.20, 161.54, 161.41, 158.24, 156.92, 155.61, 152.43 \text{ (C)}$, 139.91 (CH), 138.45, 133.01, 132.67 (C), 129.14, 129.08, 129.00, 120.51, 119.99, 114.70, 114.50, 114.13, 114.01, 111.95, 93.96 (CH), 69.05, 68.16, 68.13, 67.83, 31.81, 31.68, 29.59, 29.48, 29.38, 29.33, 29.31, 29.26, 29.22, 29.18, 29.13, 29.08, 28.94, 26.05, 25.96, 25.94, 25.89, 22.56, 22.53 (CH₂), 13.96 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 71.05 (71.12), H 8.69 (8.86), N 1.18 (1.30). – R_f = 0.85 (CH₂Cl₂/ EtOH = 10/0.5).

8.3.8.2 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC²)-5-octyloxy-pyridin-κN]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **59b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 68.9 μmol (80 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC²)-5-octyloxy-pyridin-κN]dipalladium **58**, 0.138 mmol (123.5 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Ti(DK10²10¹)**, 15 ml wasserfreies CH₂Cl₂



Reaktionszeit: 41 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.1), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 10/1 – blassgelber Feststoff

Ausbeute: 87 mg (51 % d. Th.)

Analytik: C₇₄H₁₁₅NO₇Pd M_r = 1237.13 K 58 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) $\delta = 8.60, 8.58 \text{ (2d, } ^4J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$ jeweils, 1H, H⁶ pyr), 8.12, 8.11 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6 \text{ Hz}$, 8.8 Hz, 1H, H^{6'} ph), 8.00, 7.94 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$ jeweils, 2H, DK-H), 7.65-7.54 (m, 2H, DK-H), 7.38, 7.34 (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$, 2.5 Hz, 1H, H^{3'} ph), 7.28, 7.27 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$, 7.4 Hz, 1H, H³ pyr), 7.04, 6.99 (2dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$, 8.4 Hz, $^4J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 5.7 Hz, 1H, H⁴ pyr), 6.95-6.85 (m, 3H, DK-H), 6.64, 6.63 (2dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$ jeweils, $^4J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$ jeweils, 1H, H^{5'} ph), 6.590, 6.587 (2s, 1H, CH), 4.14-3.98 (m, 10H, OCH₂), 1.99-1.88 (m, 2H, pyrOCH₂CH₂), 1.86-1.75 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.52-1.26 (m, 66H, CH₂), 0.90-0.84 (m, 15H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 182.27, 182.08, 181.51, 181.32, 161.55, 161.45, 158.37, 156.94, 156.63, 155.63, 152.48, 151.95, 151.76, 148.89, 148.75 \text{ (C)}$, 139.92 (CH), 138.58, 138.42, 133.61, 133.36, 133.03, 132.68 (C), 129.09, 129.04, 121.00, 120.81, 120.49, 120.00, 119.85, 115.86, 114.75, 114.52, 114.15, 114.04, 113.68, 112.74, 112.58, 111.98, 110.94, 94.25, 94.15 (CH), 69.69, 69.63, 69.15, 69.07, 68.17, 67.83, 67.76, 31.83, 31.81, 31.68, 29.62, 29.58, 29.54, 29.49, 29.43, 29.36, 29.33, 29.26, 29.21, 29.13, 29.07, 28.95, 26.12, 26.09, 26.05, 26.01, 25.96, 25.94, 22.57, 22.53 (CH₂), 13.96 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 71.94 (71.84), H 9.48 (9.37), N 1.11 (1.13). – R_f = 0.93 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.1).

