

Synthese, Struktur und optoelektronische Eigenschaften von *para*- und *meta*-Bismethylborylbenzol-Komplexen mit 5-Fluor-2-(2'-pyridyl)indol

Synthesis, Structure, and Optoelectronic Properties of *para*- and *meta*-Bismethylborylbenzene Complexes of 5-Fluoro-2-(2'-pyridyl)indole

Julia Heilmann-Brohl, Frauke Schödel, Michael Bolte, Matthias Wagner und Hans-Wolfram Lerner

Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany

Reprint requests to Dr. Hans-Wolfram Lerner. Fax: ++49-69-79829260.

E-mail: lerner@chemie.uni-frankfurt.de

Z. Naturforsch. **2011**, 66b, 1151 – 1160; received September 2, 2011

To examine their luminescence behavior, two air-stable BN addition compounds were synthesized by the reaction of 5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indole with 1,4- and 1,3-bis(bromo(methyl)boryl)benzene, respectively. Both BN adducts are luminescent. Their emission maxima (1,3-substituted BN adduct: 495 nm; 1,4-substituted BN adduct: 497 nm) are comparable with the value (490 nm) of the related mono-borylated benzene species, which is composed of a BPh₂ fragment and a 5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indole unit. The starting materials 1,4- and 1,3-bis(bromo(methyl)boryl)benzene were accessible by treatment of 1,4- or 1,3-bis(dibromoboryl)benzene with two equivalents of SnMe₄. In addition, the results of the X-ray structure analyses of the B,B'-bis-5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indolyl-complexed *meta*-bismethylborylbenzene fragment (**9**, triclinic, *P*1) as well as of 5-chloro-2-(2'-pyridyl)indole (**2**, monoclinic, *P*2₁/*c*) and 5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indole (**1**, orthorhombic, *Pca*2₁) are reported. The pyridylindole derivatives of this approach were synthesized by an optimized two-step procedure from 2-acetylpyridine and 4-fluoro- or 4-chlorophenylhydrazine hydrochloride.

Key words: BN Addition Compounds, 2-(2'-Pyridyl)indole Derivatives, Luminescence, X-Ray Structure Analysis

Einleitung

Additionsverbindungen mit B–N-Bindungen, die tetrakoordinierte Borzentren aufweisen, wurden in den letzten Jahren in großer Anzahl synthetisiert. Das Interesse an dieser Substanzklasse beruht darauf, dass Moleküle dieses Typs aufgrund ihres photolumineszenten Verhaltens ein vielfältiges Anwendungsspektrum finden. Beispielsweise besitzen Dipyrromethen-Addukte mit zweifach substituierten Borylgruppen wie BF₂⁺ (BODIPY: boron-dipyrromethene) [1] außerordentliche optische Eigenschaften. So zeichnen sich BODIPYs durch schmale, intensive Absorptions- und

Emissionsbanden, einen geringen Stokes Shift, hohe Photostabilität und vor allem hohe Quantenausbeuten aus [2–9]. Vertreter dieser Substanzklasse wurden erstmals im Jahre 1968 von Treibs und Kreuzer [10] synthetisiert. Das Interesse an diesen starken Fluorophoren und die damit verbundene Vielzahl beschriebener Derivate ist aber erst in der vergangenen Dekade stark gestiegen.

Auch andere Bor-Stickstoff-Addukte waren Gegenstand zahlreicher Studien. So synthetisierten Thummel *et al.* die BN-Addukte **I**, **II** sowie **IIIa–c** (Abb. 1) und untersuchten diese hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften [11]. Die in Abbildung 1 aufgeführten

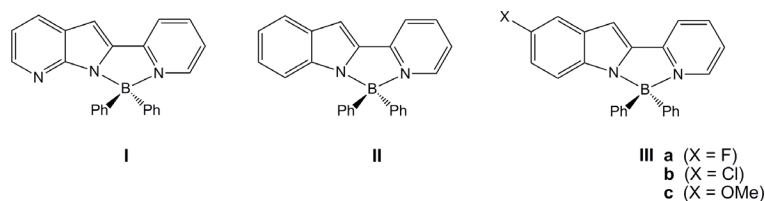
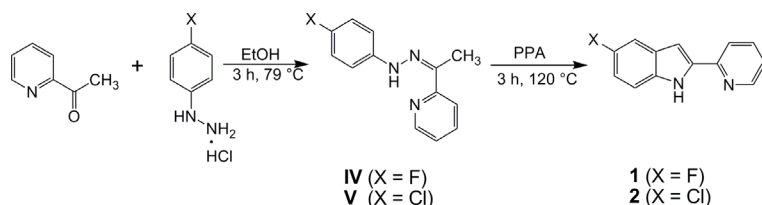


Abbildung 1. Bor-Stickstoff-Addukte auf der Basis von 2-(2'-Pyridyl)-7-azaindol, 2-(2'-Pyridyl)indol und 5-substituiertem 2-(2'-Pyridyl)indol (aus Lit. [11]).

Schema 1. Synthese der Pyridylindol-derivate **1** und **2**.

BN-Addukte zeigen Emissionsmaxima bei 476 nm (**I**), 516 nm (**II**), 490 nm (**IIIa**), 487 nm (**IIIb**) bzw. 532 nm (**IIIc**) mit Quantenausbeuten im Bereich von 0.20 bis 0.33.

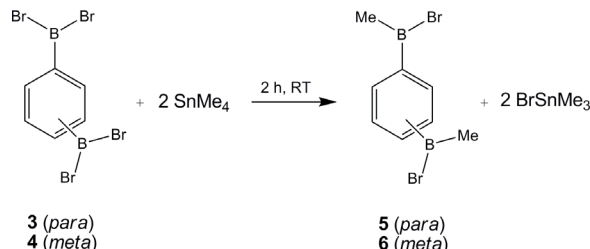
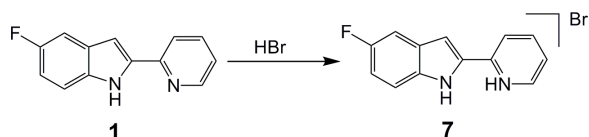
Im Gegensatz zu den Untersuchungen über die optischen Eigenschaften einkerniger borhaltiger Verbindungen von Thummel beschäftigt sich die vorliegende Studie mit der Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der analogen zweikernigen borhaltigen Farbstoffe. Konkret sollte die Änderung der optischen Eigenschaften durch die Erhöhung der Anzahl an aktiven Zentren in diesen Molekülen näher untersucht werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ligandsynthesen erfolgten in zwei Schritten: Das nach Kondensation von 4-Fluor- bzw. 4-Chlorphenylhydrazin-Hydrochlorid mit 2-Acetylpyridin resultierende Hydrazone wurde in Polyphosphorsäure (PPA) durch säureinduzierte [3,3]-Umlagerung (Fischer-Indolsynthese) gemäß Literaturvorschriften [11] zum entsprechenden Pyridylindol **1** bzw. **2** cyclisiert (Schema 1).

