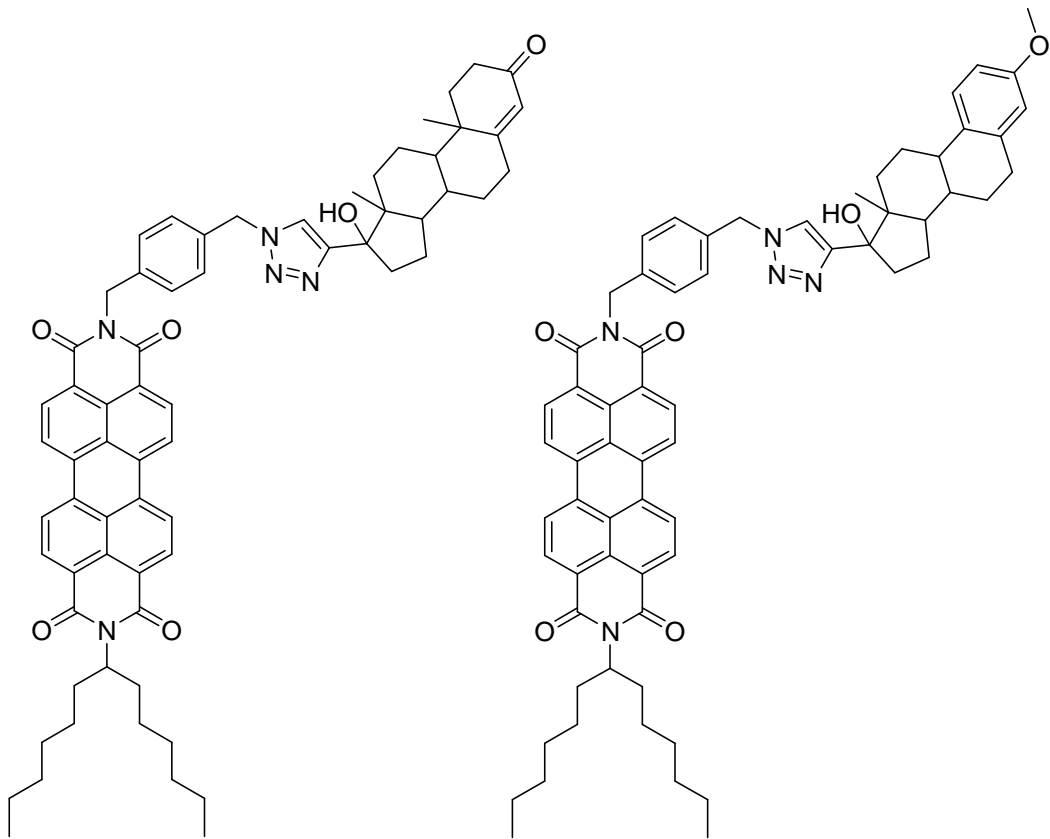


Darstellung neuer Farbstoffe auf Basis der Perylenbisimide zur Fluoreszenzmarkierung und Farbstoffe mit NIR-Fluoreszenz



Andreas Obermeier

2008

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Darstellung neuer Farbstoffe auf Basis der
Perylenbisimide zur Fluoreszenzmarkierung
und Farbstoffe mit NIR-Fluoreszenz**

Andreas Obermeier
aus
Dachau

2008

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung der Ludwig-Maximilians-Universität vom 29.01.1998 von Professor Dr. Heinz Langhals betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 20.10.2008

Andreas Obermeier

Dissertation eingereicht am 20.10.2008

1. Gutachter: Professor Dr. Heinz Langhals
2. Gutachter: Professor Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am 01.12.2008

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Juli 2006 bis November 2008 unter der Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München. Meinem Doktorvater möchte ich für die Bereitstellung des Themas, die sehr gute und andauernde Betreuung in fachlichen Fragen, sowie auch der zugekommenen Unterstützung und dem entgegen gebrachtem Vertrauen danken.

Auch Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats, für die er sich trotz zeitlicher Engpässe bereit erklärte.

Besonderer Dank gilt auch meinem Kollegen Armin Pfreintner, der mit mir fast drei Jahre lang durch die Höhen und Tiefen des Laboralltages und des Zusammenarbeitens mit anderen Doktoranden ging und trotz alledem seinen Humor nicht verlor.

Recht herzlich möchte ich mich auch bei Herrn Simon Kinzel bedanken, mit dem das Bearbeiten des „obisim“-Projektes nicht nur konstruktiv und zielgerichtet, sondern durch seine nette und soziale Art auch sehr angenehm war.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Praktikanten Sandra Prell, Xiaowen Ba, Karola Gasteiger und Quirin Axthammer bedanken, die durch Ihr motiviertes Arbeiten maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigesteuert haben.

Besonderer Dank gilt auch Nina Behrmann und Yvonne Floredo, die meine Vorbereitungszeit aufs Rigorosum angenehm gestaltet haben und maßgeblichen Anteil an der erhaltenen Note haben.

Auch allen Mitarbeitern des Departments Chemie möchte ich danken. Insbesondere Frau Getraud Käser und Herr Robert Eicher (mikroanalytisches Labor), Herr Michael Gayer (Chemikalienausgabe), Herr Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler (Kernresonanzspektroskopie), sowie Herr Dr. Werner Spahl, Herr Armin Andres und Frau Sonja Kosak (Massenspektrometrie) sind von zentraler Bedeutung gewesen.

Insbesondere meinen Eltern, Michael und Anneliese Obermeier, bin ich zu großen Dank verpflichtet. Sie haben mich nicht nur finanziell unterstützt, sondern haben immer an mich geglaubt und waren immer für mich da.

Auch möchte ich mich bei meiner Lebensgefährtin Cindy Sebald bedanken, die schon seit elf Jahren mit mir durch dick und dünn geht. Während der Doktorarbeit habe ich bei ihr immer wieder von der Chemie abschalten und somit neue Kraft schöpfen können. Ich bin froh, dass es sie gibt.

Mein letzter Dank gilt meiner Tante Erna und meinem Onkel Wiggerl. Sie sind seit meiner Geburt immer für mich da gewesen und haben mich auf meinem Lebensweg tatkräftig unterstützt.

Alles Große in unserer Welt geschieht nur,
weil jemand mehr tut, als er muss.

Hermann Gmeiner

1. ALLGEMEINER TEIL	3
1.1. Einleitung	3
1.2. Perylenfarbstoffe.....	5
1.3. 1,3-Dipolare Cycloaddition als Werkzeug zur Fluoreszenzmarkierung.....	6
1.4. Problemstellung	9
2. THEORETISCHER TEIL	11
2.1. Synthese von Nitronen als 1,3-Dipole und ihre Vorstufen.....	11
2.1.1. Synthese der Vorstufen.....	11
2.1.2. Synthese der Perylen-Nitrone	16
2.2. Synthese der Isoxazolidine.....	18
2.2.1. Umsetzung der Perylen-Nitrone mit Styrol	19
2.2.2. Umsetzung von Perylen-Nitronen mit Methylmethacrylat und Crotonsäuremethylester	24
2.2.3. Umsetzung eines Perylen-Nitrons mit Acrylnitril	29
2.3. Perylenbisimid mit Keto-Funktion	30
2.4. Klick-Reaktion.....	32
2.4.1. Klick-Reaktion funktionalisierter Perylenbisimide mit Aziden	34
2.4.2. Klick-Reaktion funktionalisierter Perylenbisimide mit Alkinen.....	38
2.5. Ruthenium katalysierte 1,3-Dipolare Cycloaddition zwischen Aziden und Alkinen	45
2.6. Fluoreszenzquantenausbeute.....	54
2.7. Kernsubstituierte Perylenfarbstoffe mit bathochrom verschobener Absorption und Fluoreszenz	57
2.7.1. Synthese von 2,10-Bis-(alkyl)-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6'- <i>d''</i> , <i>e''</i> , <i>f''</i>]-phenanthra[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]-2,5,9,11- tetrahydrodiisochinolin-1,3,9,11-tetraon	61
2.7.2. Synthese von 2,9-Bis(1-hexylheptyl)-bis-[1,3]diazepino [4',5',6':1,12; 4'',5'',6'':6,7]perylo[3,4- <i>cd</i> :9,10- <i>c'd'</i>]dipyridin- 1,3,9,11(2H,5H,10H,13H)-tetraon	72
2.7.3. Synthese von 8,15-Bis-(1-hexyl-heptyl)phenanthra[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydroimidizo[4,5- <i>h</i> :4',5'- <i>h'</i>]diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (62).....	77
2.7.5. Synthese von 61 mit unterschiedlichen Resten.....	83
2.7.6. S13 grün	91
3. ZUSAMMENFASSUNG	95
4. EXPERIMENTELLER TEIL	97
4.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften	97
4.2. Analytische Geräte.....	98
4.3. Synthese von Perylen-Nitronen und ihre Vorstufen	99
4.4. Synthese der Perylen-isoxazolidine.....	117
4.5. Perylenbisimid mit Keto-Funktion	126

4.6. Klick-Reaktion.....	132
4.6.1. Klick-Reaktion funktionalisierter Perylenbisimide mit Aziden	132
4.6.2. Klick-Reaktion funktionalisierter Perylenbisimide mit Alkinen.....	141
4.7. Ruthenium katalysierte 1,3 Dipolare Addition	168
4.8. Kernsubstituierte Perylenfarbstoffe mit bathochrom verschobener Absorption und Fluoreszenz	183
4.8.1. Alternativer Syntheseweg für 61	204
4.9. Synthese von S13 grün-Derivaten	214
5. ANHANG	I
5.1. Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen	I
5.2. Verwendete Einheiten und Abkürzungen	II
5.3. Abbildungsverzeichnis.....	III
6. LITERATURVERZEICHNIS	IV

1. ALLGEMEINER TEIL

1.1. Einleitung

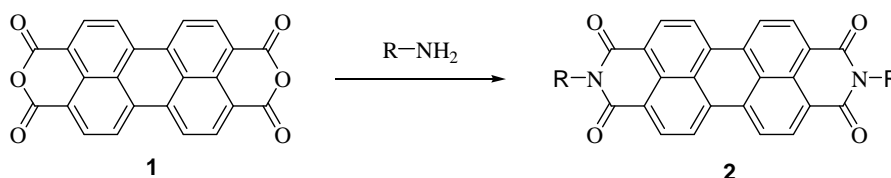
Die ersten Beobachtungen der Fluoreszenz wurden von einem spanischen Physiker namens N. Monardes im Jahre 1565 gemacht. Bei einem Aufguss des Holzes *Lignum Nephriticum* fiel ihm eine auffällig blau fluoreszierende Farbe auf. Im Jahr 1833 beschrieb der schottische Prediger D. Brewster die Ähnlichkeit des blauen Fluoreszenzlichts mit der Emission, die entsteht, wenn ein weißer Lichtstrahl auf Flussspat-Kristalle trifft. Der berühmte Astronom J. Herschel ^[1] entdeckte 1845, dass die blau fluoreszierenden Lösungen von Chininsulfat und *Lignum Nephriticum* eigentlich farblos sind. Sieben Jahre später konnte G.G. Stokes dieses Phänomen erklären.^[2] Dazu brach er das Sonnenlicht an einem Prisma und bestrahlte mit den daraus resultierenden Wellenlängen eine Chininsulfat-Lösung. Mit den Strahlen des sichtbaren Licht erhielt er keine Farbveränderung. Erst im nicht-sichtbaren Bereich der UV-Strahlung wurde die blaue Fluoreszenz emittiert. Er kam deshalb zu dem Schluss, dass Licht zunächst absorbiert und anschließend wieder emittiert wird, sowie dass die emittierte Wellenlänge länger sein musste als die absorbierte. Dieses Phänomen wurde das erste Mal von G.G. Stokes^[3] als Fluoreszenz bezeichnet, als er diese Beobachtung bei Flussspaten gemacht hatte. Bei diesen fluorhaltigen Verbindungen fluoresziert aber nicht wie fälschlicherweise angenommen das Fluorid, sondern die darin enthaltenen Verunreinigungen, wie z.B. Europium-, Yttrium- sowie Dysprosium-Ionen.^[4,5]

Die Anwendung für Fluoreszenzfarbstoffe ist heutzutage sehr vielfältig. Sie geht von Warnwesten, Textmarkern und Leuchtstoffröhren bis hin zu Hightech-Anwendungen wie Laserfarbstoffen, Fluoreszenzlabel in der Medizin und Biologie, in Fluoreszenzsolarkollektoren sowie auch in Gewächshausfolien.^[6] Je nach Einsatz werden völlig unterschiedliche Ansprüche an den Farbstoff gestellt. So fordert der Einsatz in biologischen Systemen einen toxikologisch unbedenklichen Farbstoff, zum anderen benötigen Fluoreszenzsolarkollektoren eine über lange Zeit photostabile Verbindung, die sich auch noch gut in einem Polymer löst.^[7]

Neben den bekannten Fluoreszenzfarbstoffen wie Fluorescein oder den Rhodaminen bieten die Perylenfarbstoffe eine Reihe interessanter Eigenschaften, die sie für den Einsatz als Fluoreszenzfarbstoff attraktiv machen.

1.2. Perylenfarbstoffe

Perylenfarbstoffe wurden erstmals 1913 von M. Kardos^[8] entdeckt und aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit lange Zeit nur als Küpenfarbstoffe für Textilien und später dann als Pigmente eingesetzt. Erst 1959 entdeckten G. Geissler und H. Remy das Potenzial als Fluoreszenzfarbstoffe.^[9] Ausgangsmaterial für alle fluoreszierenden Perylenfarbstoffe bildet Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**), das als Pigment selbst nicht fluoresziert. Durch die Umsetzung mit primären Aminen gelangte man zu der neuen Substanzklasse der Perylenbisimide (**2**).



Da sie zur Aggregation und damit Fluoreszenzlöschung neigen, ist es notwendig, löslichkeitssteigernde Gruppen einzuführen. Dies konnte beispielsweise durch 2,5-Di-*tert*-butylphenyl-Substituenten an den Stickstoff-Atomen des Bisimids erreicht werden.^[10] Die mit Abstand am deutlichsten ausgeprägte Löslichkeitserhöhung konnte durch den Einsatz von langkettigen *sec*-Alkylgruppen erzielt werden.^[11,12] Hierbei sind gleichlange Kettensegmente zu bevorzugen, da dadurch an den Substituenten kein stereogenes Zentrum erzeugt wird und demzufolge bei der Synthese und Reinigung der Farbstoffe keine Diastereomerenpaare auftreten können.

Die so hergestellten Perylentetracarbonsäurebisimide **2** (z.B. $R = 1$ -Hexylheptyl) weisen neben sehr guten optischen Eigenschaften (Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi \approx 100\%$; hoher molarer Extinktionskoeffizient $\varepsilon = 88000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$),^[13] eine sehr hohe chemische (konzentrierte Schwefelsäure bei 220°C und konzentrierte Bleichlauge)^[13] und thermische (bis 550°C) Stabilität auf.^[14]

Die Struktur der Perylenbisimide **2** bietet darüber hinaus einen weiteren interessanten Aspekt. Wie in quantenchemischen Rechnungen^[15] gezeigt werden konnte, liegen an den Stickstoffatomen sowohl im HOMO als auch im LUMO Knotenebenen, so dass der Einfluss des Restes R auf die Farbgebung unbedeutend ist. Somit ist eine Funktionalisierung möglich, ohne die chromophoren Eigenschaften zu verändern. Eine Veränderung des Farbtons ist zum einen durch Substitution am Kern oder durch Vergrößerung (Verkleinerung) des aromatischen Systems möglich.

1.3. 1,3-Dipolare Cycloaddition als Werkzeug zur Fluoreszenzmarkierung

Die *1,3-Dipolare Cycloaddition** ist auch unter dem Namen Huisgen-Reaktion bekannt, da sie 1963 von *Rolf Huisgen* als universelles Prinzip entdeckt worden ist.^[16] Sie wird bevorzugt zur Synthese von fünfgliedrigen Heterocyclen, wie zum Beispiel [1,2,3]-Triazolen verwendet. Vorteile dieser Reaktion sind gute, häufig quantitative Ausbeuten, Regiospezifität sowie hervorragende Verträglichkeit mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen und gute Durchführbarkeit unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Aufgrund Ihrer Vielfältigkeit findet die Huisgen-Reaktion sogar Anwendung in der Biologie, Oberflächen-, Polymer-, Peptid- und Kohlehydratchemie, um nur einige Gebiete zu nennen.^[17]

Um einen fünfgliedrigen Ring zu synthetisieren, wäre eine [3+2]-Cycloaddition denkbar. Diese Synthese ist aber nicht mit Oktett-stabilisierten Komponenten ohne Formalladung möglich. Daher ist die Definition eines 1,3-Dipols mit *a-b-c* nötig, der am Atom *a* ein Elektronensextett (unvollständige Valenzschale) mit positiver Formalladung besitzt und am Atom *c* ein freies Elektronenpaar trägt, welches somit das negative Ladungszentrum bildet.^[16] Solche Dipole sind in Abbildung 1 mit ihren mesomeren Grenzstrukturen dargestellt. Durch cyclische Elektronenverschiebung entsteht auf diese Weise ein ladungsfreier, fünfgliedriger Ring.

* Der Term der *1,3-Dipolaren Cycloaddition* wird in dieser Arbeit als feststehender Begriff verwendet und wird deshalb kursiv geschrieben

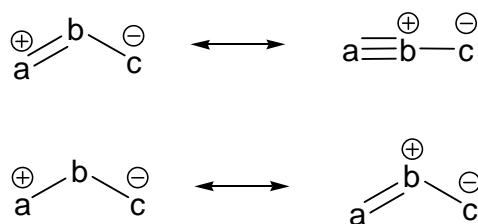


Abbildung 1: Mesomere Grenzstruktur des 1,3-Dipols $a-b-c$

Man unterscheidet dabei 1,3-Dipole vom Propargyl-/Allenyl-Anion-Typ sowie 1,3-Dipole vom Allyl-Anion-Typ (Abb. 2). Alle 1,3-Dipole vom Propargyl-/Allenyl-Anion-Typ (Zentralatom mit Dreifachbindung) besitzen ein linear koordiniertes N-Atom im Zentrum. Flankiert wird der Stickstoff von Kohlenstoff- oder Heteroatomen, welche die negative Ladung übernehmen. Während sich die Ladungsverteilung bei 1,3-Dipolen vom Allyl-Anion-Typ (Zentralatom mit Doppelbindung) analog darstellen lässt, unterscheiden sie sich im Bau ihres Zentralatoms und der Anzahl von Substituenten an einem Terminus. Das Zentralatom kann hier Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sein und liegt gewinkelt vor. Neben einem 1,3-Dipol werden als Ausgangsverbindungen Dipolarophile verwendet. Hierfür können Mehrfachbindungssysteme, wie zum Beispiel Olefine oder Alkine eingesetzt werden. Auch deren Heteroatomderivate sind als Dipolarophile geeignet. Die Cycloaddition selbst verläuft immer konzertiert und unter Erhalt der Stereochemie.^[18,19]

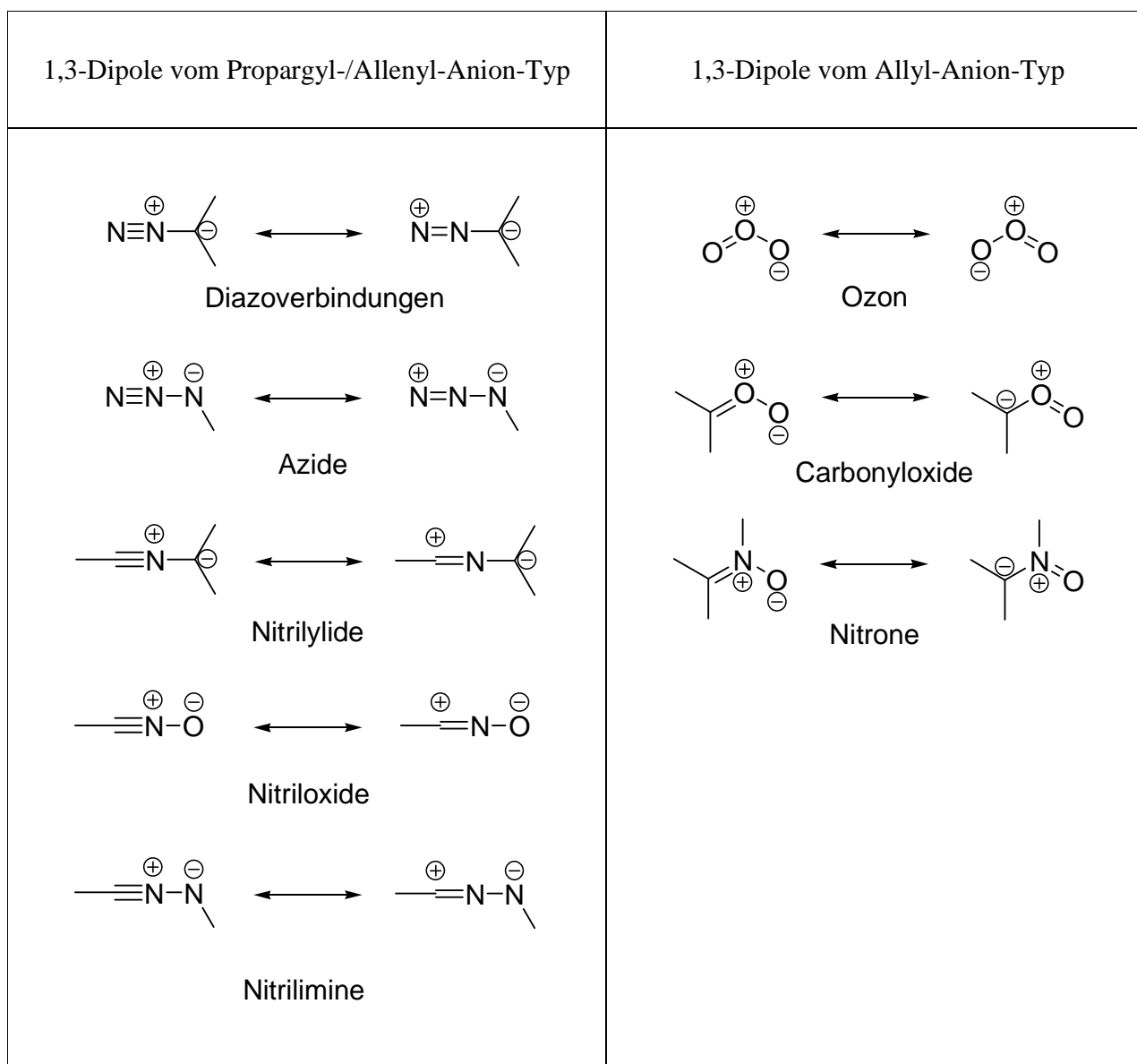


Abbildung 2: Wichtige 1,3-Dipole

Die 1,3-dipolare Cycloaddition ermöglicht durch die Bildung eines Heterocyclus eine stabile Verknüpfung zwischen Fluoreszenzfarbstoff und Substrat und kann somit unter Tolerierung vieler funktioneller Gruppen als Reaktion zur Fluoreszenzmarkierung eingesetzt werden.

1.4. Problemstellung

Die nachfolgende Aufzählung fasst die primär präparativ und analytischen Zielsetzungen dieser Dissertation zusammen:

1. 1,3-Dipolare Cycloaddition von funktionalisierten Perylenbisimiden mit Alkenen
2. Fluoreszenzmarkierung von biologischen Wirkstoffen wie Hormone als Anwendung der Klick-Reaktion als spezielle Variante der *1,3-Dipolaren Cycloaddition*
3. Aufbau von multichromophoren Systemen auf Perylenbisimid-Basis
4. Darstellung neuer NIR-Farbstoffe durch Kernerweiterung von Perylenbisimiden
5. Steuerung der Geometrie von kernerweiterten Perylenbisimiden durch sterisch Effekte

2. THEORETISCHER TEIL

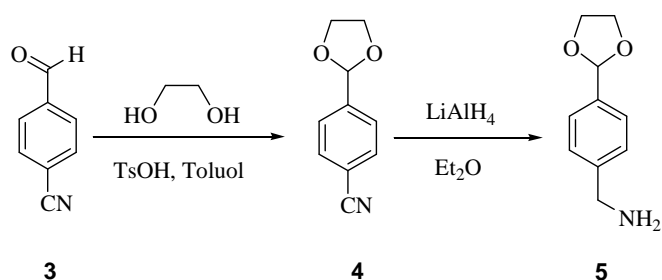
2.1. Synthese von Nitronen als 1,3-Dipole und ihre Vorstufen

Nitrone sind reaktive 1,3-Dipole. Um diese mit dem Perylenfarbstoff verknüpfen zu können und die reversible Umsetzung mit substituierten Hydroxylaminen im letzten Syntheseschritt unter milden Bedingungen vollziehen zu können, ist es zunächst notwendig, das Perylengrundgerüst mit einer freien Aldehydgruppe zu verknüpfen. In der anschließenden Umsetzung mit Alkenen lassen sich die hergestellten Nitronen in einer 1,3-Dipolaren Addition zu Isoxazolidinen umsetzen.

2.1.1. Synthese der Vorstufen

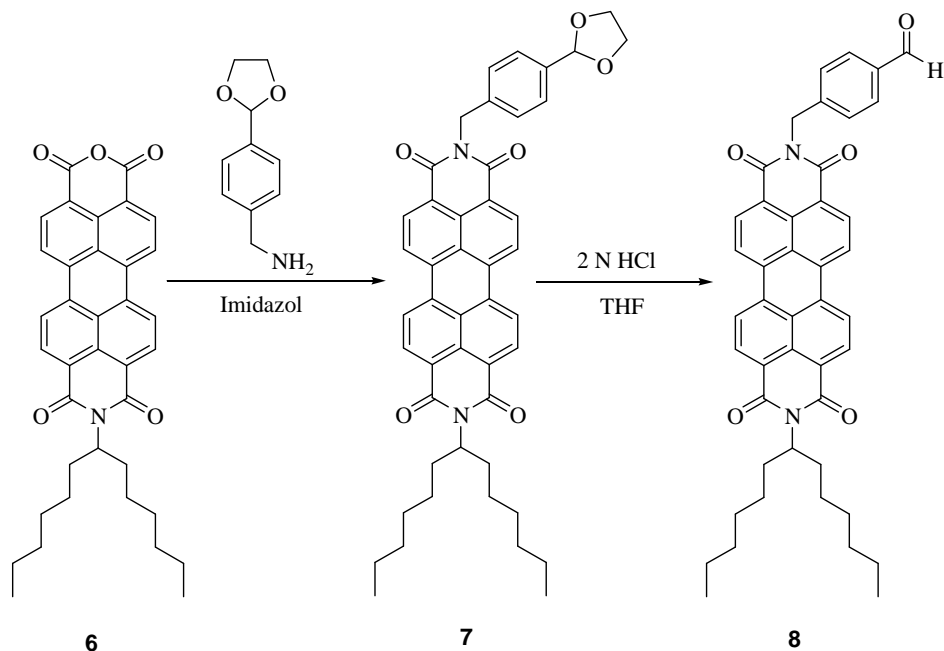
2.1.1.1. Synthese von *N*-(4-Formylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid

Im ersten Schritt der Synthese wurde die Aldehydfunktion des Cyanobenzaldehyds (**3**) mit Ethylenglykol geschützt. Das entstandene Acetal 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonnitril (**4**) ermöglichte die selektive Reduktion der Nitrilgruppe zu 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (**5**) durch LiAlH_4 .^[20]



Für die Synthese von *N*-(4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (**7**) wurde **5** in *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-anhydrid-9,10-imid (**6**) in einer Imidazolschmelze, die sowohl als Lösungsmittel als auch als Base fungierte, einkondensiert. Anders als in der Literatur^[21] beschrieben, fand keine Zersetzung des Acetals **7** auf der Chromatographiesäule mit Kieselgel statt. Dieses Phänomen lag an einer zu sauren und somit mangelhaft ausgelieferten Charge des Kieselgels von *Acros*.

Um *N*-(4-Formylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (**8**) zu synthetisieren, wurde eine säurekatalysierte Acetalspaltung von **7** durchgeführt. Diese erfolgte in THF, da sich dort sowohl 2 N HCl als auch der Farbstoff gut lösten.



2.1.1.2. Synthese von *N*-[4-(Formylphenyl)benzyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid

4-Formylbiphenyl-4-carbonitril (**11**) wird mittels der Suzuki-Reaktion synthetisiert.^[22] Hierbei handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zwischen Organoborsäuren und Arylhalogeniden. Von großem Vorteil ist hierbei die geringe Toxizität und gute Handhabung der Organoborsäuren gegenüber anderen Organometallderivaten. Der von A. Suzuki postulierte Mechanismus lässt sich in drei Schritte unterteilen.

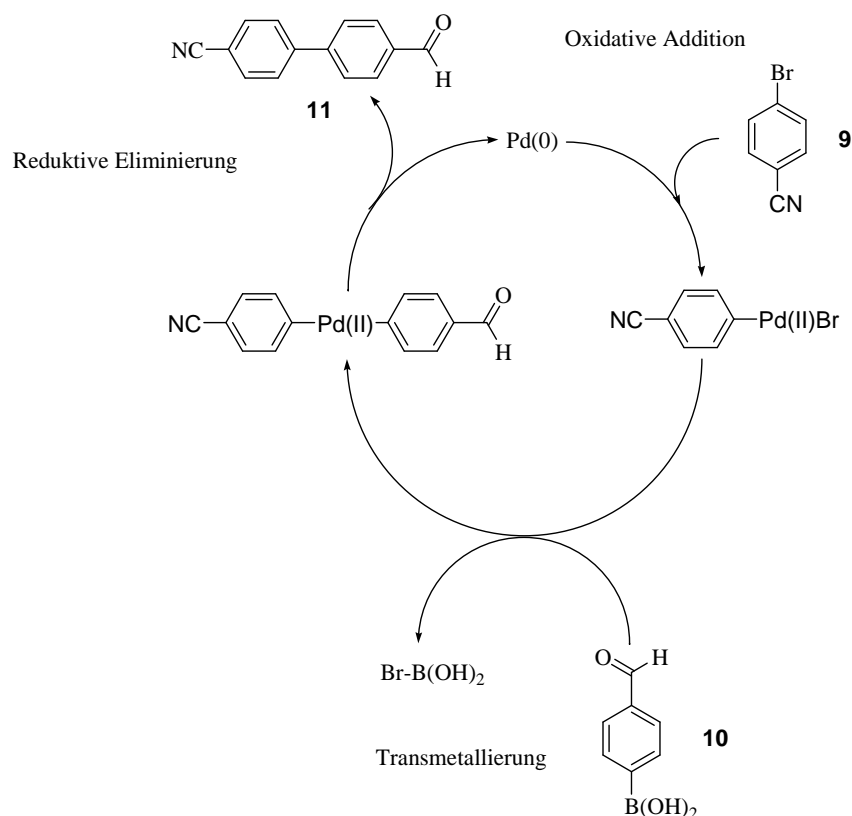
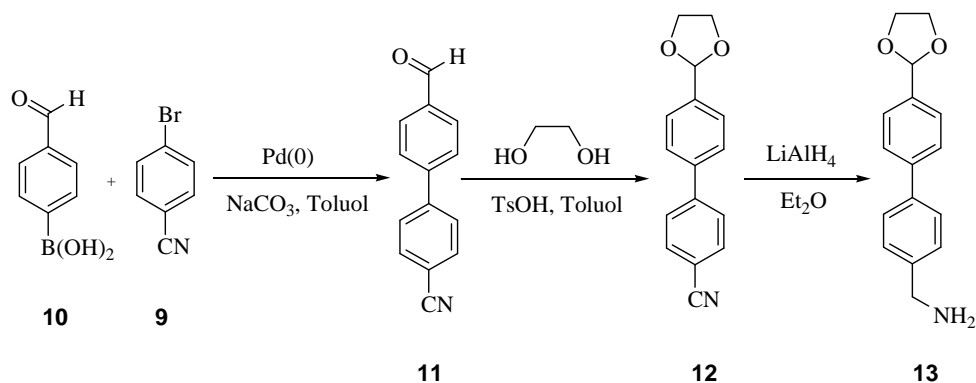


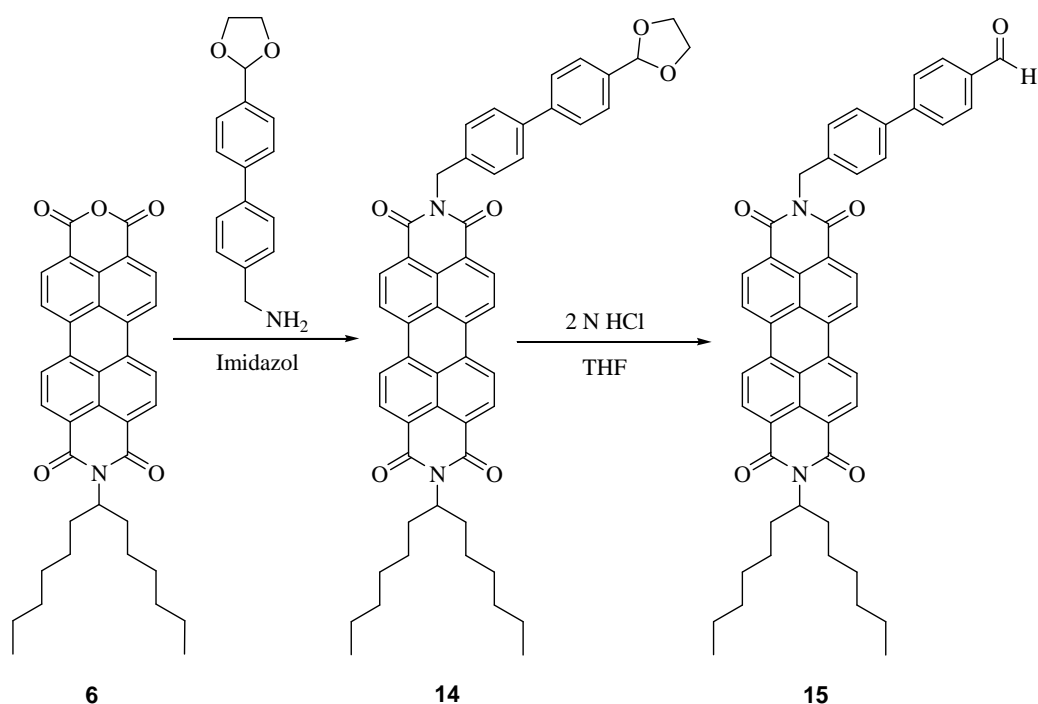
Abbildung 3: Mechanismus der Suzuki-Kupplung

Als erster Schritt in diesem Mechanismus erfolgt eine oxidative Addition des Brombenzylnitrils (**9**) an Pd(PPh₃)₄, wobei ein Cyanophenyl-Palladium-Bromid entsteht. Der zweite Schritt stellt die Transmetallierung der 4-Formylphenylborsäure (**10**) dar. Zuletzt erfolgt die reduktive Eliminierung des Palladium-Komplexes, wobei **11** freigesetzt und der Katalysator regeneriert wird.

Der anschließende Schutz der Aldehydfunktion von **11** erfolgt wiederum mit Ethylenglykol. Das erhaltene 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-carbonitril (**12**) wird durch Reduktion mit LiAlH_4 zu 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin (**13**) umgesetzt.^[21]



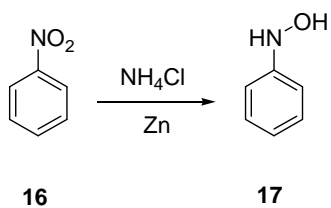
Für die Synthese von *N*-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (**14**) wird **6** in einer Schmelze von Imidazol erhitzt und mit zwei Äquivalenten von **13** versetzt. Wie bei *T. Becherer*^[23] beschrieben, wurde versucht das Produkt bei der säulenchromatographischen Aufreinigung mittels Kieselgel als *N*-[4-(Formylphenyl)benzyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (**15**) zu eluieren. Jedoch erwies sich die Aldehydschutzgruppe stabil gegenüber dem Kieselgel und den Laufmittelgemischen von Chloroform/Ethanol und Dichlormethan/Methanol.



Stattdessen wurde eine säurekatalytische Spaltung des Acetals **14** mit Hilfe von 2 N HCl in THF vorgenommen.

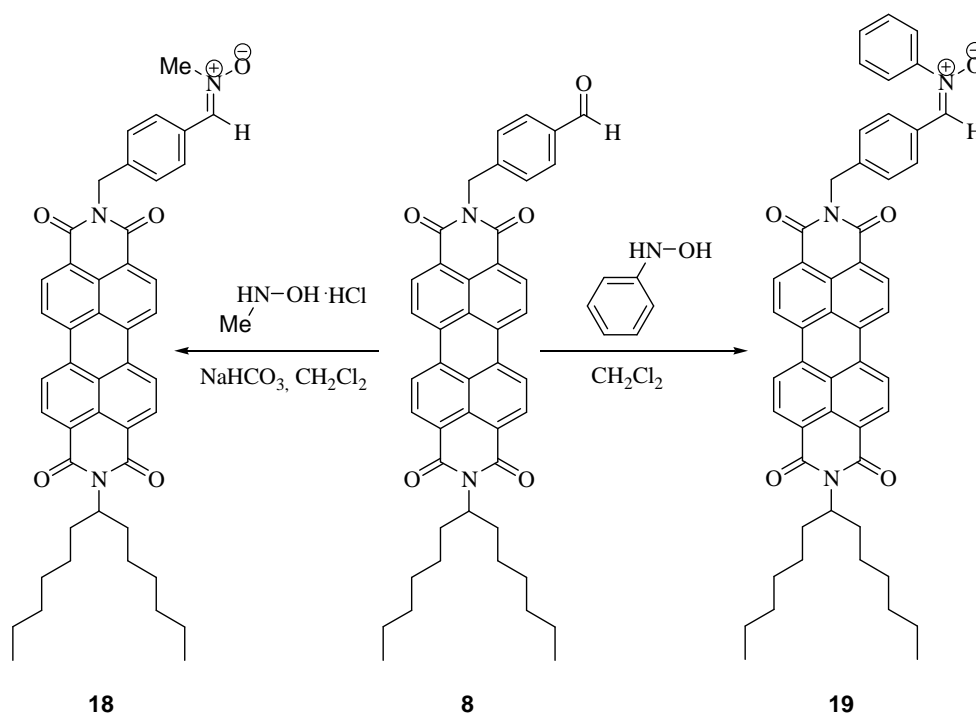
2.1.1.3. Synthese von *N*-Phenylhydroxylamin

Für die Synthese von *N*-Phenylhydroxylamin (**17**) wurde Nitrobenzol (**16**) in wässriger Ammoniumchloridlösung suspendiert und unter langsamer Zugabe von Zinkstaub zum gewünschten Produkt umgesetzt.^[24] Bei dem Mechanismus handelt es sich um eine Reduktion von **16** zu **17**, wobei Zink als Reduktionsmittel die nötigen Elektronen liefert.