8.3.8.3 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC²)-5-octyloxy-pyridin-κN]-1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **59c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 47.5 μmol (55.1 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC²)-5-octyloxy-pyridin-κN]dipalladium **58**, 95 μmol (100 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10²10²)**, 7 ml wasserfreies CH₂Cl₂

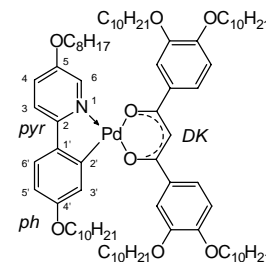
Reaktionszeit: 22 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2), Umkristallisation aus EtOH/Essigsäureethylester = 3/1 – blassgelber Feststoff

Ausbeute: 111 mg (85 % d. Th.)

Analytik: C₈₄H₁₃₅NO₈Pd M_r = 1393.40 K 65 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.61 (dd, ⁴J(H,H) = 5.5 Hz, ⁵J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, H⁶ pyr), 8.13 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H^{6'} ph), 7.65 (d, ⁴J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, DK-H), 7.59-7.52 (m, 3H, DK-H), 7.34 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H^{3'} ph), 7.29 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H³ pyr), 7.01 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 5.7 Hz, 1H, H⁴ pyr), 6.90, 6.86 (2d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 8.4 Hz, 2H, DK-H), 6.64 (dd, ³J(H,H) = 8.8 Hz, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H^{5'} ph), 6.57 (s, 1H, CH), 4.12-4.02 (m, 12H, OCH₂), 1.92-1.90 (m, 2H, pyrOCH₂CH₂), 1.88-1.75 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1.57-1.26 (m, 80H, CH₂), 0.90-0.84 (m, 18H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 182.21, 181.60, 158.41, 156.65, 155.74, 152.50, 151.95, 151.78, 148.91, 148.76 (C), 139.87 (CH), 138.54, 133.62, 133.34 (C), 129.06, 120.97, 120.79, 120.49, 119.85, 115.89, 113.64, 112.75, 112.58, 110.96, 94.44 (CH), 69.68, 69.60, 69.17, 67.76, 31.83, 31.68, 29.62, 29.58, 29.54, 29.52, 29.50, 29.49, 29.43, 29.39, 29.36, 29.32, 29.29, 29.26, 29.20, 29.14, 29.07, 28.95, 26.12, 26.09, 26.05, 26.01, 25.96, 25.94, 22.57, 22.53 (CH₂), 13.96 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 72.57 (72.41), H 9.78 (9.77), N 0.95 (1.00). – R_f = 0.87 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2).



8.3.8.4 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC²)-5-octyloxy-pyridin-κN]-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **59d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 62 μmol (72 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC²)-5-octyloxy-pyridin-κN]dipalladium **58**, 0.124 mmol (150 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10³10²)**, 16 ml wasserfreies CH₂Cl₂

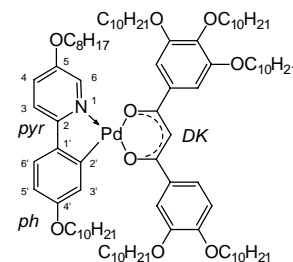
Reaktionszeit: 28 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.1), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – blassgelber Feststoff

Ausbeute: 129 mg (68 % d. Th.)

Analytik: C₉₄H₁₅₅NO₉Pd M_r = 1549.67 K 47 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.61, 8.58 (2d, ⁴J(H,H) = 5.5 Hz jeweils, 1H, H⁶ pyr), 8.12, 8.11 (2d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 8.8 Hz, 1H, H^{6'} ph), 7.65-7.53 (m, 2H, DK-H), 7.33, 7.30 (2d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 2.5 Hz, 1H, H^{3'} ph), 7.29-7.28 (m, 1H, H³ pyr), 7.23, 7.16 (2s, 2H, DK-H), 7.01, 6.98 (2dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 5.5 Hz jeweils, 1H, H⁴