So ließ sich 2-Acetylpyridin mit einem geringen Überschuss an 4-Fluor- und 4-Chlorphenylhydrazin-Hydrochlorid in siedendem Ethanol zu den Hydrazonen **IV** und **V** umsetzen. Die dabei entstehenden Zwischenprodukte wurden ohne weitere Aufarbeitung analysenrein in Ausbeuten von 73 % (**IV**) bzw. 57 % (**V**) erhalten [12]. Die Pyridylindole **1** und **2** entstanden durch Erhitzen der Hydrazone **IV** bzw. **V** in einem Überschuss an Polyphosphorsäure (PPA) für 3 h auf 120 °C. Die nach der Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukte von **1** und **2** zeigten im ^1H -NMR-Spektrum eine Reihe von Verunreinigungen. Die Reinsubstanzen konnten jedoch durch Sublimation im Hochvakuum gewonnen werden. Die Ausbeuten betrugen hierbei 56 % für **1** und 88 % für **2** und überstiegen die in der Literatur angegebenen Werte deutlich (**1**: 39 %; **2**: 65 % [11]).

Die dibromborylierten Benzolderivate **3** und **4** (Schema 2) wurden aus 1,4- bzw. 1,3-Bis(trimethylsilyl)benzol und BBr_3 synthetisiert [13]. Die selekti-

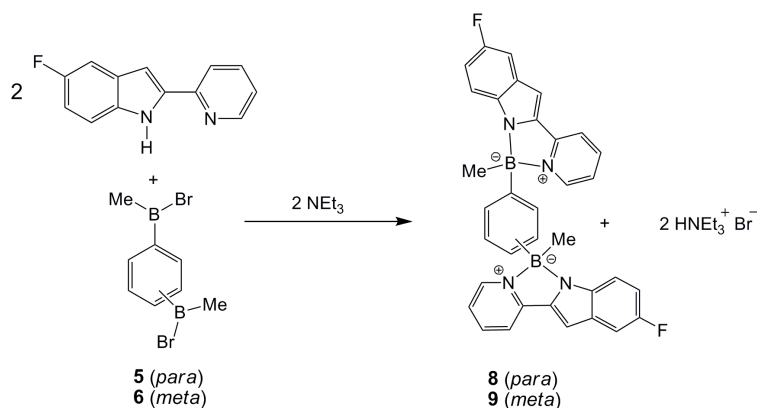
Schema 2. Einfachmethylierung der dibromborylierten Benzolderivate **3** und **4** mit SnMe_4 .Schema 3. Protonierung von **1**.

ve Einfachmethylierung konnte durch Einwirken einer stöchiometrischen Menge von SnMe_4 auf **3** und **4** bewerkstelligt werden. Konkret wurden **3** bzw. **4** in Pentan suspendiert, mit jeweils 2 Äquivalenten SnMe_4 versetzt und für 2 h bei RT gerührt (vgl. Schema 2).

Das Lösungsmittel wurde bei RT und das entstandene BrSnMe_3 bei 70 °C im Vakuum entfernt. Zurück blieben die gewünschten Produkte als Flüssigkeiten in einer Ausbeute von 83 % (**5**) bzw. nahezu 100 % (**6**).

Die Adduktbildung zwischen einem borylierten Kernbaustein und einem Pyridylindol-Liganden verläuft unter zusätzlicher HBr -Abspaltung. Setzt man die brommethylboryl-substituierten Benzole **5** oder **6** mit dem Pyridylindol **1** im Molverhältnis 1:2 bei RT um, so beobachtet man neben nicht umgesetztem Bisborylbenzol **5** bzw. **6** und den Addukten **8** und **9** überraschenderweise die Bildung des Pyridylindol-Hydrobromids **7** (Schema 3). Zur effizienteren Darstellung von **8** und **9** wurde deshalb vorteilhaft Triethylamin als milde Base eingesetzt, um das entstehende HBr abzufangen und das Reaktionsgleichgewicht so auf die Seite der Produkte zu verschieben (Schema 4).

Wie in Schema 4 aufgeführt, kommt es an jeder Borylgruppe zur Ausbildung zweier B–N-Bindungen und


 Schema 4. Synthese der Bor-Stickstoff-Addukte **8** und **9**.

zur Abspaltung eines Bromid-Ions, das als Triethylammoniumsalz ausfällt. Dadurch erhält man ladungsneutrale Addukte, in denen tetrakoordinierte Borzentren vorliegen, welche eine chirale Konfiguration besitzen. Grundsätzlich besteht im Falle der diborylierten Derivate **8** und **9** daher die Möglichkeit zur Ausbildung der *meso*-Form mit unterschiedlichen Konfigurationen an beiden Boratomen (*R,S*) oder eines Enantiomerengemischs mit jeweils gleicher Konfiguration an beiden Borzentren [(*S,S*) und (*R,R*)]. Während die Adduktbildung am ersten Borzentrum ohne Bevorzugung einer bestimmten Konfiguration ablaufen sollte, ist für die zweite Adduktbildung eine chirale Induktion möglich. Diese könnte vor allem im Fall des 1,3-substituierten Benzolkerns eine Rolle spielen, da hier die sterische Wechselwirkung der beiden Borylsubstituenten größer ist.

Die Synthese von **8** und **9** erfolgte durch Lösen des Pyridylindol-Liganden **1** in Toluol, Zugabe von Triethylamin bei RT und anschließende Umsetzung mit dem entsprechenden borylierten Benzol. Das Einsetzen der Reaktion war durch die Abscheidung eines Niederschlags zu erkennen. Dieser mikrokristalline Niederschlag wurde abgetrennt und gesammelt. Durch ^1H -NMR-Spektroskopie zeigte es sich, dass der Niederschlag neben dem jeweiligen B-N-Addukt auch Triethylammoniumbromid enthielt. Durch Aufnehmen des Niederschlags in CH_2Cl_2 und Rühren mit einer gesättigten wässrigen Na_2CO_3 -Lösung konnte das Triethylammoniumbromid in NEt_3 und NaBr überführt werden. Das erhaltene Triethylamin ließ sich hierbei aus der organischen Phase im Vakuum vollständig entfernen. Interessanterweise besitzen die als Feststoffe zurückbleibenden Addukte **8** und **9** unterschiedliche Löslichkeiten. Während die auf dem unsymmetrischeren *meta*-borylierten Benzol beruhende

Verbindung **9** in CH_2Cl_2 mäßig gut löslich ist, erweist sich das symmetrischere Addukt **8** als wenig löslich in CH_2Cl_2 und Methanol und als mäßig löslich in THF, DMF und Wasser.

