

54. Synthese von *para*-substituierten Phenyl-Terpyridin Liganden

von Werner Spahni und Gion Calzaferri*

Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

(19.XII.83)

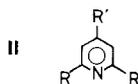
Summary

Up to now the synthesis of *para*-substituted phenyl-terpyridine ligands was difficult with respect to the purification of the reaction products. We have found that these compounds can easily be isolated as hydrobromides from acetic acid. Starting from the hydrobromides the purification turned out to be easy. Synthesis of *para*-substituted Cl-, Br-, H₃C-, H₂BrC-, HO- 2,6-Bis(2-pyridyl)-4-phenylpyridine is reported.

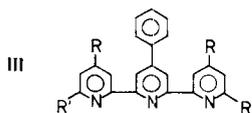
1. Einleitung. – Im Rahmen unserer Arbeit auf dem Gebiet der lichtinduzierten Ladungstrennung galt es, einen organischen Liganden zu synthetisieren, der folgende Eigenschaften aufweisen soll: *i.* Bildung von stabilen Komplexen mit d⁶-Übergangskationen, *ii.* möglichst grosse Absorption des Komplexes im sichtbaren Bereich, *iii.* der d-π*-CT-Übergang des zu bildenden Komplexes soll der energieärmste Übergang sein [1]. Als geeigneter Ligand wurde Terpyridin I (2,2',6',2''-Terpyridin oder 2,6-Bis(2'-pyridyl)pyridin) ins Auge gefasst.



2. Synthese des Liganden. – Die Verbindung I wurde erstmals 1931 durch Dehydrogenierung von Pyridin im Autoklaven bei 340°C und 50 atm hergestellt [2]. Schon damals bemerkte man die ausserordentlich starke Lichtabsorption des Fe(II)-Komplexes dieses Liganden. Später wandelten Case & Kasper die von Frank & Seven [3] angewendete Tschitschibabin-Synthese zur Herstellung von 2,4,6-substituierten Pyridinen II so ab, dass damit substituierte Terpyridine III synthetisiert werden konnten [4].

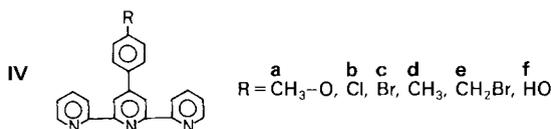


R = C₆H₅, CH₃
R' = C₆H₅, *p*-ClC₆H₄



R = H, CH₃, C₂H₅, C₆H₅
R' = H, C₆H₄ =

Die Reaktion musste noch immer in einem Autoklaven bei 250 °C durchgeführt werden. *Case & Butte* stellten 1961 eine Methode vor, bei der die Synthese unter wesentlich milderem Bedingungen durchgeführt werden konnte [5]. Sämtliche von uns synthetisierten Terpyridine (**IVa–f**) wurden nach dieser Methode hergestellt. Das 2,6-Bis(2'-pyridil)-4-(*p*-methoxyphenyl)pyridin (**IVa**) ist bereits beschrieben worden [5], die anderen Verbindungen hingegen sind neu.



Bei der Synthese des 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(*p*-hydroxyphenyl)pyridins (**IVf**) ausgehend von **IVa** durch Spaltung des Methyläthers wurde eine Beobachtung gemacht, die eine bedeutende Verbesserung der Herstellung der reinen Verbindungen **IVa–IVf** brachte. Die Substanz **IVa** wurde in Eisessig gelöst und mit der äquivalenten Menge HBr (48% in H₂O) versetzt, wobei nach kurzer Zeit das Hydrobromid ausfiel. Dieser Effekt konnte nun zur Reinigung herangezogen werden, indem das schwarze, gummiartige Reaktionsprodukt in Eisessig gelöst und mit HBr (48% in H₂O) behandelt wurde. Das gebildete Salz wurde abgenutscht, der pH-Wert mit NaOH auf neutral bis schwach basisch eingestellt und mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Umkristallisiert wurde aus wasserfreiem EtOH. Ohne Reinigung *via* Hydrobromid musste fünf- bis sechsmal umkristallisiert werden, um eine ähnliche Reinheit zu erhalten.