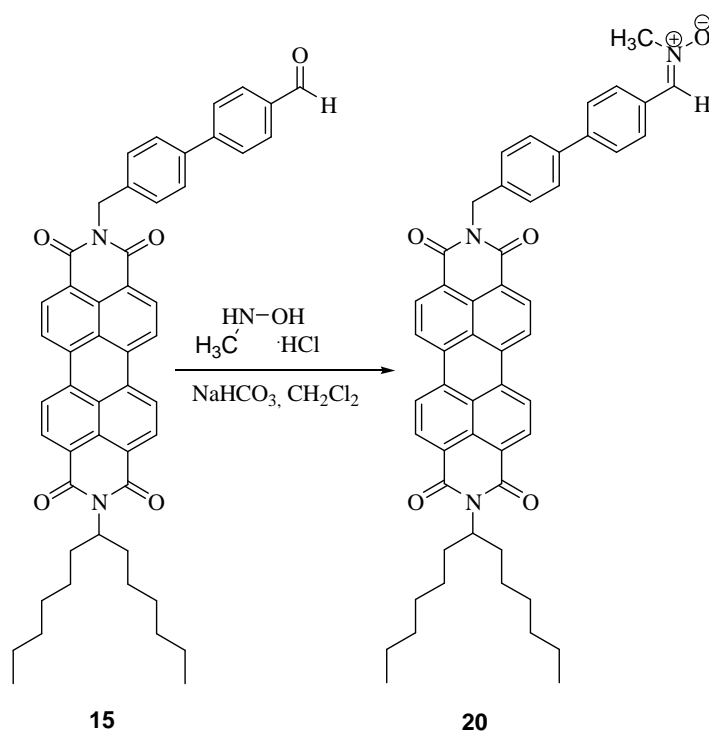
2.1.2. Synthese der Perylen-Nitrone

Die Synthese von *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(4-methylen-*N*''-methylaminocarbonyl)benzyl]perylen-3,4:9,10-bisimid (**18**) gelang durch Umsetzung von **8** mit käuflich erworbenem *N*-Methyl-hydroxylaminhydrochlorid.^[25] Hierbei musste neben Magnesiumsulfat, welches das entstehende Wasser anfangs, Natriumhydrogencarbonat zugesetzt werden, um das *N*-Methylhydroxylamin aus seinem Hydrochlorid freizusetzen. Dieses Nitron **18** zersetzte sich nicht bei der säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel (Dichlormethan/Methanol).



Lässt man **8** mit frisch hergestelltem, kristallinem **17** reagieren, so erhält man *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(4-methylen-*N*''-phenylaminocarbonyl)benzyl]perylen-3,4:9,10-bisimid (**19**).^[25] Die säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (Dichlormethan/Methanol) gestaltete sich als aufwendiger, da sich **19** langsam auf dem leicht sauren Kieselgel zersetzte und sich Spuren von **8** immer wieder in der Produktfraktion wiederfanden. Das Problem konnte durch das Säulenmaterial Florisil[®] gelöst werden. Hierbei handelt es sich um ein desaktiviertes Kieselgel, bei dem die freien Hydroxylgruppen des Kieselgels durch Magnesiumoxid komplexiert werden.

Die Isolierung von *N*-[4-[(Methylbiphenyl-4-yl)methylidin]-*N*-methylaminoxid]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (**20**) gelang erst nach Abwandlung der Reaktionsvorschrift von **18**. Der Biphenylaldehyd **15** ist in Dichlormethan nur schlecht löslich, so dass sehr verdünnt gearbeitet und die Äquivalente des *N*-Methyl-hydroxylamins erhöht werden mussten. Des Weiteren zersetzte sich das Nitron **20** bei normaler Tropfgeschwindigkeit der Chromatographiesäule vollständig. Erst mittels einer Flash-Chromatographie konnte das gewünschte Produkt in mäßigen Ausbeuten eluiert werden.



N-[4-[(Methylbiphenyl-4-yl)methylidin]-*N*-phenylaminoxid]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid konnte dagegen auch auf verschiedenen Wegen (unterschiedliche Konzentration, Lösungsmittel und Temperatur) nicht isoliert werden.

Bei allen drei Nitronen **18-20** wird die Fluoreszenz gelöscht. Hierfür verantwortlich sind die freien Elektronenpaare des Nitron-Sauerstoffes. Sobald ein Elektron aus dem HOMO des Chromophors in den S_1 -Zustandes angeregt wird, füllt ein Elektron des Nitron-Sauerstoffes, dessen Energie unterhalb des LUMO-Niveaus liegt, die Lücke wieder auf, bevor das angeregte Elektron seine Energie durch Emission von Licht wieder abgeben kann.^[26] Komplextiert man jedoch diese freien Elektronenpaare, fluoreszieren die Nitrone mit gewohnt starker Fluoreszenz

von $\Phi = 100\%$. Lewis- bzw. Brønstedsäuren scheiden in diesem Falle aus, da die Nitronen säurelabil sind. Bei der säulenchromatographischen Reinigung mit Florisil hingegen entstand ein fluoreszierender Komplex aus den daran gebundenen Magnesium-Ionen und den Nitronen **18-20**.

2.2. Synthese der Isoxazolidine

Im Folgenden werden die oben dargestellten Nitronen mit aktivierten Alkenen umgesetzt,^[16] um zu testen, ob die 1,3-Dipolare Cycloaddition mit Nitronen sich für die Fluoreszenzmarkierung eignet.

Eine Umsetzung mit den Methyl-nitronen **18** und **20** gelang mit keinem der unten aufgeführten Dipolarophilen. Dies ist einerseits auf die geringere Löslichkeit in den Alkenen, andererseits auf die geringere Reaktivität durch die Methylgruppe zurückzuführen. Versuchte man die Nitronen **19** und **20** in einem unpolaren Lösungsmittel (z.B. Benzol, Xylol) zu lösen, so erhielt man selbst in der Siedehitze eine Suspension. Zudem hatte sich das Nitron nach 3 h wieder zum Aldehyd **8** zersetzt. In polaren Lösungsmitteln, wie z.B. DMF, war die Löslichkeit bei weitem besser. Jedoch gelang auch hier keine Umsetzung mit aktivierten Alkenen, da das Lösungsmittel möglicherweise den ionischen Charakter des Nitrons zu sehr stabilisierte.

Wurden Dipolarophile nicht nur als Reaktionspartner sondern auch als Lösungsmittel eingesetzt, so konnte eine Umsetzung mit Styrol, Methylmethacrylat, Crotonsäuremethylester und Acrylnitril beobachtet werden. Eine Adduktbildung funktionierte dagegen nicht mit Propargylalkohol, Phenylisocyanat, Norbornen, Crotonaldehyd und Maleinsäureanhydrid. Wahrscheinlich war bei diesen Alkenen die Mehrfachbindung nicht reaktiv genug.

2.2.1. Umsetzung der Perylen-Nitron mit Styrol

Huisgen *et al.* ^[27] untersuchten die Anlagerung von Styrol an *N*-Phenylnitron und fanden heraus, dass sich der Phenylrest des Styrols immer so an das Nitron anlagert, dass er sich im entstehenden Isoxazolidinring in 5-Position befindet.

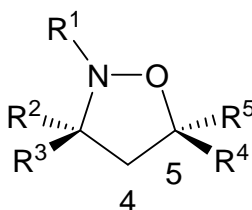


Abbildung 4: Allg. Formel des Isoxazolidin-Rings

Als Grund hierfür wird die geringere sterische Hinderung des Nitron-Sauerstoffes im Vergleich zu der des Nitron-Kohlenstoffes herangezogen. Somit ergeben sich zwei Orientierungskomplexe, bei denen sich der 1,3-Dipol und das Dipolarophil in parallelen Ebenen übereinander lagern. ^[27]

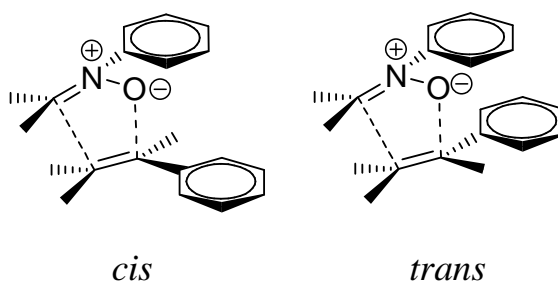
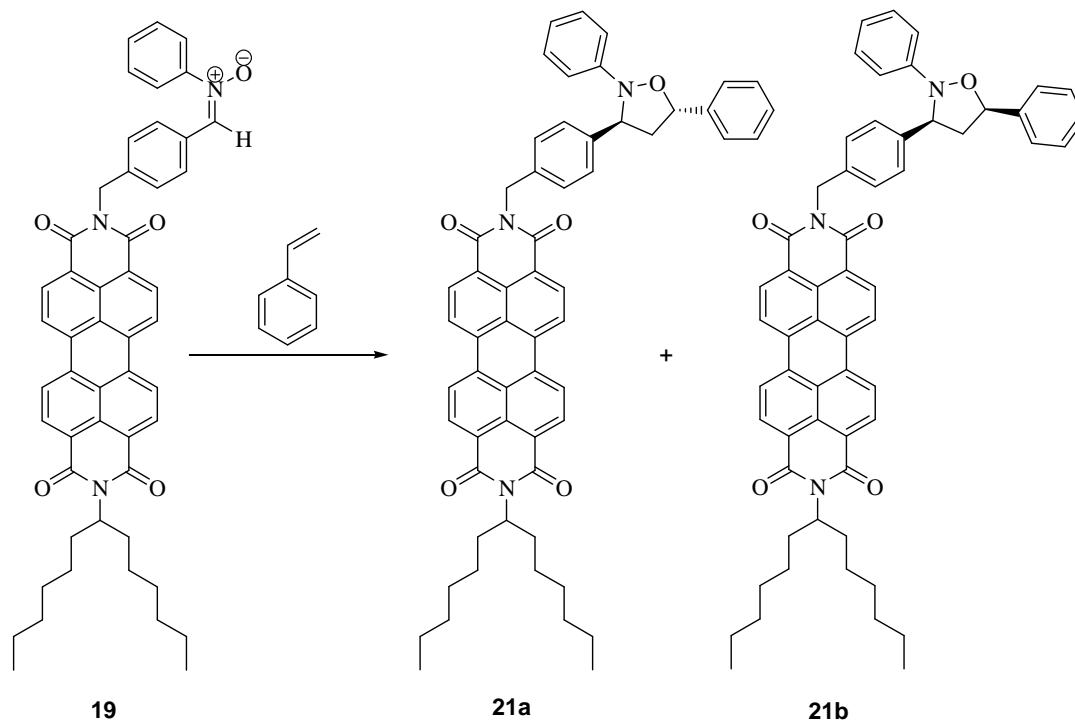


Abbildung 5: Anlagerungsmöglichkeiten des Alkens an das Nitron

Wie man in der Abbildung sehen kann, ist der Abstand des *N*-Phenyl-Rests und des Styrol-Phenyl-Rests in der *cis*-Verbindung geringer, so dass sich die van-der-Waals-Repulsion verringert und die Anlagerung sterisch günstiger ist. Huisgen *et al.* fanden bei der Synthese von *C,N*-Diphenyl-nitron mit Styrol ein Adduktverhältnis von *cis:trans* = 90:10. ^[27]

Wird *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(4-methyliden-*N'*'-phenylaminoxid)benzyl]perylene-3,4:9,10-bisimid mit Styrol im Überschuss umgesetzt, so bilden sich zwei Produkte im Verhältnis von 89:11.



Die Aufspaltungsmuster für beide Addukte im $^1\text{H-NMR}$ zeigen eindeutig, dass der Phenylring des Styrols sich im Isoxazolidin an 5-Position befindet. Im Hauptprodukt **21a** spaltet das Proton H_b als Triplett (der Unterschied der Kopplungskonstanten zu H_c und H_d ist zu gering für ein sichtbares Aufspalten zum Dublett von Dubletts) und im Nebenprodukt **21b** das H_2 als Dublett von Dubletts auf. Wäre der Phenylring in 4-Position, würde H_b bzw. H_2 nur als Dublett zu sehen sein.

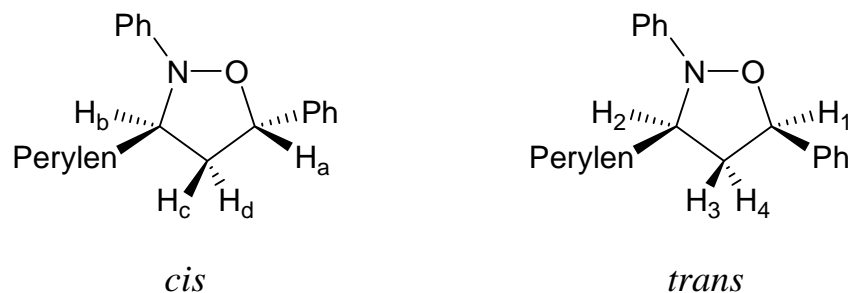


Abbildung 6: *trans*- bzw. *cis*-Addukt zwischen **19** und Styrol

Im Nebenprodukt **21b** deutet das Triplet von Dubletts bei H_4 und somit die ähnlichen Kopplungskonstanten zwischen H_4 und H_1 bzw. H_2 daraufhin, dass deren Abstand ähnlich groß sein muss und sie deshalb auf derselben Seite liegen müssen.

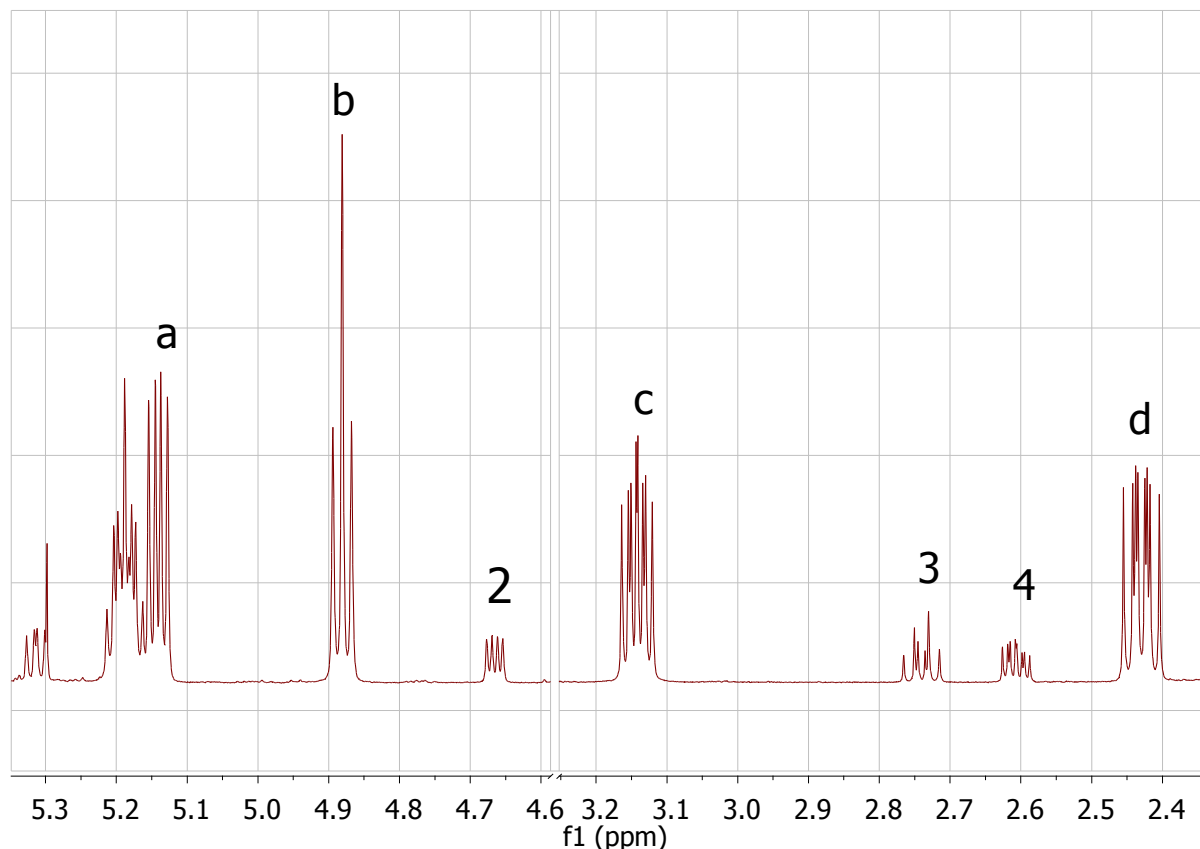


Abbildung 7: Ausschnitte des ^1H -NMR von **21a** bzw. **21b**

Im NOESY-Spektrum des Hauptprodukts korrelieren jeweils die Protonen H_a und H_c bzw. H_b und H_d , wodurch diese beiden Protonen jeweils auf derselben Seite sein müssen. Daraus ergibt sich, dass H_a und H_b sich auf unterschiedlichen Seiten befinden müssen und somit auch die Substituenten (*trans*-Anordnung). Das Verhältnis der Adduktbildung ist also im Vergleich zu der Umsetzung von *C,N*-Diphenyl-nitron mit Styrol umgekehrt. Die sterische Hinderung, die durch den Perylenrest verursacht wird, wirkt sich somit stärker als die des *N*-Phenylrests aus.

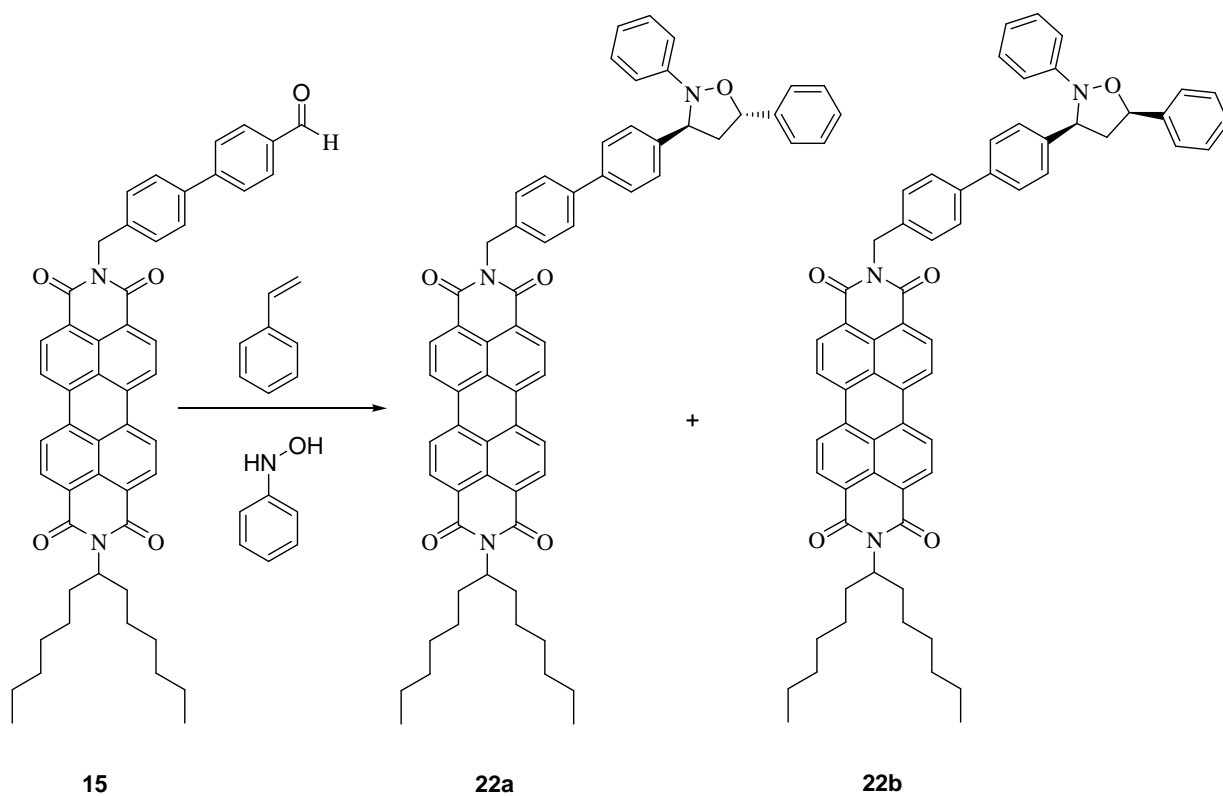
Bei beiden Diastereomeren des *N*-[4-(2,4-Benzylisoxazolidin)benzyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**21**) tritt keine Fluoreszenz auf. Hierfür verantwortlich sind die freien Elektronenpaare des Sauerstoffes und Stickstoffes im

Isoxazolidinring. Man kann jedoch den dadurch bedingten basischen Charakter der Isoxazolidine nutzen,^[28] um durch Behandlung mit Lewis- ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$) bzw. Brønstedsäuren (z.B. Trifluoressigsäure) die freien Elektronen zu binden und bei den Farbstoffen die Fluoreszenz einschalten.

Um die Tendenz zur Elektronenübertragung, die mit steigendem Abstand abfällt, zwischen Chromophor und Isoxazolidinring zu verringern und damit die Fluoreszenz einzuschalten, kann ein größerer Spacer eingebaut werden.

Hierzu wurde zunächst versucht, **15** mit **17** umzusetzen. Die Isolierung von *N*-[4-[(Ethylbiphenyl-4-yl)methylidin]-*N*-phenylaminoxid]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid gelang jedoch nicht. Der Aldehyd **15** wurde deshalb mit **17** in Styrol umgesetzt. Hierbei entstand das Nitron in situ und reagierte anschließend weiter zum *N*-[4-(2,4-Diphenylisoxazolidin)benzyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**22**).

Im ^1H -NMR-Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass zwei Diastereomere entstanden sind, bei denen der Phenylring in 5-Position gebunden ist. Aus den Integralen ergibt sich ein Verhältnis von *trans*:*cis* = 64:36. Die sterische Abschirmung durch den Perylenrest ist durch den längeren Biphenyl-Spacer nicht mehr so stark ausgeprägt, wodurch die Anlagerung des Styrols zum *trans*-Produkt **22a** nicht mehr so begünstigt ist.

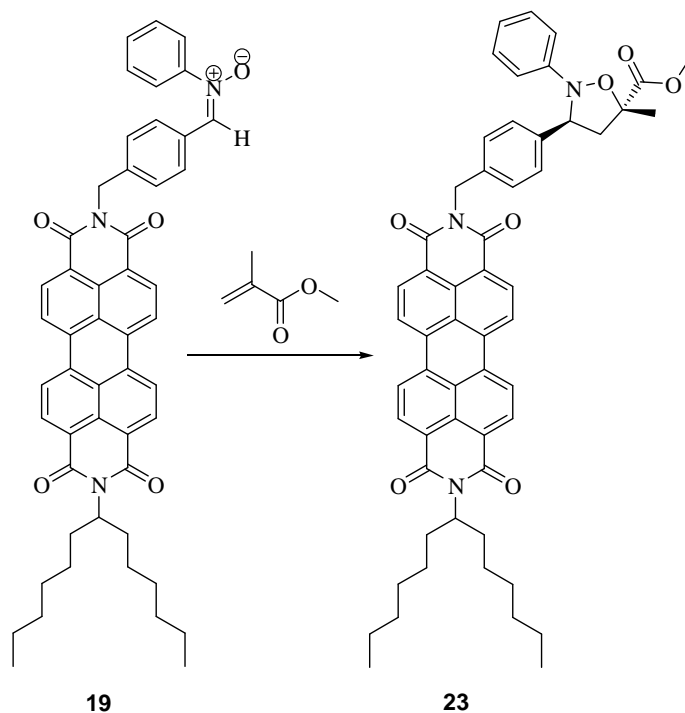


22 zeigte jedoch ebenfalls keine Fluoreszenz. Hieraus lässt sich folgern, dass der Abstand zwischen Chromophor und Isoxazolidin zur Unterbindung von Wechselwirkungen noch zu klein ist.

2.2.2. Umsetzung von Perylen-Nitronen mit Methylmethacrylat und Crotonsäuremethylester

Zu den aktivsten Dipolarophilen gehören α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen. Huisgen *et al.*^[29] fanden eine quantitative Umsetzung von *C,N*-Diphenylnitron mit Methylmethacrylat im Verhältnis *cis:trans* = 96:4. Dies bedeutet, dass die Addition von Methylmethacrylat im Vergleich zu der Anlagerung an Styrol regioselektiver ist.

Die Synthese von *N*-[4-(5-Methyl-2-phenylisoxazolidin-5-methyloxycarbonyl)benzyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-bisimid (**23**) verlief ausgehend von **19** in Methylmethacrylat quantitativ und selektiv zum *trans*-Addukt, wobei die Reste des Methylmethacrylats in 5-Position wiederzufinden sind.



Wie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom **23** zu sehen ist, spaltet sowohl H_a ($^3J = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$) als auch H_b ($^3J = 8.9 \text{ Hz}$, $^2J = 12.5 \text{ Hz}$) und H_c ($^3J = 7.4 \text{ Hz}$, $^2J = 12.5 \text{ Hz}$) als Dublett von Dubletts auf. Jedoch wird das Signal von H_c von dem der $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppe der S13-Kette überlagert.

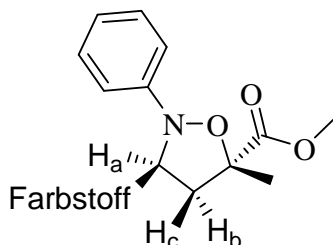


Abbildung 8: Addukt zwischen **19** und MMA

In der Abbildung 9 sind die Aufspaltungsmuster der drei Protonen $\text{H}_a\text{-H}_c$ dargestellt.

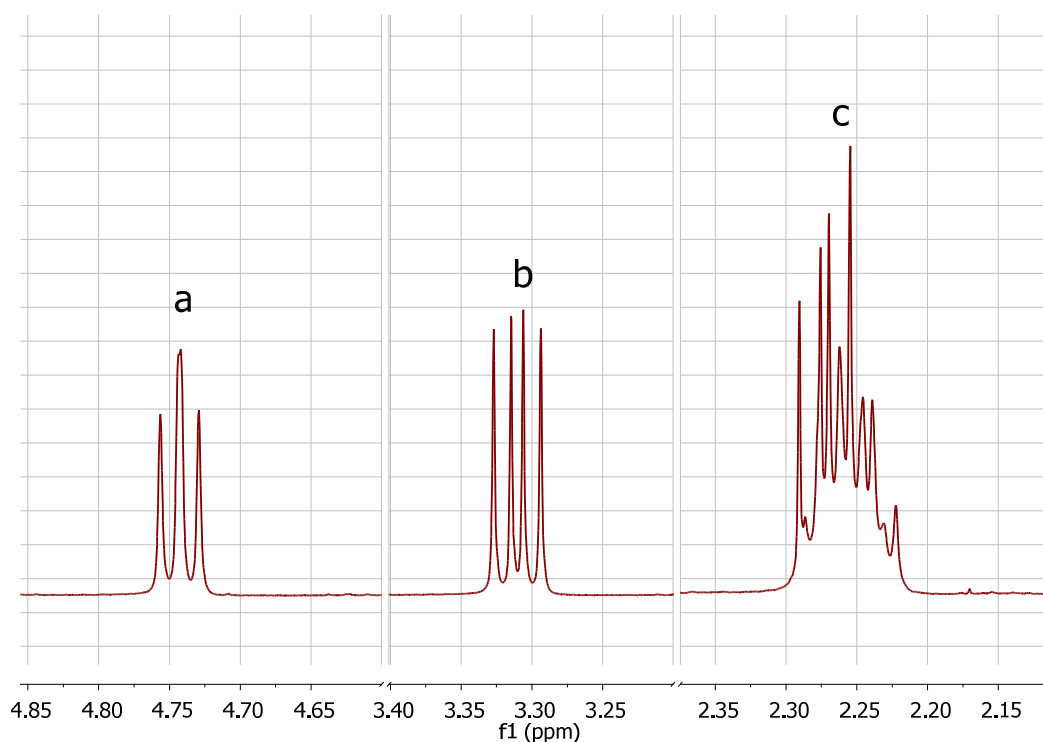
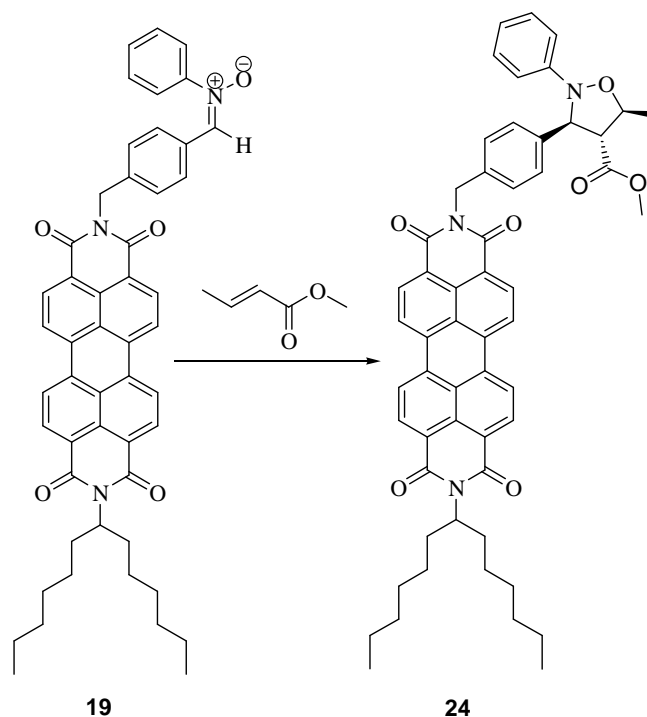


Abbildung 9: Aufspaltungsmuster von $\text{H}_a\text{-H}_c$ bei **23**

Im NOESY-Spektrum sieht man unter anderem eine Korrelation zwischen H_a und H_b bzw. H_c und der Methylgruppe in 5-Position. Diese Anordnung belegt die *trans*-Stellung des Esters und des Perylenrestes.

Die hohe Reaktivität des Methylmethacrylats und die starke sterische Abschirmung durch den Perylenrest führt offensichtlich nur zu diesem Diastereomer.

Setzt man hingegen **19** in Crotonsäuremethylester um, entsteht quantitativ und selektiv das Addukt, bei dem sich die Methylgruppe in 5-Position und die Estergruppe in 4-Position befinden.^[29]



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum koppelt das Proton H_1 nur mit H_3 und ist als Dublett ($^3J = 7.1 \text{ Hz}$) sichtbar. Das H-Atom H_2 spaltet als Quartett von Dubletts auf. Hierbei kommt das Quartett durch die Kopplung mit der benachbarten Methylgruppe ($^3J = 5.9 \text{ Hz}$) und das Dublett durch H_3 ($^3J = 9.2 \text{ Hz}$) zustande. Wäre H_2 in 4-Position, müsste noch eine weitere Aufspaltung als Dublett mit H_1 zu sehen sein. Das Signal von Proton H_3 spaltet als Dublett von Dubletts ($^3J = 7.1 \text{ Hz}$, $^3J = 9.2 \text{ Hz}$) auf.

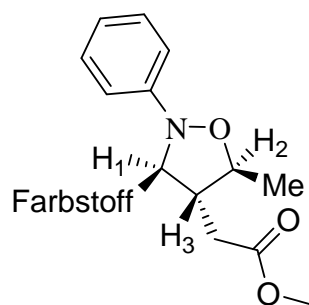


Abbildung 10: Addukt zwischen 19 und Crotonsäuremethylester

Im NOESY-Spektrum korreliert das Proton H_1 aber nicht mit H_3 , was nur mit der *trans*-Anordnung als einzige Möglichkeit zu vereinbaren ist. Auch beim Addukt mit Crotonsäuremethylester findet die Adduktbildung so statt, dass dem großen, sperrigen Rest des Perylens aus dem Weg gegangen wird.

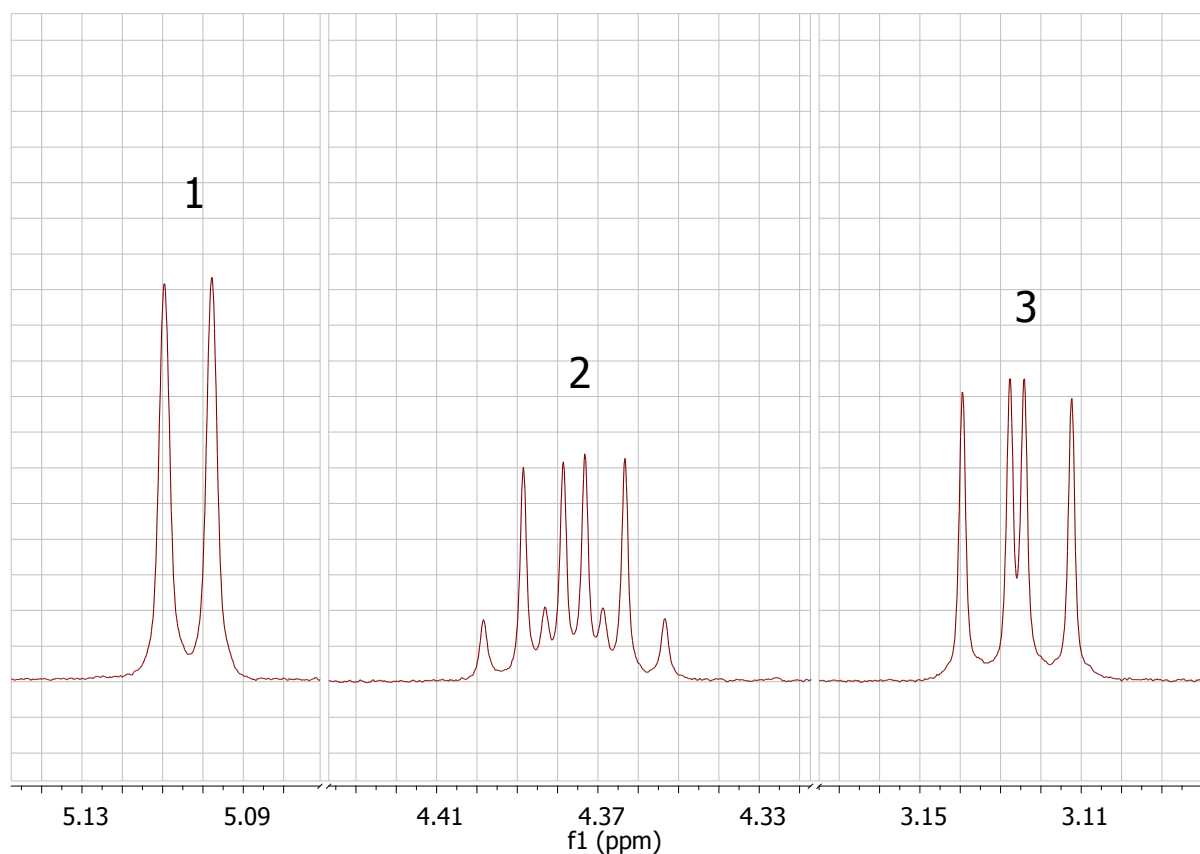


Abbildung 11: Aufspaltungsmuster der Protonen H_1 - H_3 von 24

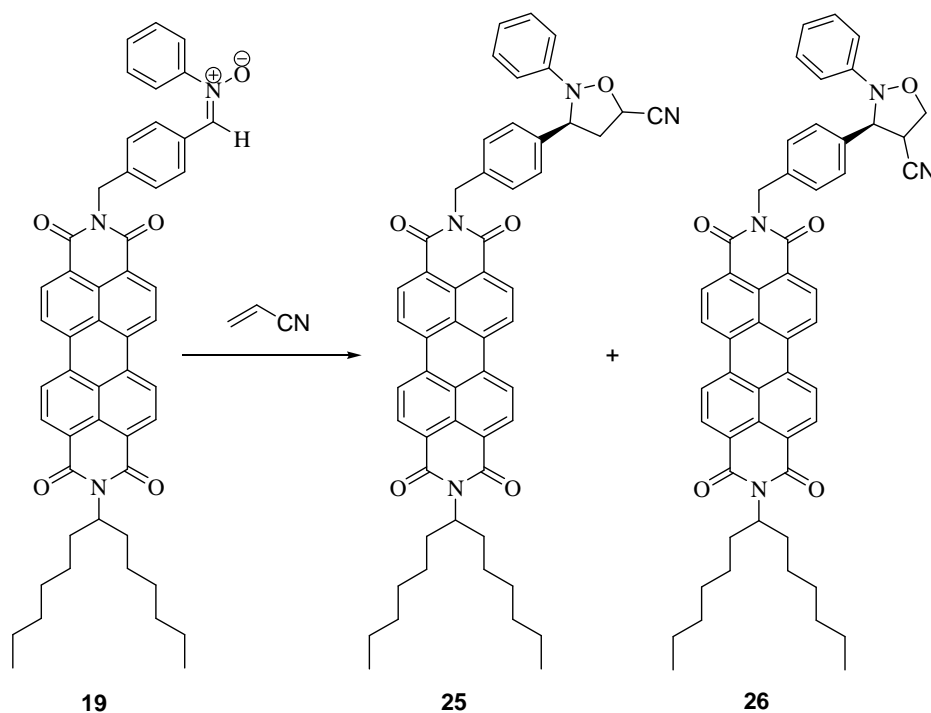
Die Umkehrung der Selektivität im Vergleich zum Methylmethacrylat-Addukt **23** lässt sich bei der vergleichbaren sterischen Hinderung nur dadurch erklären, dass der elektronische Substituenteneinfluss die Orientierung übernimmt.

Bei beiden Produkten **23** und **24** besteht die Möglichkeit, dass durch die nachgewiesene Reversibilität der *1,3-Dipolaren Cycloaddition* bei α,β -ungesättigten Estern nur das thermodynamisch kontrollierte Produkt gebildet worden ist. Die Reaktionsenthalpie ist aufgrund des Verlustes der Konjugationsenergie um 4 kcal/mol niedriger als bei anderen Alkenen.^[29]

Beide Farbstoffe **23** und **24** zeigen wiederum keine Fluoreszenz. Hierbei kann die strukturelle Ähnlichkeit zu den anderen oben beschriebenen Farbstoffen **21-23** herangeführt werden, so dass die freien Elektronenpaare am Isoxazolidin für das Löschen der Fluoreszenz durch Elektronenübertragung verantwortlich gemacht werden.

2.2.3. Umsetzung eines Perylen-Nitrons mit Acrylnitril

Bei der Umsetzung von **19** mit Acrylnitril entstanden vier Addukte **25** und **26** jeweils als Diastereomerenpaar. Das Hauptprodukt war hier das *trans*-Isoxazolidin, bei dem sich die Nitrilgruppe in 5-Position befindet.^[29]



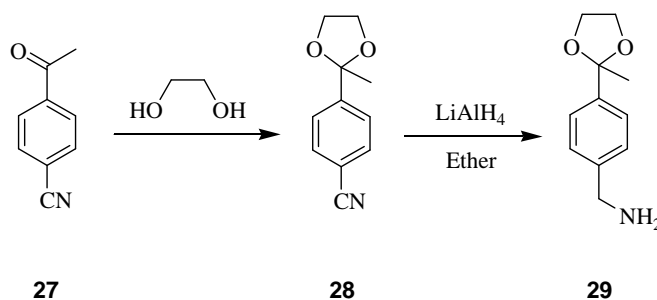
Aufgrund des komplexen Produktgemisches war die Abtrennung des Aldehyds **8**, der durch Zersetzung des Nitrons **19** entstanden ist, nur bedingt möglich, da alle Farbstoffe einen nahezu identischen R_f -Wert besaßen.