Die dargestellten Verbindungen **8** und **9** wurden mittels ^1H -, ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht. Im Gegensatz zum ^1H -NMR-Spektrum des freien Liganden **1** beobachtet man im Fall von **8** und **9** kein Signal im Bereich von 10–12 ppm, was eine erfolgreiche Adduktbildung anzeigt. Weiterhin ist eine deutliche Verschiebung der Resonanzen der Methylgruppen an den Boratomen zu erkennen. Während in den ^1H -NMR-Spektren der methylbromoborylierten Benzole **5** und **6** das Signal der Methylgruppen bei 1.18 bzw. 1.21 ppm erscheint, sind die entsprechenden Resonanzen von **8** und **9** bei 0.45 bzw. 0.46 ppm zu finden. Diese Hochfeldverschiebung um etwa 0.7 ppm steht im Einklang mit einer Tetrakoordination der Borzentren von **8** und **9** hervorgerufen durch den Chelatliganden **1**. Mit Hilfe von H,H-COSY-Spektren konnten die ^1H -NMR-Signale sowohl von **8** als auch von **9** vollständig zugeordnet werden. Interessanterweise zeigen diese Spektren keinen Hinweis auf die Entstehung eines Diastereomerenpaares, da jeweils nur ein Signalatz zu erkennen ist. Die Adduktbildung scheint demnach diastereoselektiv abzulaufen. Die ^{11}B -Resonanzen der Bis(methylbromoboryl)benzole **5** und **6** liegen bei 72.1 bzw. 71.2 ppm, demgegenüber weisen **8** und **9** Signale bei 4.5 bzw. 4.9 ppm auf, was auf das Vorliegen von Substanzen mit vierfach koordinierten Boratomen hinweist.

Einkristalle des Pyridylindols **1** wurden aus einer Chloroformlösung durch langsames Einengen des Lösungsmittels gewonnen (orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$). Die Festkörperstruktur von **1** weist in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch

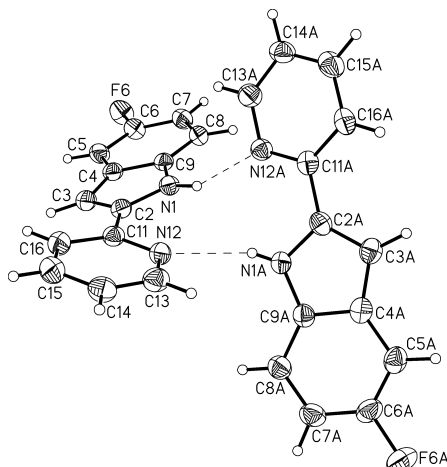


Abbildung 2. Struktur eines Dimers des Pyridylindols **1** (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)–C(9) 1.373(6), N(1)–C(2) 1.376(6), C(6)–F(6) 1.370(5), C(11)–N(12) 1.339(6), N(12)–C(13) 1.338(6); C(9)–N(1)–C(2) 109.2(3), C(5)–C(6)–F(6) 117.6(4), C(5)–C(6)–C(7) 124.4(4), F(6)–C(6)–C(7) 118.0(4), C(13)–N(12)–C(11) 118.7(4).

unabhängige Moleküle auf, die miteinander ein Dimer ausbilden (Abbildung 2). Die Verknüpfung der Dimer erfolgt jeweils über Wasserstoffbrücken zwischen dem Indolyl-N- und dem Pyridyl-N-Atom [N(1)–H(1)···N(12A) = 2.09 Å; N(1A)–H(1A)···N(12) = 2.14 Å]. Die Moleküle des Dimers sind gegeneinander verdreht angeordnet; der Winkel zwischen zwei durch die Moleküle gelegten Ebenen beträgt 63.4°.

Der Indolyl- und der Pyridyl-Ring von **1** liegen nicht in einer Ebene [N(1)–C(2)–C(11)–N(12) = –22.1(6)° (Molekül A) bzw. –13.0(6)° (Molekül B)]. Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1** unterscheiden sich lediglich im Torsionswinkel N(1)–C(2)–C(11)–N(12), die übrigen strukturellen Parameter sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Daher werden nachfolgend nur die Strukturparameter eines Moleküls diskutiert. Die Länge der zentralen C–C-Bindung beträgt C(2)–C(11) = 1.467(6) Å. Die Länge der C–F-Bindung C(6)–F(6) = 1.370(5) Å stimmt mit dem Wert der Bindung des Hydrazons **IV** überein [C(14)–F(14) = 1.376(5) Å] [12].

Die Koordinationssphäre an C(11) weicht geringfügig von der idealen sp^2 -Geometrie ab [C(2)–C(11)–N(12) = 117.2(4)°, C(2)–C(11)–C(16) = 121.3(4)°, N(12)–C(11)–C(16) = 121.5(4)°, Summe der Winkel um C(11) = 360.0°]. Die Abbildung 3 zeigt das Kristallpackungsschema von **1**. Man erkennt, dass die Pyridyl-Ringe ebenso wie die Indolyl-Ringe

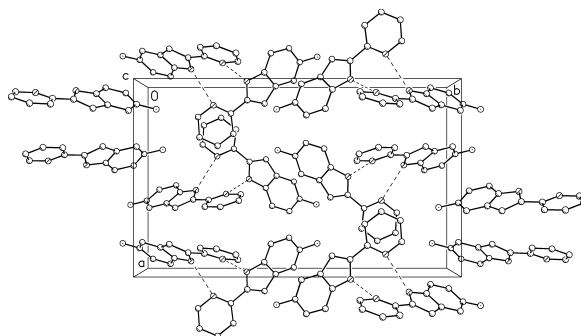


Abbildung 3. Molekülpackungsschema von **1**.

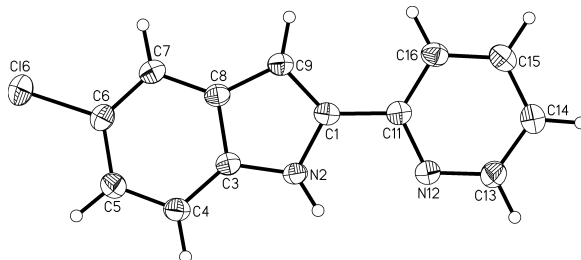
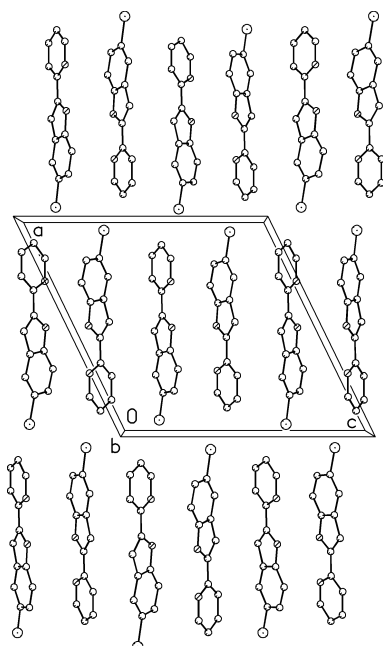