pyr), 6.90, 6.87 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$, 8.6 Hz, 1H, DK-H), 6.65-6.62 (m, 1H, H^5 ph), 6.51 (s, 1H, CH), 4.12-3.97 (m, 14H, OCH_2), 1.97-1.81 (m, 2H, $\text{pyrOCH}_2\text{CH}_2$), 1.79-1.72 (m, 12H, OCH_2CH_2), 1.51-1.25 (m, 94H, CH_2), 0.88-0.84 (m, 21H, CH_3). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 182.54, 182.00, 158.41, 156.39, 155.71, 152.94, 152.50, 148.78$ (C), 139.84 (CH), 138.58, 136.17, 135.83, 133.46 (C), 129.08, 120.98, 120.51, 119.87, 116.37, 115.95, 113.55, 112.51, 110.52, 106.59, 94.91 (CH), 73.57, 69.45, 69.12, 67.68, 31.83, 31.68, 30.27, 29.57, 29.54, 29.44, 29.37, 29.26, 29.19, 29.06, 28.94, 26.16, 26.05, 24.54, 22.57 (CH_2), 13.96 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 72.66 (72.85), H 10.13 (10.08), N 0.68 (0.90). – $R_f = 0.88$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.1$).

8.3.8.5 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-octyloxy- $\text{pyridin-}\kappa\text{N}$]-1,3-bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **59e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 21.8 μmol (25.3 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-octyloxy- $\text{pyridin-}\kappa\text{N}$]dipalladium **58**, 43.6 μmol (60 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10³10³)**, 5 ml wasserfreies CH_2Cl_2

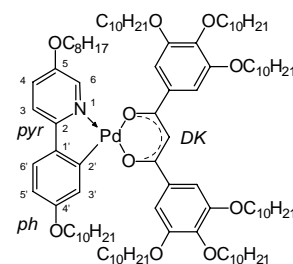
Reaktionszeit: 21 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH} = 10/1$ – blassgelber Feststoff

Ausbeute: 54 mg (73 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{104}\text{H}_{175}\text{NO}_{10}\text{Pd}$ $M_r = 1705.94$ K 47 Col_h 121 Iso

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.57$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1H, H^6 pyr), 8.14 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, H^6 ph), 7.292 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}^{3'}$ ph), 7.290 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, H^3 pyr), 7.22, 7.16 (2s, 4H, DK-H), 6.99 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1H, H^4 pyr), 6.63 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, H^5 ph), 6.46 (s, 1H, CH), 4.11 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.4 \text{ Hz}$, 2H, pyrOCH_2), 4.01-3.99 (m, 14H, OCH_2), 1.98-1.91 (m, 2H, $\text{pyrOCH}_2\text{CH}_2$), 1.86-1.72 (m, 14H, OCH_2CH_2), 1.51-1.25 (m, 108H, CH_2), 0.90-0.84 (m, 24H, CH_3). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 183.97, 183.41, 159.45, 157.25, 153.95, 153.50, 142.22$ (C), 140.80 (CH), 139.54, 137.02, 136.65 (C), 130.10, 121.51, 120.83, 117.38, 111.54, 107.56, 96.42 (CH), 74.58, 74.54, 70.44, 70.11, 68.68, 32.82, 32.67, 31.31, 31.27, 30.64, 30.60, 30.57, 30.53, 30.51, 30.43, 30.36, 30.27, 30.25, 30.18, 30.05, 29.92, 27.15, 27.04, 27.01, 23.56, 23.52 (CH_2), 14.94 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 73.42 (73.22), H 10.40 (10.34), N 0.82 (0.82). – $R_f = 0.89$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$).

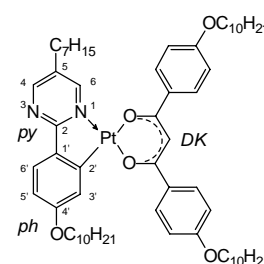


8.3.9 Synthese der mononuklearen Platinorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidins

8.3.9.1 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]-1,3-bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **62a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 31.3 μmol (40 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]diplatin **61**, 62.6 μmol (46.3 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin(I) **Tl(DK10¹10¹)**,



8 ml wasserfreies CH₂Cl₂

Reaktionszeit: 19 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.1),
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 5/1 – intensiv gelber
Feststoff

Ausbeute: 52 mg (73 % d. Th.)