2.3. Perylenbisimid mit Keto-Funktion

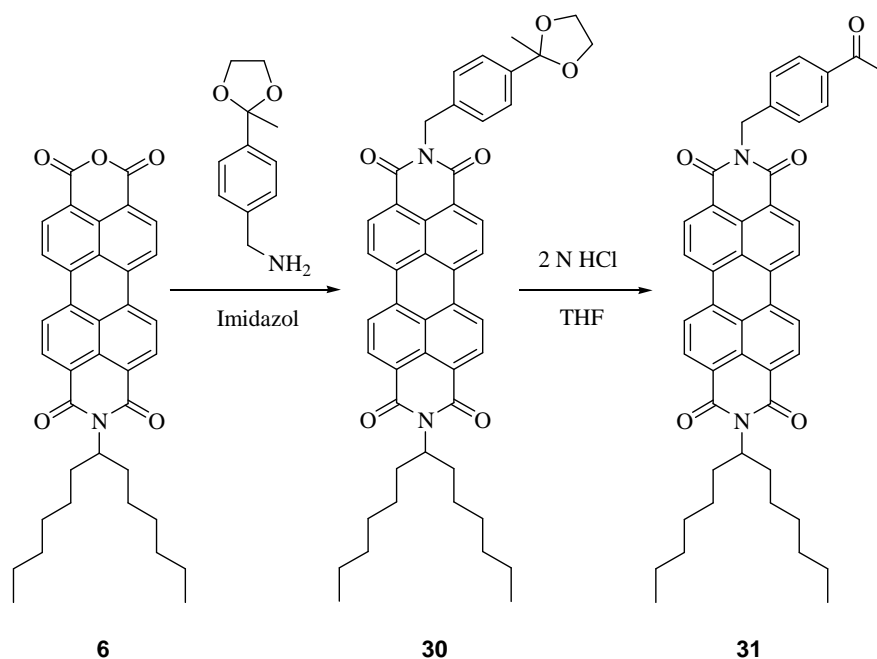
Zur Erhöhung der Reaktivität des Nitrons **19** kann α -ständig der Phenylrest durch einen Benzoylrest ersetzt werden. Dazu musste zunächst das *N*-(4-Acetyl-benzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**31**) hergestellt werden, um es z.B. mit Selendioxid zum Glyoxal zu oxidieren.^[30] Die so erhaltene Aldehydgruppe sollte daraufhin mit *N*-substituierten Hydroxylaminen zum aktivierten Nitron umgesetzt werden. Dieses Vorhaben scheiterte aber an der Oxidation des Methylketons.

Dennoch stellt **31** eine bisher noch nicht synthetisierte Funktionalisierung der Perylenbisimide durch eine Ketogruppe dar. Die Verbindungsklasse der Ketone bietet die Möglichkeit für eine Vielzahl von Reaktionen.

Für die Synthese von **31** wurde im ersten Schritt die Keto-Gruppe des (4-Cyano)acetylbenzols (**27**) mit 1,2-Ethandiol geschützt, damit die Cyano-Gruppe in einer weiteren Reaktion mit LiAlH_4 selektiv reduziert werden konnte.^[20]



In einer anschließenden Kondensationsreaktion wurde **6** mit 4-(2-Methyl[1,3]dioxolan-2-yl)benzylamin (**29**) umgesetzt.



Da Acetale mit wässrigen Säuren hydrolysiert werden, wurde *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[4-(2-methyl[1,3]dioxolan-2-yl)benzyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**30**) in THF gelöst und anschließend mit 2 N Salzsäure behandelt. Nach der säurekatalysierten Acetalspaltung erhielt man das reine Produkt mit einer Ausbeute von 98 % ohne weitere Reinigung. Im Gegensatz zu **30** fehlen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31** die Signale der beiden CH_2 -Gruppen, die von der Schutzgruppe herrühren.

Gut zu unterscheiden sind die Moleküle **30** und **31** im IR-Spektrum. Während im IR-Spektrum von **31** die Carbonyl-Valenzschwingung bei 1674.8 cm^{-1} vorhanden ist, findet man im IR-Spektrum von **30** eine Schwingung bei 1038.2 cm^{-1} , welche von den CH_2 -Gruppen der Schutzgruppe verursacht wird.

2.4. Klick-Reaktion

Die Reaktion von Alkinen mit Organoaziden ist ein typisches Beispiel einer *1,3-Dipolaren Cycloaddition*, die auch unter dem Namen Huisgen-Reaktion bekannt ist. Durch diese Reaktion entsteht der 5-gliedriger Heterocyclus der [1,2,3]-Triazole.^[16]

Zwei Elektronen des Dipolarophils und vier Elektronen der dipolaren Verbindung werden gleichzeitig (konzertiert), pericyclisch verschoben. Die Reaktionsregioisomere entstehen etwa im gleichen Verhältnis. Die Regioselektivität der Reaktion hängt wiederum von sterischen und elektronischen Gegebenheiten ab und ist partiell vorhersagbar.^[31]

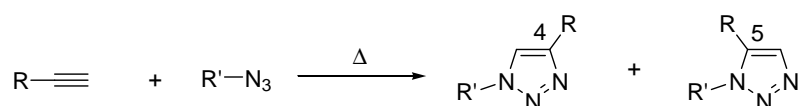


Abbildung 12: Allg. Reaktion von Aziden mit Alkinen

Diese Umsetzung eines terminalen Alkins mit einem Azid wird durch Kupfer(I)-Präkatalysatoren oder Kupfer(I)-Salze, wie zum Beispiel Kupfer(I)iodid, wird extrem beschleunigt und verläuft mit sehr hoher Regiospezifität. Diese katalytische Umsetzung wird als Klickreaktion bezeichnet und wurde von K. B. Sharpless^[32] im Jahr 2001 entdeckt. Um in der Reaktionslösung ein Kupferorganyl-Intermediat zu erzeugen, ist zudem eine Base zur Deprotonierung nötig. In dieser Arbeit wurde bei allen Reaktionen die Hünig-Base (Diisopropylethylamin) eingesetzt.

Der von K. B. Sharpless^[32] vorgeschlagene, mögliche Reaktionsablauf ist in Abbildung 13 dargestellt.

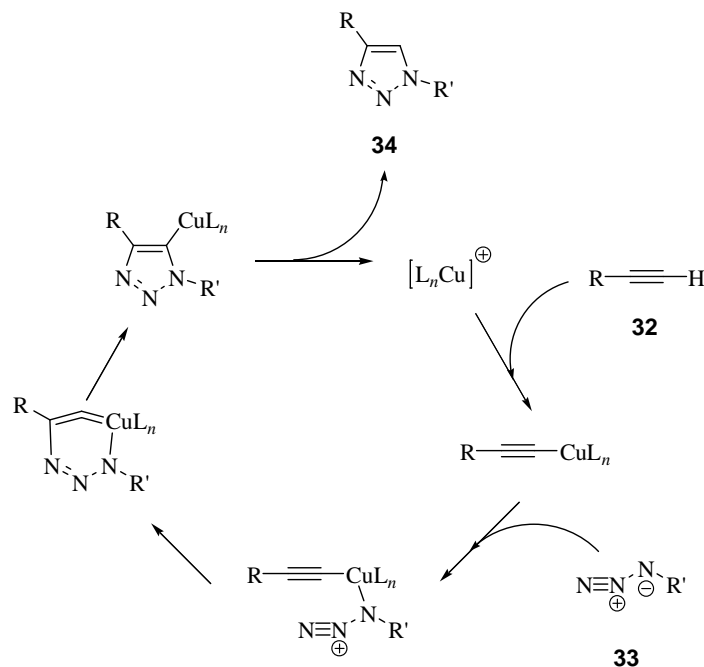


Abbildung 13: Mechanismus der Klick-Reaktion

Im ersten Schritt bildet sich seiner Meinung nach ein monomeres Kupfer(I)-acetylid-Komplex. Aufgrund seiner DFT-Rechnung schließt er die konzertierte [3+2]-Cycloaddition aus und geht von einer schrittweisen Anlagerung aus, worauf sich ein sechsgliedriger Übergangszustand anschließt, der Kupfer enthält. Bevor sich das Triazol **34** bildet, wird die Kupfer(I)-Spezies eliminiert.

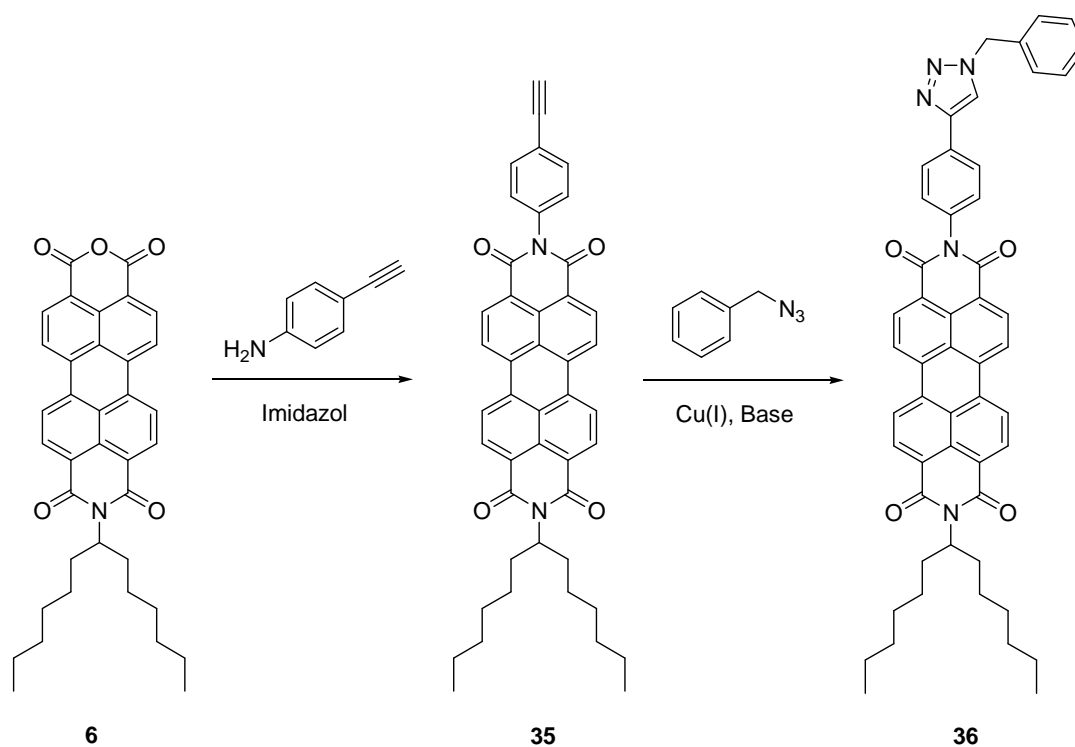
Dass nur einkernige Cu(I)-Komplexe bei der Klickreaktion beteiligt sind, wird von B. F. Straub^[33] bezweifelt, da Kupfer(I)-acetylide ohne *N*-heterocyclische Carben-Liganden mindestens zweikernige Komplexe mit verbrückenden μ -Acetylen-Liganden bilden. Seinen Berechnungen nach sind am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Alkin-Azid-Klickreaktion offenbar zweikernige Kupfer(I)-Komplexe beteiligt. Die Isolierung sterisch anspruchsvoller einkerniger Kupfer(I)-acetylid-Komplexe lässt aber denkbar erscheinen, dass nicht nur mehrkernige Komplexe an der Klickreaktion beteiligt sind.^[34]

Die Klickreaktion, die durch den Einsatz von Kupfer(I)-verbindungen so weit katalytisch beschleunigt wird, dass sie rasch bei Raumtemperatur abläuft, ermöglicht unter diesen milden Reaktionsbedingungen und der Verträglichkeit mit vielen funktionellen Gruppen eine Fluoreszenzmarkierung mit biologisch aktiven Substraten. Die unkomplizierte und empfindliche Nachweisbarkeit von fluoreszierenden Verbindungen machen diese Art der Markierung besonders attraktiv. Die Fluoreszenz von verdünnten Lösungen folgt streng einem linearen Zusammenhang mit der Konzentration des Analyten, so dass kleinste Konzentrationen detektiert werden können.

2.4.1. Klick-Reaktion funktionalisierter Perylenbisimide mit Aziden

Um eine Verknüpfung mit Substraten zu erreichen, die eine Azidgruppe enthalten, wurden zwei verschiedene endständige Alkine mit dem Perylengrundgerüst verknüpft (Variante I). Zum einen wurde eine Verbindung synthetisiert, die an der Dreifachbindung benachbart einen Phenylring (sp^2 -Zentrum) trägt, zum anderen eine CH_2 -Gruppe (sp^3 -Zentrum). Hierbei sollte überprüft werden, ob sich die Reste auf die Reaktivität des Alkins bei einer *1,3-Dipolaren Cycloaddition* auswirken.

Für die Synthese von *N*-[1-(4-Ethynylphenyl)]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**35**) wurde **6** mit einem leichten Überschuss an 4-Ethynylanilin umgesetzt.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **35** sind, neben den Signalen des Eduktes, das Protonensignal der Dreifachbindung als Singulett bei 3.16 ppm, sowie die Signale der vier aromatischen Protonen im Bereich von 7.32-7.70 ppm zu erkennen. Diese vier Signale spalten als zwei Dubletts mit Dacheffekt auf.

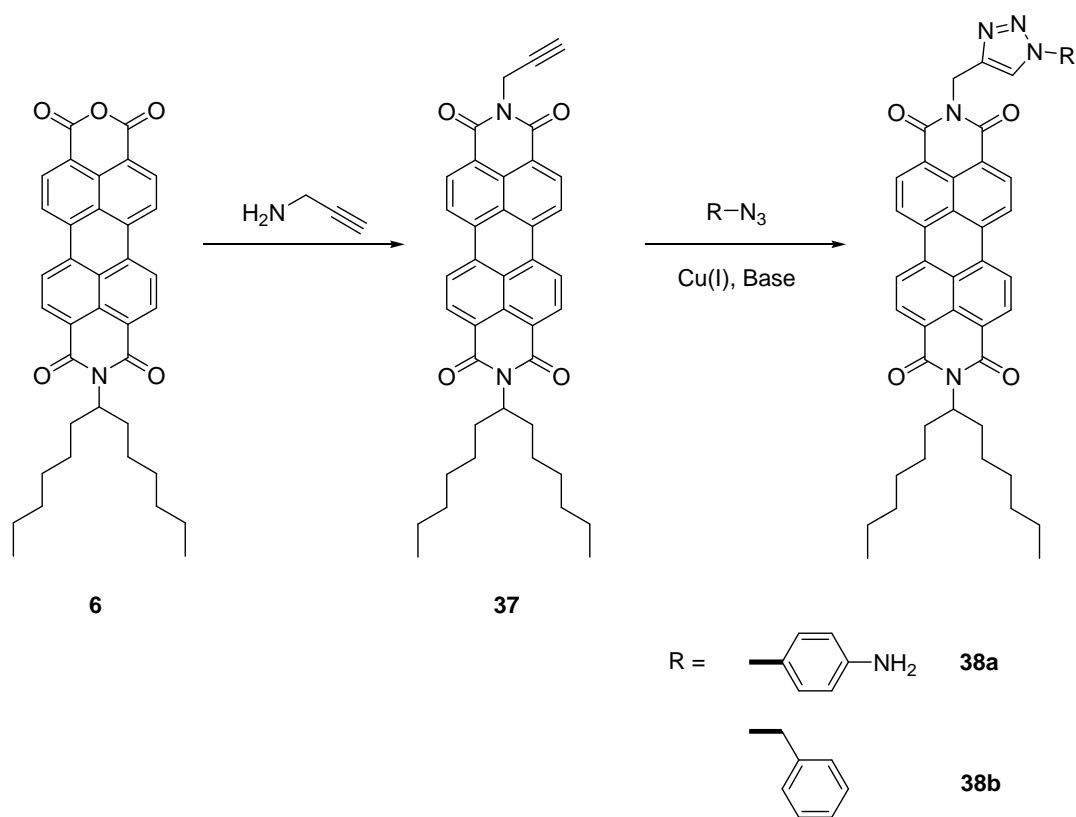
Im IR-Spektrum erscheint die charakteristische C-H-Schwingungsbande an der Dreifachbindung bei 3300 cm^{-1} .

Für die anschließende *1,3-Dipolare Cycloaddition* wurden äquimolare Mengen **35** und Benzylazid, sowie zwei Äquivalente Kupfer(I)iodid und drei Äquivalente Diisopropylethylamin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur umgesetzt.^[35] Dabei entstand *N*-[4-(1-Benzyl-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)phenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**36**).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **36** fehlt im Gegensatz zum Edukt das Singulett bei 3.16 ppm, welches vom Proton der Dreifachbindung verursacht wird. Stattdessen ist ein Singulett bei 8.21 ppm zu sehen, welches dem Proton im Triazolring zuzuordnen ist. Zudem zeigte das Spektrum ein weiteres Singulett bei 5.73 ppm, das durch die Benzyl- CH_2 -Gruppe entsteht, und

zusätzliche Signale im aromatischen Bereich, die vom eingeführten aromatischen Ring des Azids hervorgerufen werden.

Bei der Synthese von *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-propargylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**37**) musste die Standardvorschrift^[13] für das Einkondensieren von Aminen in **6** abgewandelt werden. Die Reaktionstemperatur wurde auf 90 °C gesenkt und Propargylamin im großen Überschuss eingesetzt, da der Schmelzpunkt von Imidazol (86-90 °C) oberhalb des Siedepunkts von Propargylamin (84°C) liegt.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **37** ist das acetylenische Proton als Singulett bei 2.21 ppm zu erkennen und im IR-Spektrum erkennt man die CH-Streckschwingung des Alkins durch eine Bande bei 3253 cm^{-1} .

Anschließend brachte man **37** mit Benzylazid, Kupfer(I)diodid und Diisopropylethylamin in Tetrahydrofuran zur Reaktion und erhielt *N*-(C-(1-Benzyl-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)methyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**38b**).

Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **38b** ist das Produkt gut zu charakterisieren. Das Signal des Protons der Dreifachbindung ist im Spektrum nicht mehr zu finden. Dafür erscheint das H-Atom des neu entstandenen Triazolringes bei 7.74 ppm. Das Multiplett im Bereich von 7.20-7.40 ppm ist den fünf arylischen Protonen zuzuordnen. Die CH_2 -Gruppe der Benzylfunktion hinterlässt ein Singulett bei 5.47 ppm.

Ebenfalls unter Kupfer(I)-Katalyse wurde *N*-{1-[(4-Aminophenyl)-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl]methyl}-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**38a**) synthetisiert. Dazu wurde **37** in THF gelöst und mit einer äquimolaren Menge an 4-Azidoanilin-Hydrochlorid versetzt. Zudem wurden zwei Äquivalente Kupfer(I)iodid und drei Äquivalente Diisopropylethylamin zugegeben. Die Base musste bei dieser Synthese im Überschuss eingesetzt werden, da das 4-Azidoanilin als Hydrochlorid vorlag, welches zusätzlich von der Base abgefangen werden musste.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **38a** ist eindeutig die freie NH_2 -Gruppe zu erkennen, die bei 3.95 ppm ein verbreitertes Signal aufweist. Ebenfalls zu sehen sind die Signale der vier Protonen des Aromaten, der durch die 1,3-Dipolare Cycloaddition eingeführt wird. Im Bereich von 6.75-7.27 ppm zeigen sie zwei Dubletts mit Dacheffekt. Das Signal des Triazol-Protons erscheint im Spektrum bei 8.33 ppm.

38a zeigt im Gegensatz zu den anderen Addukten **36** und **38b** keine Fluoreszenz. Dass die Fluoreszenz gequencht wird, liegt möglicherweise an dem freien Elektronenpaar der Aminogruppe, das nach der optischen Anregung zu Elektronenübertragungsreaktionen führt.

Vergleicht man die Ausbeuten bei Verbindungen mit arylischen und aliphatischen Dreifachbindungen, so fällt auf, dass aliphatische Systeme deutlich besser mit Aziden reagieren als arylische. So erzielt man bei der Umsetzung von **37** mit Benzylazid eine Ausbeute von etwa 70 %, wohingegen bei der Reaktion von **35** mit Benzylazid unter denselben Bedingungen nur zu einer Ausbeute von 17 % zu erzielen ist. Die Umsetzung von **37** mit 4-Azidoanilin zeigt den gleichen Trend in Bezug auf das Azids. Hier werden nur noch Ausbeuten zwischen 40 und 50 % erreicht. Verantwortlich dafür sind neben der unterschiedlichen sterischen Hinderung elektronische Gründe. Aliphatische Dreifachbindungen sind elektronenärmer als arylische,

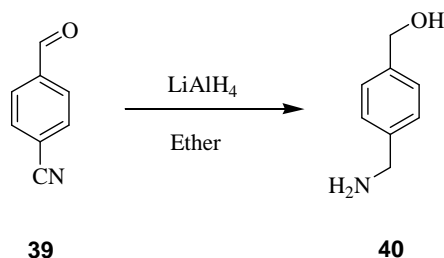
wodurch deren Orbitale abgesenkt werden. Das LUMO des Dipolarophils nähert sich somit dem HOMO des Dipols, was eine bessere Überlappung zur Folge hat.

2.4.2. Klick-Reaktion funktionalisierter Perylenbisimide mit Alkinen

Beispiele der Variante I, wobei sich das Alkin am Chromophor befindet und mit Aziden umgesetzt wird, belegen die breite Verwendbarkeit der Markierungsmethode. Jedoch ist es bei einigen Substraten schwierig, Azid-Gruppen einzuführen. Des Weiteren müssen die Analyten meist erst zum Azid umgesetzt werden, bevor man sie markieren kann. Um die Anwendungen noch breiter zu gestalten, wurde deshalb untersucht, ob es möglich ist, die reagierenden Einheiten zu vertauschen (Variante II).

Eine Kondensation von Perylenanhydriden zu Perylencarbonsäureimiden erfolgt allerdings unter verhältnismäßig rauen Reaktionsbedingungen, die für Synthesebausteine, welche Azid-Einheiten enthalten, problematisch sind.

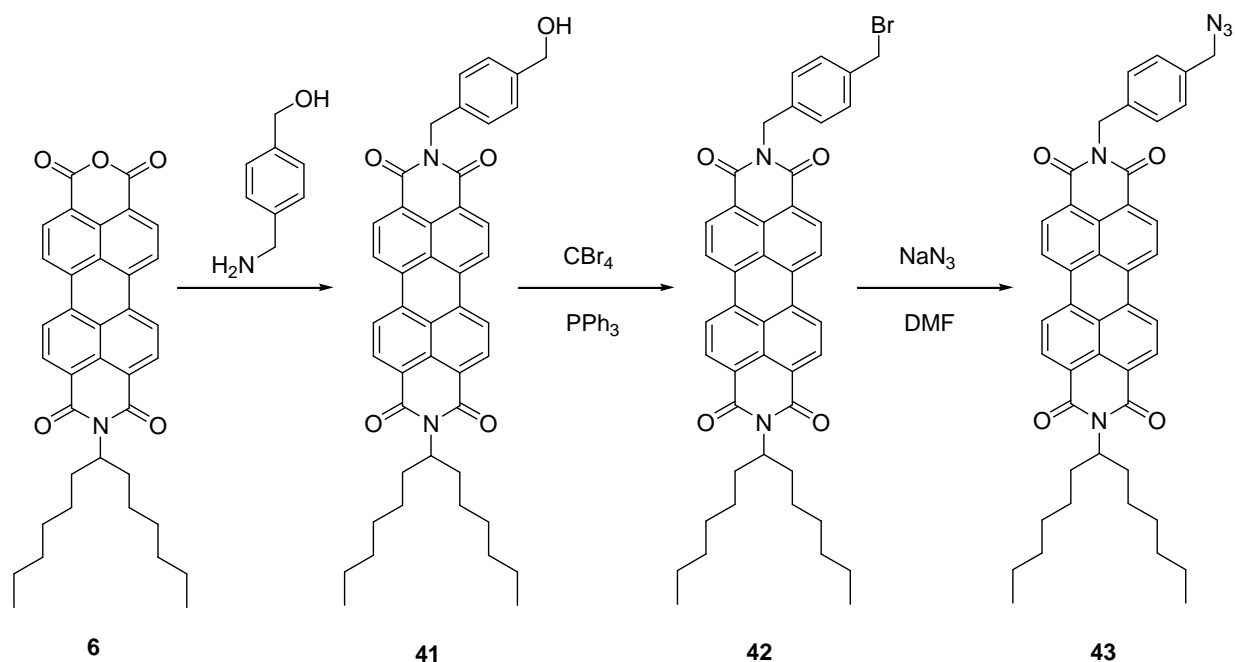
Deshalb wurde zunächst *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-hydroxymethylbenzyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**41**) synthetisiert, wozu 4-Aminomethylphenylmethanol (**40**) benötigt wurde. Dies wurde durch Reduktion mit LiAlH_4 von 4-Cyanobenzaldehyd (**39**) erzeugt.^[36] Hierbei ist zu beachten, dass nach dem Vernichten von überschüssigem Reduktionsmittel mit verdünnter Natronlauge, anders als in der Literatur^[36] beschrieben, die Reaktionslösung nicht mit Wasser versetzt werden darf. **40** ist wasserlöslich und kann nur in guten Ausbeuten erhalten werden, wenn die Menge an Wasser minimiert wird.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **40** sind die beiden neu entstandenen CH_2 -Gruppen in Form je eines Singulett bei 3.77 ppm (CH_2NH_2) sowie eines zweiten bei 4.60 ppm (CH_2OH) sichtbar. Das Aldehydsignal des Eduktes ist nicht mehr vorhanden.

Im darauf folgenden Schritt wurde **40** in **6** einkondensiert. Dabei kam es zur nahezu vollständigen Umsetzung zu **41**. Aufgrund der eingeführten Hydroxylgruppe war die Löslichkeit des Reaktionsprodukts verhältnismäßig klein.

Im IR-Spektrum ist die charakteristische Bande der OH-Valenzschwingung bei 3492 cm^{-1} gut sichtbar. Zusätzlich wird die CH_2 -Gruppe, die im **40** benachbart zur Aminogruppe steht, aufgrund der Derivatisierung zur Imidgruppe von 3.77 ppm im Ausgangsmaterial auf 5.40 ppm verschoben.



Die Umsetzung von **41** zu *N*-(4-Bromomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**42**) wurde mit Hilfe der Appel-Reaktion vollzogen.^[37] Allerdings musste aufgrund der geringen Löslichkeit des Edukts in Chloroform die Stöchiometrie geändert werden. Erst bei Einsatz eines großen Überschusses an Triphenylphosphin und Tetrabromomethan kam es zur Reaktion. Jedoch muss PPh_3 im Vergleich zu CBr_4 im Unterschuss eingesetzt werden, damit das Abreagieren von **42** zum Triphenylphosphoniumsalz verhindert werden kann.

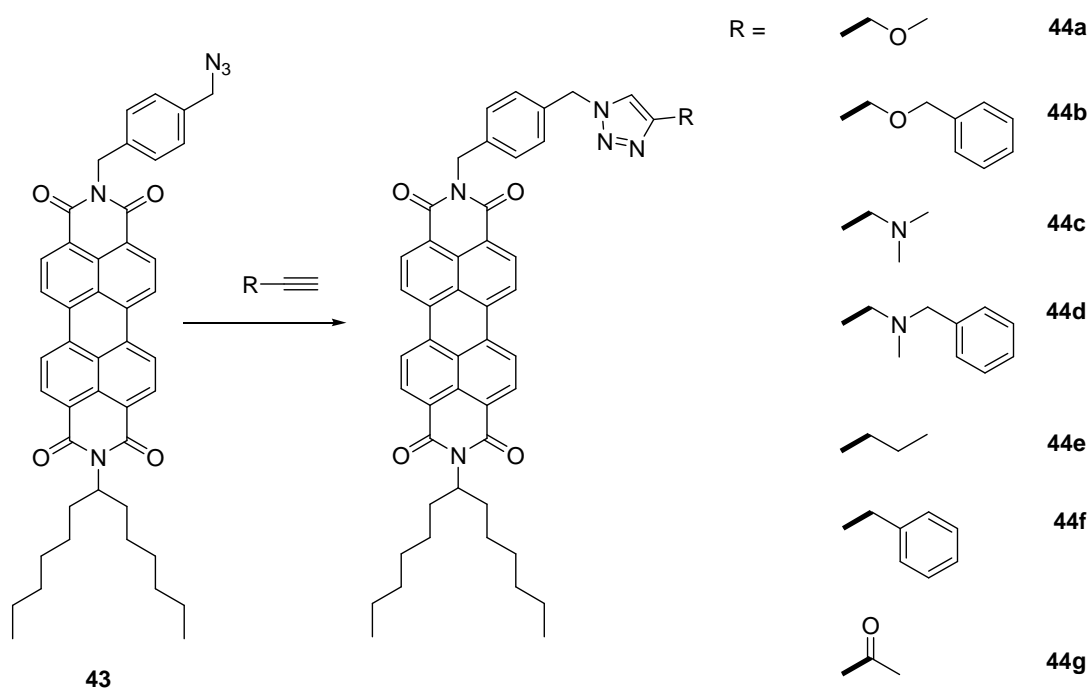
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind Produkt und Edukt durch eine Verschiebung der CH_2 -Gruppe zu unterscheiden. Die CH_2 -Gruppe des Alkohols ruft ein Singulett bei 4.66 ppm hervor, wohingegen die CH_2 -Gruppe des Bromids bei 4.46 ppm erscheint. Es handelt sich um eine Hochfeldverschiebung von 0.20 ppm.

Die Umsetzung von **42** zu *N*-(4-Azidomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**43**) erfolgt in DMF mit Natriumazid in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion.^[38]

Die R_f -Werte dieser zwei Farbstoffe sind nahezu identisch. Als Grund dafür lässt sich anführen, dass Azide zu der Gruppe der Pseudohalogene gehören und somit nach außen hin ähnliche Polarität wie das Bromid besitzen.

Im IR-Spektrum ist die charakteristische Schwingungsbande der Azidgruppe bei 2100 cm^{-1} zu sehen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfolgt eine erneute Verschiebung der Signale der schon oben erwähnten CH_2 -Gruppe um 0.16 ppm auf 4.30 ppm.

Das Azid **43** als Fluoreszenzmarkierungs-Reagenz reagierte in einem weiteren Schritt mit verschiedensten terminalen Alkinen unter Kupfer(I)-Katalyse und *N*-Ethyl-diisopropylamin (Hünig-Base) in THF.^[35] Die Substrate enthielten neben elektronenarmen auch elektronenreiche Dreifachbindungen. Es konnten Alkine sowohl mit Ethern (Propargylmethyl- **44a** bzw. Benzylpropargylethern **44b**), mit tertiären Aminen (Dimethylpropargyl- **44c** bzw. Benzylmethylpropargylaminen **44d**) sowie mit Carbonylgruppen (But-1-in-3-on **44g**), als auch mit aliphatischen (1-Hexin **44e**) und benzyliischen Resten (3-Phenylprop-3-in **44f**) zur Reaktion gebracht werden.



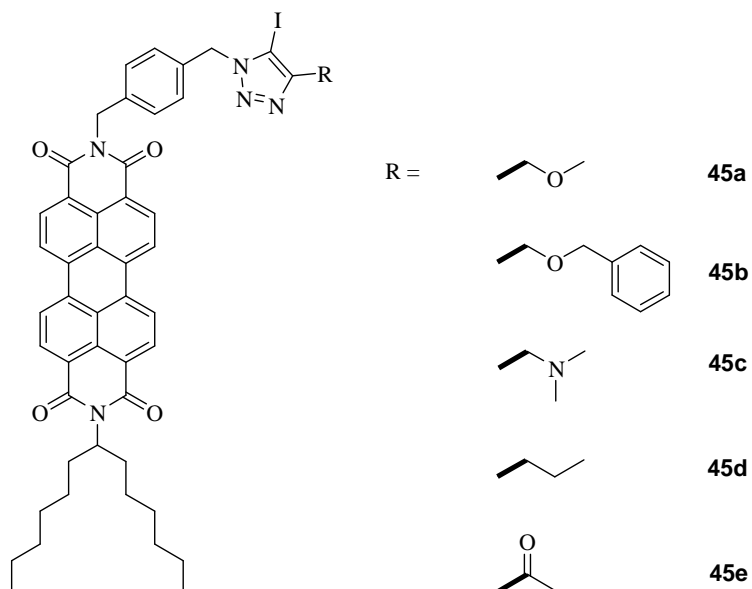
Eine Synthese mit Phenylacetylen und 3,3-Dimethylbut-in war hingegen nicht erfolgreich. Hierfür kann die sterische Hinderung verantwortlich gemacht werden.

Auf die *in situ*-Herstellung der Cu(I)-Spezies durch Reduktion von CuSO_4 mit Natriumascorbat,^[32] und somit auf die homogen verteilten Cu(I)-Ionen, musste verzichtet werden. Die zu geringe Löslichkeit des Farbstoffes in dem polaren Medium war ausschlaggebend dafür. Als Katalysator wurde das polymere CuI gewählt, das in einer heterogenen Reaktion in THF das Alkin mit dem Farbstoff reagieren ließ.

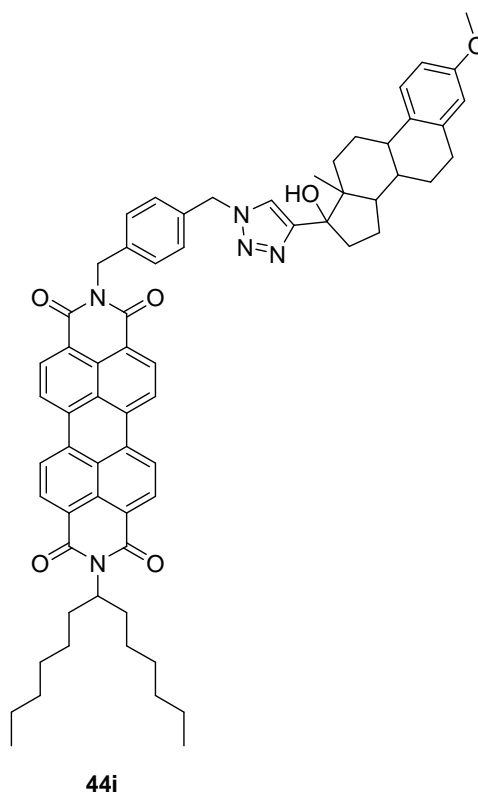
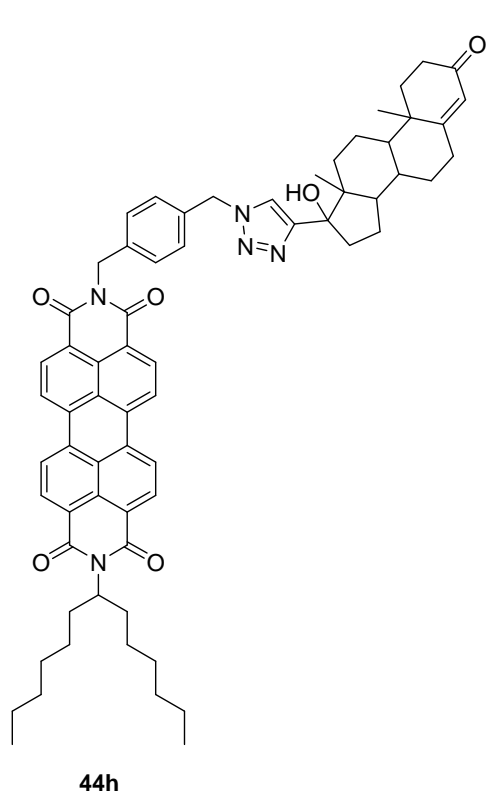
Des Weiteren konnten aufgrund der starken Aggregationstendenz der Farbstoffe die Konzentrationsverhältnisse, wie sie in der Literatur^[32,35] beschrieben wurden, nicht eingehalten werden. In den stärker verdünnten Lösungen reichte der äquimolare Einsatz von Diisopropylethylamin und Alkin bzw. der katalytische Einsatz von CuI nicht aus, um eine 1,3-Dipolare Addition durchführen zu können. Erst bei vier bzw. fünf Äquivalenten der entsprechenden Substanz reagierte das Perylenazid vollständig ab.

Jedoch kam es aufgrund der erhöhten CuI-Konzentration zu einer vermehrten Bildung eines Nebenproduktes, bei dem im Vergleich zum Hauptprodukt das H-Atom im Triazolring durch ein Iod-Atom ausgetauscht wurde.^[39] Dieses konnte bei den Produkten **45a-e** nach

chromatographischer Reinigung isoliert werden und mit Hilfe von Massenspektrometrie und ^1H -NMR belegt werden.

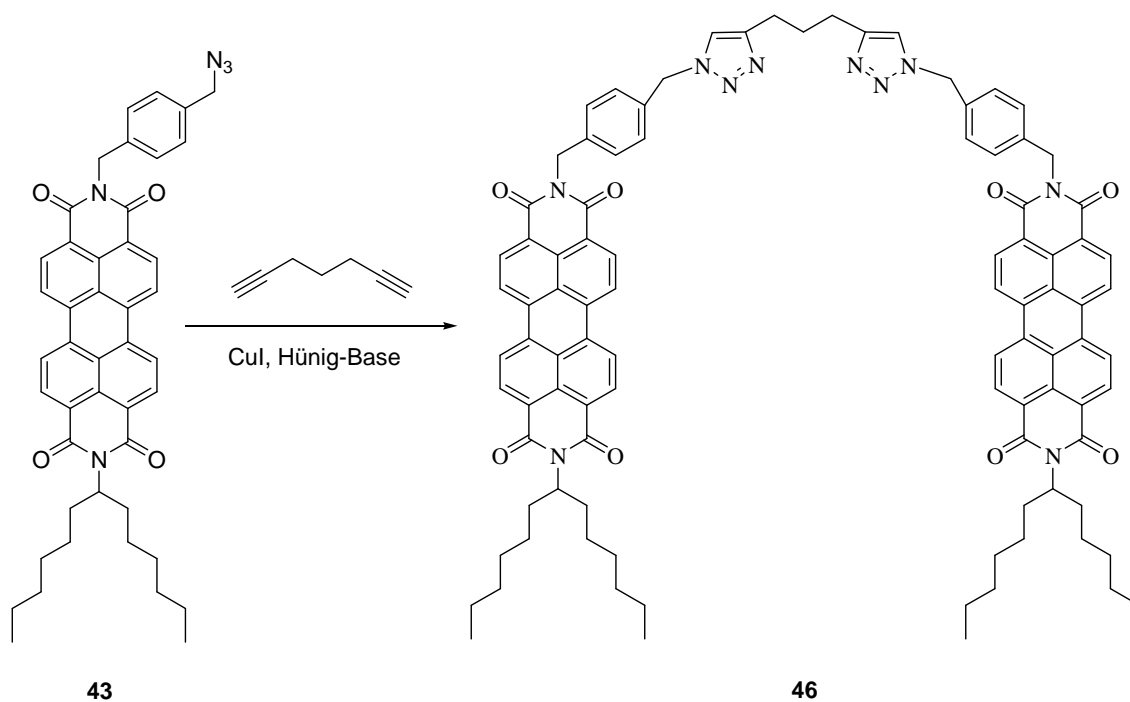


Dennoch verlief die 1,3-Dipolare Klick-Reaktion außergewöhnlich gut, so dass sie auch auf komplex gebaute Naturstoffe angewendet werden konnte, wie dies am Beispiel der Markierung des männlichen Hormons Ethisteron (**44h**) und des weiblichen Hormon-Wirkstoffes Mestranol (**44i**) demonstriert werden konnte.



Solche Substanzen sind nicht nur geeignet durch kompetitive Rezeptorassays Hormontiter beim Menschen zu bestimmen, sondern sie können auch für die Detektion von unerlaubten Hormonbehandlungen, wie z.B. für Dopingzwecke im Sport, eingesetzt werden.

Zusätzlich konnte durch die Umsetzung **43** mit 1,6-Heptadiin als Alkin erfolgreich die Bildung des Bichromophor **44k** bewerkstelligt werden. Hierbei wurde anders als bei den anderen Produkten **44a-i** das Alkin im Unterschuss eingesetzt, um die Bildung des Monochromophor zu verringern. Als Nebenprodukte traten der Monochromophor und der einfach iodierte Bichromophor auf, die aber säulenchromatographisch vom Produkt entfernt werden konnten.