Abbildung 4. Struktur des Pyridylindols **2** (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–N(2) 1.3783(14), C(1)–C(9) 1.3787(16), C(1)–C(11) 1.4668(16), N(2)–C(3) 1.3760(15), C(6)–Cl(6) 1.7534(13), C(11)–N(12) 1.3471(15), N(12)–C(13) 1.3399(16); N(2)–C(1)–C(9) 109.04(10), N(2)–C(1)–C(11) 118.61(10), C(9)–C(1)–C(11) 132.34(11), C(3)–N(2)–C(1) 109.77(10), C(7)–C(6)–C(5) 123.37(11), C(7)–C(6)–Cl(6) 118.87(9), C(5)–C(6)–Cl(6) 117.76(9), N(12)–C(11)–C(16) 122.73(11), N(12)–C(11)–C(1) 115.08(10), C(16)–C(11)–C(1) 122.19(11), C(13)–N(12)–C(11) 117.34(11).

zweier benachbarter Moleküle jeweils übereinander liegen.

Hellgelbe Kristalle des Pyridylindols **2** wurden aus einer Chloroform-Lösung durch langsames Einengen des Lösungsmittels erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

Der Indolyl-Ring und der Pyridyl-Ring von **2** (Abb. 4) nehmen anders als in **1** eine coplanare Konformation ein [N(2)–C(1)–C(11)–N(12) = –0.1(2)°]. Die Länge der zentralen Bindung C(1)–C(11) beträgt 1.467(1) Å und entspricht dem Wert für die analoge Bindung in **1**. Die Länge der C–Cl-Bindung [C(6)–Cl(6) = 1.753(1) Å] entspricht annähernd dem Wert dieser Bindung in **V** [1.748(1) Å] [11]. Die Winkel an C(11) weichen ähnlich wie bei **1** von 120° ab [C(1)–C(11)–N(12) = 115.1(1)°, C(1)–C(11)–C(16) = 122.2(1)°, N(12)–C(11)–C(16) = 122.7(1)°; Summe der Winkel um C(11) = 360.0°]. Der Innenwinkel am halogenierten C-Atom [C(5)–C(6)–C(7) = 123.4(1)°]

Abbildung 5. Schichtstruktur von **2**.

ist geringfügig größer als 120° . Dieser Effekt wurde auch bei **IV**, **IV** · 2MeOH [12] und **1** beobachtet, nicht aber bei **V** · MeOH [12].

In der Darstellung der Kristallpackung von **2** (Abb. 5) lässt sich eine Schichtstruktur erkennen. Die Moleküle ordnen sich dabei so an, dass der Indolyl-Ring eines Moleküls jeweils ober- bzw. unterhalb der Pyridyl-Ringe benachbarter Moleküle liegt.

Das Pyridylindol-hydrobromid **7** kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1/n$). Eine Ansicht sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **7** gibt Abbildung 6 wieder. Geeignete Einkristalle von **7** wurden aus einer Benzollösung bei RT gewonnen. Die Struktur des Hydrobromids **7** weist eine H-Brücke zwischen dem N-Atom des Pyridylrings und dem Bromid-Anion auf. Die weiteren strukturellen Parameter von **7** sind mit jenen von **1** vergleichbar.

Hellgelbe Kristalle der Verbindung **9** erhält man aus einer Dichlormethan-Lösung durch langsames Einengen des Lösungsmittels. Das Addukt **9** (Abb. 7) kristallisiert dabei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

Die Pyridylindol-Liganden von **9** stehen nahezu senkrecht auf der Ebene des Phenylrings [Interplanarwinkel an B(1) = 79.0° , an B(2) = 85.5°]. Die beiden chiralen Borzentren zeigen die gleiche Konfiguration. Der vermessene Einkristall enthält ein race-

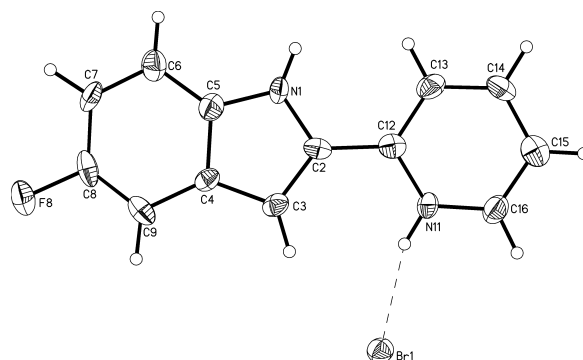


Abbildung 6. Festkörperstruktur von **7** (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: N(1)–C(5) 1.363(11), N(1)–C(2) 1.372(12), C(8)–F(8) 1.392(10), N(11)–C(16) 1.332(11), N(11)–C(12) 1.355(12); C(5)–N(1)–C(2) 109.6(7), C(3)–C(2)–N(1) 109.7(7), N(1)–C(2)–C(12) 121.6(7), C(3)–C(2)–C(12) 128.6(9), C(9)–C(8)–F(8) 118.0(8), C(9)–C(8)–C(7) 124.6(8), F(8)–C(8)–C(7) 117.3(9), C(16)–N(11)–C(12) 124.3(8), N(11)–C(12)–C(13) 115.9(8), N(11)–C(12)–C(2) 119.1(7), C(13)–C(12)–C(2) 125.1(8).

misches Gemisch [(*S,S*) und (*R,R*)] des Addukts **9**. Die Boratome sind jeweils verzerrt tetraedrisch von je zwei Stickstoffatomen und zwei Kohlenstoffatomen umgeben.

Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen der Indolyl-Ringe und dem jeweiligen Boratom betragen B(1)–N(21) = 1.571(2) Å und B(2)–N(51) = 1.567(2) Å. Sie sind um etwa 0.07 Å kürzer als die Bindungen zwischen den Pyridyl-Ringen und den Boratomen [B(1)–N(11) = 1.641(2) Å, B(2)–N(41) = 1.628(2) Å], was mit der negativen Ladung an den Indolyl-Stickstoffatomen und den daraus resultierenden besseren Donoreigenschaften im Vergleich zu den ungeladenen Pyridyl-Stickstoffatomen erklärt werden kann. Die beiden Bindungen zwischen den Borylsubstituenten und dem Arylring sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich und mit 1.629(2) bzw. 1.627(2) Å deutlich länger als in 1,3-Bis(di-bromoboryl)benzol **6** [6: C(1)–B(1) = 1.543(9) Å, C(3)–B(2) = 1.526(9) Å]. Die Längen der C–C-Bindungen zwischen den Pyridyl- und Indolyl-Ringsystemen betragen C(12)–C(22) = 1.450(2) bzw. C(42)–C(52) = 1.457(2) Å und sind im Vergleich zu den Bindungslängen im freien Liganden **1** [C(2)–C(11) = 1.467(6) Å] unverändert. Die Bisswinkel der Chelatliganden betragen N(21)–B(1)–N(11) = $94.3(1)^\circ$ und N(51)–B(2)–N(41) = $94.5(1)^\circ$. Die Winkel zwischen Indolyl-Stickstoff und Methylgruppe liegen bei $115.0(2)^\circ$ bzw. $113.7(1)^\circ$, die übrigen Win-