Analytik: C₆₂H₉₂N₂O₅Pt M_r = 1140.53 K₁ 125 K₂ 137 SmA 145 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9.00 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H⁶ py), 8.56 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H⁴ py), 8.03, 7.97 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 4H, DK-H), 7.70 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H⁶ ph), 7.29 (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H^{3'} ph), 6.88 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 4H, DK-H), 6.70 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H^{5'} ph), 6.67 (s, 1H, CH), 4.13 (t, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2H, phOCH₂), 4.03-3.99 (m, 4H, DKOCH₂), 2.65 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2H, pyCH₂), 1.86-1.77 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.72-1.68 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.49-1.26 (m, 50H, CH₂), 0.89-0.84 (m, 12H, CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 65.30 (65.29), H 8.04 (8.13), N 2.27 (2.46). – R_f = 0.89 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).

8.3.9.2 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC²)-5-heptylpyrimidin-κN]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **62b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 62.5 μmol (80 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC²)-5-heptylpyrimidin-κN]diplatin **61**,
0.125 mmol (112 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin(I) **Tl(DK10²10¹)**,

10 ml wasserfreies CH₂Cl₂

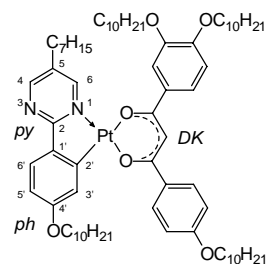
Reaktionszeit: 19 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.1),
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 8/1 – intensiv gelber
Feststoff

Ausbeute: 129 mg (80 % d. Th.)

Analytik: C₇₂H₁₁₂N₂O₆Pt M_r = 1296.80 K 126 (SmA 106) Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.97, 8.94 (2d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 2.7 Hz, 1H, H⁶ py), 8.52, 8.51 (2d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 2.3 Hz, 1H, H⁴ py), 8.00, 7.93 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.67, 7.66 (2d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 8.6 Hz, 1H, H⁶ ph), 7.65-7.54 (m, 2H, DK-H), 7.26, 7.24 (2d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 2.7 Hz, 1H, H^{3'} ph), 6.92, 6.91 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 2H, DK-H), 6.87 (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 3.5 Hz, 1H, DK-H), 6.69-6.67 (m, 1H, H^{5'} ph), 6.63, 6.62 (2s, 1H, CH), 4.12-3.99 (m, 8H, OCH₂), 2.63-2.56 (m, 2H, pyCH₂), 1.88-1.77 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.69-1.63 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.50-1.43 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35-1.27 (m, 56H, CH₂), 0.89-0.84 (m, 15H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 178.70, 178.55, 177.59, 161.45, 161.17, 161.12, 151.94, 151.80, 148.94, 148.96, 133.65, 132.77, 132.31, 132.03, 131.42, 130.04 (C), 128.83, 128.71, 127.90, 120.61, 114.86, 114.37, 114.27, 113.95, 113.29, 112.81, 112.67, 112.58, 111.77, 110.90, 95.92 (CH), 69.62, 69.49, 69.15, 68.23, 67.92, 31.92, 31.75, 31.71, 30.49, 30.25, 30.06, 30.01, 29.72, 29.68, 29.65, 29.60, 29.54, 29.43, 29.36, 29.32, 29.25, 29.08, 29.01, 26.22, 26.14, 26.07, 22.69, 22.62 (CH₂), 14.09, 14.05 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 66.75 (66.69), H 8.48 (8.71), N 2.10 (2.16). – R_f = 0.87 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).