Das UV- bzw. Fluoreszenzspektrum besitzen nahezu identische Absorptions- bzw. Emissionsbanden wie eine Perylenbisimid-Monochromophor, so dass die Bildung eines H- bzw. J-Aggregats ausgeschlossen werden kann. Sie können als isolierte Chromophore angesehen werden.

2.5. Ruthenium katalysierte 1,3-Dipolare Cycloaddition zwischen Aziden und Alkinen

Um die Anwendung von **43** als Fluoreszenzmarker noch zu erweitern und um den Aufbau multichromophorer Systeme gewährleisten zu können, wurde eine Synthese entwickelt, bei der sich nicht terminale Alkine mit diesem Azid umsetzen lassen. Hierbei wurde als Katalysator Chlorocyclopentadienylbis(triphenylphosphin)ruthenium(II) verwendet, an den sich laut Literatur^[40] im ersten Schritt sowohl das Alkin als auch das Azid anlagern. Dieses Intermediat geht eine Cyclotrimerisierung ein und wandelt sich in einen Metall enthaltenden Ring um. In Abb. 14 erkennt man die sterische Hinderung zwischen den Resten R und R¹. Als Hauptprodukt wird deshalb dasjenige erwartet, bei dem der voluminösere Rest des Alkins dem Rest des Azids aus dem Wege geht. Die anschließende reduktive Eliminierung des Katalysators ergibt das 1,2,3-Triazol.

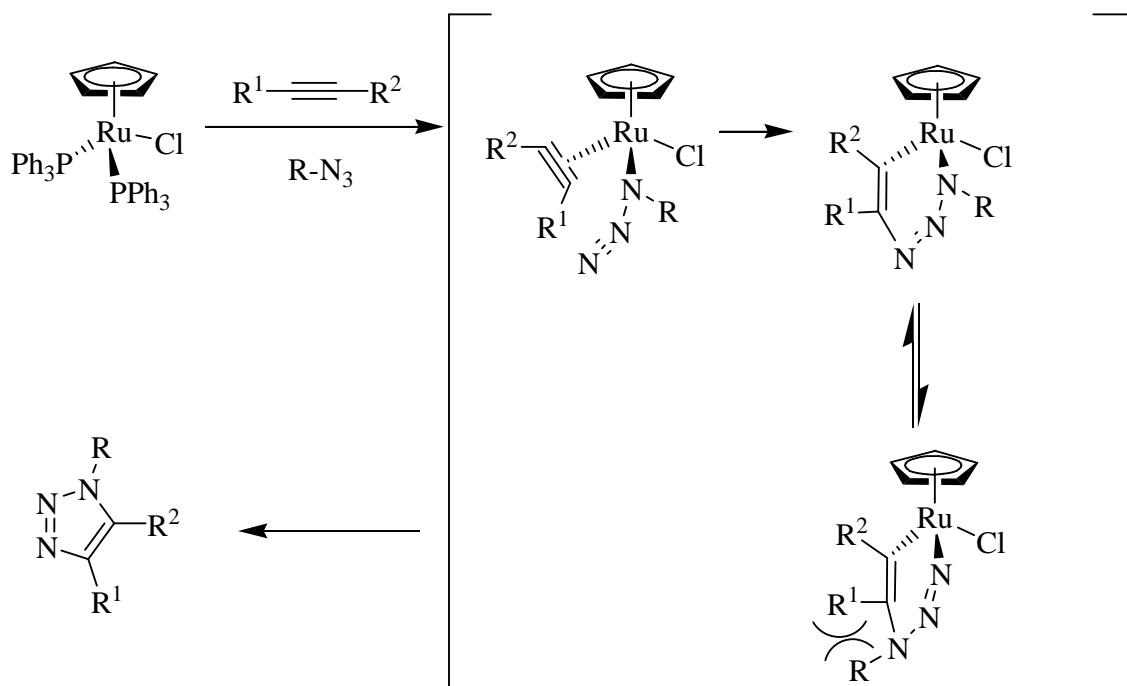


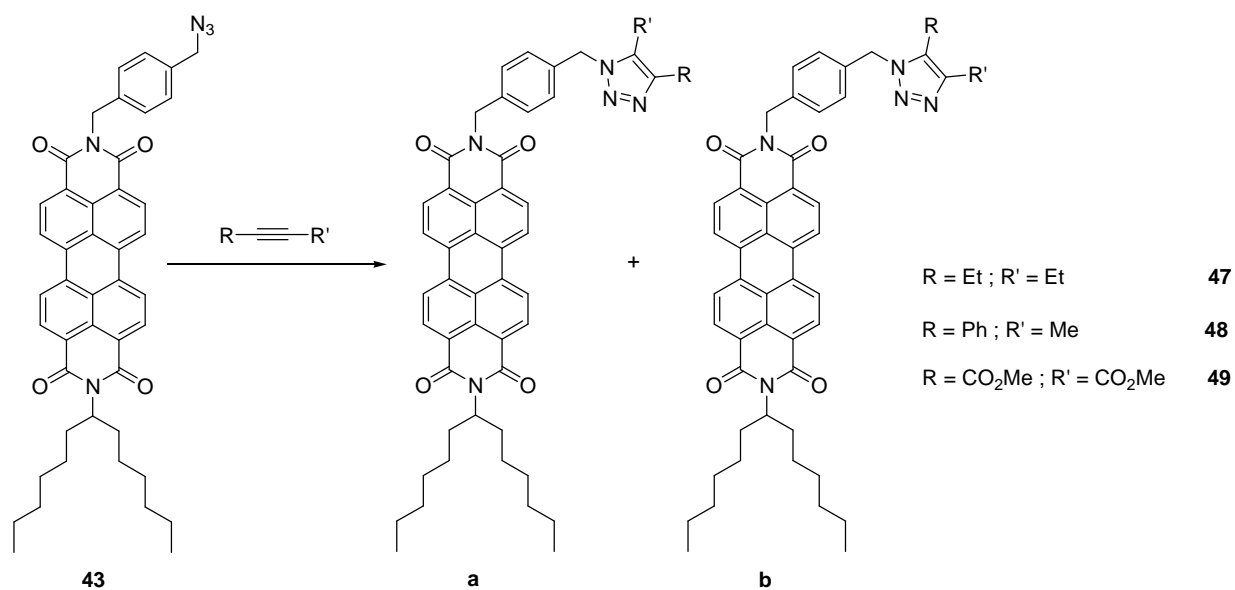
Abbildung 14: Vorgeschlagene Mechanismus der Ru-katalysierten 1,3-Dipolaren Cycloaddition

Durch die Katalyse mit Ruthenium ist die Synthese unter milderen Bedingungen und mit kürzeren Reaktionszeiten durchführbar als eine nicht katalysierte 1,3-Dipolare Cycloaddition. Jedoch ist die Regioselektivität im Gegensatz zu der Klick-Reaktion, die nur mit terminalen Alkinen funktioniert, nicht so stark ausgeprägt.^[40]

Um den Einfluss der Reste an den Dreifachbindungen auf ihre Reaktivität zu untersuchen, wurden drei Alkine mit **43** unter Ruthenium-Katalyse umgesetzt.

Das elektronenreiche Alkin 3-Hexin lieferte mit Hilfe von $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ das Cyclisierungsprodukt *N*-[4-(4,5-Diethyl[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**47**). Die Bildung des Produktes lässt sich nicht nur durch den beobachteten Massenpeak bei 799.411 *u* beweisen, sondern auch durch die Tieffeld verschobene CH_2 -Gruppe, die im Edukt neben der Azid-Gruppe lokalisiert ist und durch die zusätzlichen Signale der zwei CH_2 -Gruppen der Ethyl-Reste bei 2.50 und 2.62 ppm.

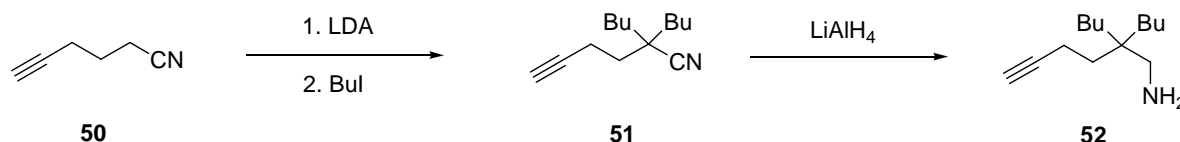
Auch das elektronenarme Alkin Dimethylacetylen-carboxylat reagierte mit **43**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des entstandenen *N*-[4-(4,5-Dimethyloxycarbonyl-[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)-benzyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**49**) erkennt man die unterschiedliche chemische Umgebung der Estergruppen anhand der beiden intensitätsgleichen Singulets der Methoxy-Gruppen bei 3.86 und 3.91 ppm.



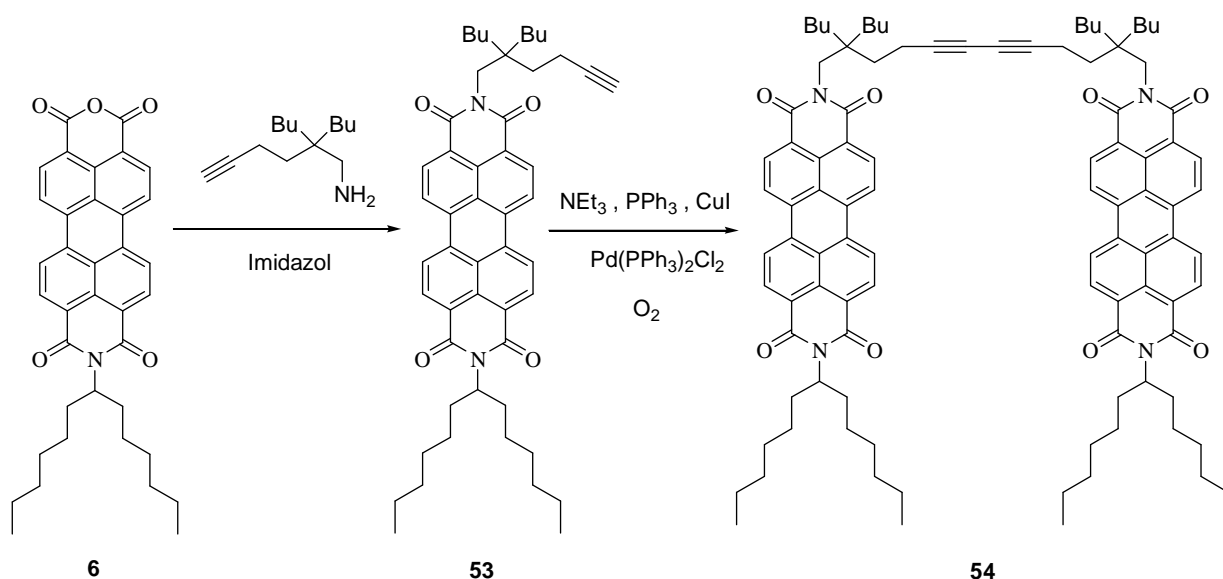
Setzt man ein unsymmetrisches Alkin, wie 1-Phenyl-1-propin, mit **43** um, so entstehen, wie oben schon erwähnt, zwei Diastereomere **48a** und **48b**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich für die Methylgruppe am Triazolring zwei unterschiedliche Signale bei 2.10 und 2.30 ppm erkennen. Aufgrund der unterschiedlichen R_f -Werte können diese aber säulenchromatographisch getrennt werden. Die beiden Diastereomere entstanden in dem Verhältnis von 70:30 (**48a:48b**).

Bei allen drei Cycloadditionen konnten die Produkte in hoher Reinheit und hohen Ausbeuten isoliert werden, wodurch der Aufbau von multichromophoren Systemen als vielversprechend eingestuft wurde.

Für den hier in der Arbeit synthetisierten Trichromophor musste zunächst ein Amin hergestellt werden, das zum einen eine terminale Dreifachbindung und zum anderen löslichkeitssteigernde Gruppen trug. Als Ausgangsmaterial diente Hex-1-ynlnitril (**50**), das mit LDA dreifach deprotoniert wurde, wobei sich ein wasserlösliches Lithiumsalz bildete. Die anschließende zweifache Alkylierung fand mit Butyliodid statt. Das entstandene 2,2-Dibutyl-hex-5-ynitril (**51**) wurde mit Hilfe von LiAlH_4 zu 2,2-Dibutyl-hex-5-amin (**52**) reduziert.



In einem weiteren Schritt wurde dieses Amin **52** unter Standardbedingung in **6** einkondensiert. Die Bildung von *N*-(2,2-Dibutyl-hex-5-ynyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**53**) lässt sich durch die charakteristische CH-Streckschwingung des terminalen Alkins im IR-Spektrum bei 3309 cm^{-1} sowie durch das Singulett bei 4.18 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das durch die dem Imidstickstoff benachbarte CH_2 -Gruppe hervorgerufen wird, und dem Alkin-Signal bei 1.95 ppm erkennen.



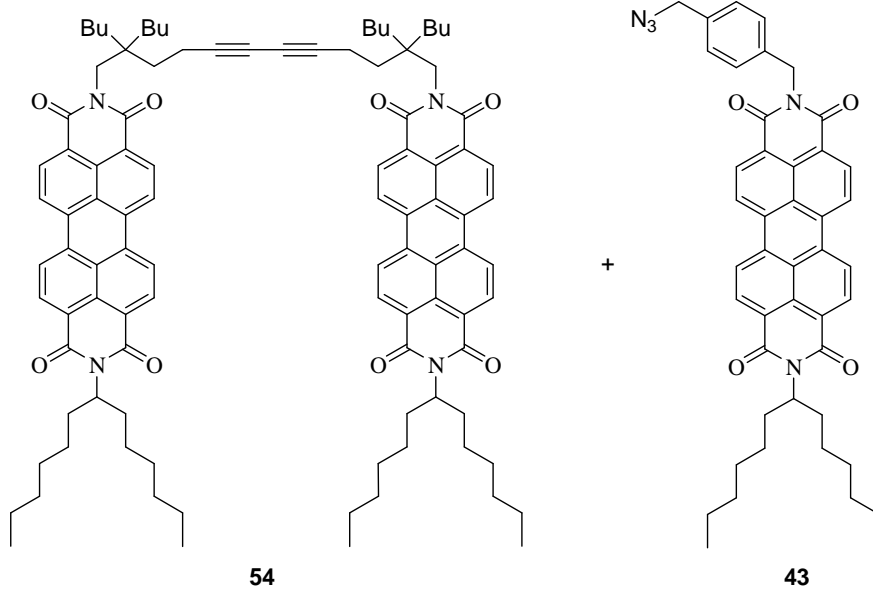
In einem zweiten Schritt erfolgte mittels einer abgeänderten Form der Glaserkupplung die Bildung des Bichromophors. Die literaturbekannten^[41,42] Kupplungen blieben erfolglos. Erst die von Andreas Esterbauer^[43] abgewandelte Synthesevorschrift, bei der er die Reaktion unter Sauerstoff-Atmosphäre laufen ließ, brachte den gewünschten Erfolg. Hierbei setzte sich das Edukt nahezu vollständig zum Bichromophor **54** um, der aufgrund seiner voluminösen Struktur einen kleineren R_f -Wert als das Edukt besitzt.

Neben dem Fehlen der Signale des terminalen Alkins im IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist die Entstehung durch den im FAB sichtbaren Peak $[M^+ + 2\text{H}] = 1528.6$ u abgesichert.

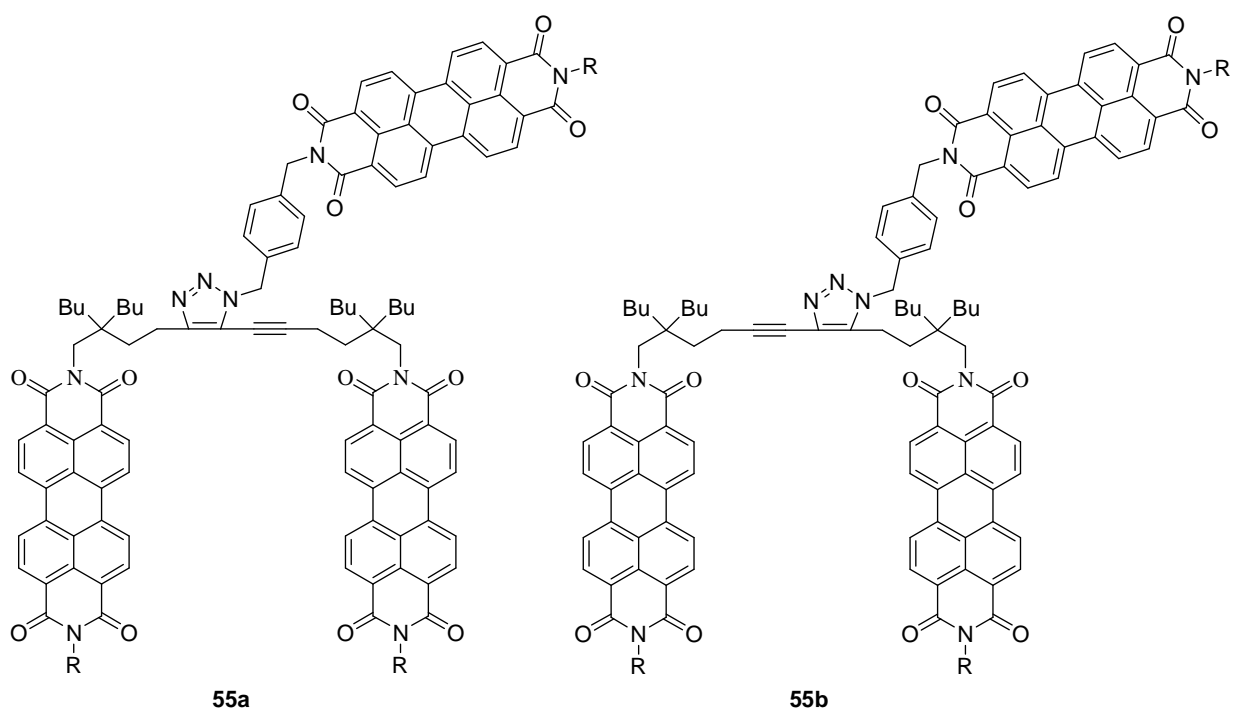
Die anschließende Ruthenium-katalysierte 1,3-Dipolare Addition lieferte in guten Ausbeuten den Trichromophor **55a**.

Die Entstehung des zweiten möglichen Diastereomers **55b** konnte über das NOESY-Spektrum ausgeschlossen werden, da keine Korrelation zwischen den Signalen der beiden CH_2 -Gruppen, die dem Triazol-Ring benachbart sind, sichtbar war.

Theoretischer Teil



$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$



$\text{R} = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$

Wie im UV- und Fluoreszenzspektrum zu erkennen ist, unterscheidet sich sowohl die Absorption als auch die Fluoreszenz deutlich von **54**. Aufgrund des nahezu identischen Absorptions- bzw. Emissionsspektrum von **59** und dem Bichromophor **54** kann eine Aggregatbildung ausgeschlossen werden. Verhindert wird diese durch die starre Anordnung der sechs Kohlenstoff-Atome, die aus den zwei benachbarten Dreifachbindungen resultieren.

Durch die Bildung des Triazolring in **55a** ordnen sich die dazu benachbarten C-C-Bindungen in *cis*-Stellung an, was eine Abstandsverringerng der in Verbindung **54** vorkommenden Chromophore bedingt. Diese Konformationsänderung bewirkt, dass sie ein *H*-Aggregat ausbilden, was im UV/Vis-Spektrum durch die Intensitätserhöhung der zweiten Schwingungsbande und somit einer hypsochrome Verschiebung zu erkennen ist. Da bei *H*-Aggregaten aber aufgrund der Punktsymmetrie der Elektronenbewegung das Übergangsdipolmoment gleich Null ist, kann die Energie nicht in Form von Fluoreszenz abgegeben werden. Erst ein dynamischer Prozess, bei dem sich die Anordnung des *H*-Aggregat in die eines *J*-Aggregats umwandelt, erlaubt die bei **55a** auftretende Fluoreszenz. Diese besteht aus zwei unterschiedlichen Banden, die ein Maximum bei 535 nm und bei 630 nm besitzen.

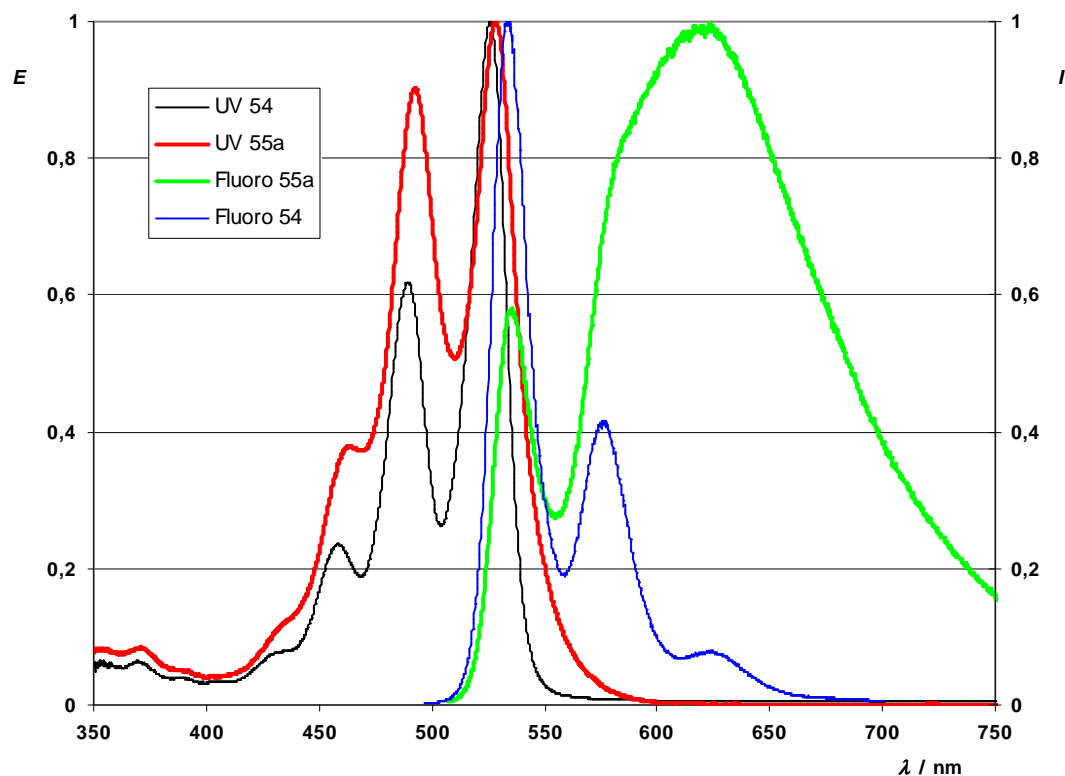


Abbildung 15: UV- und Fluoreszenzspektrum von 54 und 55a

Als Beleg für die Fluoreszenz durch ein J -Aggregat können die unterschiedlich langen Fluoreszenzlebenszeiten innerhalb des Fluoreszenzspektrums herangezogen werden. Während bei 535 nm die τ -Zeit 3.91 ns beträgt und somit ähnlich lang ist wie die τ -Zeit von **59** (4.16 ns), verlängert sie sich auf 23 ns bei 630 nm. Die Änderung der Molekülgeometrie ist offensichtlich der Grund für die unterschiedliche Fluoreszenzlebensdauer.

Des Weiteren kann bei höheren Konzentrationen die Fluoreszenz bei 535 nm, die ein einzelner Chromophor emittiert, ohne dass zuvor eine Energieübertragung auf einen anderen Chromophoren stattgefunden hat, komplett ausgeschaltet werden. Nur das J -Aggregat fluoresziert dann noch (Abb. 16).

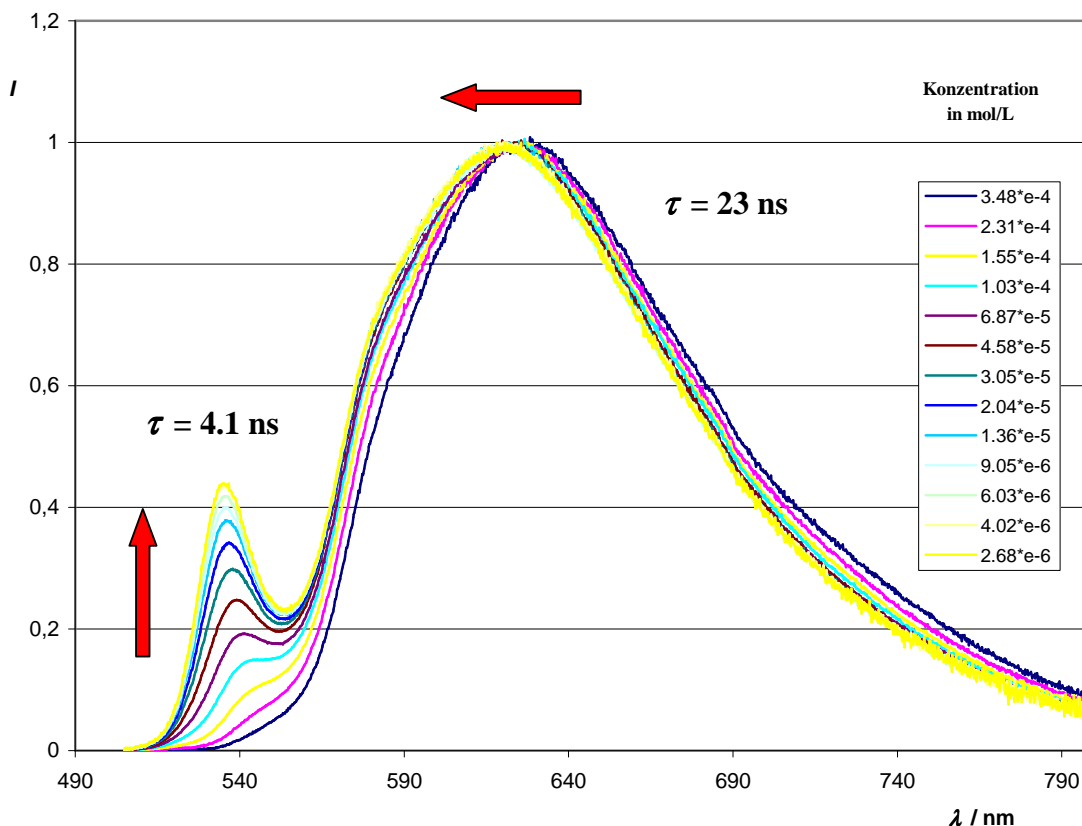


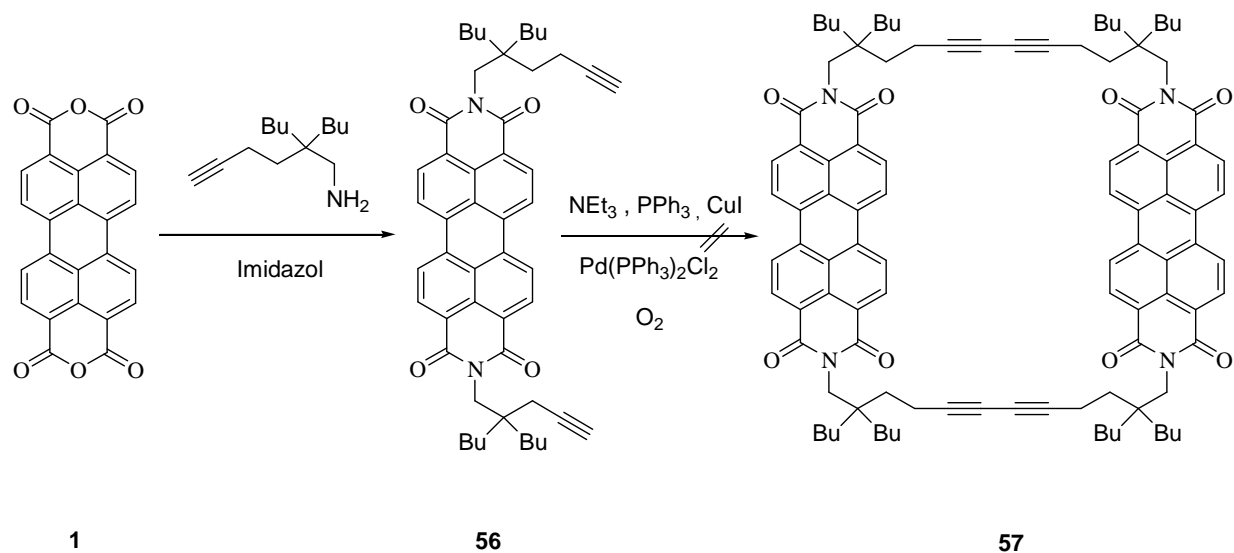
Abbildung 16: Konzentrationsabhängige Fluoreszenz von 55a

Nimmt die Konzentration ab, so steigt die Emissionsbande bei 535 nm immer weiter an und bedingt dadurch auch einen hypsochromen Shift der Bande bei 630 nm. Die Veränderlichkeit der Fluoreszenzspektren selbst bei sehr verdünnten Lösungen deutet auf eine sich immer weiter verändernde Anordnung der Chromophor sowohl intra- als auch intermolekular hin.

Setzt man *N*-(2,2-Dibutyl-hex-5-ynyl)amin anstatt mit **6** mit **1** um, so gelangt man zu einem Molekül **56**, das mit zwei terminalen Alkinen ausgestattet ist. Im ¹H-NMR-Spektrum sieht man ein Triplett bei 1.93 ppm, das charakteristisch für eine CH₂—C≡CH-Einheit ist.

Dieser Farbstoff ist im Vergleich zu den anderen Farbstoffen aufgrund der fehlenden S-13-Kette nur noch bedingt in organischen Lösungsmitteln löslich. Selbst bei einer Verdünnung aufs 10fache im Vergleich zum unsymmetrisch substituierten Farbstoff **53**, konnte er nicht vollständig

in dem Gemisch aus THF und Triethylamin gelöst werden, wodurch die Umsetzung zum Cyclophan **57** unter den Bedingungen nicht erfolgen konnte.



2.6. Fluoreszenzquantenausbeute

Zur Messung der Fluoreszenz der neu hergestellten Farbstoffe, die im NIR-Bereich liegt, musste eine neue Methode der Fluoreszenzquantenausbeutebestimmung erarbeitet werden. Auf der Basis des Fluorimeters ECLIPSE bestand die Möglichkeit, neue Korrekturfaktoren zu berücksichtigen, um so eine höhere Genauigkeit im NIR-Bereich gegenüber der bisher verwendeten Methode zu erreichen.

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ist definitionsgemäß das Verhältnis von emittierten Photonen N_F zu absorbierten Photonen N_A . Sie lässt sich aber auch über das Verhältnis von der Intensität der Fluoreszenz I_F zu der absorbierten Lichtintensität I_A beschreiben, da die Lichtintensität I und die Photonenzahl N direkt proportional zueinander sind (Gl. 1). I_F bezeichnet die Lichtintensität bei entsprechender Emissionswellenlänge λ_F .^[44] Entsprechendes gilt auch für I_A , welches die Lichtintensität bei entsprechender Absorptionswellenlänge λ_A beschreibt.

Wenn man die Integrale von I_A und I_F in Gleichung 1 einsetzt, fällt die Gerätekonstante weg und man kann die Fluoreszenzquantenausbeute über den Vergleich der Integrale bestimmen.

$$\Phi_F = \frac{N_F}{N_A} = \frac{I_F}{I_A} \quad (1)$$

$$I_F = \text{const.} \cdot \frac{\int I_F(\lambda_F) d\lambda_F}{E_F} \quad (2)$$

$$I_A = \text{const.} \cdot \frac{\int I_A(\lambda_A) d\lambda_A}{E_A} \quad (3)$$

$$\Phi_F = \frac{N_F}{N_A} = \frac{I_F}{I_A} = \frac{\int I_F(\lambda_F) d\lambda_F \cdot E_A}{\int I_A(\lambda_A) d\lambda_A \cdot E_F} \quad (4)$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute kann mittels einer Absolut- oder einer Relativmethode gemessen werden. Aufgrund des geringeren präparativen Aufwandes wurde die Bestimmung über die Relativmethode präferiert. Hierbei werden die Fluoreszenzquantenausbeuten durch einen Vergleich der Fluoreszenzintensität der Messprobe mit der Fluoreszenzintensität einer Referenzprobe bestimmt, wobei mit gleicher Lichtintensität in die Messprobe und die Referenzprobe eingestrahlt wird.^[45] Wichtig ist, dass die Einstellung des Fluoreszenzspektrometers bei beiden Messungen identisch ist. Es soll auch das gleiche Lösungsmittel bei beiden Proben verwendet werden, damit die Lichtverluste durch die Reflexion bei beiden Proben möglichst gleich sind. Bei der Messprobe und der Referenzprobe muss die Konzentration jeweils so klein gewählt werden ($E_{\max} < 0.1$ bei $d = 1 \text{ cm}$), dass keine Reabsorption des Fluoreszenzlichts erfolgt. Zu beachten ist dabei, dass die Extinktion für eine genaue Messung mit dem Absorptionsspektrometer wesentlich höher sein muss. Es empfiehlt sich daher, die Extinktionen bei zehnfach höheren Konzentrationen exakt zu messen und die Lösungen dann für die Fluoreszenzmessung exakt zu verdünnen. Die Konzentrationen in der Messprobe und in der Referenzprobe müssen bei den Fluoreszenzmessungen so niedrig gewählt werden, damit eine Aggregation des Farbstoffs mit Sicherheit ausgeschlossen wird. Eine Aggregation ist u.a. an einer charakteristischen Veränderung des UV/Vis-Absorptionsspektrums zu erkennen. Bei der Wahl der Anregungswellenlänge ist darauf zu achten, dass bei der Mess- und der Referenzprobe die Tangente an das Absorptionsspektrum bei dieser Wellenlänge möglichst waagrecht verläuft (d.h. es soll möglichst in der Nähe von Maxima oder notfalls in Minima eingestrahlt werden und die Wendepunkte in den Absorptionsspektren sollen gemieden werden, da anderenfalls die Genauigkeit der Messung leidet):

Es ist ferner darauf zu achten, dass

1. der Nullpunkt des Fluoreszenzspektrometers korrekt eingestellt ist,
2. das Fluoreszenzspektrum vollständig registriert wird und
3. der Peak des Anregungs-Streulichts nicht mitregistriert wird.

Sollte ein Teil des Fluoreszenzlichts oberhalb der Registriergrenze des Spektrometers (900 nm) liegen, so kann notfalls dessen Flächenanteil geschätzt (evtl. über ein Fluoreszenzspektrum eines anderen Geräts) und mit berücksichtigt werden. Die Genauigkeit der Messung wird dadurch allerdings erheblich beeinträchtigt. Es wird dann zur weiteren Auswertung über das korrigierte

Fluoreszenzspektrum der Messprobe und der Referenzprobe integriert. Das Verhältnis der Integrale wird um das Verhältnis der Extinktionen der Mess- und Referenzprobe bei der eingestrahlten Wellenlänge korrigiert und zur Fluoreszenzquantenausbeute der Referenzprobe in Relation gesetzt.

2.7. Kernsubstituierte Perylenfarbstoffe mit bathochrom verschobener Absorption und Fluoreszenz

Unterschiedliche Substituenten an den Stickstoff-Atomen der Bisimid-Gruppen von **2** führen zu keiner merklichen Veränderung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren.^[11,12,46] Für den Einsatz zu analytischen Zwecken ist dies sehr sinnvoll, da eine Veränderung der Funktionalität und somit auch der elektronischen Eigenschaften keinen Einfluss auf Absorption bzw. Fluoreszenz hat.

Für die Verwendung in Solarkollektoren ist es jedoch notwendig, Farbstoffe mit einer Lichtabsorption und -emission im langwelligen, sichtbaren Spektralbereich oder NIR-Bereich zur Verfügung zu haben.^[47] Üblicherweise wird eine stark langwellige Absorption durch große π -Systeme realisiert.^[48] Eine NIR-Absorption ist dagegen mit kleinen Molekülen nur schwierig zu erreichen, kann aber durch eine geschickte Kombination von Donor- und Akzeptorgruppen mit konjugierten π -Systemen dennoch ermöglicht werden.^[49,50]

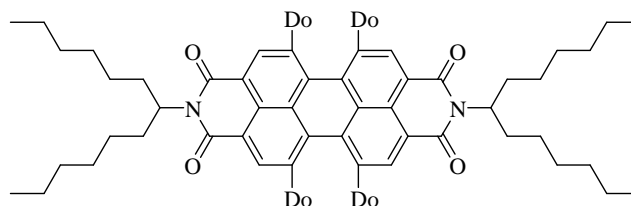
Nach der Farbtheorie von König und Ismailsky können Farbstoffe kategorisiert werden. Eine Vielzahl von chromophoren Systemen besitzen im Zentrum einen Akzeptor, an dem sich zwei π -Systeme anschließen. An diesen befinden sich wiederum Donorgruppen. Ein Austausch der Donor- und der Akzeptorgruppen in (I) führt dabei zu einer äquivalenten Absorption des Lichtes (II).^[51,52]

Do – π – Ak – π – Do (I)

Ak – π – Do – π – Ak (II)

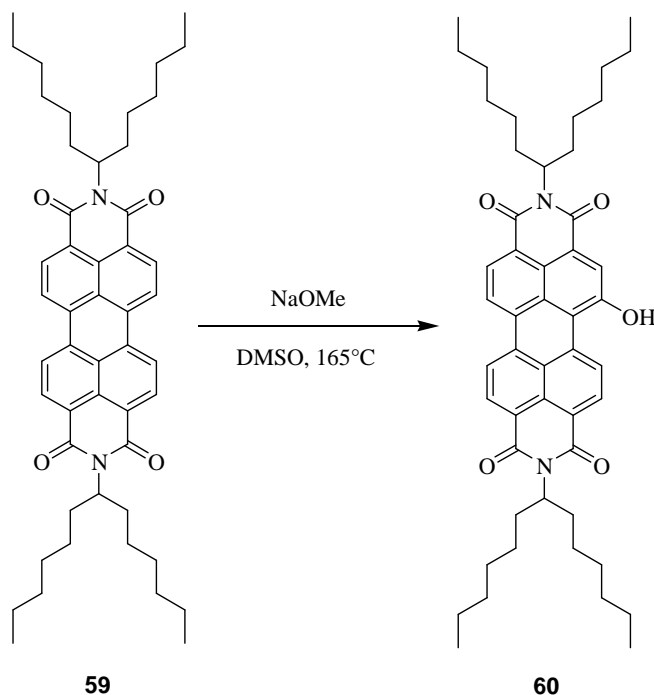
Je länger das π -System und je stärker die Donoren und der Akzeptor sind, desto langwelliger ist die Absorption des Lichtes.

Das Perylenbisimid entspricht dabei der Anordnung (II), wobei die Carbonylfunktionen die Akzeptoren des Systems darstellen. Allerdings fehlt der zentrale Donor, weswegen die Lichtabsorption der typischen Perylenbisimide im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes liegt. Als Substituenten kommen dabei natürlich alle Arten von typischen Donorgruppen, wie Alkoxy-, Aryloxy- und Aminogruppen, in Frage.^[53,54,55,56]



58

In einer früheren Arbeit gelang Maximilian Rauscher^[57] durch die Kombination von Natriummethylat mit Dimethylsulfoxid (DMSO) und anschließender wässriger Aufarbeitung eine Hydroxylierung von *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**59**).