Bei der Herstellung der Verbindung **IVf** war eine weitere Schwierigkeit zu meistern, weil sich die Hydroxyverbindung sowohl in Et₂O als auch in CH₂Cl₂ schlecht löst. Schliesslich gelang es, die Verbindung bei neutralem pH-Wert mit BuOH aus der wässrigen Phase zu extrahieren. Weil der Schmelzpunkt der Hydroxyverbindung unerwartet hoch ist (285–290 °C), wurde diese Verbindung auf zwei verschiedene Arten synthetisiert. In beiden Fällen wurde der gleiche hohe Schmelzpunkt gefunden, der wahrscheinlich auf die Ausbildung von H-Brückenbindungen zurückzuführen ist.

3. Komplexbildung. – Mit Terpyridin **I** als Ligand sind schon fast alle Metalle des Periodensystems komplexiert worden [6–9]. Trotzdem beschreiben wir neue Synthesewege für den Fe(II)- und den Ru(II)-Komplex, weil diese praktische Vorteile bringen.

Synthese der FeX₃-Komplexe der Terpyridine IVa–IVf. Die Herstellung der Komplexverbindung wurde gegenüber der Literatur modifiziert [6] [7]. Wird eine wässrige Fe(II)-Lösung mit einer alkoholischen Ligandlösung versetzt, so bildet sich sofort der violettfarbene Eisenkomplex. Dabei sieht die Lösung einer Permanganat-Lösung zum Verwechseln ähnlich. Der Komplex kann durch Zugabe einer kalt gesättigten NaClO₄-, KBr- oder KCl-Lösung ausgefällt werden. Die Natur des Anions hat einen grossen Einfluss auf das Löslichkeitsprodukt. Mit dem Perchloratanion wird die stark gefärbte Lösung sofort entfärbt, und es bildet sich ein violetter Niederschlag. Dieses Perchloratsalz kann fast nicht mehr in Lösung gebracht werden. Das Chloridion entfärbt selbst in grosser Konzentration die Lösung nur teilweise, dafür löst sich das Chloridsalz relativ gut in Wasser. Eine Mittelstellung bezüglich der Löslichkeit nimmt das Bromidsalz ein. Bei der Ausfällung des Komplexes als Chlorid- oder Bromidsalz resul-

tiert eine Tetrahydrat-Verbindung, welche mit wasserentziehenden Mitteln in ein Monohydrat übergeführt werden kann. Die spektroskopischen Daten für die Fe(II)-Komplexe mit den Liganden IVa-f unterscheiden sich sehr wenig; sie werden auch wenig beeinflusst, wenn als Lösungsmittel H₂O, MeOH, EtOH oder eine Mischung davon verwendet wird. Die Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich liegen bei 570 nm, der molare Extinktionskoeffizient bei 25000 l cm⁻¹ mol⁻¹. Die Daten für den Fe(II)-Komplex mit Terpyridin I sind: Absorptionsmaximum bei 500 nm, molarer Extinktionskoeffizient 11 300 l cm⁻¹ mol⁻¹ [7].

Synthese der RuX₂-Komplexe der Terpyridine IVa-IVf. Auch für Herstellung dieser Komplexe wurde nicht nach Literaturangaben gearbeitet [6][10][11], sondern diese abgeändert. Das gewünschte Terpyridin wird mit RuCl₃ in wasserhaltigem EtOH während 100 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Ru(III)-Kation wird mit EtOH als Reduktionsmittel ins Ru(II)-Kation übergeführt und sofort komplexiert. Es resultiert eine stark orangerot gefärbte Lösung. Die Aufarbeitung erfolgt wie beim Eisenkomplex. Mit Chlorid als Gegenion kristallisieren die Rutheniumkomplexe als Tetrahydrat-Verbindung. Auch bei diesen Komplexen erfährt das Absorptionsmaximum praktisch keine Verschiebung, wenn als Lösungsmittel H₂O, MeOH, EtOH oder eine Mischung davon verwendet wird. Mit den Liganden IVa-f liegt das Absorptionsmaximum immer bei 490 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von ca. 29000 l cm⁻¹ mol⁻¹. Für den Ru(II)-Komplex mit 2,6-Bis(1'-pyridyl)-4-phenylpyridin wurde ein Extinktionskoeffizient von 24 200 l cm⁻¹ mol⁻¹ bei 490 nm mitgeteilt [10]. 1968 wurde gefunden, dass diese Rutheniumterpyridin-Komplexe bei tiefen Temperaturen lumineszieren [12] [10]. Der Ru(II)-Komplex mit dem Liganden IVa besitzt ebenfalls zwei Lumineszenzbanden bei 632 und 689 nm; gemessen in einem Äthanol-Glas bei 77 K.