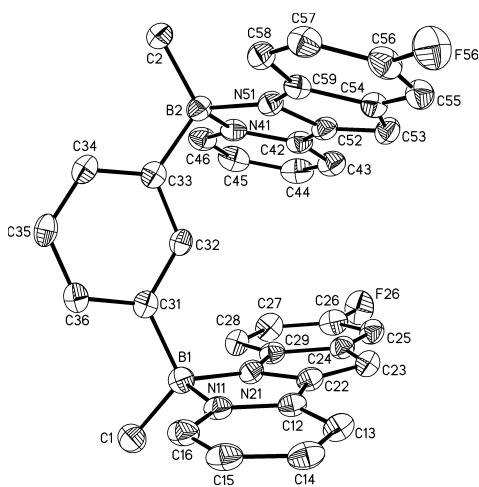


Abbildung 7. Festkörperstruktur von Verbindung **9** (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Die Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B(1)–N(21) 1.571(2), B(1)–C(1) 1.603(3), B(1)–C(31) 1.629(2), B(1)–N(11) 1.641(2), B(2)–N(51) 1.567(2), B(2)–C(2) 1.611(2), B(2)–C(33) 1.627(2), B(2)–N(41) 1.628(2), N(11)–C(16) 1.348(2), N(11)–C(12) 1.369(2), N(21)–C(22) 1.375(2), N(21)–C(29) 1.381(2), C(26)–F(26) 1.377(2), N(41)–C(46) 1.347(2), N(41)–C(42) 1.360(2), N(51)–C(59) 1.373(2), N(51)–C(52) 1.379(2), C(56)–F(56) 1.372(2); N(21)–B(1)–C(1) 114.96(15), N(21)–B(1)–C(31) 111.38(13), C(1)–B(1)–C(31) 116.26(14), N(21)–B(1)–N(11) 94.26(12), C(1)–B(1)–N(11) 110.28(14), C(31)–B(1)–N(11) 107.21(13), N(51)–B(2)–C(2) 113.70(14), N(51)–B(2)–C(33) 111.09(13), C(2)–B(2)–C(33) 117.02(14), N(51)–B(2)–N(41) 94.47(12), C(2)–B(2)–N(41) 111.42(13), C(33)–B(2)–N(41) 106.64(13), C(16)–N(11)–C(12) 119.87(14), C(16)–N(11)–B(1) 127.42(14), C(12)–N(11)–B(1) 112.69(13), N(11)–C(12)–C(13) 121.15(15), N(11)–C(12)–C(22) 108.68(14), C(13)–C(12)–C(22) 130.15(15), C(22)–N(21)–C(29) 106.83(13), C(22)–N(21)–B(1) 113.86(13), C(29)–N(21)–B(1) 138.84(14), N(21)–C(22)–C(23) 112.23(14), N(21)–C(22)–C(12) 109.72(14), C(23)–C(22)–C(12) 138.02(15), C(25)–C(26)–F(26) 118.67(16), C(25)–C(26)–C(27) 124.28(16), F(26)–C(26)–C(27) 117.05(16), C(46)–N(41)–C(42) 120.36(15), C(46)–N(41)–B(2) 126.41(14), C(42)–N(41)–B(2) 113.11(13), N(41)–C(42)–C(43) 120.59(16), N(41)–C(42)–C(52) 108.64(14), C(43)–C(42)–C(52) 130.77(16), C(59)–N(51)–C(52) 107.31(13), C(59)–N(51)–B(2) 138.48(14), C(52)–N(51)–B(2) 113.76(14), C(53)–C(52)–N(51) 111.86(15), C(53)–C(52)–C(42) 138.89(15), N(51)–C(52)–C(42) 109.23(14), F(56)–C(56)–C(55) 118.68(16), F(56)–C(56)–C(57) 116.92(16), C(55)–C(56)–C(57) 124.39(16).

kel an B(1) bzw. B(2) betragen N(21)–B(1)–C(31) = 111.4(1)°, C(31)–B(1)–N(11) = 107.2(1)°, N(21)–B(1)–N(11) = 94.3(1)° bzw. N(51)–B(2)–C(33) = 111.1(1)°, C(33)–B(2)–N(41) = 106.7(1)°, N(51)–

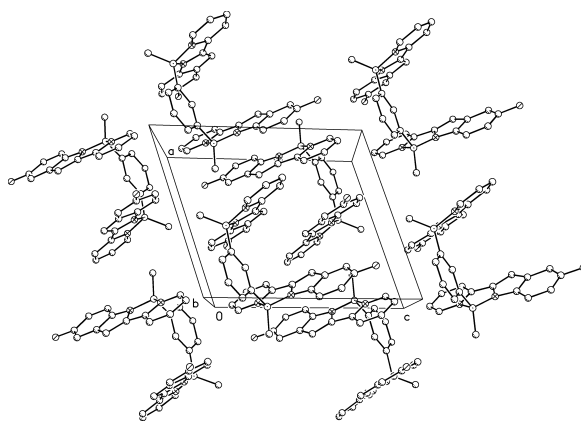


Abbildung 8. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von **9**.

B(2)–N(41) = 94.5(1)°. Die Torsionswinkel zwischen den Stickstoffatomen der Liganden betragen N(11)–C(12)–C(22)–N(21) = –4.3(2)° und N(41)–C(42)–C(52)–N(51) = –2.4(2)°; die Liganden kommen somit im Addukt der Planarität näher als im freien Zustand [**1**: N(1)–C(2)–C(11)–N(12) = 22.1(6)°]. Die Elementarzelle des Kristalls enthält zwei Moleküle von **9**, die jeweils ein Enantiomerenpaar bilden (Abb. 8). Die Liganden zweier benachbarter Addukte sind dabei parallel zueinander ausgerichtet.

Eine Untersuchung der freien Liganden im UV/Vis-Spektrometer zeigt scharfe Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich bei 328 (**1**) bzw. 329 nm (**2**). Die Extinktionskoeffizienten betragen 34400 L mol^{–1} cm^{–1} (**1**) bzw. 33500 L mol^{–1} cm^{–1} (**2**). Die Emissionsspektren zeigen Banden bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}$ = 381 (**1**) bzw. 377 nm (**2**).