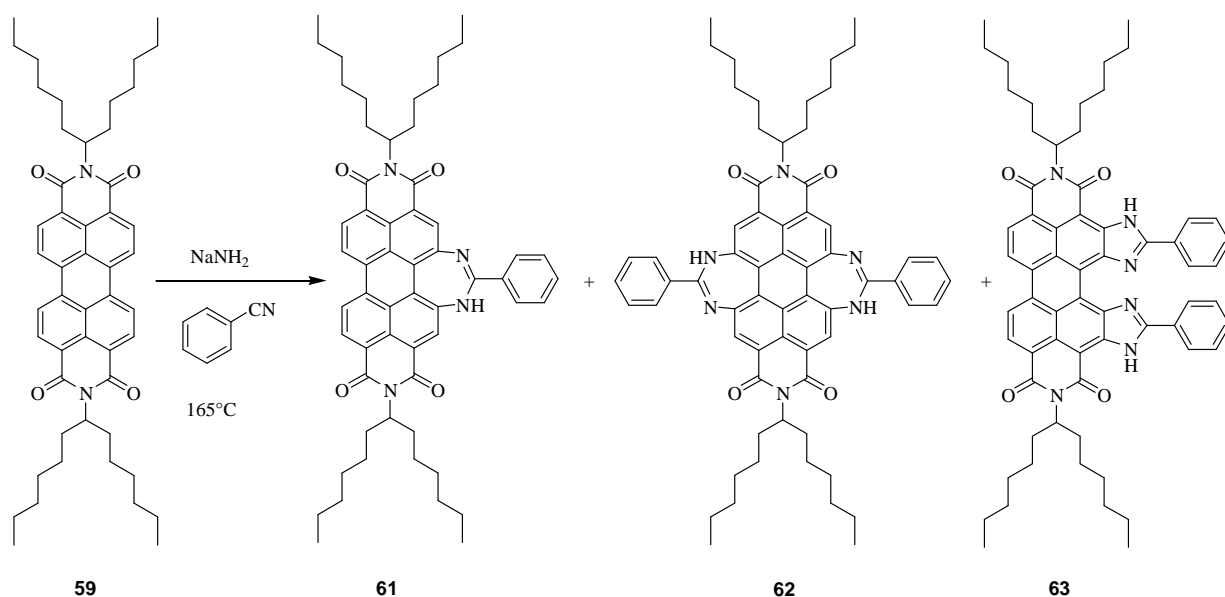
59

60

Zur Untersuchung des Substitutions-Mechanismus wurde die Substitutionsreaktion von **59** mit Natriummethanolat in DMSO unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Argon-Atmosphäre

wiederholt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte jedoch keine Produktbildung, sondern lediglich das Ausgangsmaterial nachgewiesen werden. Die Blaufärbung der Lösung, sowohl mit als auch unter Ausschluss von Sauerstoff, deutet daraufhin, dass sich eine Zwischenstufe reversibel bildet, die sich nur nach der Rearomatisierung mit Sauerstoff zum Produkt oxidieren lässt. Diese Ergebnisse stehen im völligen Einklang mit der bekannten Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch DMSO unter Zusatz von starken Basen an Luft.^[58,59] Die Oxidationswirkung des Lösungsmittels wurde durch die Bildung von Dimethylsulfid als Reduktionsprodukt anhand des intensiven Geruchs belegt. Des Weiteren ging Dr. Rauscher davon aus, dass das dipolar aprotische Lösungsmittel die Nucleophilie des Anions in dieser Tschitschibabin-ähnlichen Reaktion erheblich forcierte.

Um diesen Mechanismus zu belegen, ist es notwendig die Sauerstoffquelle zu finden, die den Sauerstoff der Hydroxylgruppe liefert. Hierbei wurde das aprotische, polare Lösungsmittel DMSO durch Benzonitril und die Base NaOMe durch NaNH₂ ersetzt. Es entstanden folgende drei neue Farbstoffe.



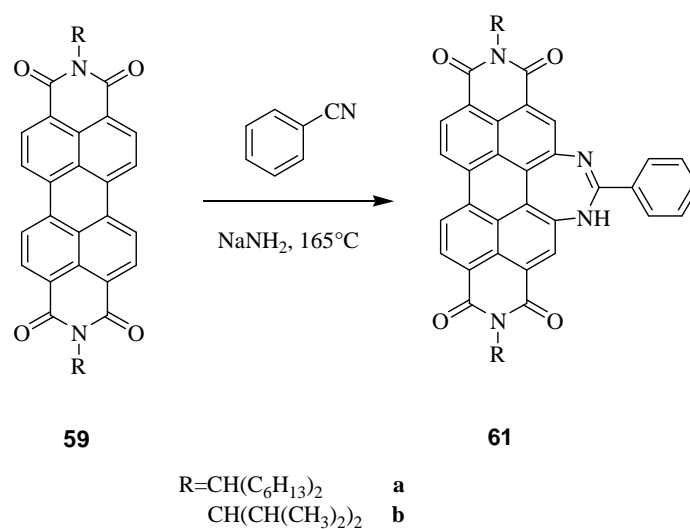
Auf den ersten Blick war eine solche Reaktion nicht vermutet worden, da **59** bekannterweise nicht stabil gegenüber Basen ist. Des Weiteren finden konkurrierende Reaktionen statt, bei denen

sich Benzonitril mit der Base NaNH_2 zu Benzamid bzw. Triphenyltriazin umsetzt. Aber dennoch gelang die Synthese in guten Ausbeuten.

Die Strukturaufklärung gestaltete sich aufgrund einer fehlenden vergleichbar ablaufenden Reaktion als schwierig. Dennoch wird in diesem Kapitel ein möglicher Mechanismus vorgeschlagen. Die drei gefundenen Farbstoffe werden im Folgenden einzeln aufgeführt, um spektroskopische Daten und Eigenschaften besser erklären zu können.

2.7.1. Synthese von 2,10-Bis-(alkyl)-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6'-d'',e'',f'']-phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydrodiisochinolin-1,3,9,11-tetraon

Für die Synthese des 2,10-Bis-(alkyl)-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6'-d'',e'',f'']-phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydrodiisochinolin-1,3,9,11-tetraon (**61**) ist die Art der Löslichkeitssteigernden Gruppen an den Imid-Stickstoffen weniger von Bedeutung. Denn sowohl der S-13-Rest als auch der Diisopropylmethyl-Rest reagieren in derselben Weise zum gewünschten Targetmolekül. Hier bei wird das jeweilige Bisimid **59** in Benzonitril gelöst und nach der Zugabe von Natriumamid auf 165 °C erhitzt. Jedoch unterscheiden sie sich im ¹H-NMR-Spektrum in einigen wesentlichen Teilen.



Die Elementaranalyse zeigt an, dass die Summenformel sowohl vier Sauerstoffe als auch vier Stickstoffe enthalten muss. Auch die HRMS findet nur einen Massenpeak zu der vorgeschlagenen Summenformel von $\text{C}_{57}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{O}_4$. Beide Indizien sprechen für zwei zusätzliche Stickstoffe im Vergleich zum Edukt.

Im Vergleich der UV/Vis spektroskopischen Daten von **59** mit **61**, erkennt man die große bathochrome Verschiebung durch die Einführung des heterocyclischen Rings im Vergleich zum Edukt. Selbst die verhältnismäßig große Donorstärke der Amid- bzw. der Hydroxylgruppe verursachen nur einen Shift von 6 nm bzw. 25 nm. Dies ist ein zusätzlicher Beleg für die beiden Heteroatome am Kern.

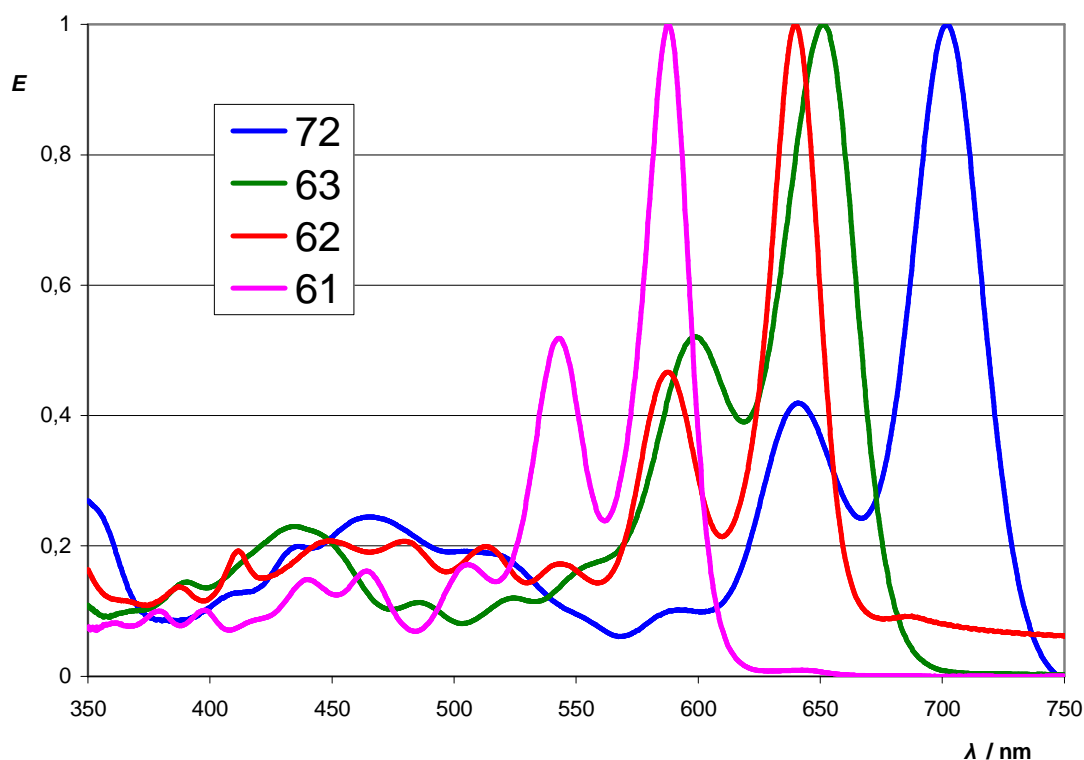


Abbildung 17: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **61**, **62**, **63** und **72**

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **61a** (Abb. 18) ist ein einfach substituierter Aromat (Signale D und E) zu erkennen. Zusätzlich ist das Signal des Protons B am Perylenkern deutlich Tieffeld verschoben und spaltet als Dublett bei 10.74 ppm auf. Das Singulett A bei 11.52 ppm deutet auf ein Heteroatom-Proton hin.

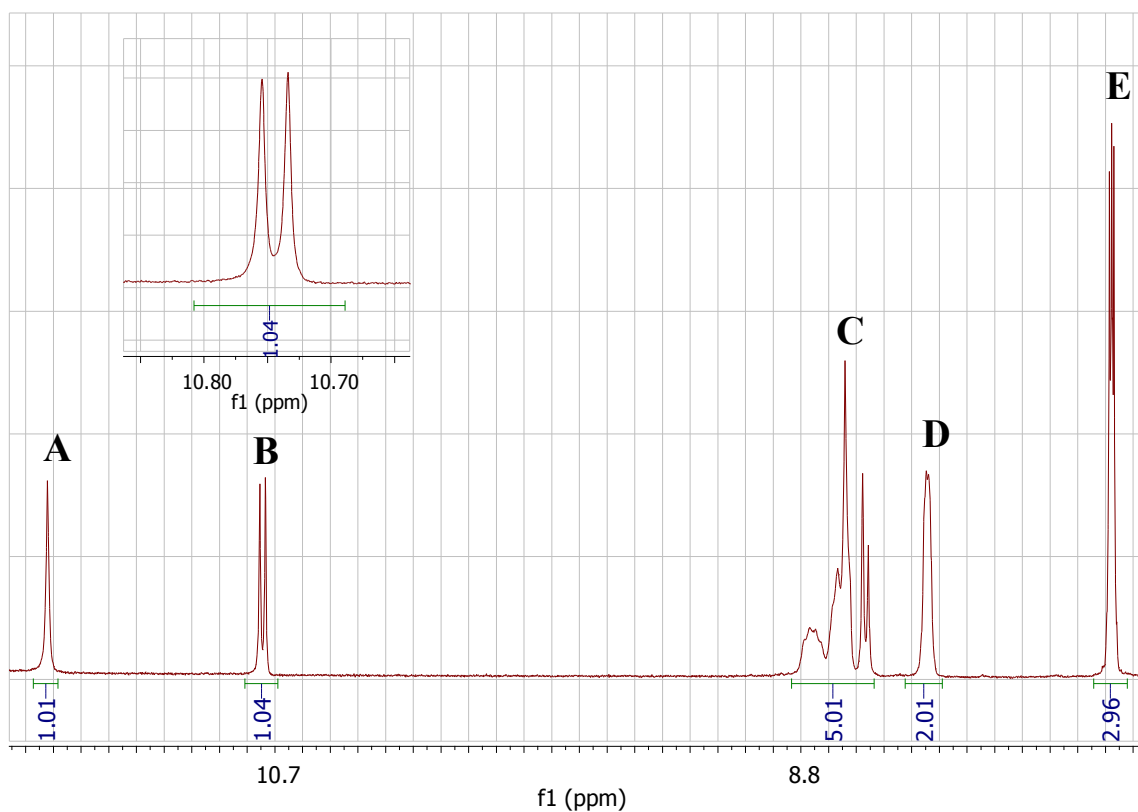


Abbildung 18: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ von **61a**

Das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **61a** auftretende Dublett bei 10.74 ppm mit der Kopplungskonstante von 8.1 Hz lässt sich einem dem Heterocyclus benachbarten Perylen-Protonen zu ordnen. Nicht nur dass es dieselbe Kopplungskonstante besitzt wie alle anderen Perylen-Protonen, sondern auch die im COSY-NMR-Spektrum gefundenen Kreuzpeaks mit den anderen Perylen-Protonen sprechen für ein Perylen-Proton.

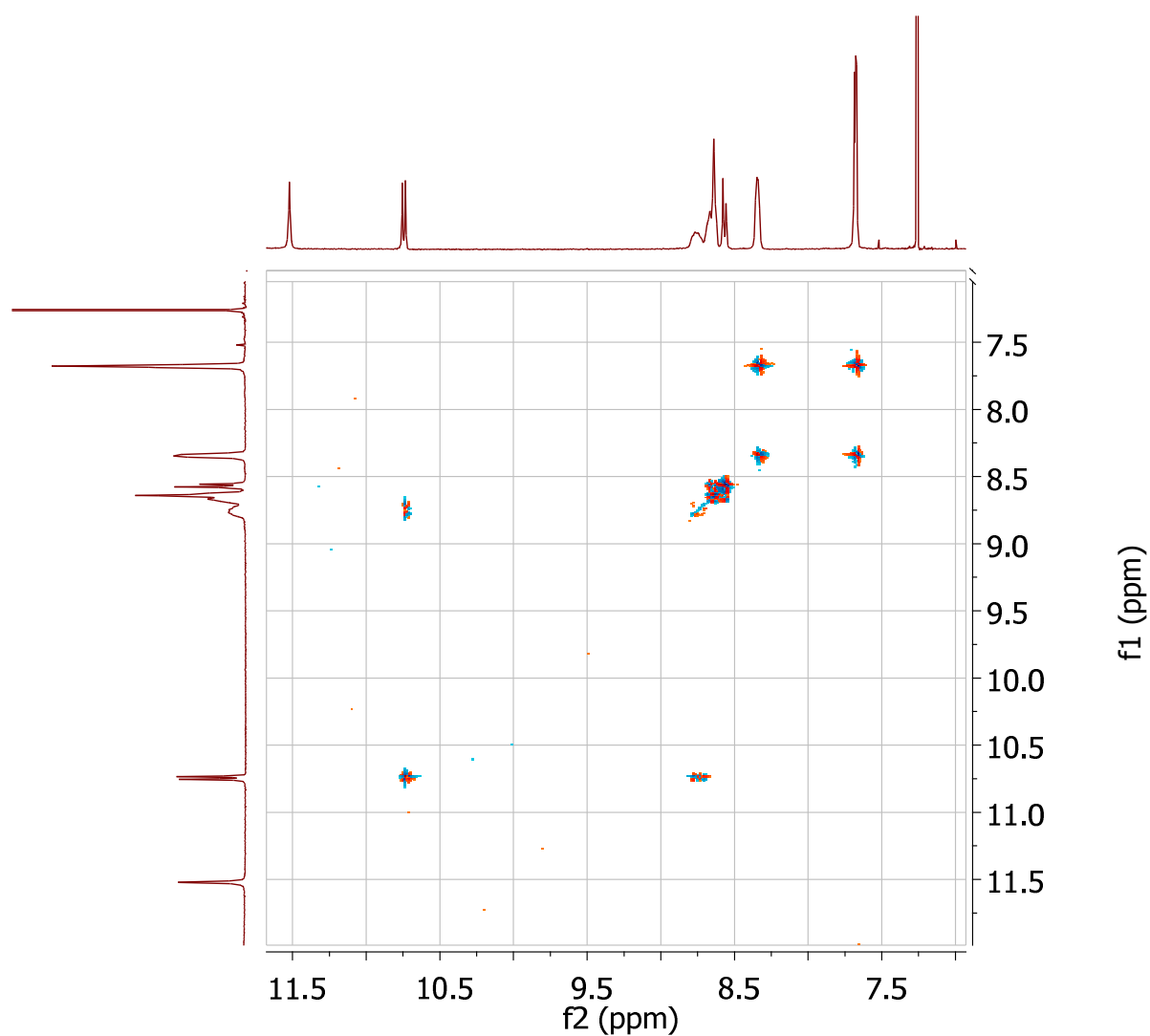
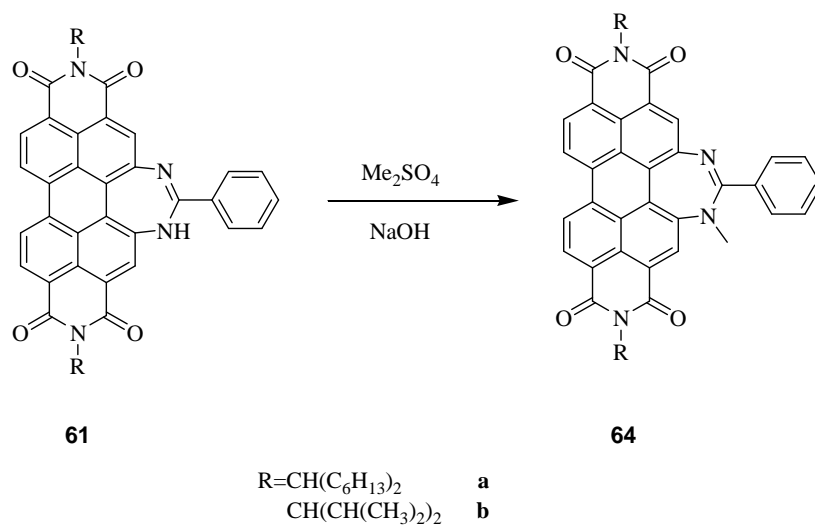


Abbildung 19: COSY-Spektrum von 61a

Das Singulett bei 11.52 ppm im ^1H -NMR-Spektrum deutet wie oben schon erwähnt auf ein Heteroatom-Proton hin. Dass dieses ein Stickstoff ist, kann durch dessen Methylierung belegt werden. Hierbei wurde **61** mit wässriger NaOH und Me_2SO_4 in THF umgesetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde quantitativ die methylierte Verbindung **64** erhalten.

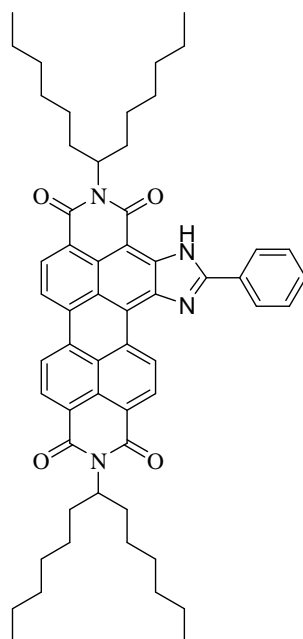


Im ^1H -NMR-Spektrum von **64** fehlt der Peak bei 11.52 ppm. Dafür erkennt man die *N*-Methylgruppe bei 4.01 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist eindeutig zu erkennen, dass der Peak bei 39 ppm nur durch eine am Stickstoff gebundene CH_3 -Gruppe hervorgerufen werden kann.

Aufgrund der gefundenen Strukturmerkmale, wie ein einfach substituierte Aromat, eine NH-Gruppe und ein weiteres N-Atom ohne benachbarte Protonen und die Notwendigkeit der zweifachen Substitution des Perylenkernes, kann auf eine Ringstruktur geschlossen werden.

Es würde zwei Möglichkeiten der Ringgröße geben. Der mögliche 5-Ring (Imidazol) (siehe Struktur **61c**) würde im ^1H -NMR-Spektrum das Tieffeld verschobene Dublett bei 10.74 ppm erklären. Hierbei koppelt das Proton mit einem am Nachbar-Kohlenstoff hängendem Proton und wird durch den räumlich sehr nahe kommenden Stickstoff des Imidazol-Rings entschirmt.

Des Weiteren findet man sowohl im COSY-NMR-Spektrum als auch im NOESY-NMR-Spektrum keine Kreuzpeaks des NH-Protons zu den Perylen-Protonen, wodurch die einzig mögliche Anordnung jene ist, bei der die NH-Gruppierung benachbart zur Carbonyl-Gruppe angeordnet ist und somit sich möglicherweise in einer Wasserstoff-Brücke befindet. Jedoch korreliert im NOESY-NMR-Spektrum die *N*-Methyl-Gruppe von **64a** nicht mit der räumlich nahe gelegenen aliphatischen Seitenkette.



61c

Die zweite Möglichkeit der Ringgröße ist der 7-Ring (Diazepin). Die fehlenden Kreuzpeaks im NOESY-NMR-Spektrum lassen durch eine Verdrillung des 7-Rings erklären. Hier sieht man speziell bei **64a**, dessen Molekülgeometrie durch eine AM1-Rechnung quantenchemisch berechnet wurde, dass sich die Methyl-Gruppe nach hinten wegdreht, um die sterischen Wechselwirkungen zu minimieren und gleichzeitig die C=N—C-Gruppierung sich nach vorne herausdreht.

Und durch diese geometrische Anordnung ist die Wechselwirkung der Methyl-Gruppe mit den Perylen-Protonen über den Raum nicht mehr gegeben.

Bei dieser Struktur kann die Aufspaltung des Proton-Signals als Dublett bei 10.74 ppm im ^1H -NMR-Spektrum durch eine entartete Tautomerie beschrieben werden.

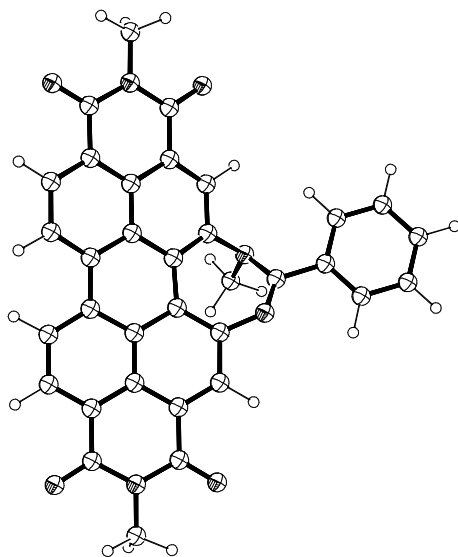
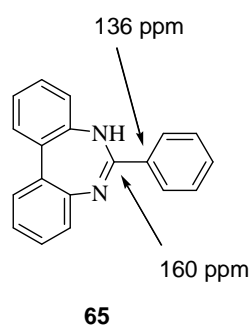


Abbildung 20: quantenmechanisch berechnete Molekülgeometrie von **64a**

Zudem stimmen die bei der Struktur von **61** gefundenen ^{13}C -Signale bei 143.9 und 157.9 ppm ziemlich genau mit denen des 6-Phenyl-5H-dibenzo[*d,f*][1,3]diazepin überein.^[60]

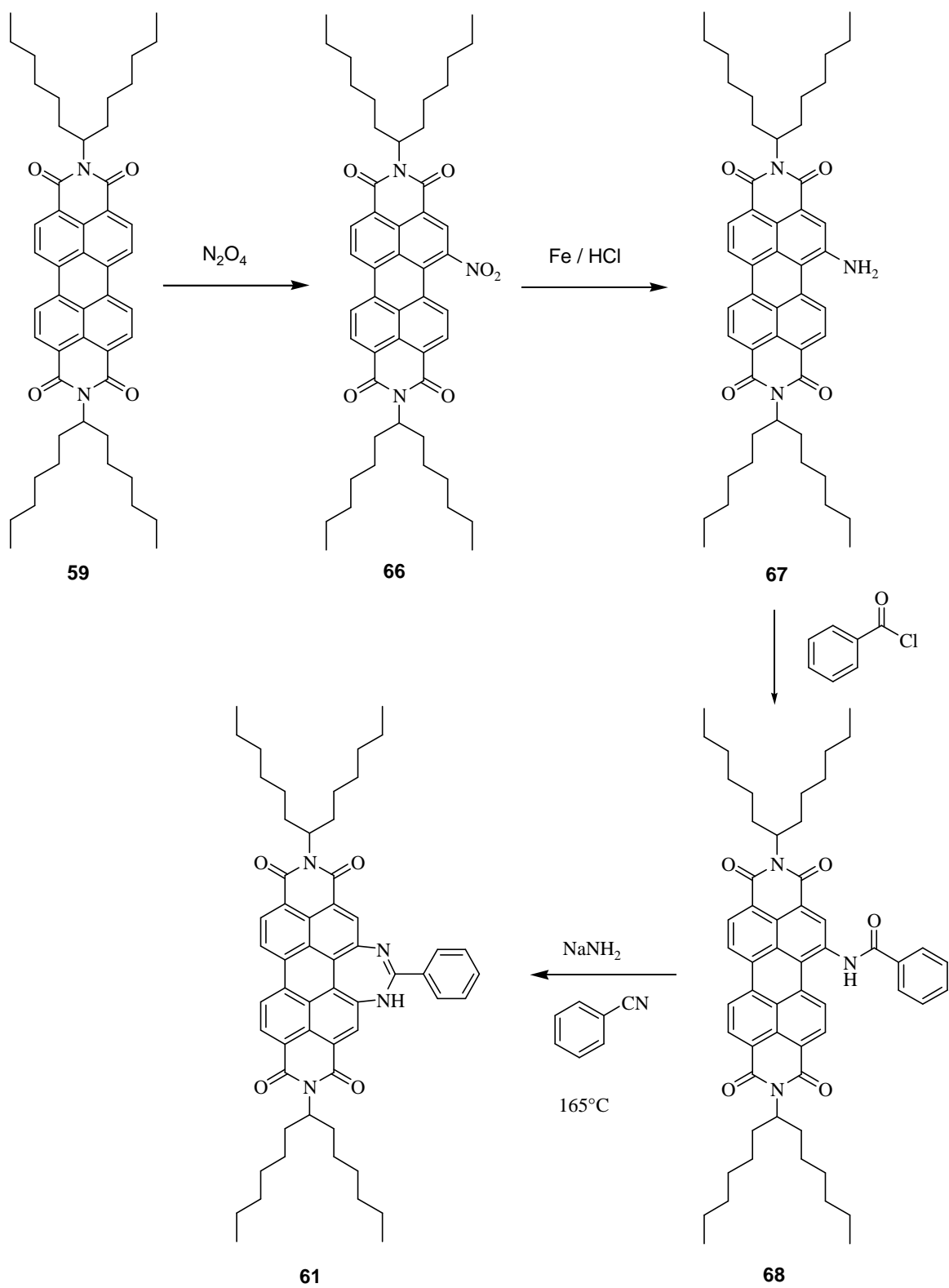


61a verursacht im IR-Spektrum bei 3411 cm^{-1} ein scharfes Signal, das durch eine Amid-ähnliche Struktur hervorgerufen wird. Das aus der Literatur bekannte 6-Phenyl-5H-dipyrido[3,2-*d*:2',3'-*f*][1,3]diazepin,^[61] das aufgrund seiner elektronenarmen Pyridinreste strukturell dem Perylenbisimid am nächsten kommt, hat eine ähnlich verschobene Schwingungsbande bei 3472 cm^{-1} .

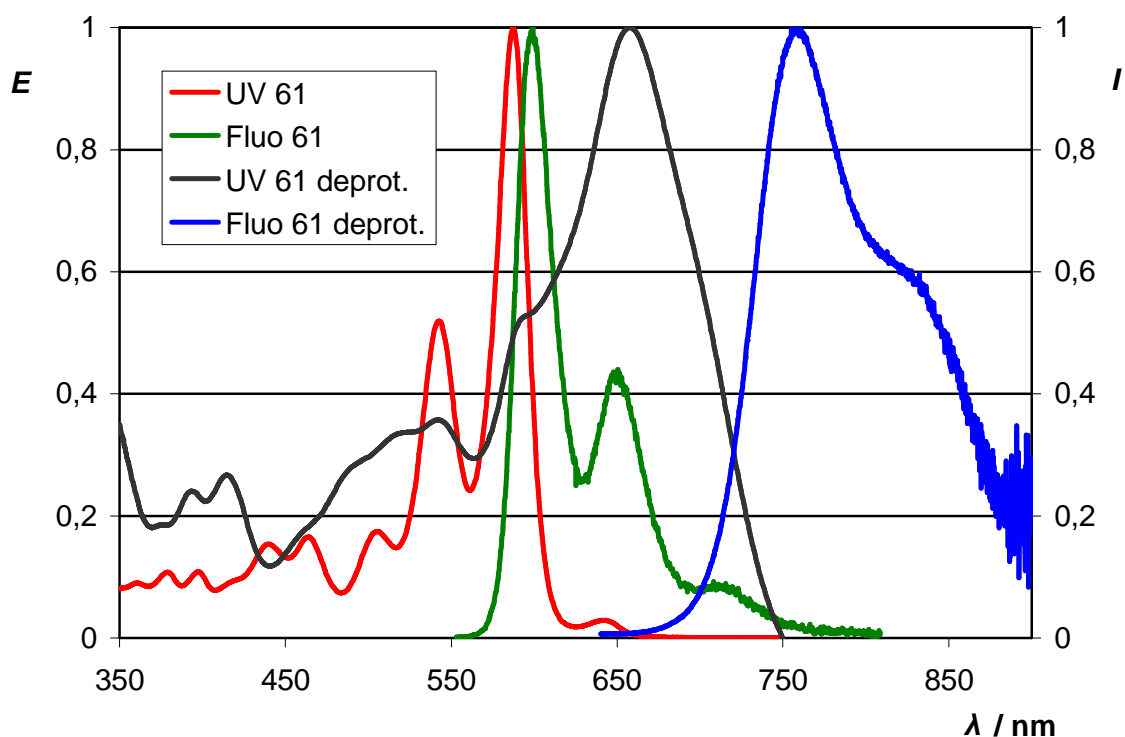
Zusätzlich konnte mit Hilfe der GPC ein Bichromophor ausgeschlossen werden.

Obwohl viele spektroskopische und analytische Daten durch einen 7-Ring erklärt werden können und im Vergleich zu den noch weiter unten aufgeführten Strukturen am sinnvollsten erscheint, kann die Bildung eines 5-Rings nicht völlig ausgeschlossen werden, da aufgrund der Komplexität der Struktur und das Fehlen von geeigneten Vergleichsubstanzen einige Spektren nicht in jeder Hinsicht eindeutig interpretiert werden konnten.

Um den entstandenen 7-Ring noch weiter abzusichern, wurde **61a** über einen anderen Syntheseweg hergestellt. Auch hier wurde als Ausgangsmaterial **59** verwendet. Die Nitrierung erfolgte mit einer gesättigten N_2O_4 -Lösung in Dichlormethan^[56] und katalytischen Mengen an Methansulfonsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte weiter erhöht werden, indem die Reaktion mit einer 80 W-Glühbirne bestrahlt wurde. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde 1-Nitro-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**66**) mit Eisenpulver und konzentrierter Salzsäure in THF zum 1-Amino-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**67**) reduziert.^[62] Anschließend wurde **67** mit einem Überschuss an Benzoylchlorid in Dioxan umgesetzt und 1-Benzoamidyl-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**68**) in guten Ausbeuten von 46 % erhalten. Die anschließende Ringbildung erfolgte in Benzonitril unter Zugabe von Natriumamid. Ein Austausch des Lösungsmittels durch DMF und DMSO brachte keinen Erfolg, so dass davon auszugehen ist, dass Benzonitril nicht nur als Lösungsmittel fungiert, sondern auch aktiv an der Reaktion teilnimmt.



Die Bandenstruktur von **61** im UV/Vis-Spektrum ähnelt der des Ausgangsmaterials, jedoch kamen im kurzwelligen Bereich etliche Schwingungsbanden hinzu. Zudem konnte **61a** aufgrund seiner Acidität durch Einwirken von Basen wie DBU vollständig in das Anion überführt werden. Der verstärkte Elektronenschub des anionischen Donors wirkte sich massiv auf das Absorptions- und Emissionsverhalten des Farbstoffsystems aus. Als Konsequenz wurde die Absorption von **61a** bis in den NIR-Bereich verschoben. Jedoch war die Schwingungsfeinstruktur nicht mehr so stark ausgeprägt. Bemerkenswerterweise zeigte auch das Anion eine starke Fluoreszenz, so dass **61a-Anion** als NIR-Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt werden kann.

Abbildung 21: Spektroskopische Daten von **61**

Analog zu **60** ergab sich durch der optischen Anregung eine Ladungsverschiebung ausgehend von der NH-Gruppe in den aromatischen Kern. Dies ist gleichbedeutend mit einer Steigerung der Acidität der Amidin-Funktion im angeregten Zustand. Es wurde versucht mit einem geeigneten basischen Medium die Deprotonierung des Farbstoffs im angeregten Zustand zu erreichen, nicht aber im Grundzustand. Hierzu wurde eine Mischung aus Piperidin/Chloroform 1:2 verwendet, die wegen ihrer geringen Basizität **61a** den Grundzustand nicht deprotoniert, aber den acideren angeregten Zustand **61a***. Während das Absorptionsspektrum von **61a** bis auf einen geringen Solvatochromie-Effekt aufgrund der basischen Umgebung nahezu unverändert bleibt, wird die Fluoreszenz von **61a** nahezu vollständig unterdrückt und dafür das Fluoreszenzspektrum des Anions **61a-Anion** erhalten. Durch die intermolekulare Protonenverschiebung, die man als ESPT-Mechanismus (ESPT \equiv Exited State Intermolecular Proton Transfer) beschreiben kann, wird ein drastisch erhöhter Stokes-Shift von ca. 100 nm erzielt.^[63,64,65]

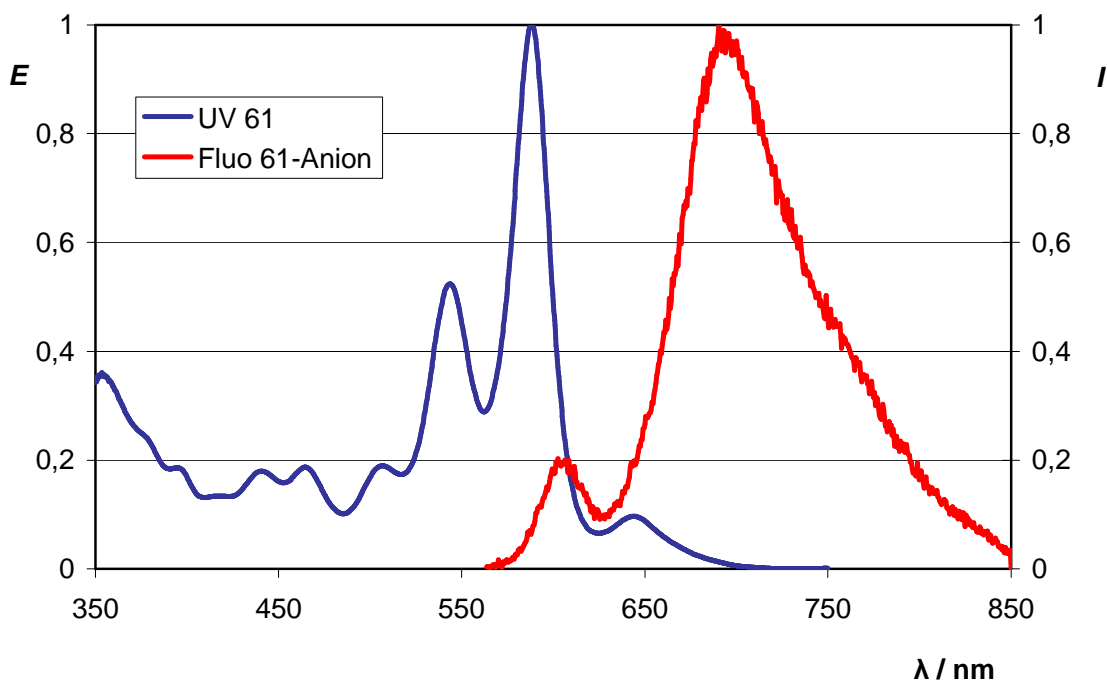


Abbildung 22: ESPT von 61

Um den Mechanismus der Reaktion zu **61** einzugrenzen, wurden einige Reaktionspartner ausgetauscht oder auch weggelassen. Ersetzt man das Natriumamid durch KOH, funktioniert die Reaktion mit ähnlichen Ausbeuten. Nimmt man anstatt NaNH₂ DBN oder DBU als Base, findet keine Umsetzung statt. Arbeitet man unter Sauerstoffausschluss, so erhält man wiederum nur Edukt. Das Ersetzen von Benzonitril durch Benzamid hingegen liefert das gleiche Produkt.

Deshalb kann man vermuten, dass in einem ersten Schritt das NH₂-Anion in einer Tschitschibabin analogen Reaktion den Perylenkern angreift. An diese Zwischenstufe lagert sich Benzonitril bzw. Benzamid an. Durch eine weitere Deprotonierung erfolgt der zweite nucleophile Angriff an den Kern. Durch anschließende Oxidation durch Sauerstoff und unter Ammoniakabspaltung erfolgt die Produktbildung.

Stellvertretend für alle Produkte, wurde **61a** auf seine Stabilität getestet. Die partielle Verseifung bzw. die komplette Verseifung in *tert*-Butylalkohol unter Einwirkung von KOH misslang. Auch die reduzierende Wirkung von LiAl(O*t*Bu)₃H bewirkte bei **61a** nichts. Selbst unter stark aciden Bedingungen blieb das Molekül stabil. Durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure oder dem Behandeln mit rauchender Salzsäure konnte der Farbstoff nicht zerstört werden.

2.7.2. Synthese von 2,9-Bis(1-hexylheptyl)-bis-[1,3]diazepino [4',5',6':1,12; 4'',5'',6'':6,7]perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyridin-1,3,9,11(2*H*,5*H*,10*H*,13*H*)-tetraon

Alle spektroskopischen Daten von **62** ähneln stark denen von **61**. Und deshalb kann davon ausgegangen werden, dass sich ein weiterer Diazepin-Ring auf der anderen Seite in 6- und 7-Position gebildet hat.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind nicht nur die Signale der beiden Phenylringe sowie zwei Tieffeld verschobene Protonensignale bei 10.95 ppm, sondern auch zwei NH-Protonen bei 11.55 ppm zu sehen. Des Weiteren spalten die Multipletts der α-CH-Gruppe bzw. der β-CH₂-Gruppen zusätzlich als Dubletts auf.