8.3.9.3 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]-1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoptatin **62c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 61.7 μ mol (79.1 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]diplatin **61**, 0.123 mmol (130 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10²10²)**, 10 ml wasserfreies CH₂Cl₂

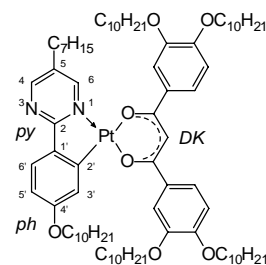
Reaktionszeit: 42 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 8/1 – intensiv gelber Feststoff

Ausbeute: 139 mg (78 % d. Th.)

Analytik: C₈₂H₁₃₂N₂O₇Pt M_r = 1453.07 K 117 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.99 (d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H⁶ py), 8.55 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H⁴ py), 7.71 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H^{6'} ph), 7.67 (d, ⁴J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, DK-H), 7.61-7.56 (m, 3H, DK-H), 7.26 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H^{3'} ph), 6.90, 6.87 (2d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 8.6 Hz, 2H, DK-H), 6.69 (dd, ³J(H,H) = 8.6 Hz, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H^{5'} ph), 6.64 (s, 1H, CH), 4.12-4.03 (m, 10H, OCH₂), 2.61 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2H, pyCH₂), 1.88-1.75 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1.68-1.63 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.51-1.42 (m, 10H, OCH₂CH₂CH₂), 1.34-1.26 (m, 68H, CH₂), 0.88-0.84 (m, 18H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 178.92, 178.15, 174.27, 161.42 (C), 157.93, 152.96 (CH), 152.09, 151.97, 149.11, 140.39, 133.89, 132.90, 132.11, 130.07 (C), 128.08, 120.66, 120.57, 114.95, 113.33, 112.86, 112.74, 112.64, 111.06, 96.17 (CH), 69.58, 69.47, 69.14, 67.79, 31.83, 31.65, 30.47, 30.17, 29.62, 29.58, 29.54, 29.49, 29.42, 29.35, 29.26, 29.15, 29.13, 28.96, 28.94, 26.11, 25.95, 22.57, 22.50 (CH₂), 13.96, 13.90 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 68.07 (67.78), H 8.99 (9.16), N 1.80 (1.93). – R_f = 0.90 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2).



8.3.9.4 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoptatin **62d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 61.7 μ mol (79.1 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-heptylpyrimidin- κN]diplatin **61**, 0.123 mmol (130 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10³10¹)**, 10 ml wasserfreies CH₂Cl₂

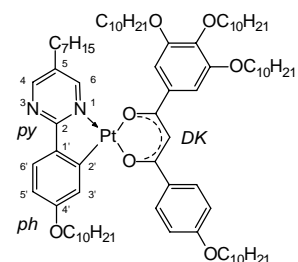
Reaktionszeit: 24 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3), Umkristallisation aus EtOH/Essigsäureethylester = 10/1.5 – intensiv gelber Feststoff

Ausbeute: 61 mg (35 % d. Th.)

Analytik: C₈₂H₁₃₂N₂O₇Pt M_r = 1453.07 K₁ 47 K₂ 62 Col_h 78 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 9.00, 8.95 (2d, ⁴J(H,H) = 2.7 Hz 2.5 Hz, 1H, H⁶ py), 8.56 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H⁴ py), 8.02, 7.96 (2d, ³J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.72, 7.71 (2d, ³J(H,H) = 8.4 Hz jeweils, 1H, H^{6'} ph), 7.28, 7.22 (2d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz jeweils, 1H, H^{3'} ph), 7.25, 7.20 (2s, 2H, DK-H), 6.95, 6.93 (2d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 9.2

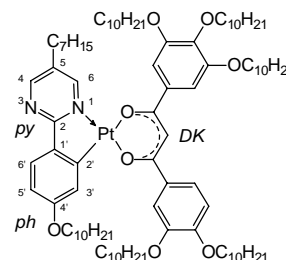


Hz, 2H, DK-H), 6.71, 6.69 (2dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz jeweils, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz jeweils, 1H, H^{5'} ph), 6.61, 6.60 (2s, 1H, CH), 4.14-4.00 (m, 10H, OCH₂), 2.65, 2.59 (2t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 7.6 Hz, 2H, pyCH₂), 1.84-1.70 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1.68-1.65 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.49-1.43 (m, 10H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26-1.13 (m, 68H, CH₂), 0.87-0.80 (m, 18H, CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 67.70 (67.78), H 9.31 (9.16), N 2.11 (1.93). – R_f = 0.86 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3).