4. Experimentelles. – 1. *2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-methoxyphenyl)pyridin (IVa).* In einem 500 ml Rundkolben wurden 71 g Acetamid, 46 g Ammoniumacetat, 5,4 g Anisaldehyd (0,04 mol) und 9,7 g 2-Acetylpyridin (0,08 mol) unter Rühren während 2 Std. bei 180° unter Rückfluss gekocht. In das noch 120° warme Reaktionsgemisch wurden 35 g NaOH gelöst in H₂O (75 ml) durch den Rückflusskühler zugegeben und für weitere 2 Std. ohne Rühren gekocht. Noch warm wurde die Flüssigkeit abdekantiert und einmal mit H₂O gewaschen. Die schwarze, gummiartige Substanz wurde unter Erwärmen und Rühren in möglichst wenig Eisessig gelöst. In die heisse Lösung wurde eine äquiv. Menge HBr (48% in H₂O) zugegeben und stehengelassen. Filtration durch eine Porzellannutsche lieferte das hellgelbe Hydrobromidsalz. In einem Becherglas wurde das Salz mit H₂O versetzt, und unter Rühren wurde 4N KOH zugegeben bis der pH-Wert 7-8 betrug. Die graue, trübe Suspension wurde mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die goldgelbe, org. Phase wurde eingengt und der Rückstand aus abs. EtOH umkristallisiert. Es resultierten 3,45 g (25%) hellbeige (fast weisse) Nadelchen mit einem Schmp. von 153-154°. IR (KBr): 3055w, 3015w, 2965w, 2935w, 2840w, 1600s, 1585s, 1565s, 1545m, 1520s, 1470s, 1440s, 1420m, 1390s, 1360w, 1300m, 1290m, 1265s, 1230m, 1185s, 1110m, 1075m, 1040m, 1020m, 990m, 885m, 835s, 790s, 740m, 730m, 680m, 660m, 650w, 620m, 565m, 515m, 400m. ¹H-NMR (60MHz, CDCl₃): 8,7 (m, 6H); 8,1-7,7 (m, 4H); 7,5-7,0 (m, 4H); 3,9 (s, 3H). MS (100°): 341(3), 340(24), 339 (100, M⁺), 338(11), 325(8), 324(35), 308(10), 297(7), 296(26), 295(17), 294(10), 269(5), 268(9), 267(5), 261(16), 219(5), 218(18), 217(11), 216(7), 192(6), 191(13), 190(8), 163(5), 148(10), 78(18), 63(5), 51(7). C₂₂H₁₇N₃O, M.G.: 339,26.

2. *2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-chlorphenyl)pyridin (IVb).* Acetamid (35,5 g) Ammoniumacetat (23 g) 4-Chlorbenzaldehyd (2,8 g) und 2-Acetylpyridin (4,85 g) werden wie unter 1 umgesetzt. Es resultieren 1,55 g (23%) weisse Nadelchen mit einem Schmp. von 168-169°. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 8,7 (m, 6H); 8,0-7,7 (m, 4H); 7,6-7,2 (m, 4H). MS (60°): 347(7), 345 (33, M⁺(³⁷Cl)), 344(30), 343 (100, M⁺(³⁵Cl)), 342(22), 317(5), 315(12), 309(16), 308(68), 307(10), 306(12), 281(5), 280(6), 279(10), 267(11), 266(7), 265(33), 240(9), 238(10), 230(11), 229(23), 205(11), 204(15), 203(17), 202(12), 201(10), 177(7), 176(12), 175(10), 174(5), 151(6), 150(6), 136(5),

127(5), 126(9), 103(18), 101(6), 99(6), 98(5), 87(6), 79(11), 78(54), 76(7), 75(10), 74(9), 63(5), 51(5), 50(12). $C_{21}H_{14}ClN_3$, M.G.: 343,73.