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum des Addukts **8** zeigt eine breite Absorptionsbande mit zwei Maxima bei 362 (ϵ = 27400) und 336 nm (ϵ = 27000 L mol^{–1} cm^{–1}) sowie einer Schulterbande im Bereich von 310 nm. Verglichen mit der Absorption des freien Liganden **1** bedeutet dies eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 34 nm zu höheren Wellenlängen. Die Extinktionskoeffizienten sind niedriger als die des Liganden. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **9** weist eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 362 nm (ϵ = 25300 L mol^{–1} cm^{–1}) und eine Schulterbande im Bereich von 310 nm auf. Verglichen mit dem Spektrum des freien Liganden **1** bedeutet dies eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 34 nm zu höheren Wellenlängen.

Die Abbildung 9 zeigt die Emissionsspektren der Addukte **8** und **9** nach Anregung mit einer

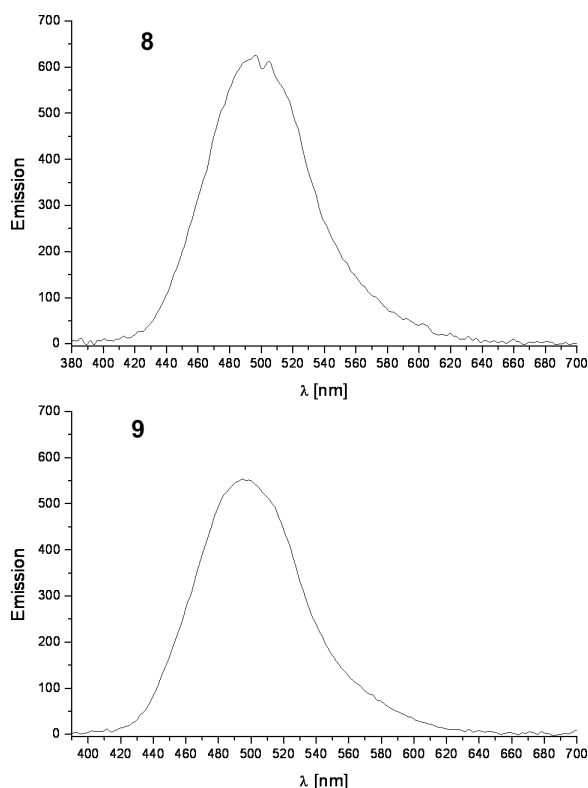


Abbildung 9. Emissionsspektren von **8** ($\lambda^{\text{Exc}} = 362$ nm, $\lambda^{\text{Em}} = 497$ nm) und **9** ($\lambda^{\text{Exc}} = 362$ nm, $\lambda^{\text{Em}} = 495$ nm).

Wellenlänge von 362 nm. Es ist eine intensive Lumineszenz bei 497 nm für **8** bzw. 495 nm für **9**, d. h. im blau-grünen Bereich des sichtbaren Spektrums, zu beobachten.

Die Wellenlängen der Emissionen zeigen, dass die Adduktbildung eine bathochrome Verschiebung vom nahen UV-Bereich (für **1**) in den blau-grünen Bereich des sichtbaren Spektrums (für **8** und **9**) bewirkt. Die Wellenlänge der Emission beider Addukte ist nahezu identisch (Abb. 9). Ein Vergleich der Emissionswellenlängen der zweikernigen Addukte **8** und **9** ($\lambda^{\text{Em}} = 497$ bzw. 495 nm) und des von Thummel *et al.* beschriebenen einkernigen Bor-Stickstoff-Addukts **IIIa** ($\lambda^{\text{Em}} = 490$ nm) [11] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Werte, d. h. eine Änderung der Substituenten (Phenyl vs. Methyl, Phenyl vs. *para*-Phenyl, *para*-Phenyl vs. *meta*-Phenyl) am Borzentrum der Additionsverbindungen mit 5-Fluor-2-(2'-pyridyl)indol führt zu keiner wesentlichen Änderung der beobachteten Emissionswellenlänge. Somit kann das Vorliegen von kooperativen Effekten bezüglich ihres optischen Absorptions- bzw. Emissionsverhaltens

für die Additionsverbindungen **8** und **9** ausgeschlossen werden.

Es ist jedoch festzuhalten, dass **8** und **9** intensitätsstarke Banden im blauen Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums zeigen. Sie sind daher interessante Luminophore für die Herstellung der besonders gesuchten blauen Leuchtdioden.

Experimenteller Teil

Toluol wurde mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch über diesen Stoffen abdestilliert. Nach Literaturvorschriften wurden die Hydrazone **IV** bzw. **V** [12] und die Bis(dibromboryl)benzolderivate **3** bzw. **4** [13] synthetisiert. Für die Messung von NMR-Spektren standen die Kernresonanzspektrometer Bruker AM 250, Bruker DPX 250, Bruker Avance 300 und Bruker Avance 400 zur Verfügung. ESI-Massenspektren wurden an einem VG PLATFORM II-Massenspektrometer aufgenommen. Absorptions-UV/Vis-Spektren wurden an verdünnten Probenlösungen in DMF mit einem Varian CARY-50 Scan-UV-Visible Spectrophotometer aufgezeichnet. Die Aufnahme der Emissions-Spektren erfolgte an verdünnten Probenlösungen in DMF an einem Perkin Elmer LS 50 B Fluoreszenz-Spektrometer.

Darstellung von 5-Fluor-2-(2'-pyridyl)indol (**1**)

Eine Mischung aus **IV** [12] (2.00 g, 7.53 mmol) und Polyphosphorsäure (PPA; 26.00 g) wurde für 3 h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde eine 10 %-ige NaOH-Lösung zugegeben bis ein pH-Wert von 14 erreicht war. Die Mischung wurde mit CH_2Cl_2 (4×50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung (2×20 mL) digeriert und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten, aus dem **1** durch Sublimation bei 110 °C/ 10^{-3} Torr als gelblich-brauner Feststoff isoliert wurde. Ausbeute: 0.84 g (53 %). Für die Strukturbestimmung taugliche Kristalle wurden aus einer Chloroform-Lösung durch langsames Einengen des Lösungsmittels erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 11.71$ (n. a., 1H; N-H), 8.59 (ddd, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 4.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, $^5J(\text{H,H}) = 1.0$ Hz; H-6'), 7.92 (dd, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.1$ Hz; H-3'), 7.82 (ddd, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz; H-4'), 7.41 (n. a., 1H; H-7), 7.31–7.25 (m, 2H; H-5', H-6), 7.09 (dd, 1H, $^4J(\text{H,N-H}) = 2.2$ Hz, $^5J(\text{H,H}) = 0.8$ Hz; H-3), 6.93 (ddd, 1H, $^3J(\text{H,F}) = 9.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.6$ Hz; H-4). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 157.2$ (d, $^1J(\text{C,F}) = 231.9$ Hz; C-5), 150.0 (C-2'), 149.6 (C-6'), 138.9 (C-2), 137.1 (C-4'), 133.9 (C-8), 128.5 (d, $^3J(\text{C,F}) = 10.5$ Hz; C-9), 122.5 (C-5'), 120.0 (C-3'), 113.0 (d, $^3J(\text{C,F}) = 9.8$ Hz; C-7), 110.6 (d, $^2J(\text{C,F}) = 26.3$ Hz; C-4), 104.9 (d, $^2J(\text{C,F}) =$

23.1 Hz; C-6), 100.6 (d, $^4J(\text{C},\text{F}) = 4.9$ Hz; C-3). – ^{19}F -NMR (235.3 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -125.0$. – ESI^+ : m/z (%) = 212.9 (100) $[\text{M}]^+$.