8.3.9.5 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC²)-5-heptylpyrimidin-κN]-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **62e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 49.6 μmol (63.5 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC²)-5-heptylpyrimidin-κN]diplatin **61**,
99.2 μmol (120 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin (I) **Tl(DK10³10²)**,
12 ml wasserfreies CH₂Cl₂



Reaktionszeit: 41 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.1),
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – orangegelber
Feststoff

Ausbeute: 110 mg (69 % d. Th.)

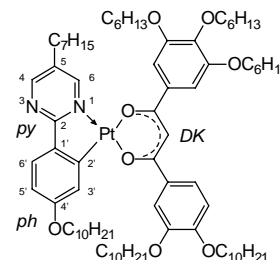
Analytik: C₉₂H₁₅₂N₂O₈Pt M_r = 1609.33 K₁ 69 K₂ 74 Col_h 151 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.98, 8.95 (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz jeweils, 1H, H⁶ py), 8.55 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1H, H⁴ py), 7.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1H, H^{6'} ph), 7.67-7.56 (m, 2H, DK-H), 7.25, 7.20 (2s, 2H, DK-H), 7.24 ü, 7.22 (2d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1H, H^{3'} ph), 6.90, 6.87 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz jeweils, 1H, DK-H), 6.71-6.68 (m, 1H, H^{5'} ph), 6.59 (2s, 1H, CH), 4.12-4.01 (m, 12H, OCH₂), 2.63-2.56 (m, 2H, pyCH₂), 1.86-1.73 (m, 12H, OCH₂CH₂), 1.66-1.62 (m, 2H, pyCH₂CH₂), 1.49-1.26 (m, 92H, CH₂), 0.87-0.84 (m, 21H, CH₃) – ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 178.96, 174.10, 161.28, 153.12, 153.04, 152.05, 151.94, 149.02, 141.15, 135.31, 133.79, 131.89, 130.01 (C), 128.02, 120.60, 120.49, 113.23, 112.75, 112.57, 111.01, 106.36, 106.04 (CH), 73.54, 69.60, 69.53, 69.42, 69.17, 67.84, 39.50, 31.93, 31.77, 30.76, 30.58, 30.42, 30.28, 29.76, 29.72, 29.69, 29.64, 29.63, 29.59, 29.55, 29.51, 29.37, 29.25, 29.07, 29.05, 26.28, 26.26, 26.15, 26.05, 22.69, 22.61 (CH₂), 14.09, 14.04 (CH₃). – EA (%): gef. (ber.) C 68.80 (68.66), H 9.52 (9.52), N 1.70 (1.74). – R_f = 0.88 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2).

8.3.9.6 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC²)-5-heptylpyrimidin-κN]-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **62f**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 35.6 μmol (45.6 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC²)-5-heptylpyrimidin-κN]diplatin **61**,
71.2 μmol (73.9 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin (I) **Tl(DK6³10²)**,
5 ml wasserfreies CH₂Cl₂



Reaktionszeit: 45 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.2),

8.3.10 Synthese der mononuklearen Platinorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxy-pyridins

8.3.10.1 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-octyloxy-pyridin- κN]-1,3-bis(4-decyloxy-phenyl)propan-1,3-dionatoplatin **64a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 68.9 μmol (92 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxy-phenyl- κC^2)-5-octyloxy-pyridin- κN]diplatin **63**, 0.138 mmol (102 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatohallium(I) **Tl(DK10¹10¹)**, 10 ml wasserfreies CH_2Cl_2