3. 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-bromphenyl)pyridin (IVc). Analoges Vorgehen wie bei Substanz IVb, nur wurden 3,70 g p-Brombenzaldehyd (0,02 mol) eingesetzt. Die Ausbeute betrug 1,6 g (20%) einer weissen Substanz mit einem Schmp. von 140–141°. 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 8,7 (m, 6H); 8,1–7,6 (m, 6H); 7,5–7,2 (m, 2H). MS (100°): 391(2), 390(23), 389(91, M^+ (^{81}Br)), 388(36), 387 (92, M^+ (^{79}Br)), 386(15), 361(8), 359(8), 311(19), 309(25), 308(100), 307(21), 306(26), 305(5), 281(9), 280(12), 279(18), 230(18), 229(41), 228(5), 205(9), 204(20), 203(21), 202(14), 201(10), 177(8), 176(12), 175(9), 154(8), 152(5), 151(7), 150(5), 127(5), 126(7), 101(6), 99(5), 87(5), 79(6), 78(27), 75(7), 74(5), 51(5). $C_{21}H_{14}BrN_3$, M.G.: 388,23.

4. 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-tolyl)pyridin (IVd). Analoges Vorgehen wie bei Substanz IVa, nur wurden 4,85 g 4-Tolylaldehyd (0,04 mol) eingesetzt. Es wurden 3,9 g (30%) schwach rosafarbene Nadelchen mit einem Schmp. von 158–159° erhalten. IR (KBr): 3050w, 3015w, 2915w, 1605m, 1585s, 1570s, 1545m, 1520m, 1465s, 1440m, 1410m, 1385s, 1260w, 1180w, 1110w, 1070w, 1040m, 990m, 885m, 820s, 790s, 780s, 740m, 730s, 680m, 660m, 615m, 560w, 500m, 400m. 1H -NMR (60 MHz, CS_2): 8,9–8,5 (m, 6H); 8,2–7,6 (m, 4H); 7,4–7,1 (m, 4H), 2,4 (s, 3H). MS (20°): 325(3), 324(26), 323 (100, M^+), 322(29), 321(5), 309(4), 308(19), 306(5), 296(4), 295(13), 279(4), 246(9), 245(45), 244(6), 243(8), 242(5), 230(5), 229(11), 219(5), 218(16), 217(10), 216(7), 205(5), 204(7), 203(6), 276(4), 151(4), 139(4), 105(8), 87(5), 79(5), 78(30), 75(5), 74(7), 64(6), 61(5), 51(8), 50(5). $C_{22}H_{17}N_3$, M.G.: 323,25.

5. 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-brommethylphenyl)pyridin (IVe). Die Bromierung der Seitenkette wurde mit N-Bromsuccinimid (NBS) photokatalytisch durchgeführt. Verbindung IVd (4,2 g, 0,013 mol) wurde in einem 500 ml Birnenkolben mit 2,3 g NBS, 50 ml CCl_4 sowie einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid vorgelegt, im Wasserbad unter Rückfluss erhitzt und dann während 4 Std. mit einer Xe-Lampe belichtet. Die kalte, orangefarbene Lösung mit rotbraunen Klumpen wurde filtriert und zweimal mit H_2O ausgeschüttelt. Die trübe, gelbe org. Phase wurde getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde aus EtOH/Aceton 2:1 umkristallisiert. Es wurden 3,8 g (72%) schwach hellgelbe Nadelchen mit einem Schmp. von 162–163° (Zersetzung) erhalten. IR (KBr): 3080w, 3050w, 3010w, 1605m, 1585s, 1570s, 1550m, 1520m, 1470s, 1445m, 1420m, 1390s, 1270m, 1225m, 1205m, 1125w, 1095w, 1080w, 1040m, 990m, 850w, 840m, 790s, 740m, 735m, 685m, 660m, 620w, 595m, 495w, 400m. 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 8,7 (m, 6H); 8,2–7,7 (m, 4H); 7,6–7,2 (m, 4H); 4,5 (s, 2H). MS (115°): 404(2), 403(10, M^+ (^{81}Br)), 402(3), 401(10, M^+ (^{79}Br)), 343(7), 324(11), 323(56), 322(100), 321(15), 320(11), 319(5), 309(5), 308(15), 307(5), 306(6), 295(7), 245(20), 244(15), 243(15), 242(10), 229(8), 218(9), 217(11), 216(9), 205(5), 204(5), 203(5), 189(6), 161(8), 82(19), 81(8), 80(20), 79(8), 78(19), 51(6). $C_{22}H_{16}BrN_3$, M.G.: 402,24.