Im IR-Spektrum ist im Vergleich zum **61** eine leicht zu tieferen Wellenzahlen verschobene und leicht verbreiterte Schwingungsbande bei 3317 cm^{-1} (3411 cm^{-1}) zu erkennen.

Der grüne Farbstoff **62** hat eine intensive rote Fluoreszenz. Und wie im Fluoreszenzspektrum ersichtlich, liegt nur noch ein Teil der Banden im sichtbaren Bereich. Der Großteil der Verbindung fluoresziert schon im NIR. **62** ist derzeit der am weitesten bathochrom fluoreszierende Farbstoff mit einer Quantenausbeute von 100 %. Die Schwingungsstruktur des UV/Vis-Spektrums ist ausgeprägt und der bathochrome Shift im Vergleich zum **59** beträgt 112 nm. Dieser Wert spiegelt die Tendenz wider, dass die Einführung einer weiteren, aber gleichen Donor-Gruppe in ein Perylenbisimid die Verschiebung ins Langwellige nicht ganz verdoppelt (vgl. 1-Amino-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**67**) vs. 1,6-Diamino-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**70**)).

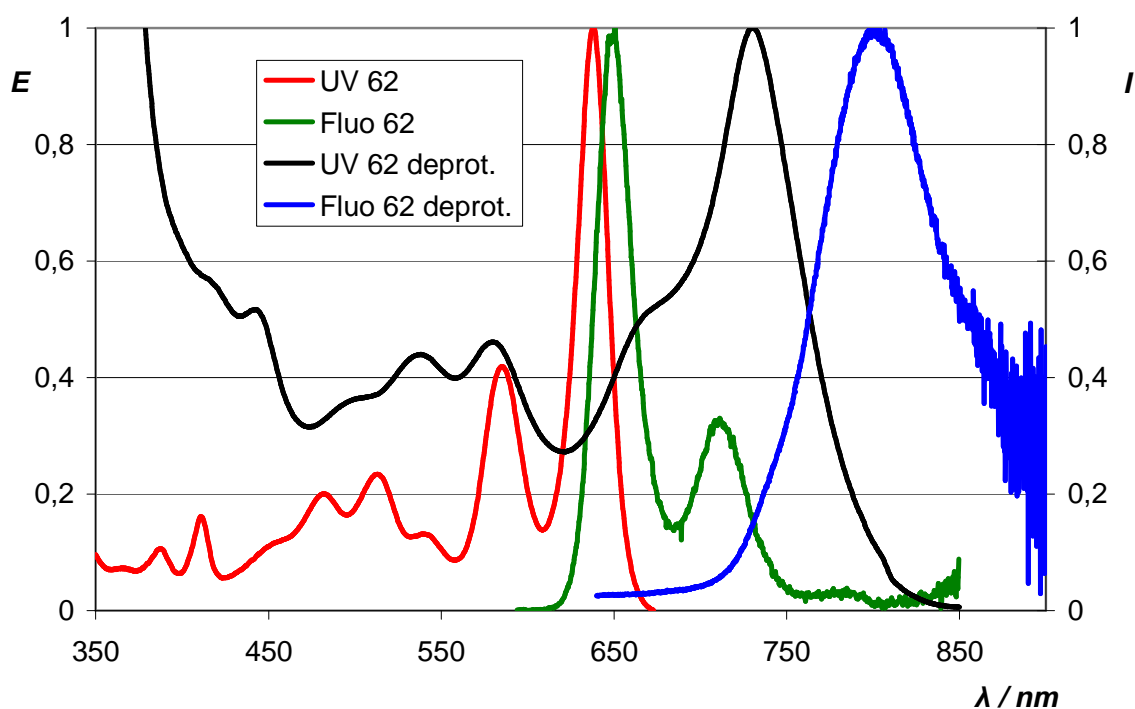
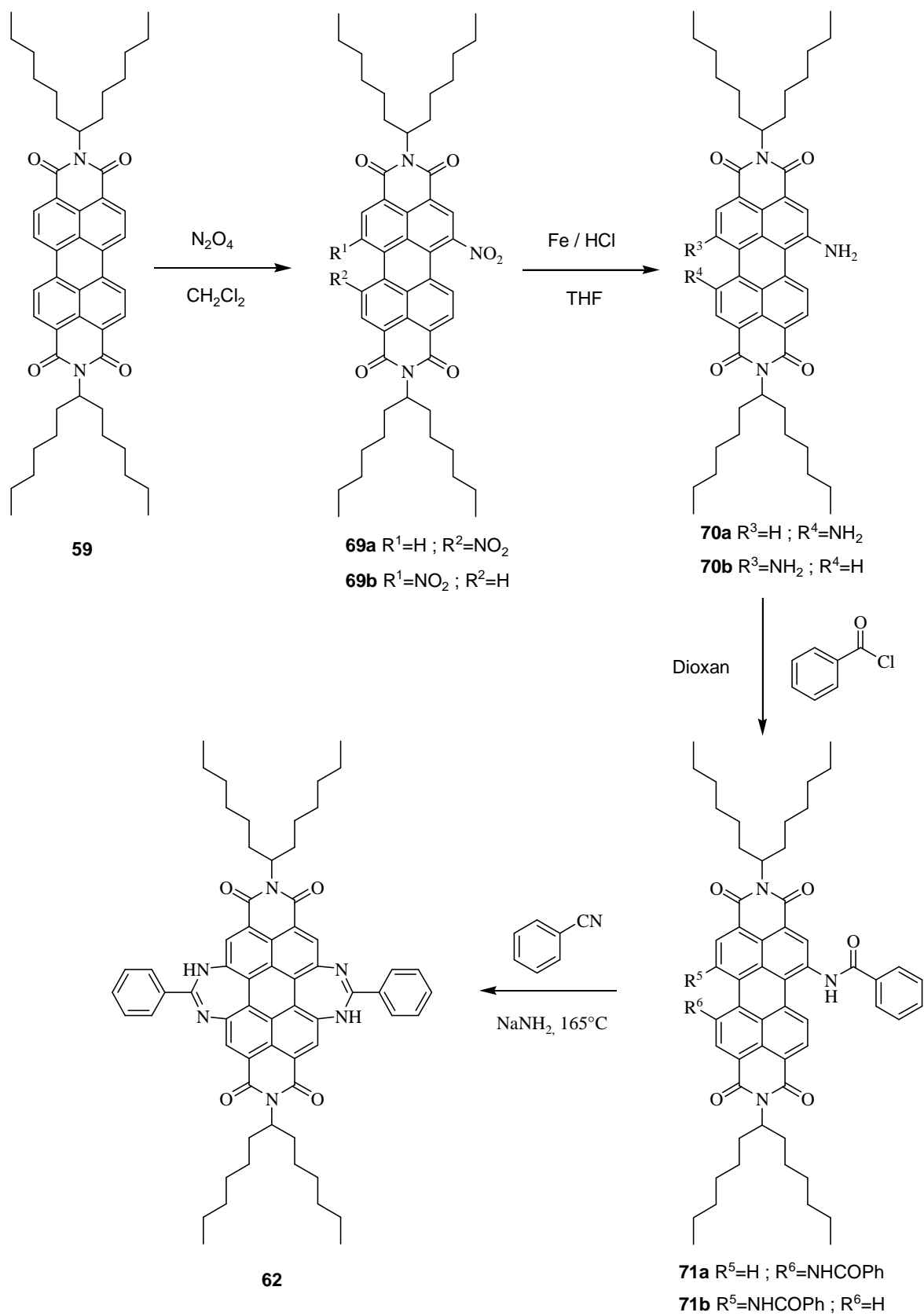


Abbildung 23: Spektroskopische Daten von **62**

Durch eine Deprotonierung mit DBU verschiebt man selbst das Absorptionsspektrum schon teilweise in den NIR-Bereich ($E_{\max} = 717 \text{ nm}$), was durch die nur noch leicht bläulich schimmernde Lösung sichtbar wird. Das Fluoreszenzspektrum weist ein Maximum bei $\lambda = 802 \text{ nm}$ auf und besitzt keine ausgeprägte Bandenstruktur. Der langwellige Bereich ab 850 nm konnte aufgrund der abnehmenden Empfindlichkeit des Fluoreszenzdetektors nicht besser aufgenommen werden.

Um die angenommene Struktur zu bestätigen, wurde auch hier ein alternativer Syntheseweg beschrieben. Wie bei **61a** wird als Ausgangsmaterial **59** ebenfalls verwendet. Jedoch wurde hier bei der Nitrierung mit großem Überschuss an N_2O_4 -Lösung in Dichlormethan gearbeitet, um unter der katalytischen Wirkung von Methansulfonsäure und Bestrahlung mit Licht (80 W) das Edukt erschöpfend zu nitrieren. Dabei entstand ein Produktgemisch aus 1,6-Dinitro-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**69a**) und 1,7-Dinitro-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**69b**), das sich säulenchromatographisch nicht trennen ließ. Die anschließende Reduktion des Produktgemisches **69a** und **69b** erfolgt mit Hilfe von Eisenpulver und konzentrierter Salzsäure in THF. Der so dargestellte blau-violette Farbstoff ließ sich nicht fällen und setzte sich aus 1,6-Diamino-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**70a**) und 1,7-Diamino-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**70b**) zusammen. Die Reaktion mit Benzoylchlorid lieferte erst nach langer Reaktionszeit und einem deutlichen Überschuss an dem Säurechlorid die Produkte 1,6-Dibenzamidyl-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**71a**) und 1,7-Dibenzamidyl-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**71b**). Die Reinigung des Produktgemisches war nur mittels MPLC und Chloroform als Laufmittel erfolgreich. Anschließend mussten die beiden Farbstoffe noch von einer hoch siedenden klaren Flüssigkeit im Feinvakuum bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ befreit werden. Wahrscheinlich handelt es sich um oligomere THF-Einheiten,^[66] die bei der voran gegangenen Reduktion entstanden sein mussten. Die anschließende Ringbildung zu **62** erfolgte wiederum in Benzonitril mit Einwirken der Base Natriumamid.



Da über diese Syntheseroute wiederum nur ein Produkt und kein Produktgemisch gebildet worden ist, kann der angenommene Diazepino-Ring weiter gestützt werden, da durch die Bildung eines Imidazol-Ring ein cis- bzw trans-Produkt aus **71b** bzw. **71a** hätte entstehen müssen.

Vergleicht man die UV/Vis-Spektren von **71** und **62**, so erkennt man die deutlich bathochrom verschobenen UV/Vis-Banden. Die Verschiebung zwischen den beiden Absorptionsmaxima liegt bei 92 nm. Des Weiteren ist die Schwingungsstruktur bei **62** deutlicher ausgeprägt.

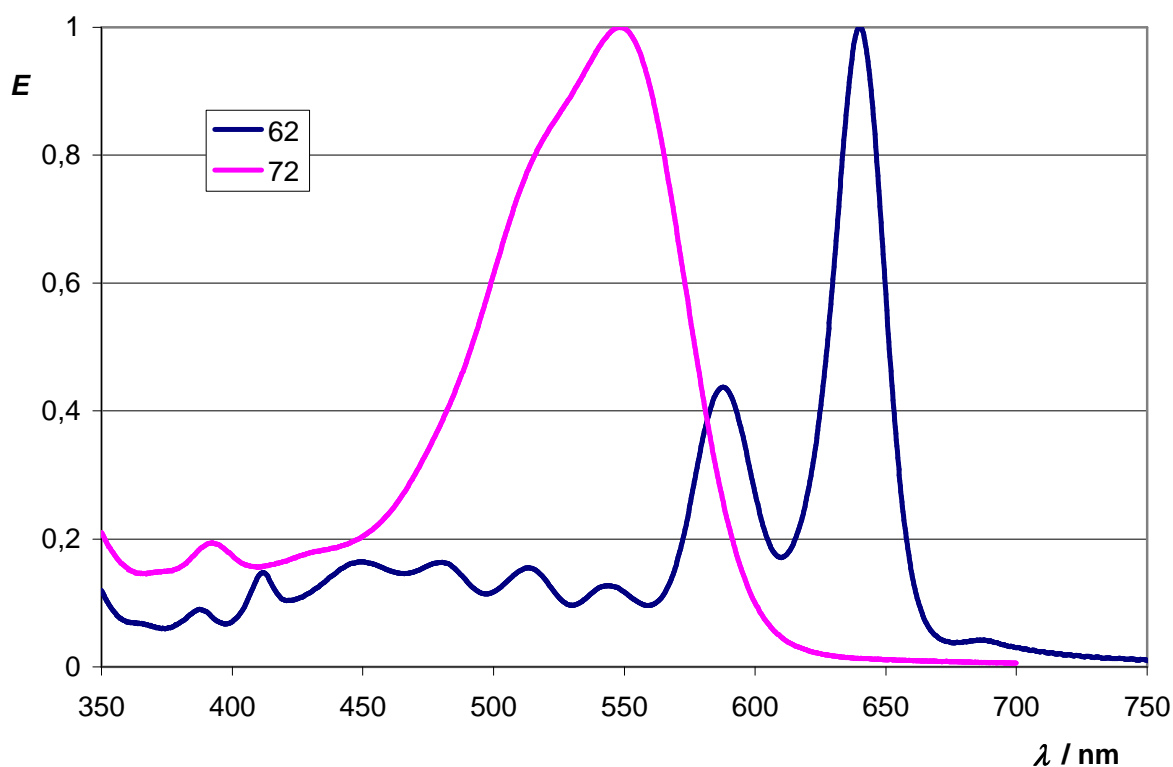
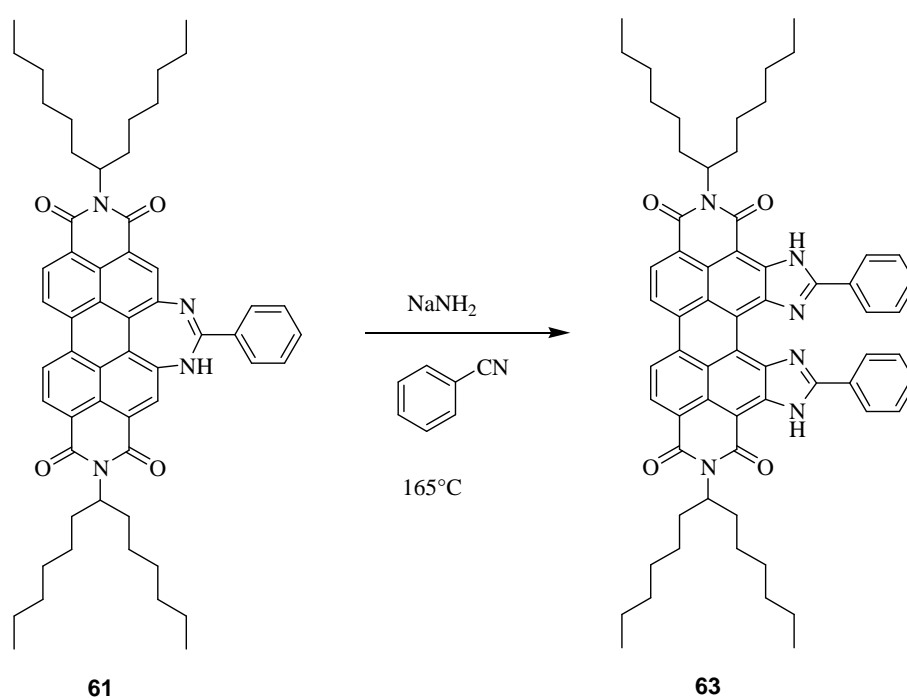


Abbildung 24: Vergleich zwischen 62 und 71

2.7.3. Synthese von 8,15-Bis-(1-hexyl-heptyl)phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydroimidizo[4,5-h:4',5'-h']diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (63)

Das dritte Produkt wird nur bei hoher Konzentration des Ausgangsmaterials, d.h. bei Verwendung von wenig Benzotrifluorid, und bei hoher Reinheit und Kristallinität des Natriumamids erhalten. Eine Umsetzung von **61** in wenig Benzotrifluorid und sehr reinem und kristallinem Natriumamid liefert selektiv **63** in guten Ausbeuten von 38 %. **63** ist ein Strukturisomer von **62**.



Die Schwingungsbande der NH-CR=N-Gruppierung im IR-Spektrum ist im Vergleich zu **62** zu höheren Wellenzahlen hin verschoben und liegt bei 3388 cm^{-1} .

Die Signale der vier verbleibenden Protonen des Perylens haben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fast dieselbe Verschiebung (8.70-8.80 ppm). Zusätzlich spalten die zwei Phenylringe in drei Signale bei 7.51, 7.67 und 8.22 ppm auf. Die Verschiebung bei 18.06 ppm deutet auf ein Benzimidazol ähnliches NH-Proton hin. Da aber dieses Integral nur ein Proton anzeigt, ist das zweite NH-Proton wahrscheinlich an einer Wasserstoffbrücke zum Carbonyl-Sauerstoff des Perylenbisimid gefangen und ist somit im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht sichtbar.

Da bei der Umsetzung von **71a** und **71b** nur die Bildung **62** nachgewiesen werden konnte und im ^{13}C -NMR-Spektrum nur 18 Peaks zu finden sind und somit auf eine und zudem symmetrische Struktur geschlossen werden kann, kann man davon ausgehen, dass die beiden Imidazol-Ringe auf derselben Seite liegen. Um aus dem Ausgangsmaterial das Produkt **63** zu erhalten, muss der Diazepin-Ring von **61** durch einen weiteren nucleophilen Angriff von NH_2^- aufgegangen sein, was eine weitere Anlagerung des Benzonnitrils auf der gleichen Seite ermöglicht. Diese Annahme lässt sich durch die nicht statt gefundene Bildung eines zweiten Diazepinring auf der gegenüberliegenden Seite unter denselben Bedingungen, wie es bei **62** der Fall wäre, bestätigen.

Diese Annahme bestätigt sich bei der Behandlung des Farbstoffes mit Base. Das erste Proton lässt sich noch mit DBU deprotonieren. Das zweite Proton spaltet sich erst bei der Zugabe von KOrBu ab.

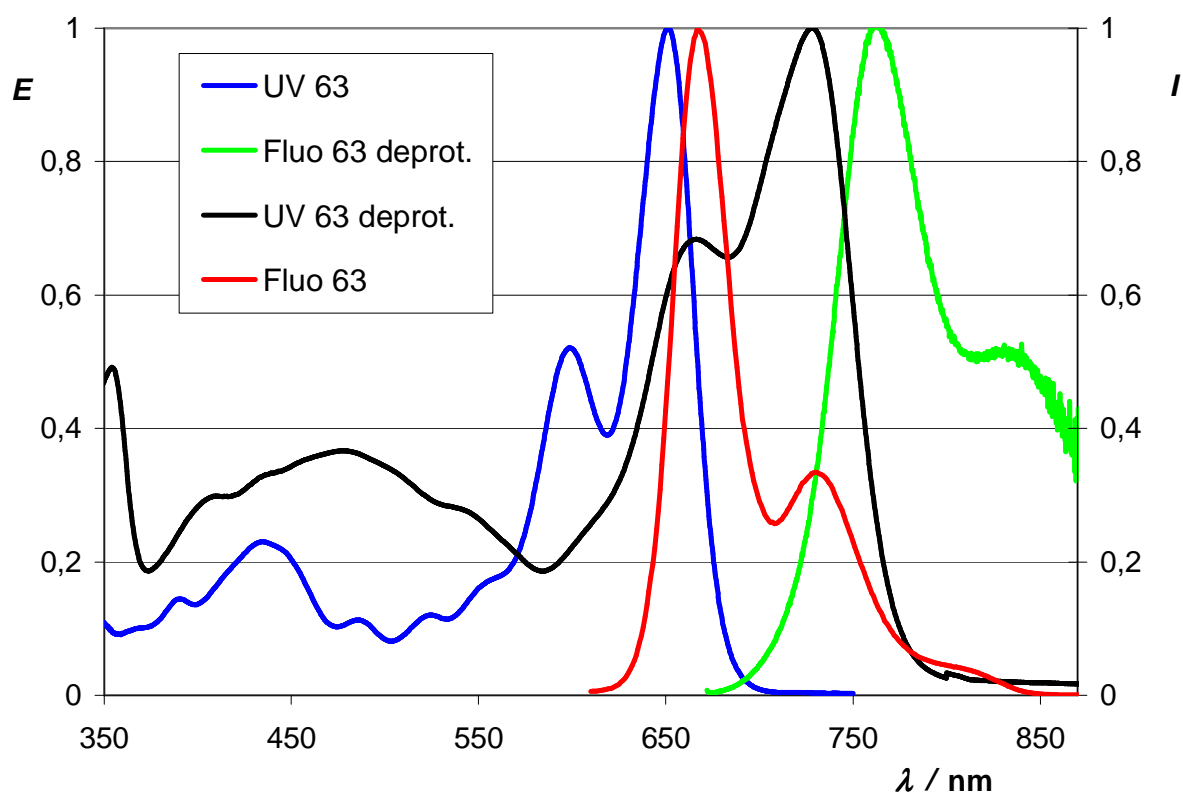


Abbildung 25: Spektroskopische Daten von **63** und zweifach deprotoniertem **63**

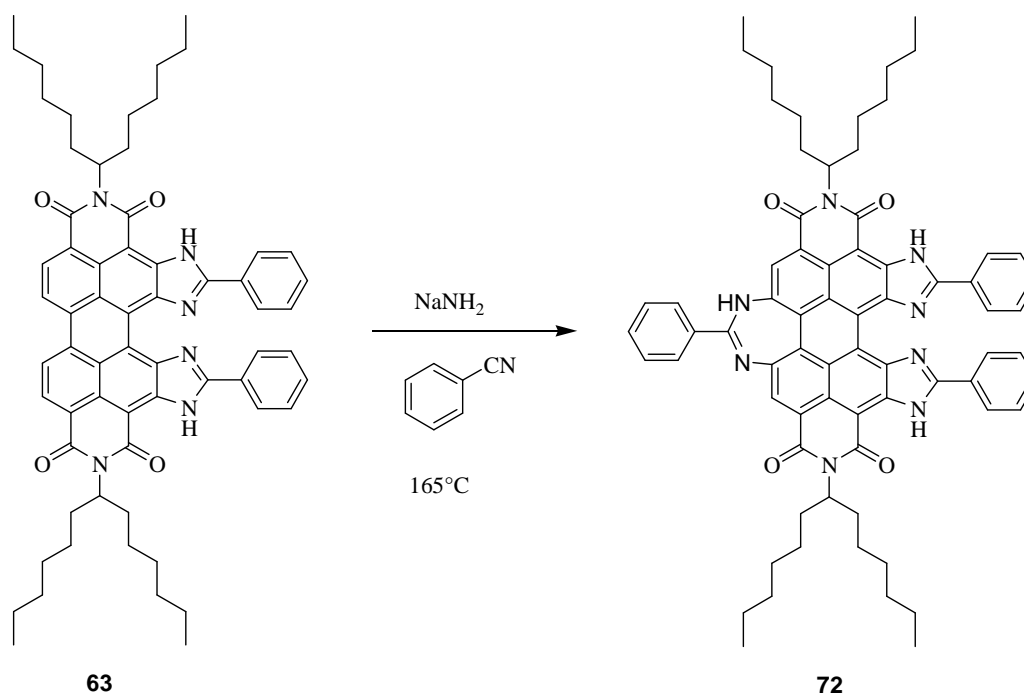
Im Vergleich zu den anderen zwei Produkten ist die Absorption von **63** am stärksten bathochrom verschoben ($E_{\max} = 651 \text{ nm}$). Die Fluoreszenz befindet sich nahezu im NIR-Bereich. Eine rote Fluoreszenz ist nur in konzentrierten Lösungen zu sehen. Neben den intensiven Absorptionsbanden des Perylenbisimid-Grundkörpers befindet sich bei 430 nm noch eine relativ starke UV/Vis-Bande.

Die Fluoreszenzquantenausbeute ist kleiner als bei den anderen Produkten **61** und **62**, bei denen sie noch 100 % beträgt, liegt aber noch bei $\Phi = 80 \%$.

Aufgrund seiner ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften wie Chlorophyll findet **63** Anwendung in der Landwirtschaft. Hierbei dient es als Standard, um den Chlorophyllgehalt in den Pflanzen zu bestimmen und so eine intelligente Düngung der Pflanzen durchführen zu können.

2.7.4. Synthese von 8,15-Bis-(1-hexyl-heptyl)-2''-phenyl[1,3]diazepino[4,5,6,7-*d''e''f''*]phenanthra[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydroimidizo[4,5-*h*:4',5'-*h'*]diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (72)

Setzt man **63** bei hoher Konzentration und bei hoher Reinheit und Kristallinität des Natriumamids weiter um, so erhält man selektiv das sechsfach substituierte Perylenbisimid 8,15-Bis-(1-hexyl-heptyl)-2''-phenyl[1,3]diazepino[4,5,6,7-*d''e''f''*]phenanthra[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydroimidizo[4,5-*h*:4',5'-*h'*]diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (**72**).



Durch die unterschiedlichen NH-Gruppierungen kommt es im IR-Spektrum zu einer verbreiterten Schwingungsbande bei 3263 cm^{-1} .

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man nur noch die Signale zweier Perylenprotonen bei 8.88-8.93 und 11.07 ppm, wobei das Tieffeld verschobene Proton als Dublett aufspaltet und zusammen mit dem bei 11.71 ppm sichtbaren NH-Proton vergleichbar mit den Verschiebungen von **61** und **62** sind, was auf die Diazepino-Struktur schließen lässt.

Der Einbau zweier weiterer Stickstoffatome am Perylenchromophor bedingt somit eine weitere bathochrome Verschiebung im Vergleich zu **63** um 49 nm, wodurch das Absorptionsmaximum bei 700 nm liegt.

Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei diesem Molekül nur noch 64 % und setzt somit den Trend von **63**, bei dem $\Phi = 80\%$ ist, fort.

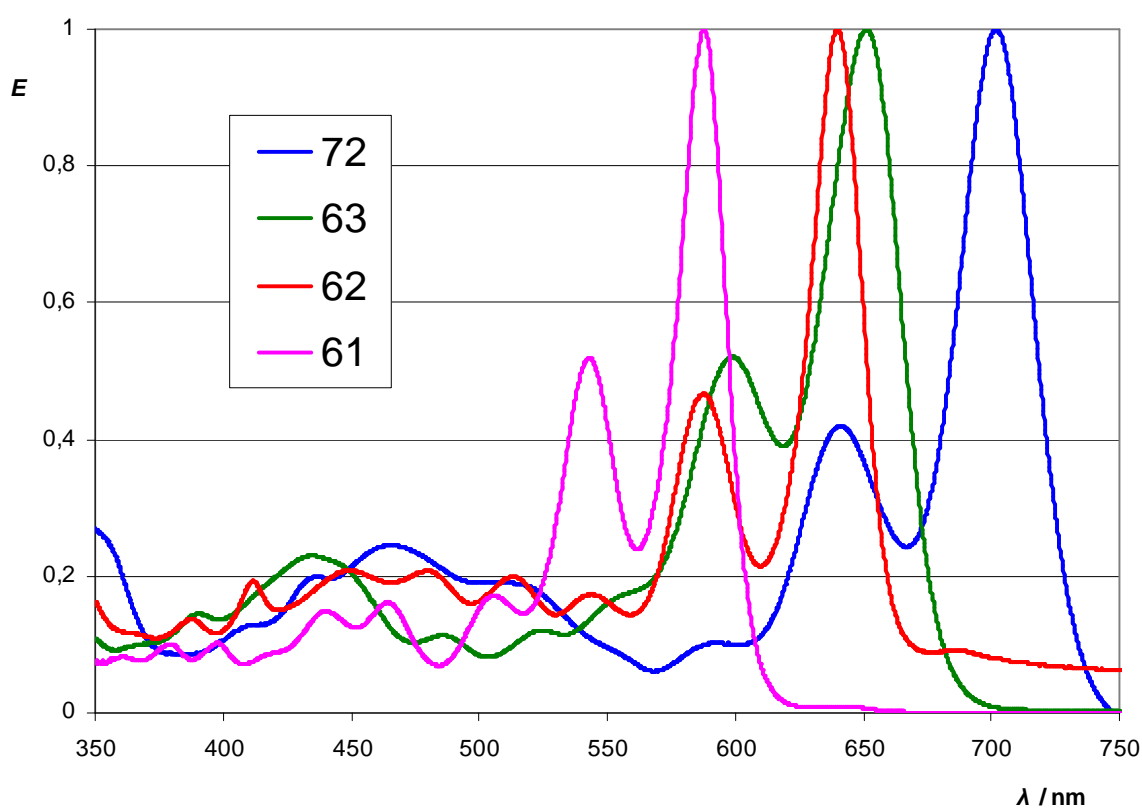


Abbildung 26: Vergleich des UV/Vis-Spektrums von **61**, **62**, **63** und **72**

Die mehrfache Deprotonierung von **72** gelang selbst mit $KtOBu$ nicht. Wie in Abbildung 27 zu sehen ist, deutet der bathochrome Shift von 48 nm auf eine Einfach-Deprotonierung hin. Die geringen Abweichungen der Absorptionsbanden beim Einsatz von DBU und $KtOBu$ lassen sich auf die unterschiedlichen Solvenseffekte der verwendeten Lösungsmittel Chloroform und *tert*-Butanol zurückführen.

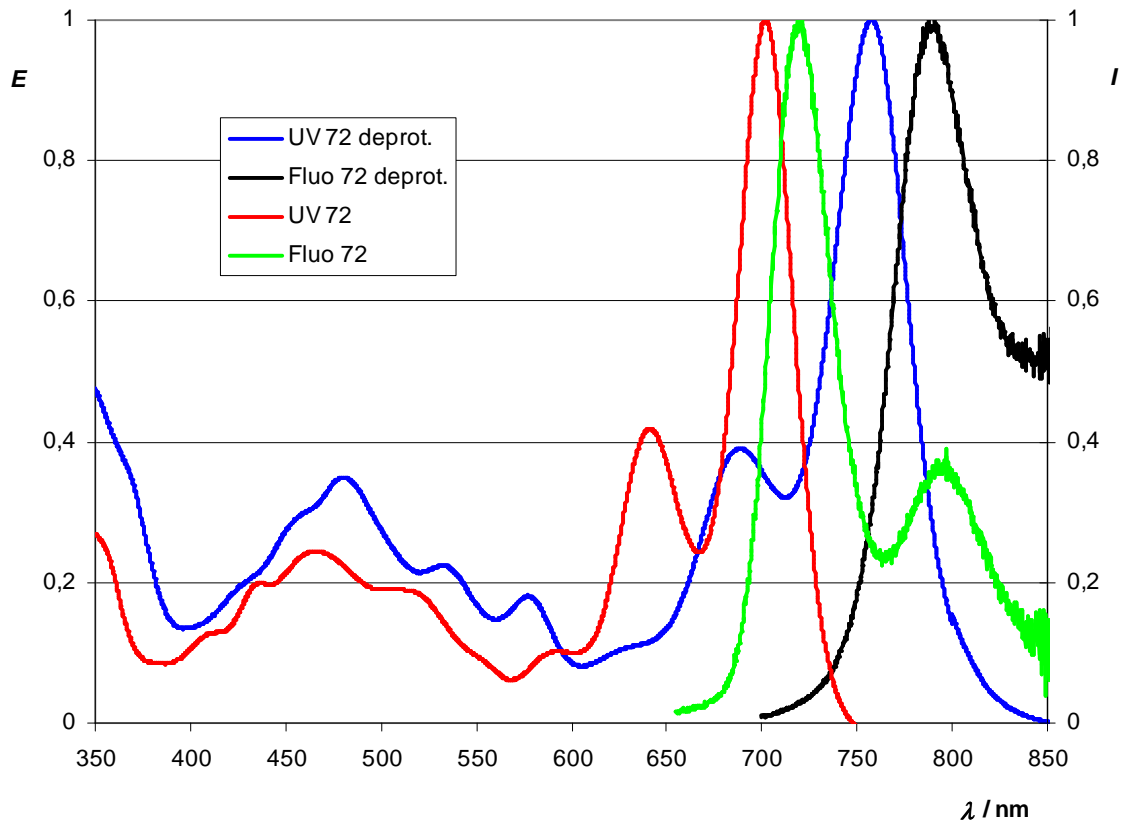
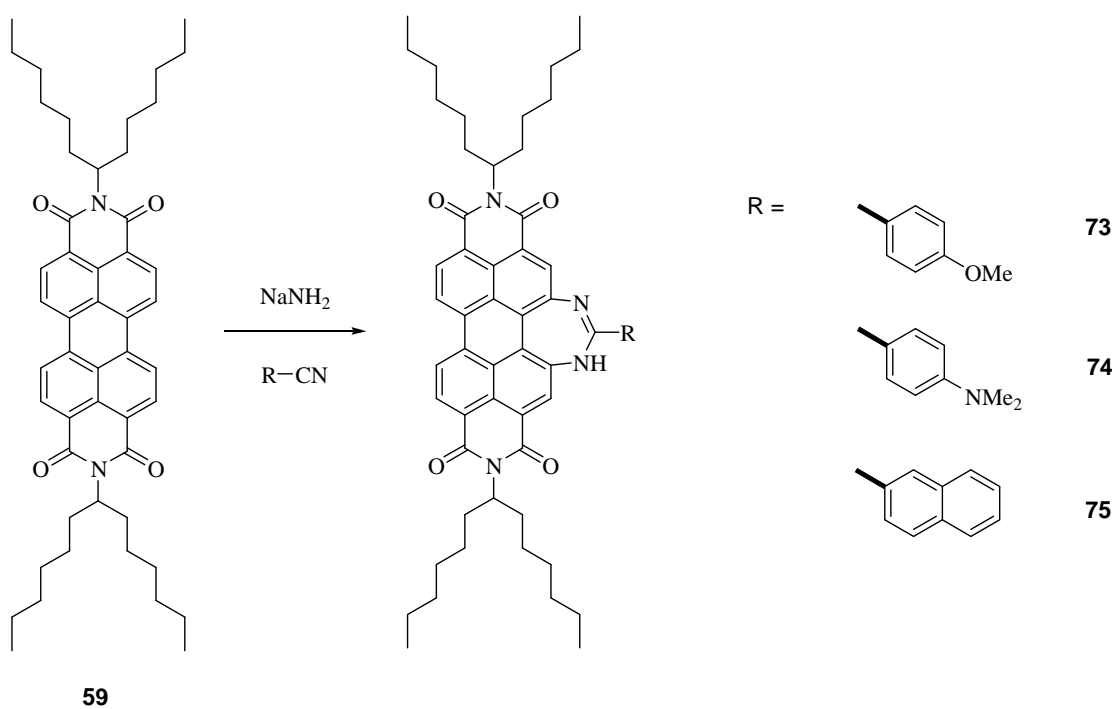


Abbildung 27: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von 72 mit und ohne DBU

2.7.5. Synthese von **61** mit unterschiedlichen Resten

Im voran gegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass sich **59** in Anwesenheit von Natriumamid mit Benzonitril zu den unterschiedlichen Addukten **61-63** und **72** umsetzen lässt. Aufgrund ihrer stark bathochrom verschobenen Fluoreszenz und ihren hohen Fluoreszenzquantenausbeuten ist es von großem Interesse gewesen, diese Farbstoffe mit anderen funktionellen Gruppen zu versehen, um sie mit einer Vielzahl von Substraten koppeln zu können, da bei den Produkten **61-63** und **72** nur die NH-Gruppierung zur Derivatisierung genutzt werden kann.

Es wurden zunächst unterschiedlichste Nitrile unter denselben Reaktionsbedingungen auf ihre Umsetzung mit **59** getestet. Dabei konnte die Bildung des Monoadduktes bei 2-Naphthylnitril, 4-Dimethylaminobenzonitril und 4-Methoxybenzonitril nachgewiesen werden.



Mit steigendem mesomeren Effekt des Restes (C_4H_4 -OMe/-NMe₂) verringerte sich jedoch die Ausbeute (27 %:23 %:12 %), da der nucleophile Angriff an den elektronenarmen Perylengrundkörper dadurch erschwert wurde.

Zudem zeigen sich in den UV/Vis-Absorptions- als auch Fluoreszenzspektren bei den Derivaten mit OMe- (**73**) und NMe₂-Rest (**74**) erheblich verschobene Bandenlagen und veränderte

Intensitäten, so dass die eingeführten Donoren nennenswerten Einfluss auf diese spektroskopischen Eigenschaften haben. Bei **73** bzw. **75** führt die Einführung des *para*-Substituenten nur zu einer bathochromen Verschiebung von 6 bzw. 4 nm und zu einem leicht veränderten Absorptionsverhalten. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei allen Monoaddukten **61**, **73** und **75** nahezu 100 %.

Bei **74** hingegen verändert sich durch den zusätzlichen starken Donor (-NMe₂) sowohl die längstwelligste Absorptionsbande (616 nm) als auch alle anderen Absorptionsbanden deutlich. Hierbei liegen offensichtlich zwei elektronische Übergänge vor, die sich überlagern. Einer davon wird durch die Perylenbisimid-Struktur und der andere von der Dimethylaminophenyl-Gruppe hervorgerufen, die sich auch im Kristallviolett wiederfindet.

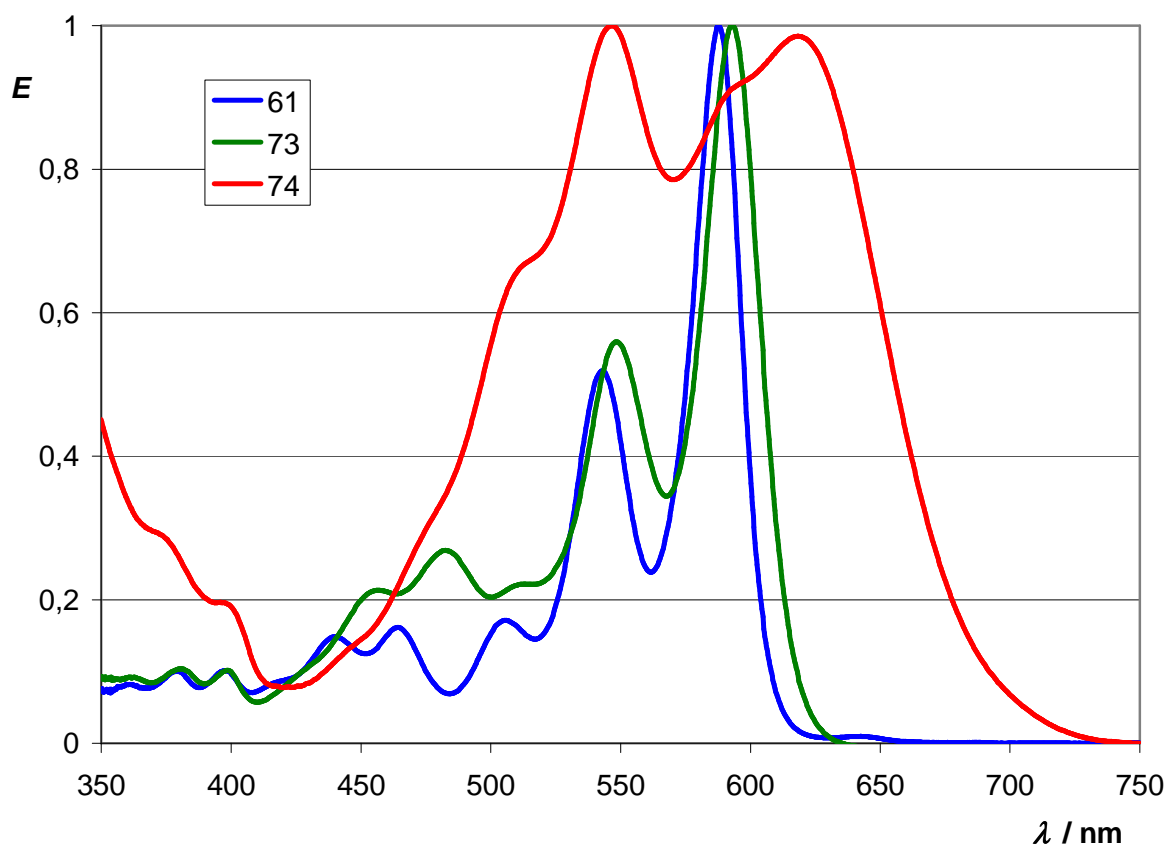


Abbildung 28: Vergleich der UV/VIS-Spektren von **61**, **73**, **74**

Die Absorptions- bzw. die Emissionseigenschaften von **74** können durch Zugabe von Säure bzw. Base verändert werden. Wird dieser Farbstoff mit Trifluoressigsäure versetzt, so wird seine NMe₂-Gruppe protoniert und verliert damit ihre mesomere Donorwirkung. Die daraus resultierenden spektroskopischen Eigenschaften sind mit denen von **61** nahezu identisch. Wird die NH-Gruppierung des Diazepin-Rings deprotoniert, so kommt zu einer weiteren langwelligen Verschiebung.