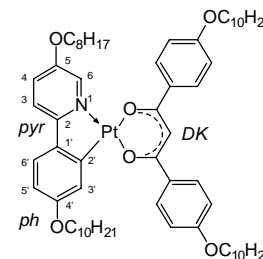
Reaktionszeit: 4 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; CH_2Cl_2), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ EtOH = 1/1 – intensiv gelber Feststoff

Ausbeute: 111 mg (69 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{64}\text{H}_{95}\text{NO}_6\text{Pt}$ $M_r = 1169.57$ K 100 (SmA 85) Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.81$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 5.7$ Hz, 1H, H^6 pyr), 8.19 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 1H, H^6 ph), 8.04, 8.00 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz jeweils, 4H, DK-H), 7.36 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.9$ Hz, 1H, H^3 ph), 7.27 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1H, H^3 pyr), 6.98 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, 1H, H^4 pyr), 6.94, 6.90 (2d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz jeweils, 4H, DK-H), 6.66 (s, 1H, CH), 6.64 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, 1H, H^5 ph), 4.13 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 2H, pyrOCH_2), 4.09 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 2H, phOCH_2), 4.01-3.99 (m, 4H, DKOCH_2), 1.96-1.93 (m, 2H, $\text{pyrOCH}_2\text{CH}_2$), 1.86-1.78 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.50-1.46 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.40-1.26 (m, 44H, CH_2), 0.90-0.84 (m, 12H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 179.19, 177.99, 161.61, 161.47, 158.85, 158.45, 152.53, 142.15$ (C), 139.30 (CH), 137.99, 132.78, 131.88 (C), 129.64, 128.89, 120.31, 119.58, 114.43, 114.30, 114.06, 110.92, 95.74 (CH), 69.13, 68.22, 68.17, 67.74, 31.81, 31.68, 29.59, 29.51, 29.48, 29.39, 29.33, 29.30, 29.26, 29.22, 29.16, 29.12, 29.07, 28.94, 26.06, 25.96, 25.94, 22.56, 22.53 (CH_2), 13.96 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 65.83 (65.73), H 8.22 (8.19), N 1.01 (1.20). – $R_f = 0.81$ (CH_2Cl_2).



8.3.10.2 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-octyloxy-pyridin- κN]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **64b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

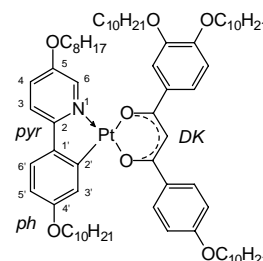
Ansatz: 61.4 μmol (82 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxy-phenyl- κC^2)-5-octyloxy-pyridin- κN]diplatin **63**, 0.123 mmol (110 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatohallium(I) **Tl(DK10²10¹)**, 10 ml wasserfreies CH_2Cl_2

Reaktionszeit: 49 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; CH_2Cl_2), Umkristallisation aus Essigsäureethylester – intensiv gelber Feststoff

Ausbeute: 124 mg (76 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{74}\text{H}_{115}\text{NO}_7\text{Pt}$ $M_r = 1325.83$ K 77 X 99 Iso