Darstellung von 5-Chlor-2-(2'-pyridyl)indol (**2**)

Eine Mischung aus **V** [12] (2.00 g, 7.09 mmol) und Polyphosphorsäure (PPA; 12.00 g) wurde für 3 h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde eine wässrige 10 %-ige NaOH-Lösung zugegeben, bis ein pH-Wert von 14 erreicht war. Die Mischung wurde mit CH_2Cl_2 (3×50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl-Lösung (2×20 mL) digeriert und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein orange-brauner Feststoff erhalten, aus dem **2** durch Sublimation bei 110 °C/ 10^{-3} Torr als hellgelber Feststoff isoliert wurde. Ausbeute: 1.42 g (88 %). Einkristalle wurden aus einer Chloroform-Lösung durch langsames Einengen des Lösungsmittels erhalten. – ^1H -NMR (250.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 11.86$ (s, 1H; N-H), 8.64 (ddd, 1H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.9$ Hz; $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.6$ Hz, $^5J(\text{H},\text{H}) = 0.9$ Hz; H-6'), 7.99 (d, 1H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$ Hz; H-3'), 7.88 (n. a., 1H; H-4'), 7.60 (d, 1H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 2.0$ Hz; H-4), 7.46 (d, 1H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.6$ Hz; H-7), 7.33 (n. a., 1H; H-5'), 7.13–7.09 (m, 2H; H-6, H-3). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 149.9$ (C-5), 149.2 (C-6'), 138.6 (C-2'), 137.1 (C-4'), 135.6 (C-2), 129.4 (C-8), 124.0 (C-9), 122.6 (C-5'), 122.3 (C-6), 120.1 (C-3'), 119.6 (C-4), 113.5 (C-7), 100.1 (C-3). – ESI^+ : m/z (%) = 226.7 (100) $[\text{M}]^+$.

Darstellung von 1,4-Bis(brommethylboryl)benzol (**5**)

Zu einer Suspension aus 1,4-Bis(dibromboryl)benzol (**3**) [13] (4.49 g, 10.8 mmol) in 20 mL Pentan wurde eine Lösung aus SnMe_4 (4.19 g, 23.4 mmol) in 10 mL Pentan langsam unter Inertgas zugetropft. Dabei wurde ein Aufklaren und Erwärmen der Mischung beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Sublimation bei 10^{-2} bis 10^{-3} Torr und 70 °C von Me_3SnBr befreit. Ausbeute: 2.56 g (83 %). – ^1H -NMR (250.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.88$ (s, 4 H; CH), 1.18 (s, 6 H; CH_3). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 135.5$ (CH), n. b. (CB). – ^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 72.1$ ($h_{1/2} = 330$ Hz).

Darstellung von 1,3-Bis(brommethylboryl)benzol (**6**)

Zu einer Suspension aus 1,3-Bis(dibromboryl)benzol (**4**) [13] (1.69 g, 4.06 mmol) in 10 mL Pentan wurde eine Lösung aus SnMe_4 (1.57 g, 8.78 mmol) in 5 mL Pentan langsam unter Inertgas zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch aufklarte. Die resultierende Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt und das zurückbleibende feste Rohprodukt durch Sublimation bei 70 °C/ 10^{-3} Torr von Me_3SnBr befreit. Ausbeute: 1.05 g (90 %). – ^1H -NMR (250.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.75$ (n. a., 1H;

H-2), 8.05 (dd, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.4$ Hz; H-4, H-6), 7.07 (t, 1H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz; H-5), 1.21 (s, 6H; CH_3). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.5$, 141.8 (CH), n. b. (CB); ein CH-Signal vom Lösungsmittelsignal verdeckt. – ^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 71.2$ ($h_{1/2} = 280$ Hz).

Darstellung des Addukts **8**

Zu einer Lösung von 1,4-Bis(brommethylboryl)benzol (**5**) (0.43 g, 1.5 mmol) in 10 mL Toluol wurde tropfenweise bei RT unter Inertgas eine Lösung von 5-Fluor-2-(2'-pyridyl)indol (**1**) (0.70 g, 3.3 mmol) und Triethylamin (2.20 eq., 0.83 g, 8.16 mmol) in 20 mL Toluol über einen Tropftrichter zugegeben. Nach Rühren der Reaktionslösung über Nacht wurde der entstandene grün-gelbe Niederschlag über eine Fritte abgetrennt und mit Toluol digeriert. Um das entstandene Triethylammoniumbromid zu entfernen, wurde der Niederschlag in CH_2Cl_2 suspendiert und mit einer wässrigen Na_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit dest. Wasser gewaschen. Der in der organischen Phase unlösliche Feststoff wurde über eine Fritte abgetrennt, mit CH_2Cl_2 digeriert und anschließend am Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel und Triethylamin befreit. **8** wurde so als grün-gelber Feststoff in einer Ausbeute von 177 mg (22 %) analysenrein erhalten. – ^1H -NMR (250.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 8.44$ (d, 2H; H-6', H-6'^A), 8.09–8.03 (m, 4H; H-3', H-3'^A, H-4', H-4'^A), 7.37 (dt, 2H; H-5', H-5'^A), 7.26 (dd, 2H; H-4, H-4^A), 7.10 (dd, 2H; H-7, H-7^A), 7.04 (s, 2H; H-3, H-3^A), 6.98 (s, 4H; Ar-H), 6.75 (td, 2H; H-6, H-6^A), 0.45 (s, 6H; CH_3). – ^{11}B -NMR (128.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 4.5$ ($h_{1/2} = 430$ Hz). – ^{19}F -NMR (235.3 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -127.0$. – MALDI-MS: m/z (%) = 549.17 (100) $[\text{M}-1]^+$. – $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_4$ (550.22): ber. C 74.22, H 4.76, N 10.81; gef. C 73.86, H 4.48, N 10.42.