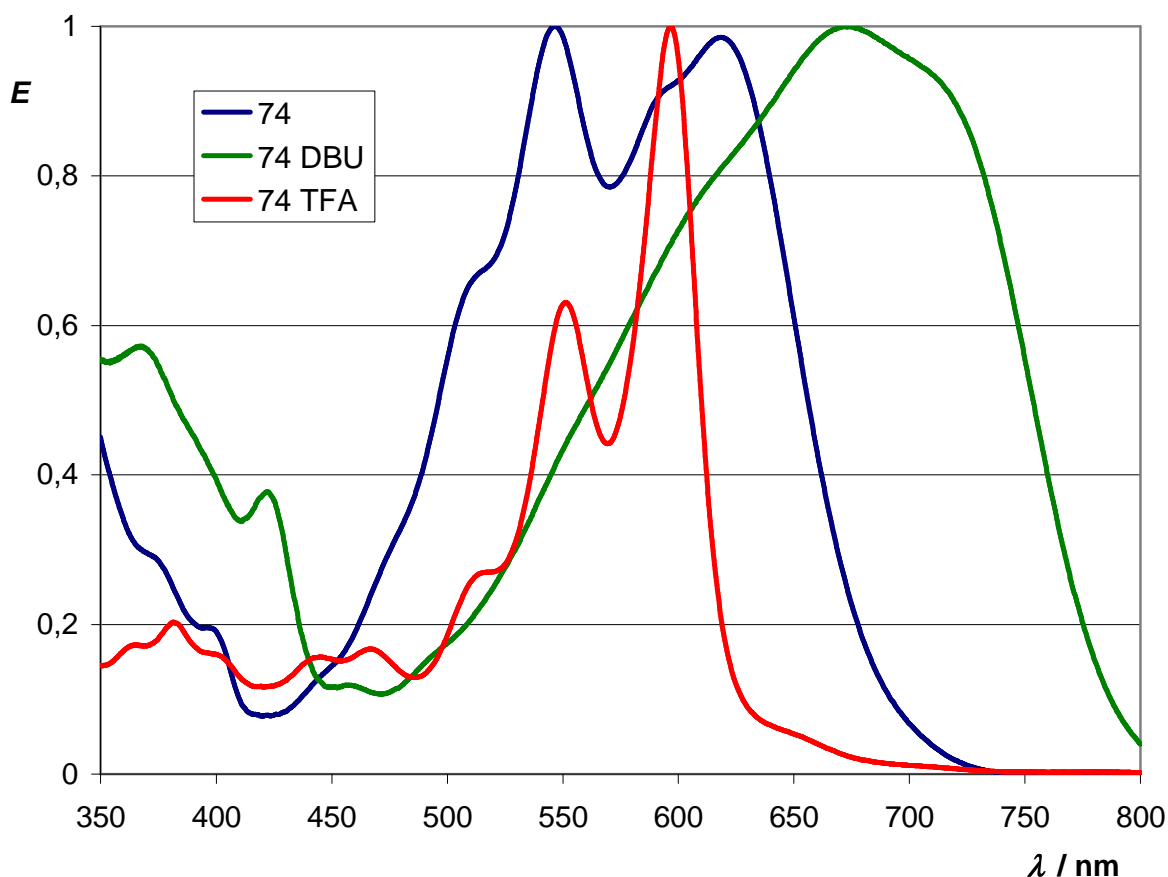


Abbildung 29: Vergleich der UV/VIS-Spektren von **74** (neutral, TFA und DBU)

Bei allen Farbstoffen dieser neuen Substanzklasse beträgt der Stokes-Shift nur wenige Nanometer. Dieser Befund deckt sich mit dem kleinen Wert bei allen nicht kersubstituierten Monochromophoren der Substanzklasse der Perylenbisimide. Nach der Auswertung des UV- und Fluoreszenzspektrums von **74** in Chloroform war ein erheblich erhöhter Stokes-Shift zu

erkennen. Er betrug 124 nm. Ein derart großer Unterschied zwischen Absorptions- und Emissionsmaximums konnte bei **61** nur mit Hilfe eines ablaufenden ESPT-Mechanismus erklärt werden. Hierbei wurde als Base Piperidin zugesetzt, um den stärker aciden angeregten Zustand zu deprotonieren, nicht aber den Grundzustand. Im Fall von **74** konnte man vermuten, dass die Dimethylamino-Gruppe den Part der Base übernimmt, eine zusätzliche Base nicht notwendig wäre und die Verbindung somit einen Auto-ESPT vollzieht.

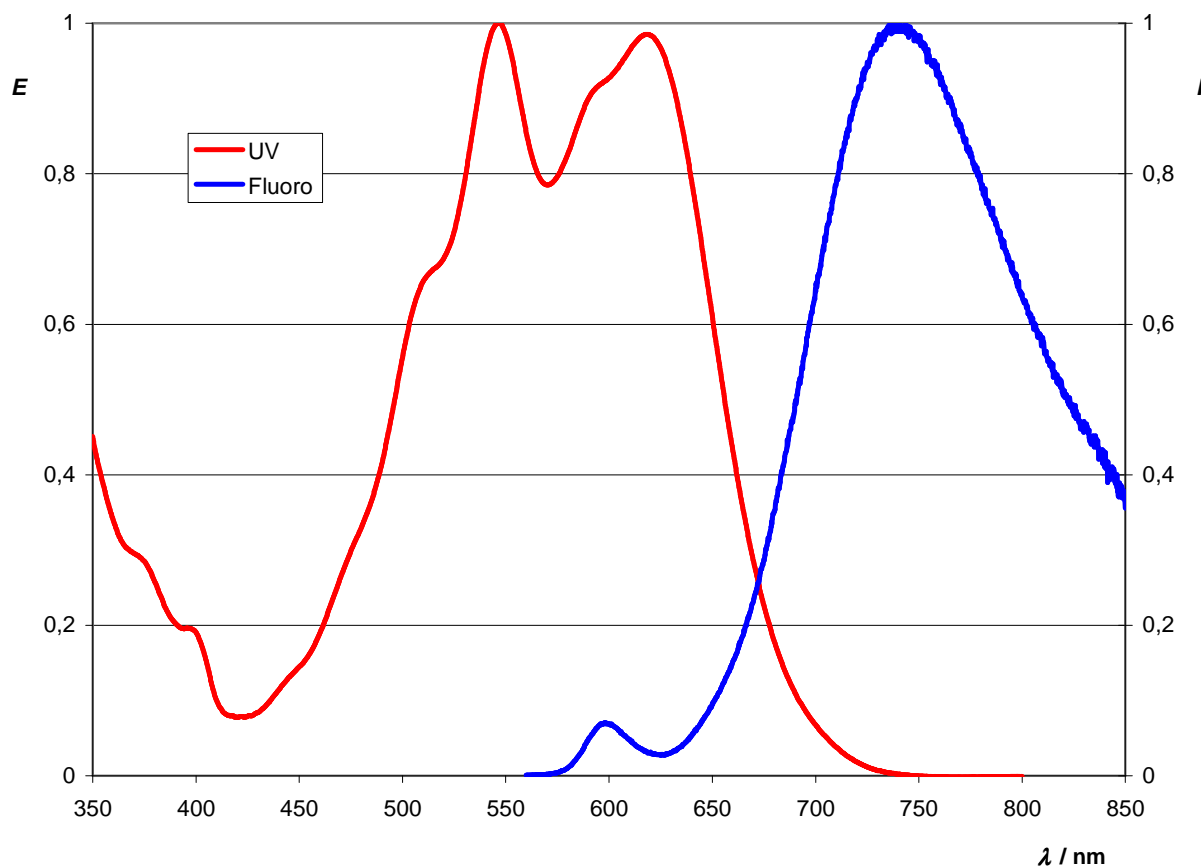
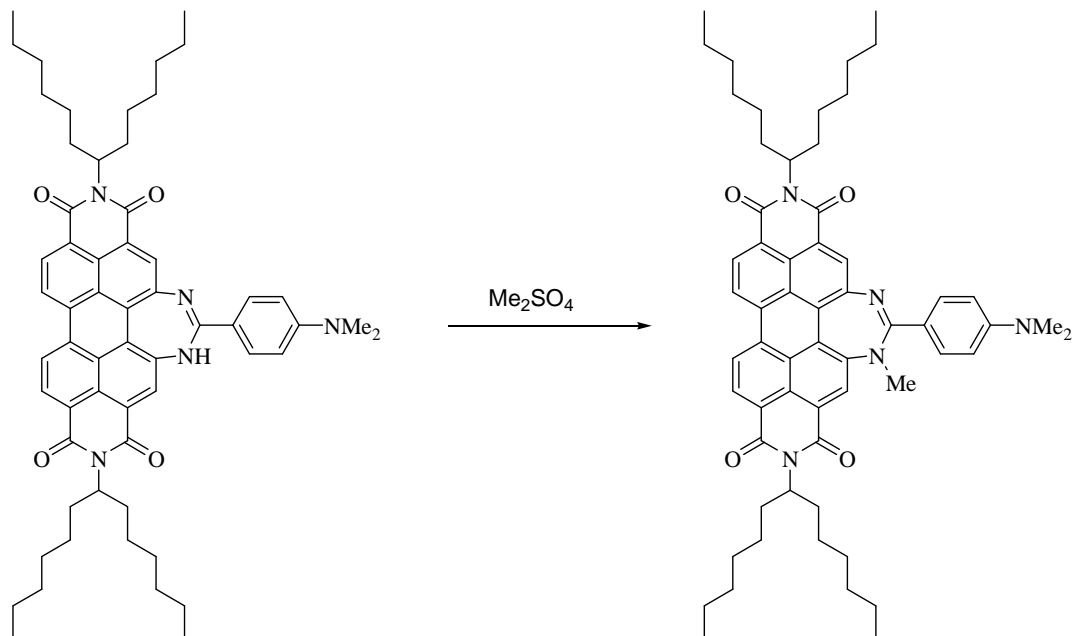


Abbildung 30: UV/VIS- und Fluoreszenzspektrum von **74** in Chloroform

Diese Annahme konnte aber widerlegt werden, da sich zum einen das Fluoreszenzspektrum von **74** im neutralen und im deprotonierten Zustand um mehr als 20 nm unterscheiden, obwohl sie nach dieser Theorie identisch sein müssten. Des Weiteren konnte durch erfolgreiche Methylierung von **74** nach gewiesen werden, dass sich trotz des damit verbundenen Entfernen

des für den Mechanismus erforderlichen Protons und somit der ESPT-Mechanismus ausgeschlossen werden konnte.



Das UV/Vis-Spektrum von **76** unterscheidet sich leicht von dem von **74**. Man erkennt hierbei die leicht hypsochrom verschobene Absorption und die verringerte zweite Schwingungsbande.

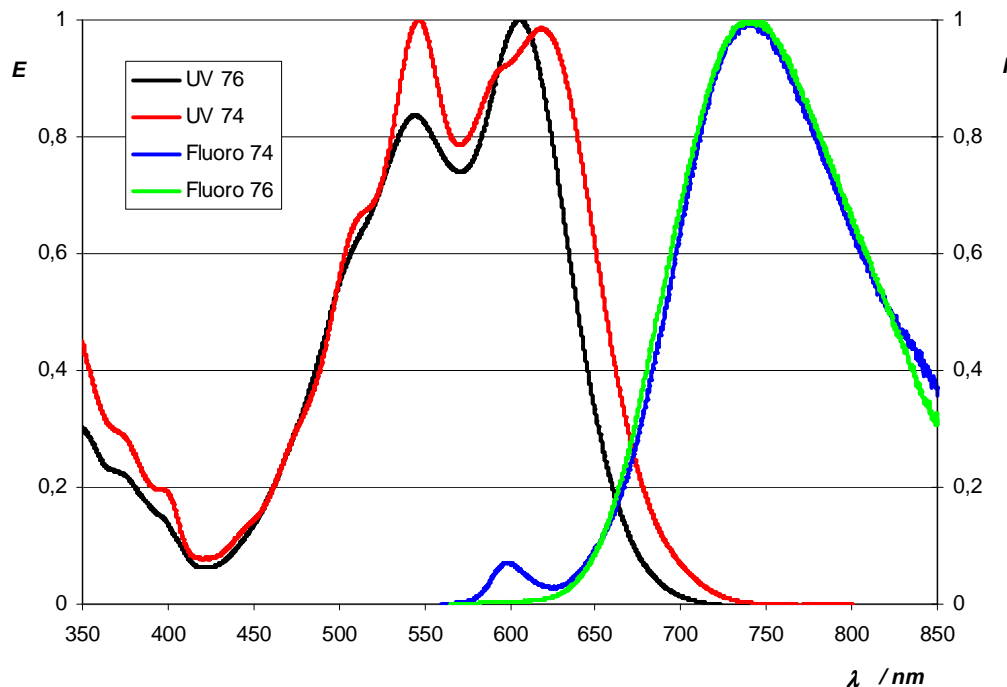


Abbildung 31: Vergleich zwischen 74 und 76

Eine andere Möglichkeit, den großen Stokes-Shift zu erklären, bietet die Theorie der TICT-Zustände (Twisted Intramolekular Charge Transfer). Hier geht man in der Literatur^[67] davon aus, dass durch Verdrillung der Me_2N -Gruppe eine Substanz duale Fluoreszenz emittieren kann. Als Beispiele werden u. a. der Struktur **74** ähnliche Verbindungen 4-Dimethylaminobenzonitril und – ester angeführt. Bei der normalen Fluoreszenz (wird in diesem Fall als B-Bande bezeichnet) wirkt die Me_2N -Gruppe als Donor und kann mit ihrem freien Elektronenpaar mit dem restlichen π -System wechselwirken. Durch eine Verdrillung werden Donor und Akzeptor voneinander entkoppelt und es kommt Ladungstrennung, wodurch ein Charge Transfer zwischen dem Donor-Orbital der NMe_2 -Gruppe und dem Akzeptor-Orbital der Cyano- oder Estergruppe stattfinden kann. Der Betrag der transferierten Ladung entspricht nach Literatur^[67] 0.8 der Elementarladung. Die dadurch erreichte Absenkung des emittierenden Orbitals hat eine langwelligere Fluoreszenz zur Folge, die als anormal (A-Bande) bezeichnet wird.

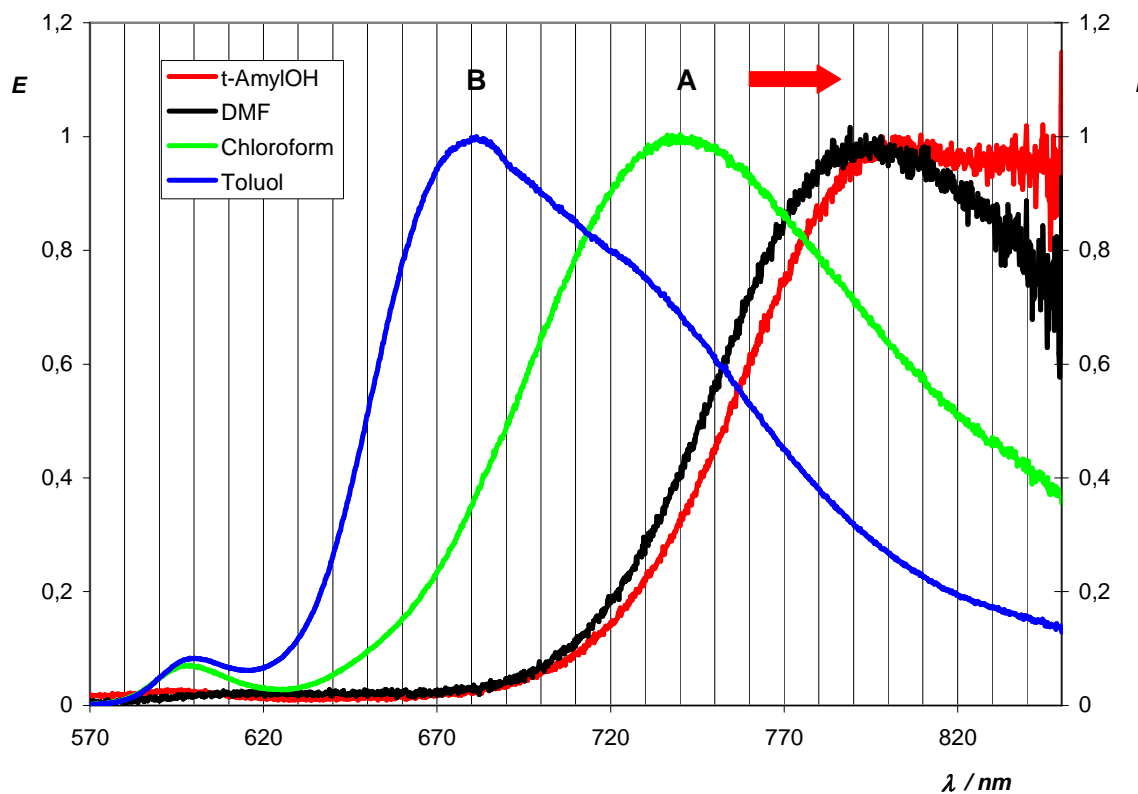


Abbildung 32: Fluoreszenz von 74 in unterschiedlichen Lösungsmitteln

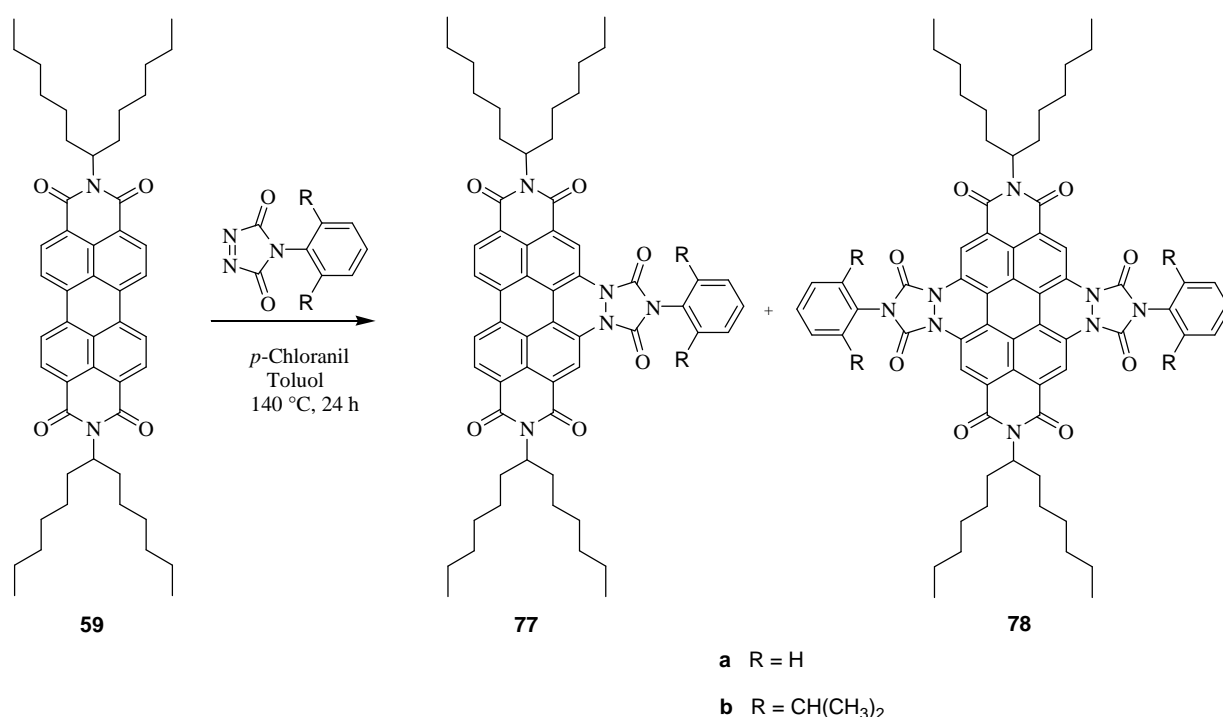
Verwendet man unpolare Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, so überwiegt die normale Fluoreszenz (Bande B). In polaren Lösungsmitteln wird hingegen der TICT-Zustand energetisch bevorzugt und das Molekül emittiert nur noch anormale Fluoreszenz (Bande A), die rot verschoben ist. Bei stärker polaren Lösungsmitteln wird diese noch weiter ins Bathochrome verlagert.

Zudem zeigen die spektroskopischen Messungen, dass die Fluoreszenzquantenausbeute mit steigender Polarität abnimmt. Liegt sie bei Toluol noch bei 100%, sinkt sie bei Chloroform auf 72% und bei DMF sogar auf 12%. Die noch stärkere Fluoreszenzlösung ($\Phi = 4\%$) im protischen Lösungsmittels *t*-Amylalkohol steht möglicherweise durch die Ausbildung einer H-Brücke zur aromatischen Aminofunktion in Zusammenhang.

Eine Umsetzung von **59** mit Cyanobenzaldehyd, 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonitril, Tolunitril, 4-Methoxymethylbenzonitril, Biphenyl-4-carbonitril, Furan-2-carbonitril, 2-Nicotinsäurenitril und 1-Hexylnitril war hingegen unter denselben Bedingungen nicht erfolgreich.

2.7.6. S13 grün

Eine Methode zur Einführung α -Effekt-Donorgruppen ist die benzogene Diels-Alder-Reaktion, auch Clar-Reaktion genannt, mit Stickstoff-Dienophilen. Da die Perylenfarbstoffe durch die vier Carbonylgruppen elektronenarm sind, ist eine Clar-Reaktion nur mit hochreaktiven Dienophilen möglich. Hierfür eignet sich 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (4-PTAD).^[68,69]

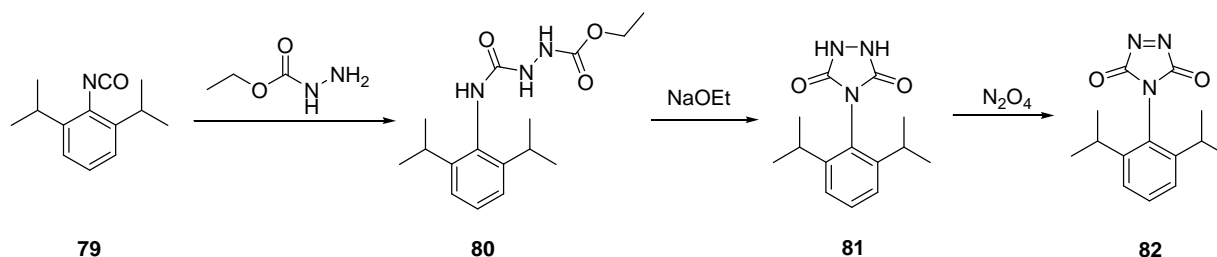


Die Clar-Reaktion von **59** mit 4-PTAD ist nur dann erfolgreich, wenn das Dienophil erst in das siedende Toluol gegeben wird, da ansonsten keine Umsetzung stattfindet. Auch die in der Literatur angegebene Reaktionsdauer von 24 h ist deutlich zu lang. Es wird ein höherer Umsatz erreicht, indem 4-PTAD immer wieder zugegeben wird, so dass die Reaktion nach 10 h abgebrochen werden kann.

Damit die bei der Reaktion entstehende dihydroaromatische Zwischenstufe irreversibel zum vollaromatischen System reagiert, muss ein Rearomatisierungsreagenz wie z.B. Tetrachloro-*p*-benzochinon (*p*-Chloranil), zugegeben werden. Die dihydroaromatische Zwischenstufe kann ansonsten durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion wieder in die Edukte zerfallen.

Das entstehende grüne Monoaddukt 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**77a**) und das blaue Bisaddukt 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octocarbonsäure-1,2:7,8-bis(phenylimid)-4,5:10,11-bis(1-hexylheptylimid) (**78a**) absorbieren im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutlich bathochrom verschoben (um 165 bzw. 253 nm). Jedoch sinkt ihre Fluoreszenzquantenausbeute auf 4 %. Ein Grund für die geringe Fluoreszenz könnte die freie Rotation des Phenylrings sein, über die die elektronische Anregungsenergie in Rotationsenergie umgewandelt und damit abfließen kann. Um die Rotation einzuschränken bzw. zu verhindern, wurden zwei sterisch anspruchsvolle Diisopropylgruppen in den Phenylring in ortho-Stellung eingeführt.

Als Ausgangsmaterial wird 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (**79**) verwendet, das mit Ethylcarbazat zu 4-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-(ethoxycarbonyl)semicarbazid (**80**) reagiert. Unter Zugabe von Natriumethanolat kommt es zum Ringschluss und es bildet sich 4-(2,6-Diisopropylphenyl)urazol (**81**), das mit N_2O_4 zum 4-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**82**) oxidiert wird.^[70]



Wie oben schon beschrieben wird auch das substituierte Dienophil **82** mit **59** umgesetzt. Aufgrund der geringeren Stabilität durch die Diisopropylgruppen ist die Ausbeute des grünen Monoaddukts 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-(2,6-diisopropylphenyl)imid (**78b**) mit 22 % geringer im Vergleich zu der Reaktion mit 4-PTAD, die dort bei 55 % liegt.

Durch die schlechteren Dieneigenschaften des grünen Mono-Diels-Alder-Addukts, welches daher nur zum Teil mit einem weiteren Äquivalent **82** zu dem blauen Zweifach-Diels-Alder-Addukt 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octocarbonsäure-1,2:7,8-bis(2,6-

diisopropylphenylimid)-4,5:10,11-bis(1-hexylheptylimid) (**78b**) weiterreagiert, enthält dieses Gemisch allerdings nur Spuren des Bisaddukts.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **77b** zeigt die zusätzlichen Protonen des Phenylrings als Dublett bei 7.35 und Triplet bei 7.54 ppm, sowie die Protonen an den tertiären Kohlenstoffatomen der beiden Isopropylgruppen als Septett bei 2.77 ppm und deren zusätzlichen CH_3 -Gruppen, die dieselben chemischen Verschiebungen wie die CH_2 -Gruppen der S13-Kette besitzen.

Vergleicht man die UV-Spektren der beiden Monoaddukte **77a** und **77b**, so erkennt man nach wie vor die typischen Perylenbanden, die allerdings deutlich hypsochrom zum Edukt bei 443, 418, 394 nm verschoben liegen. Zusätzlich tritt eine neue Bande bei 648 nm für das unsubstituierte **77a** und bei 655 nm für das substituierte Phenylderivat **77b** auf. Diese beiden Absorptionen führen zu der grünen Farbe der Verbindung.

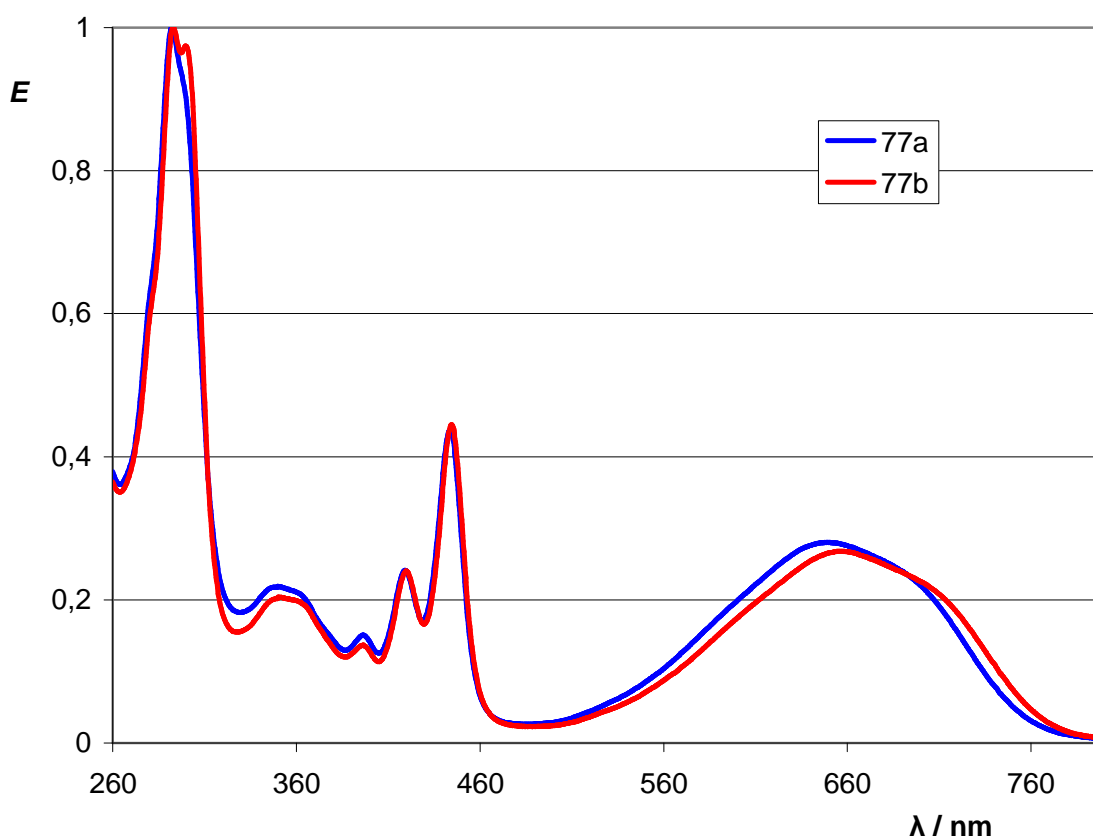


Abbildung 33: Vergleich der UV-Spektren zwischen **76a** und **76b**

Nicht nur die UV/VIS-Spektren sind nahezu identisch, sondern auch die Fluoreszenzquantenausbeute kann durch die Einführung der sterisch anspruchsvollen *iso*-Propyl-Gruppen nicht erhöht werden und liegt weiterhin bei 4 %. Die schwache Fluoreszenz dieser Verbindungsklasse wird nicht durch die Rotationsmöglichkeit des Phenylringes hervorgerufen.

3. ZUSAMMENFASSUNG

Bei der *1,3-Dipolaren Cycloaddition* der mit einer Perylenbisimid-Einheit substituierten Nitrone **18-20** mit Alkenen konnte eine Umsetzung mit Styrol (**21**, **22**), Methylmethacrylat (**23**), Crotonsäuremethylester (**24**) und Acrylnitril (**25**, **26**) beobachtet werden, wenn das Dipolarophil nicht nur als Reaktionspartner sondern auch als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Jedoch konnten diese Addukte nicht zur Fluoreszenzmarkierung eingesetzt werden, da der gebildete Isoxazolidin-Ring die Fluoreszenz löscht.

Mit Hilfe der Klick-Reaktion konnte das fluoreszenzmarkierte Azid **43** mit verschiedensten terminalen Alkinen **44a-g** umgesetzt werden. Jedoch kam es aufgrund der hohen erforderlichen CuI-Konzentration zu einer deutlichen Bildung eines iodierten Nebenproduktes **45a-e**. Dennoch tolerierte die Klick-Reaktion viele funktionelle Gruppen, so dass sie auch auf komplex gebaute Naturstoffe (**44h**, **44i**) angewendet werden konnte und somit die Fluoreszenzmarkierung mit Perylenen erfolgreich war.

Der Aufbau eines multichromophoren Systems gelang indem zunächst über eine Glaser-Kupplung **53** zu **54** umgesetzt wurde und anschließend die Ruthenium-katalysierte 1,3-Dipolare Addition von **43** selektiv **55a** lieferte. Dieser Trichromophor zeigte aufgrund seiner Molekülgeometrie interessante spektroskopische Eigenschaften. Das im Grundzustand vorliegende *H*-Aggregat fluoresziert nach einem dynamischen Prozess als *J*-Aggregat.

Mit den Synthesen von **61**, **62**, **63** und **72** ist es gelungen, eine neue, sehr stabile Klasse von Perylenbisimidinen herzustellen, die im NIR-Bereich stark fluoreszieren und für den Einsatz z.B. in Solarkollektorplatten geeignet sind. Des Weiteren wurde mit **74** ein Chromophor synthetisiert, der neben einem großen Stokes-Shift solvatochrome Eigenschaften aufweist.

Durch den Einbau von sterisch anspruchvollen Gruppen in **77a** und **78a** konnte ausgeschlossen werden, dass die freie Rotation des Phenylrings verantwortlich für die geringe Fluoreszenzquantenausbeute dieser Farbstoffe ist.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften

Falls es nötig war, wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet. Die Arbeiten erfolgten in Schlenktechnik. Bewerkstelligt wurde dies mit Hilfe einer Feinvakuumanlage, die einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar lieferte.

Als Reaktionsgefäße dienten Ein-, Zwei- oder Dreihalsrundkolben. Als Inertgase dienten wahlweise Stickstoff der Reinheit 5.0 oder Argon der Reinheit 4.8.

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden Fertigfolien der Firma Merck verwendet. Hierbei kamen wahlweise Fluoreszenz-Indikator beschichtete Folien mit der Spezifikation „Alugramm SIL G/UV₂₅₄“ (Kieselgel 60; Schichtdicke 0.25 mm) oder Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral Typ E (Schichtdicke 0.2 mm) zum Einsatz.

Die präparative Auftrennung der Substanzgemische erfolgte mittels Säulenchromatographie. Als stationäre Phase wurde Kieselgel (Korngröße zwischen 0.040 – 0.063 mm bzw. 0.063 – 0.200 mm) der Firma Merck und Acros oder basisches Aluminiumoxid der Firma Machery & Nagel verwendet.

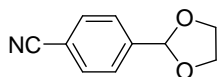
Die beschriebenen Amine mit sekundären Alkyl-Resten 1-Hexylheptylamin sowie 1-Isopropyl-2-methylpropylamin wurden nach Standardvorschriften synthetisiert und gereinigt.^[11,13] Die anschließenden Synthesen zu den symmetrischen Derivaten der 2,9-Bis-(alkyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraone, die partielle Verseifung zu den 9-(Alkyl)-2-benzopyrano-[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraonen wurde ebenfalls nach gut ausgearbeiteten Standardvorschriften durchgeführt.^[12,53,56]

4.2. Analytische Geräte

- UV/Vis-Spektroskopie: Varian Cary 5000, Bruins Instruments Omega 20.
- Fluoreszenzspektroskopie: Perkin Elmer FS 3000, Perkin Elmer LS 50B, Cary Eclipse.
- IR-Spektroskopie: Perkin Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrophotometer, Perkin Elmer FT 1000.
- NMR-Spektroskopie: Varian Mercury 200, Bruker ARX 300, Varian VXR 400S, Bruker AMX 600.
- Massenspektroskopie: Finnigan MAT 90, Finnigan MAT95Q, Thermo Finnigan LTQ FT
- Elementaranalyse: Elementar vario EL.
- Gelpermeationschromatographie (GPC): PL-GPC 50

4.3. Synthese von Perylen-Nitronen und ihre Vorstufen

4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonnitril (**4**)^[20]



Zu einer Lösung von 4-Cyanobenzaldehyd (**3**, 4.90 g, 37.4 mmol) in Toluol (70 mL) werden Ethylenglycol (10.0 g, 150 mmol) und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird am Wasserabscheider 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die gelbe Reaktionslösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (5%, 40 mL) versetzt. Die organische Phase wird extrahiert, mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (30 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Rohprodukt als orangen Feststoff. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Diethylether/*n*-Pentan (3:1) (5 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: 4.13 g (63 %) farbloser, kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 41 – 42 °C (Lit.^[20]: 42 °C)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 4.01-4.16 (m, 4 H, 2 × CH₂O), 5.85 (s, 1 H, CHO₂), 7.58 (d, ³*J*(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{aryl}), 7.68 ppm (d, ³*J*(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, CH_{aryl}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

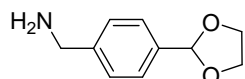
δ = 65.4, 102.4, 112.9, 118.6, 127.2, 132.2, 143.1 ppm.

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%): 175 (55) [*M*⁺], 174 (100) [*M*⁺ – H], 144 (14) [*M*⁺ – CH₃O], 130 (31) [*M*⁺ – C₂H₅O], 115 (19) [*M*⁺ – C₂H₄O₂], 102 (29) [*M*⁺ – C₃H₅O₂], 76 (14) [*M*⁺ – C₄H₅NO₂], 73 (33) [C₃H₅O₂].

HRMS (C₁₀H₉NO₂): Ber. *m/z*: 175.063;
 Gef. *m/z*: 175.063. $\Delta = 0$ mmu

4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (5) ^[20]



Unter Argon werden bei 0 °C zu einer Suspension von LiAlH₄ (1.72 g, 45.4 mmol) in Diethylether (50 mL) über 10 Minuten 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonitril (**4**, 3.97 g, 22.7 mmol) in Diethylether abs. (30 mL) getropft. Dabei ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Nach 2 Stunden bei 0 °C wird die Eiskühlung entfernt und das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eiskühlung wird eine 20 proz. Natriumhydroxid-Lösung (40 ml) zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit Ether (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Produkt.

Ausbeute: 2.31 g (57 %) gelbes Öl

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.552$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C):

$\delta = 1.67$ (s, 2 H, NH₂), 3.84 (s, 2 H, CH₂N), 3.94–4.15 (m, 4 H, 2 × CH₂O), 5.78 (s, 1 H, CHO₂), 7.30 (d, ³*J*(H,H) = 8.3 Hz, 2 H, CH_{aryl}), 7.43 ppm (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2 H, CH_{aryl}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C):

$\delta = 46.4, 65.5, 103.9, 126.9, 127.3, 136.7, 144.6$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%): 179 (12) [*M*⁺], 178 (51) [*M*⁺ – H], 162 (23) [*M*⁺ – NH₃], 134 (29) [*M*⁺ – C₂H₅O], 118 (16) [*M*⁺ – C₂H₇NO], 106 (100) [*M*⁺ – C₃H₅O₂], 91 (14) [*M*⁺ – C₃H₆NO₂].

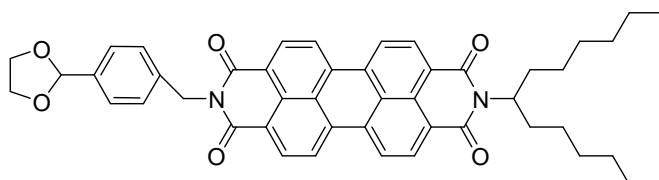
HRMS (C₁₀H₁₃NO₂):

Ber. *m/z*: 179.094;

Gef. *m/z*: 179.095.