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (cis:trans \sim 1:1) δ = 8.82, 8.81 (2d, $^4J(\text{H,H})$ = 5.5 Hz, 4.7 Hz, 1H, H^6 pyr), 8.21, 8.19 (2d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.8 Hz jeweils, 1H, $\text{H}^{6'}$ ph), 8.03, 7.99 (2d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.68, 7.59 (2d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.0 Hz jeweils, 1H, DK-H), 7.63, 7.61 (2dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 8.6 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.1 Hz jeweils, 1H, DK-H), 7.35, 7.32 (2d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.7 Hz jeweils, 1H, $\text{H}^{3'}$ ph), 7.27, 7.26 (2d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 7.6 Hz, 1H, H^3 pyr), 7.00-6.85 (m, 4H, H^4 pyr, DK-H), 6.66-6.62 (m, \ddot{u} , 1H, $\text{H}^{5'}$ ph), 6.64, 6.63 (2s, 1H, CH), 4.15-3.99 (m, 10H, OCH_2), 2.02-1.91 (m, 2H, $\text{pyrOCH}_2\text{CH}_2$), 1.87-1.77 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.49-1.43 (m, 10H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.35-1.26 (m, 56H, CH_2), 0.90-0.84 (m, 15H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 181.55, 181.34, 180.12, 180.10, 162.60, 159.95, 153.56, 153.01, 149.98, 143.18, 142.84 (C), 140.30 (CH), 139.14, 134.30 (C), 133.98, 133.76, 130.66, 129.89, 121.79, 121.53, 121.28, 120.59, 120.43, 116.15, 115.43, 115.31, 114.47, 113.92, 113.72, 111.91, 110.90, 97.01 (CH), 70.14, 69.18, 68.65, 32.82, 32.67, 30.58, 30.53, 30.47, 30.38, 30.31, 30.25, 30.20, 30.11, 30.06, 29.92, 27.11, 27.05, 27.00, 26.94, 23.56, 23.52 (CH_2), 14.95 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 67.34 (67.04), H 8.50 (8.74), N 0.81 (1.06). – R_f = 0.78 (CH_2Cl_2).

8.3.10.3 [2-(4-Decyloxyphenyl- κC^2)-5-octyloxy-pyridin- κN]-1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **64c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

Ansatz: 59.8 μmol (80 mg) Di- μ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- κC^2)-5-octyloxy-pyridin- κN]diplatin **63**,
0.120 mmol (110 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin(I) **Tl(DK10²10²)**,
10 ml wasserfreies CH_2Cl_2

Reaktionszeit: 46 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO_2 60; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ = 10/0...0.05),
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ EtOH = 10/1 – intensiv gelber
Feststoff

Ausbeute: 145 mg (82 % d. Th.)

Analytik: $\text{C}_{84}\text{H}_{135}\text{NO}_8\text{Pt}$ M_r = 1482.10 K 67 X 92 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.82 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 5.7 Hz, 1H, H^6 pyr), 8.21 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.8 Hz, 1H, $\text{H}^{6'}$ ph), 7.68 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.0 Hz, 1H, DK-H), 7.63-7.59 (m, 3H, DK-H), 7.32 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.7 Hz, 1H, $\text{H}^{3'}$ ph), 7.27 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 1H, H^3 pyr), 6.94 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 5.9 Hz, 1H, H^4 pyr), 6.91, 6.86 (2d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz jeweils, 2H, DK-H), 6.64 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.7 Hz, 1H, $\text{H}^{5'}$ ph), 6.62 (s, 1H, CH), 4.13-4.03 (m, 12H, OCH_2), 1.97-1.93 (m, 2H, $\text{pyrOCH}_2\text{CH}_2$), 1.87-1.77 (m, 10H, OCH_2CH_2), 1.56-1.44 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.35-1.21 (m, 68H, CH_2), 0.90-0.84 (m, 18H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 180.16, 179.26, 159.98, 153.55, 152.96, 152.79, 150.09, 149.96, 142.85 (C), 140.16 (CH), 139.10, 134.27, 133.45 (C), 130.67, 121.75, 121.49, 121.23, 120.43, 116.17, 114.99, 114.32, 113.84, 113.67, 110.87, 97.17 (CH), 70.67, 70.60, 70.13, 68.64, 32.82, 32.67, 30.61, 30.57, 30.54, 30.48, 30.43, 30.38, 30.34, 30.31, 30.25, 30.19, 30.16, 30.10, 30.06, 29.92, 27.11, 27.04, 27.00, 26.94, 26.92, 23.57 (CH_2), 14.95 (CH_3). – EA (%): gef. (ber.) C 68.13 (68.07), H 8.91 (9.18), N 0.74 (0.94). – R_f = 0.9 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ = 10/0.5).