Darstellung des Addukts **9**

Eine Lösung von 1,3-Bis(brommethylboryl)benzol (**6**) (0.39 g, 1.37 mmol) in 5 mL Toluol wurde mit trockenem Triethylamin (2.20 eq., 0.30 g, 3.00 mmol) versetzt. 5-Fluor-2-(2'-pyridyl)indol (**1**) (2.00 eq., 0.58 g, 2.74 mmol) wurde in 20 mL Toluol gelöst und über einen Tropftrichter bei RT langsam unter Inertgas zugegeben. Nach Rühren der Reaktionslösung über Nacht wurde der entstandene hellgelbe Niederschlag über eine Fritte abgetrennt und mit Toluol digeriert. Um das entstandene Triethylammoniumbromid zu entfernen, wurde der Niederschlag anschließend in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit einer wässrigen Na_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit dest. Wasser gewaschen und über Mg_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum blieb das orange-gelbe Addukt **9** analysenrein zurück. Ausbeute: 0.08 g (10 %). Röntgentaugliche Kristalle wurden aus einer Dichlormethan-Lösung durch langsames Einengen

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten der Verbindungen **1**, **2**, **7** und **9**.

	1	2	7	9
Summenformel	C ₁₃ H ₉ FN ₂	C ₁₃ H ₉ ClN ₂	C ₁₃ H ₁₀ BrFN ₂	C ₃₄ H ₂₆ B ₂ F ₂ N ₄
<i>M_r</i>	212.22	228.67	293.14	550.21
Kristallgröße [mm ³]	0.48 × 0.22 × 0.11	0.48 × 0.44 × 0.39	0.32 × 0.12 × 0.09	0.42 × 0.26 × 0.12
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	13.0070(11)	14.126(2)	6.1505(11)	10.4148(11)
<i>b</i> [Å]	21.503(2)	5.5627(7)	13.474(3)	11.4606(12)
<i>c</i> [Å]	7.4892(8)	14.655(2)	14.146(3)	12.2187(12)
α [°]	90	90	90	97.678(8)
β [°]	90	115.972(12)	95.034(15)	106.885(8)
γ [°]	90	90	90	97.616(8)
<i>V</i> [Å ³]	2094.7(3)	1035.3(2)	1167.8(4)	1360.3(2)
<i>Z</i>	8	4	4	2
<i>D</i> _{ber} [g cm ^{−3}]	1.35	1.47	1.67	1.34
μ(MoKα) [mm ^{−1}]	0.1	0.3	3.5	0.1
<i>F</i> (000) [e]	880	472	584	572
<i>hkl</i> -Bereich	−16/14, −25/26, ±9	±18, ±7, ±19	±7, −16/15, ±16	±12, ±14, ±15
((sin θ)/λ) _{max} [Å ^{−1}]	0.6224	0.6704	0.5948	0.6166
Gemessene Reflexe	14469	12372	6961	23309
Unabh. Reflexe / <i>R</i> _{int}	2285 / 0.0856	2588 / 0.0261	1918 / 0.1646	5274 / 0.0677
Verfeinerte Param.	289	149	154	379
<i>R</i> (<i>F</i>) ^a / <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^b (alle Reflexe)	0.0782 / 0.1463	0.0400 / 0.0920	0.1395 / 0.1184	0.0655 / 0.0974
GoF (<i>F</i> ²) ^c	1.069	1.048	0.935	0.920
Gewichtungsparameter <i>a</i> / <i>b</i> ^b	0.09 / 0	0.0548 / 0.2106	0.0213 / 0	0.0541 / 0
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ^{−3}]	0.472 / −0.392	0.254 / −0.344	0.437 / −0.459	0.244 / −0.188

^a $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$; ^b $wR = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$, mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$; ^c GoF = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$.

gen des Lösungsmittels erhalten. – ¹H-NMR (250.1 MHz, [D₇]DMF): δ = 8.57 (d, 2H, *J*(H,H) = 5.8 Hz; H-6', H-6'^A), 8.27 (pseudo-d, 4H; H-3', H-3'^A, H-4', H-4'^A), 7.56 (m, 2H; H-5', H-5'^A), 7.39 (dd, 2H, *J*(H,H) = 2.49 Hz, 10.21 Hz; H-4, H-4^A), 7.15–7.10 (m, 5 H), 6.94 (n. a., 3 H), 6.90 (n. a., 2H; H-6, H-6^A, H-7, H-7^A, Ar-H), 0.46 (s, 6H, CH₃). – ¹¹B-NMR (128.4 MHz, CDCl₃): δ = 4.8 (*h*_{1/2} = 360 Hz). – ¹⁹F-NMR (235.3 MHz, CDCl₃): δ = −125.9. – C₃₄H₂₆B₂F₂N₄ (550.22): ber. C 74.22, H 4.76, N 10.81; gef. C 73.89, H 4.51, N 10.49.

Röntgenstrukturanalysen

Für die Strukturbestimmungen wurde ein Stoe IPDS II Gerät benutzt. Die Strukturen wurden mit Direkten Metho-

den gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert [14]. Die Abbildungen 2, 4, 6 und 7 zeigen ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **1**, **2**, **7** und **9**, die Abbildungen 3, 5 und 8 Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **1**, **2** und **9**. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

CCDC 840028 (**1**), CCDC 840026 (**2**), CCDC 840029 (**7**) und CCDC 840027 (**9**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

- | | |
|--|---|
| <p>[1] A. Loudet, K. Burgess, <i>Chem. Rev.</i> 2007, <i>107</i>, 4891–4932.</p> <p>[2] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, <i>Angew. Chem.</i> 2008, <i>120</i>, 1202–1219; <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2008, <i>47</i>, 1184–1201.</p> <p>[3] A. C. Benniston, G. Copley, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2009, <i>11</i>, 4124–4131.</p> <p>[4] M. Baruah, W. Qin, N. Basarić, W. M. De Borggraeve, N. Boens, <i>J. Org. Chem.</i> 2005, <i>70</i>, 4152–4157.</p> | <p>[5] Y. Gabe, T. Ueno, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, <i>Anal Bioanal Chem</i> 2006, <i>386</i>, 621–626.</p> <p>[6] J.-Y. Liu, E. A. Ermilov, B. Röder, D. K. P. Ng, <i>Chem. Commun.</i> 2009, 1517–1519.</p> <p>[7] T. Rohand, M. Baruah, W. Qin, N. Boens, W. Dehaen, <i>Chem. Commun.</i> 2006, 266–268.</p> <p>[8] W. Qin, M. Baruah, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, N. Boens, <i>J. Phys. Chem. A</i> 2005, <i>109</i>, 7371–7384.</p> |
|--|---|

- [9] V. R. Donuru, G. K. Vegesna, S. Velayudham, S. Green, H. Liu, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2130–2138.
- [10] A. Treibs, F.-H. Kreuzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208–223.
- [11] Q. Liu, M. S. Mudadu, H. Schmider, R. Thummel, Y. Tao, S. Wang, *Organometallics* **2002**, *21*, 4743–4749.
- [12] J. Heilmann-Brohl, M. Wagner, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr.* **2010**, *C66*, o364–o368.
- [13] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 904–913.
- [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.