6. 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-hydroxyphenyl)pyridin (IVf). 1. Methode. Ausgehend von IVa wird durch Ätherspaltung die Hydroxyverbindung hergestellt; 1,0 g Substanz IVa wurden in 10 ml Eisessig gelöst (kalt) und mit 10 ml HBr (48% in H_2O) während 3 Std. bei 130° unter Rückfluss gekocht. Die dunkle Lösung (mit Ausfällung) wird mit NaOH (20proz.) basisch gemacht (pH-Wert 10–11) und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt, um nicht umgesetzte Methoxyverbindung zu entfernen. Mit verd. HCl wurde ein pH-Wert von 5–6 eingestellt und mit BuOH ausgeschüttelt, bis die wässr. Phase mit Fe(II)-Ionen keine violette Farbreaktion mehr zeigte. Die vereinigten org. Phasen wurden eingeeengt und der Rückstand aus EtOH/BuOH 1:1 umkristallisiert. Es resultierten 0,68 g (71%) feine, weisse Nadelchen mit einem Schmp. von 285–290° (Zersetzung).

2. Methode. Es wurde wie bei Synthese von IVb verfahren und 2,45 g (0,02 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd eingesetzt. Nach dem Kochen unter Rückfluss und Verkochen mit NaOH wurde abgenutscht, die bräunliche, körnige Substanz in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst und mit der äquimolaren Menge HBr (48% in H_2O) versetzt und stehengelassen. Nach dem Kühlen im Eisbad wurde durch eine Porzellannutsche abgesogen, der grünlich metallisch schimmernde Kristallbrei mit H_2O aufgeschlämmt und durch Zugabe von 4N KOH-Lösung der pH-Wert der Lösung auf 5–6 gebracht. Im Scheidetrichter wurde mit BuOH ausgeschüttelt (die erste BuOH-Portion war grün gefärbt, die zweite orange und die dritte gelb). Die vereinigten org. Phasen wurden eingeeengt und der Rückstand aus EtOH/BuOH 1:1 umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1,4 g (22%) elfenbeinfarbige Nadelchen mit einem Schmp. von 280–285° (Zersetzung). IR (KBr): 3070w, 3050w, 3020w, 1615m, 1605m, 1595s, 1585s, 1570s, 1550m, 1525s, 1470m, 1445s, 1400s, 1285m, 1280m, 1230m, 1185m, 1110m, 1080w, 1040w, 1005w, 990w, 890w, 835s, 790s, 750m, 740m, 730m, 685w, 660w, 630w, 570m, 515m, 400w. 1H -NMR (60 MHz, $(D_6)DMSO$): 9,0–8,6 (m, 6H); 8,3–7,4 (m, 6H); 7,2–6,9 (m, 2H); 5,0 (sehr br. s, 1H). MS (144°): 327(2), 326(23), 325(100, M^+), 324(26), 308(6), 297(17), 296(7), 248(9), 247(50), 221(6), 220(15), 219(6), 218(7), 192(9), 191(12), 190(7), 163(6), 78(22), 51(5). $C_{21}H_{12}N_3O$, M.G.: 325,24.

Die Arbeiten wurden im Rahmen der Projekte NP 2.883.80 und NR 2.901–0.83 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung durchgeführt. Wir danken der Ciba-Geigy AG für finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *G. Calzaferri & H. R. Grüniger*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 1112 (1979).
- [2] *G. T. Morgan & F. H. Burstall*, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20.
- [3] *R. L. Frank & R. P. Seven*, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2629 (1949).
- [4] *F. H. Case & T. J. Kasper*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5842 (1956).
- [5] *F. H. Case & W. A. Butte*, *J. Org. Chem.* **26**, 4415 (1961).
- [6] *G. T. Morgan & F. H. Burstall*, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1649.
- [7] *R. Hogg & R. G. Wilkins*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 341.
- [8] *Chemical Abstracts 10th Coll. Vol.*, 51444 CS.
- [9] *Z. Anal. Chem.* **172**, 136 (1960).
- [10] *M. L. Stone & G. A. Crosby*, *Chem. Phys. Lett.* **79**, 169 (1981).
- [11] *D. Rose & G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.* **1970** 1791.
- [12] *D. M. Klassen & G. A. Crosby*, *J. Chem. Phys.* **48**, 1853 (1968).