$\Delta = 1$ mmu

***N*-[(4-1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (7)**



Unter Argon wird *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**6**, 600 mg, 1.05 mmol) mit Imidazol (14.0 g) und einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat vermennt und bei 140 °C im Ölbad zum Schmelzen gebracht. Zu der tiefroten Lösung wird 4-(1,3-Dioxolan)benzylamin (**5**, 370 mg, 2.06 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch bei 140 °C weiter gerührt. Nach 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit Ethanol (50 mL) versetzt und das Rohprodukt durch weitere Zugabe von verdünnter Salzsäure (150 mL) ausgefällt. Man lässt abkühlen, filtriert das Rohprodukt ab, wäscht mit reichlich Wasser nach und lässt das Rohprodukt über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C trocknen.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Chloroform/Ethanol 40:1 über Kieselgel aufgetrennt. Nach einem orangen Vorlauf wird das Produkt als intensiv rot-orange Bande als zweite Fraktion eluiert. Der erhaltene Farbstoff wird mit Methanol aus wenig Dichlormethan gefällt.

Ausbeute: 51.7 mg (67 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂) = 0.23.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

$\delta = 0.82$ (t, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.16–1.38 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.82–1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20–2.30 (m, 2 H, β -CH₂), 3.97–4.11 (m, 4 H, 2 × CH₂O), 5.14–5.22 (m, 1

H, α -CH), 5.41 (s, 2 H, NCH₂), 5.79 (s, 1 H, CHO₂), 7.44 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 7.60 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.58–8.72 ppm (m, 8 H, CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.3, 22.8, 27.1, 29.4, 32.0, 32.6, 43.7, 55.0, 65.5, 103.7, 123.2, 123.3, 123.4, 126.6, 126.8, 129.4, 129.7, 129.8, 131.9, 135.2, 137.6, 138.2, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} ($E_{\text{rel.}}$) = 459.4 (0.22), 490.4 (0.66), 527.2 nm (1.00).

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%): 735 (60) [M^+], 552 (100) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 508 (36), [$M^+ - C_{15}H_{30}O$], 480 (30) [$M^+ - C_{16}H_{31}O_2$], 374 (29) [$M^+ - C_{23}H_{38}NO_2$], 346 (32) [$M^+ - C_{24}H_{38}NO_3$], 162 (40) [$C_{10}H_{10}O_2$], 73 (11) [$C_3H_5O_2$].

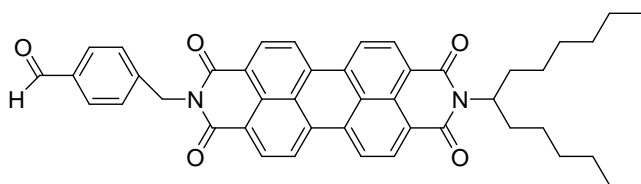
HRMS (C₄₇H₄₆N₂O₆):

Ber. m/z : 734.336;

Gef. m/z : 734.336.

Δ = 0 mmu

N-(4-Formylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (8)



N-[(4-1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (7, 1.56 g, 2.12 mmol) wird in THF (200 mL) suspendiert und auf 100°C erhitzt. Nachdem 7 komplett gelöst ist, wird 2 M HCl (20 mL) dazugegeben. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion mit 2 M HCl (200 mL) gestoppt, wobei das Produkt als roter Feststoff ausfällt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Wasser wird der rote Farbstoff durch Fällern mit Methanol aus wenig Dichlormethan erhalten.

Ausbeute: 1.30 g (88.7 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.29.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, ³ J (H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.22–1.31 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.82–1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 2.19–2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 5.14–5.22 (m, 1 H, α -CH), 5.46 (s, 2 H, NCH₂), 7.71 (d, ³ J (H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 7.83 (d, ³ J (H,H) = 8.3 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.59–8.68 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 9.98 ppm (s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.3, 22.8, 27.1, 29.4, 29.9, 32.0, 32.6, 43.8, 55.1, 123.0, 123.2, 123.6, 126.6, 129.6, 129.8, 130.2, 132.1, 135.2, 135.9, 144.0, 163.6, 192.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459.1 (18600), 491.0 (51400), 527.4 nm (85800).

MS (DEI⁺/70 eV):

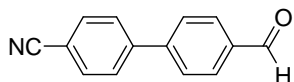
m/z (%): 690 (33) [M^+], 508 (100) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 374 (14), [$M^+ - C_{21}H_{35}O_2$], 346 (19) [$M^+ - C_{22}H_{34}NO_2$], 44 (15) [CH₂NO].

HRMS (C₄₅H₄₂N₂O₅):

Ber. m/z : 690.309;

Gef. m/z : 690.308.

Δ = 1 mmu

4'-Formylbiphenyl-4-carbonitril (11) ^[22]

Unter Argon werden zu einer Lösung von 4-Brombenzonitril (**9**, 5.04 g, 27.8 mmol) in Toluol (50 mL) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.83 g, 0.71 mmol) gegeben. Anschließend gibt man zu der gelben Lösung 2 M Natriumcarbonat-Lösung (30 mL) und 4-Formylphenylborsäure (**10**, 5.0 g, 33 mmol) in Methanol (21 mL). Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus. Das viskose Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei 90-100 °C unter Rückfluss erhitzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (200 mL) aufgenommen. Gewaschen wird mit einer Mischung aus 2 M Natriumcarbonat-Lösung (68 mL) mit konz. Ammoniak (13.5 mL). Die organische Phase wird abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als gelblicher Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch Isohexan/Ethylacetat (20:1). Als erste Bande wird das Edukt **9** eluiert. Das Produkt wird anschließend als zweite Bande eluiert.

Ausbeute: 1.50 g (27 %) farbloser, kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 150 – 151 °C

R_f (Kieselgel, Isohexan/Ethylacetat 20:1) = 0.35.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C):

$\delta = 7.74\text{-}7.78$ (m, 6 H, CH_{aryl}), $7.98\text{-}8.03$ (m, 2 H, CH_{aryl}), 10.09 ppm (s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

$\delta = 112.4, 118.8, 128.1, 128.3, 130.6, 133.0, 136.4, 144.4, 145.1, 191.8$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%): 207 (85) [*M*⁺], 206 (100) [*M*⁺ - H], 178 (34) [*M*⁺ - CHO], 151 (35) [*M*⁺ - C₂H₂NO], 76 (11) [*M*⁺ - C₈H₅NO].

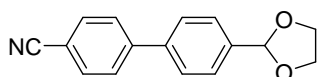
HRMS (C₁₉H₉NO):

Ber. *m/z*: 207.068;

Gef. *m/z*: 207.066.

Δ = 2 mmu

4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-carbonitril (12) ^[20]



Zu einer Lösung von 4'-Formylbiphenyl-4-carbonitril (**11**, 1.45 g, 7.00 mmol) in Toluol (50 mL) werden Ethylenglykol (1.74 g, 28.0 mmol) und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird am Wasserabscheider unter Rückfluss 19 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die gelbe Reaktionslösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird extrahiert, mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (20 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Rohprodukt als leicht braunen Feststoff. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Hexan/Ethanol 5:1 (100 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: 1.58 g (90 %) farbloser, kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 170 – 171 °C (Lit.^[20]: 171-172 °C)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 4.04-4.19 (m, 4 H, 2 x CH₂O), 5.88 (s, 1 H, CHO₂), 7.19-7.20 (m, 4H, CH_{Aryl}), 7.23-7.26 (m, 2 H, CH_{Aryl}), 7.67-7.72 ppm (m, 2 H, CH_{Aryl}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 65.6, 103.5, 111.4, 119.1, 127.4, 127.5, 128.0, 132.8, 138.7, 140.3, 145.5 ppm.

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%): 251 (69) [*M*⁺], 250 (100) [*M*⁺ - H], 206 (35) [*M*⁺ - C₂H₅O], 190 (21) [*M*⁺ - C₂H₅O₂], 179 (72) [*M*⁺ - C₃H₄O₂], 151 (17) [*M*⁺ - C₄H₆NO₂], 73 (14) [C₃H₅O₂].

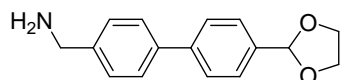
HRMS (C₁₆H₁₃NO₂):

Ber. *m/z*: 251.095;

Gef. *m/z*: 251.095.

Δ = 0 mmu

4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin (13) ^[20]



Bei 0 °C werden zu einer Suspension von LiAlH₄ (453 mg, 12.0 mmol) in THF (25 mL) über 10 Minuten 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-carbonitril (**12**, 1.5 g, 6.0 mmol) in THF (25 mL) getropft. Dabei ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Die Eiskühlung wird entfernt, das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur, anschließend 3 Stunden bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen und über Nacht weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Unter Eiskühlung wird eine 20 proz. Natriumhydroxid-Lösung (25 mL) langsam zugetropft und die wässrige Phase dreimal mit THF (je 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als brauner Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 1.0 g (66 %), brauner Feststoff

Schmelzpunkt: 120 – 123 °C (Lit^[20]: 121 °C)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 3.90 (s, 2 H, NCH₂), 4.05-4.14 (m, 4 H, 2 x CH₂O), 5.86 (s, 1 H, CHO₂), 7.35-7.63 ppm (m, 8 H, CH_{Aryl}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 45.9, 65.6, 103.3, 127.0, 127.1, 127.8, 128.3, 137.7, 138.4, 141.6, 144.2$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%) = 255 (100) [M^+], 210 (14) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$], 196 (6) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$], 182 (42) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$], 166 (40) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$], 152 (15) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$], 106 (18) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$], 73 (25) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$].

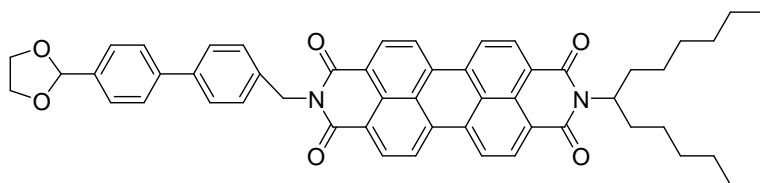
HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$):

Ber. m/z : 255.126;

Gef. m/z : 255.126.

$\Delta = 0$ mmu

***N*-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid
(14)**



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**6**, 2.00 g, 3.49 mmol) wird mit Imidazol (50 g) vermengt und ohne Rühren bei 140 °C zum Schmelzen erhitzt. Zu der tiefroten Lösung wird 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-biphenyl-4-methylamin (**13**, 1.00 g, 4.18 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch bei 140 °C gerührt. Nach 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit Ethanol (5 mL) versetzt und das Rohprodukt durch Zugabe von verdünnter Salzsäure (100 mL) ausgefällt. Nach Abkühlen, Filtrieren und Waschen mit Wasser wird das Rohprodukt im Trockenschrank bei 110 °C über Nacht getrocknet.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Chloroform/Ethanol (40:1) über Kieselgel aufgereinigt. Nach einem orangen Vorlauf wird das Produkt als intensiv rot-orange Bande als zweite Fraktion eluiert.

Ausbeute:

1.30 g (44.4 %) hellroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.27

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})=7.0$ Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.22-1.25 (m, 16 H, 8 x CH_2), 1.83-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.02-4.16 (m, 4 H, 2 x CH_2O), 5.15-5.22 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 5.45 (s, 2 H, NCH_2), 5.84 (s, 1 H, CHO_2), 7.53-7.54 (m, 8 H, CH_{Aryl}), 8.62-8.66 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.4, 32.0, 32.6, 43.7, 55.1, 63.9, 123.2, 123.5, 126.6, 126.8, 127.1, 127.3, 127.5, 129.8, 129.9, 130.5, 132.0, 135.3, 135.4, 137.7, 139.3, 147.0, 163.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.6 (0.22), 490.8 (0.60), 527.6 nm (1.00).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV):

m/z (%): 810 (45) [M^+], 628 (62) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 585 (78) [$M^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2$], 566 (100) [$M^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$], 346 (57) [$M^+ - \text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{NO}_3$], 167 (34) [$M^+ - \text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_6$], 44 (39) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$].

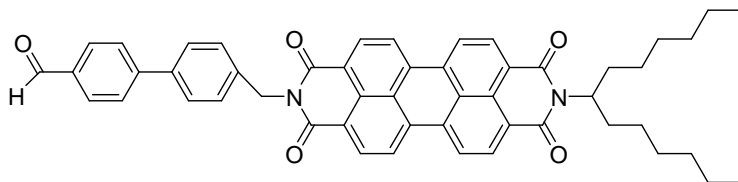
HRMS ($\text{C}_{53}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6$):

Ber. m/z : 810.367;

Gef. m/z : 810.368.

Δ = 1 mmu

***N*-[4-Formylbiphenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (15)**



N-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-biphenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (**14**, 1.30 g, 1.60 mmol) wird mit THF (80 mL) versetzt und auf 70 °C bis zum Lösen erhitzt. Anschließend wird 2 N HCl (50 mL) hinzugegeben und 6 Stunden weiter unter Rühren erhitzt. Es wird über Nacht weitere 15 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 N HCl (100 mL) gestoppt, wobei das Produkt als roter Feststoff ausfällt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt durch Ausfällen mit Methanol aus Chloroform erhalten.

Ausbeute: 1.17 g (95 %) hellroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.28

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.23-1.32 (m, 16 H, 8 x CH_2), 1.83-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.22 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 5.43 (s, 2 H, NCH_2), 7.57-7.66 (m, 2 H, CH_{Aryl}), 7.71-7.72 (m, 4 H, CH_{Aryl}), 7.89-7.93 (m, 2 H CH_{Aryl}), 8.45-8.61 (m 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.02 ppm (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.4, 32.0, 32.6, 43.7, 55.1, 123.2, 126.6, 127.7, 127.8, 129.7, 129.8, 129.9, 130.5, 132.0, 135.3, 135.4, 137.7, 147.0, 163.7, 192.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.2 (0.22), 490.4 (0.60), 527.0 nm (1.00).

MS (DEI⁺/70 eV):

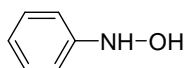
m/z (%): 766 (21) [*M*⁺], 584 (100) [*M*⁺ - C₁₃H₂₆], 346 (55) [*M*⁺ - C₂₈H₃₈NO₂], 195 (14) [C₁₄H₁₁O].

HRMS (C₅₁H₄₆N₂O₆):

Ber. *m/z*: 766.341;

Gef. *m/z*: 766.343. Δ = 2 mmu

***N*-Phenylhydroxylamin (17)** ^[24]



Ammoniumchlorid (30.0 g, 600 mmol) wird in Wasser (320 mL) gelöst und dazu wird Nitrobenzol (**16**, 20.0 g, 160 mmol) gegeben. Die entstandene Suspension wird auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird bei dieser Temperatur portionsweise Zink (23.6 g, 360 mmol) zugegeben, so dass die Temperatur 80 °C nicht übersteigt. Danach wird eine halbe Stunde weitergerührt. Die Reaktionsmischung wird warm filtriert und mit heißem Wasser (70 mL) gewaschen. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit NaCl (120 g) gesättigt und ins Eisbad gestellt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 8.5 g (50 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 81 – 82 °C (Lit.^[24]: 81 °C)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 6.50 (bs, 2H, OH, NH), 7.00-7.06 (m, 2H, CH_{Aryl}), 7.28-7.35 ppm (m, 3H, CH_{Aryl}).

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%): 108 (6) [*M*⁺ - H], 107 (86), 77 (100), 51 (43), 50 (13).

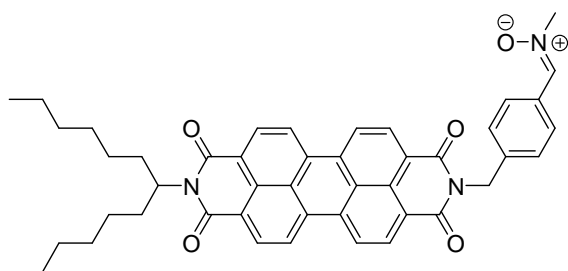
HRMS (C₆H₇NO):

Ber. *m/z*: 109.053;

Gef. *m/z*: 109.053.

$\Delta = 0$ mmu

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-*N''*-methylcarbaldimin-*N''*-oxidobenzyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (18)**



N-(4-Formylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (**8**, 1.10 g, 1.59 mmol) und *N*-Methylhydroxylamin (0.200 g, 1.83 mmol) werden in CH₂Cl₂ (50 mL) gelöst und nach Zugabe von MgSO₄ (0.400 g) 5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT weiter gerührt. Anschließend wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Dichlormethan/Methanol = 30:1) gereinigt.

Ausbeute: 830 mg (65 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

***R_f* (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol = 25:1) = 0.30.**

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2955.4 m, 2919.5 s, 2854.0 m, 1692.4 s, 1647.1 s, 1591.7 s, 1574.5 m, 1505.8 w, 1465.8 w, 1435.8 m, 1402.5 m, 1353.1 m, 1337.1 s, 1250.4 m, 1171.9 m, 1127.2 w, 1109.4 w, 1005.5 w, 982.7 w, 851.2 w, 809.2 s, 744.5 m, 645.2 cm⁻¹ w.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.83 (t, 1H, ³J = 6.8Hz), 1.24-1.40 (m, 16H, CH₂), 1.88-1.93 (m, 2H, β -CH₂), 2.24-2.30 (m, 2H, β -CH₂), 3.88(s, 3H, CH₃), 5.16-5.21 (m, 1H, CH-N), 5.42 (s, 2H, CH₂-N), 7.33 (s, 1H, CH-N), 7.60 (d, 1H, ³J = 7.4Hz), 8.17 (d, 1H, ³J = 7.1Hz), 8.57-8.68 (m, 8H, H_{pery}), 8.56 ppm (s, 1H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.4, 32.0, 32.6, 43.8, 55.1, 123.1, 123.4, 126.5, 126.6, 128.9, 129.2, 129.6, 129.7, 130.0, 130.2, 131.3, 131.8, 132.0, 134.4, 135.1, 139.6, 163.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 529 (1.0), 492 (0.60), 463 nm (0.21).

MS (DEI⁺ / 70 eV):

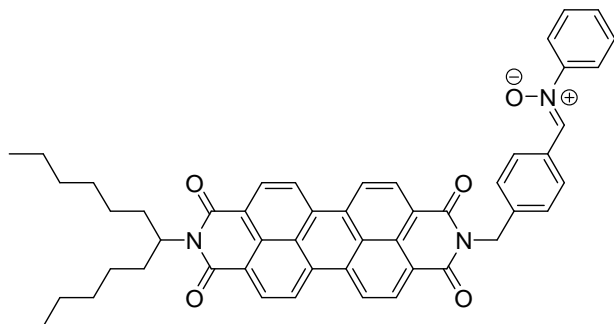
m/z (%) = 720 (7) [M^+], 719 (14), 704 (17), 703 (38), 702 (24), 538 (15), 537 (19), 523 (22), 522 (64), 521 (100), 520 (21), 509 (14), 508 (21), 374 (14), 373 (26), 346 (18), 260 (10), 148 (13).

C₄₆H₄₅N₃O₅ [719.9]:

Ber. C 76.75 %, H 6.30 %, N 5.84 %;

Gef. C 76.69 %, H 6.24 %, N 5.66 %.

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-*N''*-phenylcarbaldimin-*N''*-oxidobenzyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (19)**



8 (1.10 g, 1.59 mmol) und **17** (0.200 g, 1.83 mmol) werden in CH₂Cl₂ (50 mL) gelöst und nach Zugabe von MgSO₄ (0.400 g) 5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT weiter gerührt. Anschließend wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 1.15 g (93 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol = 25:1) = 0.36.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3066.9 w, 2952.0 m, 2923.4 s, 2854.1 m, 1691.8 s, 1646.1 s, 1592.0 s, 1575.4 m, 1504.9 w, 1483.0 w, 1457.9 w, 1435.6 w, 1402.6 m, 1334.8 s, 1249.0 m, 1170.8 m, 1125.9 w, 1108.1 w, 1069.6 w, 1022.9 w, 987.3 w, 892.3 w, 850.5 w, 832.3 w, 809.6 m, 763.0 w, 684.9 w, 660.6 w, 622.5 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.83 (t, 1H, ³J = 6.8 Hz, 6H), 1.24-1.40 (m, 16H, CH₂), 1.88-1.93 (m, 2H, β -CH₂), 2.24-2.30 (m, 2H, β -CH₂), 5.16-5.21 (m, 1H, CH-N), 5.37 (s, 2H, CH₂-N), 7.43-7.46 (m, 3H, H_{aryl}), 7.66 (d, 1H, ³J = 8.4 Hz, H_{aryl}), 7.74 (d, 1H, ³J = 6.7 Hz, H_{aryl}), 7.90 (s, 1H, CH-N), 8.24-8.36 (m, 8H, H_{peryl}), 8.56 ppm (s, 1H, CH).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 14.0, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 43.5, 54.9, 121.7, 122.7, 122.9, 123.3, 124.1, 125.9,$
 $126.0, 129.0, 129.1, 129.2, 129.3, 129.3, 129.9, 130.1, 130.8, 131.2, 131.6, 133.8, 134.0,$
 $134.4, 139.8, 149.0, 163.0, 163.3 \text{ ppm.}$

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 463 (19600), 492 (53400), 529 (84300).$

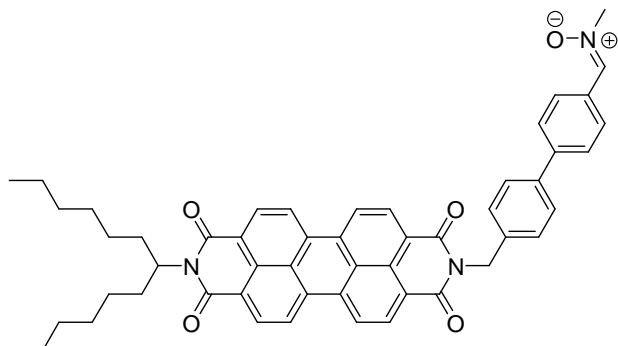
MS ($\text{EI}^+ / 70 \text{ eV}$):

$m/z (\%) = 782 (10) [M^+ + H], 767 (15), 766 (33), 690 (26), 584 (56), 583 (87), 509 (50),$
 $508 (90), 374 (14), 346 (21), 285 (23), 284 (100), 210 (20), 209 (25), 208 (24).$

$\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{O}_4$ [683.8]:

Ber.	C 70.26 %,	H 6.04 %,	N 14.34 %;
Gef.	C 69.96 %,	H 5.89 %,	N 14.15 %.

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-*N''*-methylcarbaldimin-*N''*-oxidobiphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (20)**



N-(4-Carboaldehydbiphenyl-4'-methyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**15**, 100 mg, 0.130 mmol) wird in 5 mL Styrol gelöst. Anschließend werden *N*-Methylhydroxylamin-hydrochlorid (109 mg, 1.30 mmol) und Natriumhydrogencarbonat (109 mg, 1.30 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nun auf 85 °C erhitzt, wobei leichte Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach etwa 30 Minuten fällt ein roter Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und auf eine, mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Als Elutionsmittel wird ein Dichlormethan/Methanol-Gemisch der Zusammensetzung 30:1 verwendet. Zügig werden zuerst die ersten zwei Fraktionen, das nicht umgesetzte Edukt, eluiert, bevor man das Produkt als rote Bande erhält. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird der Feststoff in möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von Methanol gefällt. Das Produkt wird anschließend abfiltriert und bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 53 mg (51 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol=30:1) = 0.14

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2953.0 m, 2924.3 m, 2855.7 m, 1691.8 s, 1651.9 s, 1592.9 s, 1576.8 m, 1507.4 w, 1495.9 w, 1456.9 w, 1435.7 m, 1403.5 m, 1379.0 w, 1333.6 s, 1248.8 m, 1218.2 w,

Experimenteller Teil

1195.3 w, 1169.2 m, 1126.5 m, 1106.7 m, 1003.1 w, 988.4 w, 943.0 w, 853.3 m, 808.0 s, 782.8 m, 748.1 s, 721.2 m, 667.0 w, 639.5 m, 615.4 m, 587.4 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 Hz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6 H, CH_3), 1.22-1.36 (m, 16H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2H, β - CH_2), 2.22-2.29 (m, 2H, β - CH_2), 3.89 (s, 3H, CH_3), 5.16-5.21 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 1H, α -CH), 5.42 (s, 2H, CH_2 -N), 7.38 (s, 1 H, CH=N), 7.54-7.61 (m, 8H, H_{arom}) 8.48-8.54 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

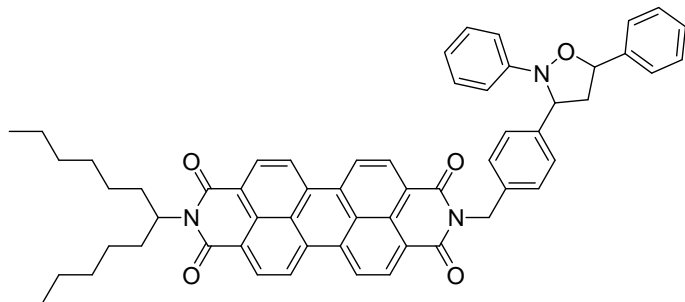
δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 29.9, 31.8, 32.4, 43.4, 54.9, 122.9, 123.0, 123.1, 123.2, 127.0, 127.2, 127.5, 127.6, 128.9, 129.3, 129.5, 129.6, 129.7, 129.7, 130.2, 131.6, 131.6, 134.1, 134.8, 134.9, 135.0, 135.2, 136.7, 137.4, 139.0, 139.5, 163.3, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 463 (0.22), 492 (0.61), 529 (1.0).

HRMS ($\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_5$): Ber. m/z : 795.369;
Gef. m/z : 795.371. $\Delta = 2$ mmu

4.4. Synthese der Perylen-isoxazolidine

N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-4-(5-phenyl-2-phenyl-isoxazolidin-3-yl)benzyl-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (21)



19 (120 mg, 153 μmol) wird in Styrol (10 mL) gelöst und auf 85 °C erhitzt. Nach 1 h wird die Lösung abgekühlt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:1) gereinigt. Die zwei entstandenen Diastereomere (de 77 %) ließen sich nicht voneinander trennen.

Ausbeute: 102 mg (75 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:1) = 0.79.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3604.9 w, 3036.7 w, 2954.5 m, 2924.2 m, 2855.3 m, 1691.5 s, 1655.3 s, 1593.0 m, 1577.8 s, 1508.3 w, 1484.6 w, 1436.1 m, 1403.7 s, 1351.8 s, 1332.5 s, 1300.6 m, 1249.1 s, 1251.8 w, 1169.9 m, 1127.1 w, 1104.9 w, 1082.7 w, 1020.7 w, 983.9 w, 924.9 w, 854.54 w, 810.2 s, 796.1 w, 771.8 m, 748.3 s, 696.2 cm^{-1} s.

Hauptdiastereomer: 89 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, 3H, ³J = 7.0 Hz, CH₃), 1.19-1.38 (m, 16H, CH₂), 1.85-1.91 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.29 (m, 2H, β -CH₂), 2.43 (ddd, 1H, ³J = 7.9 Hz, ³J = 10.3 Hz, ²J = 12.2 Hz, CH₂), 3.14 (ddd, 1H, ³J = 5.7 Hz, ³J = 7.9 Hz, ²J = 12.2 Hz, CH₂), 4.88 (t, 1H, ³J = 7.9 Hz, CH), 5.14 (dd, 1H, ³J = 5.7 Hz, ³J = 10.3 Hz, CH), 5.16-5.21 (m, 1H, α -CH), 5.39 (d, 1H, N-CH₂), 5.42 (d, 1H, N-CH₂), 6.88-6.91 (m, 1H, H_{aryl}), 7.01 (d, 2H, ³J = 1.0Hz, H_{aryl}), 7.02 (d, 2H, ³J = 1.0Hz, H_{aryl}), 7.21 (d, 2H, ³J = 7.4Hz, H_{aryl}), 7.23 (d, 2H, ³J = 7.4Hz, H_{aryl}), 7.28-7.30 (m, 1H, H_{aryl}), 7.32-7.35 (m, 2H, H_{aryl}), 7.39-7.41 (m, 2H, H_{aryl}), 7.52 (d, 2H, ³J = 8.4Hz, H_{aryl}), 7.61 (d, 2H, ³J = 8.4Hz, H_{aryl}), 8.52-8.65 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

Nebendiastereomer: 11 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, 3H, ³J = 7.0 Hz, CH₃), 1.19-1.38 (m, 16H, CH₂), 1.85-1.91 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.29 (m, 2H, β -CH₂), 2.61 (ddd, 1H, ³J = 4.5 Hz, ³J = 6.5 Hz, ²J = 12.0 Hz, CH₂), 2.74 (td, 1H, ³J = 9.1 Hz, ²J = 12.0 Hz, CH₂), 4.66 (dd, 1H, ³J = 4.5 Hz, ³J = 9.1 Hz, CH), 5.16-5.21 (m, 1H, α -CH), 5.31 (dd, 1H, ³J = 6.5 Hz, ³J = 9.1 Hz, CH), 5.39 (d, 1H, N-CH₂), 5.42 (d, 1H, N-CH₂), 6.88-6.91 (m, 1H, H_{aryl}), 6.96 (d, 2H, ³J = 1.0Hz, H_{aryl}), 6.97 (d, 2H, ³J = 1.0Hz, H_{aryl}), 7.15 (d, 2H, ³J = 7.4Hz, H_{aryl}), 7.17 (d, 2H, ³J = 7.4Hz, H_{aryl}), 7.28-7.30 (m, 1H, H_{aryl}), 7.32-7.35 (m, 2H, H_{aryl}), 7.39-7.41 (m, 2H, H_{aryl}), 7.52 (d, 2H, ³J = 8.4Hz, H_{aryl}), 7.61 (d, 2H, ³J = 8.4Hz, H_{aryl}), 8.52-8.65 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

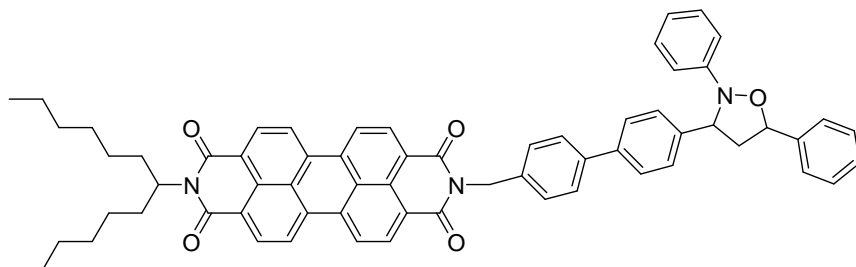
δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 43.4, 47.2, 48.8, 54.8, 69.4, 71.4, 80.5, 113.9, 115.8, 122.9, 123.2, 126.5, 126.8, 128.5, 128.9, 129.6, 129.7, 131.0, 131.8, 134.2, 134.8, 136.2, 137.7, 142.4, 152.5, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459 (18800), 491 (52100), 527 nm (85700).

HRMS (C₅₉H₅₆N₃O₅): Ber. *m/z*: 886.426;
 Gef. *m/z*: 886.430. $\Delta = 4$ mmu

C₅₉H₅₅N₃O₅ • H₂O (885.4): Ber. C 78.38, H 6.35, N 4.65;
 Gef. C 78.17, H 6.70, N 4.34.

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-4-(5-phenyl-2-phenylisoxazolidin-3-yl)biphenylmethyl-*perylene*-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (22)**



15 (100 mg, 0.130 mmol) wird in 5 mL Styrol gelöst und mit **17** (142 mg, 1.30 mmol) versetzt. Man lässt zunächst bei 85 °C einen Tag rühren. Des Weiteren wird über Nacht und einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Styrol mittels Rotationsverdampfer entfernt und der Farbstoff, gelöst in Dichlormethan, auf eine Chromatographiesäule aufgetragen. Als stationäre Phase wird Kieselgel, als mobile Phase ein 70:1 Gemisch aus Dichlormethan und Methanol verwendet. Das Produkt wird als erste, nicht-fluoreszierende Bande eluiert und mit Methanol aus Dichlormethan gefällt. Die beiden entstandenen Diastereomere (de = 28 %) konnten nicht getrennt werden. Nach dem Abfiltrieren wird der Farbstoff bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 34 mg (27 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol = 60:1) = 0.28

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3066.9 w, 2952.0 m, 2923.4 m, 2854.1 m, 1691.8 s, 1646.1 s, 1592.0 s, 1575.4 m, 1483.0 w, 1457.9 w, 1435.6 w, 1402.6 m, 1334.8 s, 1249.0 m, 1170.8 m, 1125.9 w, 1108.1 w, 1069.6 w, 1022.9 w, 987.3 w, 892.3w, 850.5 w, 832.3 w, 809.6 m, 763.0 w, 684.9 w, 660.6 w, 622.5 w cm^{-1} .

Hauptdiastereomer: 64 %

$^1\text{H-NMR}$ (600 Hz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, CH_3), 1.21-1.36 (m, 16H, CH_2), 1.84-1.90 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.50 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 12.2$ Hz, 1H, CH_2), 3.20 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 12.2$ Hz, 1H, CH_2), 4.95 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, CH), 5.16-5.21 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$, CH), 5.46 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6.93-7.72 (m, 18H, H_{arom}), 8.63-8.73 (m, 8H, $\text{H}_{\text{perylene}}$) ppm.

Nebendiastereomer: 36 %

$^1\text{H-NMR}$ (600 Hz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6 H, CH_3), 1.21-1.36 (m, 16H, CH_2), 1.84-1.90 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.69 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 12.0$, 1 H, CH), 2.78-2.83 (m, 1 H, CH), 4.72 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, CH), 5.16-5.21 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 5.34-5.39 (m, 1H, CH), 5.46 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6.93-7.72 (m, 18H, H_{arom}), 8.63-8.73 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

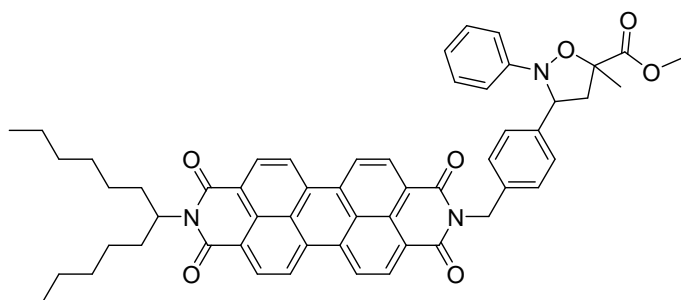
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 43.5, 48.7, 54.8, 71.5, 80.8, 114.0, 121.4, 123.0, 126.7, 126.9, 127.2, 127.5, 128.6, 129.0, 129.5, 131.8, 135.0, 136.1, 137.8, 139.9, 140.2, 142.0, 152.5, 163.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459 (0.21), 490 (0.60), 527 nm (1.0).

HRMS (C₆₅H₆₀N₃O₅): Ber. *m/z*: 962.456;
 Gef. *m/z*: 962.459. $\Delta = 3$ mmu

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-4-(5-methyloxycarbonyl-5-methyl-2-phenyl-isoxazolidin-3-yl)benzylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (23)**



19 (110 mg, 141 μ mol) wird in Methmethacrylat (20 mL) suspendiert und auf 60 °C erhitzt. Nach 3 h ist der komplette Farbstoff in Lösung gegangen. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel, CH₂Cl₂/MeOH 50:1) gereinigt.

Ausbeute: 87 mg (70 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

R_f(Kieselgel, CH₂Cl₂/MeOH 50:1) = 0.80.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2921 m, 2852 m, 1737 w, 1693 s, 1654 s, 1593 s, 1577 m, 1507 w, 1486 w, 1434 w, 1403 m, 1377 w, 1332 s, 1300 w, 1248 w, 1201 w, 1170 w, 1125 w, 1101 w, 1021w, 981 w, 853 w, 809 m, 743 w, 694 cm⁻¹ w.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, 3H, ³*J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.19 – 1.38 (m, 16H, CH₂), 1.61 (s, 3H, CH₃), 1.85 – 1.91 (m, 2H, β -CH₂), 2.22 – 2.29 (m, 2H, β -CH₂), 2.27 (dd, 1H, ³*J* = 7.4 Hz, ²*J* = 12.5 Hz), 3.31 (dd, 1H, ³*J* = 8.9 Hz, ²*J* = 12.5 Hz), 3.55 (s, 3H, OCH₃), 5.16 – 5.21 (m,

Experimenteller Teil

1H, α -CH), 4.74 (dd, 1H, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz), 5.39 (s, 2H, N-CH₂), 6.81 – 6.83 (m, 1H, H_{aryl}), 6.89 – 6.90 (m, 2H, H_{aryl}), 7.18 – 7.13 (m, 2H, H_{aryl}), 7.57 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.43 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.53 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, H_{perylene}), 8.56 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, H_{perylene}), 8.62 – 8.67 ppm (m, 4H, H_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

$\delta = 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 43.4, 43.4, 49.8, 52.3, 54.8, 69.4, 83.2, 114.5, 117.0, 121.4, 122.9, 123.2, 124.1, 126.3, 126.6, 128.4, 129.6, 131.0, 131.0, 131.6, 134.2, 134.9, 136.4, 140.8, 151.1, 163.4, 164.6, 173.4$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 459.1 (18600), 491.0 (51400), 527.4 \text{ nm} (85800)$.

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%): 690 (33) [M^+], 508 (100) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 374 (14), [$M^+ - C_{21}H_{35}O_2$], 346 (19) [$M^+ - C_{22}H_{34}NO_2$], 44 (15) [CH₂NO].

HRMS (C₅₆H₅₅N₃O₇):

Ber. m/z : 690.309;

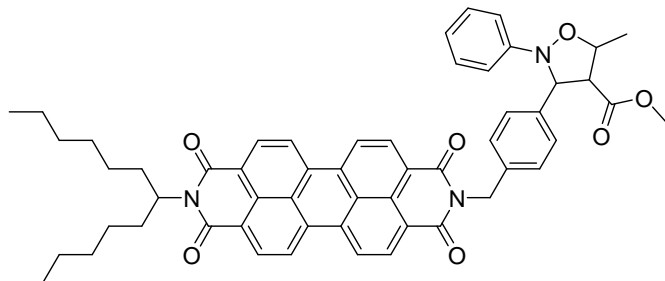
Gef. m/z : 690.308. $\Delta = 1$ mmu

C₅₆H₅₅N₃O₇ (882.1):

Ber. C 76.25, H 6.09, N 4.76;

Gef. C 75.88, H 6.38, N 4.59.

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-4-(4-methyloxycarbonyl-5-methyl-2-phenylisoxazolidin-3-yl)benzylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (24)**



19 (120 mg, 0.15 mmol) wird in Crotonsäuremethylester (20 mL) suspendiert und unter Rückfluss 6 Stunden bei 65 °C erhitzt. Der Crotonsäuremethylester wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (50:1) gereinigt. Das Produkt wird dabei als nicht fluoreszierende erste Bande eluiert. Nach Ausfällen mit Methanol aus wenig Chloroform wird das Produkt als hellroter Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 80 mg (62.6 %), hellroter Feststoff

R_f (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol 30:1) = 0.82

Schmelzpunkt: > 300 °C

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2935.4 w, 2923.6 m, 2853.9 m, 1736.0 w, 1693.4 s, 1654 s, 1592.7 s, 1577.5 m, 1507.3 w, 1486.1 w, 1434.1 m, 1403.2 m, 1376.9 w, 1331.6 s, 1247.3 m, 1216.2 w, 1169.3 w, 1124.5 w, 1105.0 w, 1020.8 w, 987.5 w, 851.8 w, 808.8 m, 744.0 m, 694.4 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.23-1.30 (m, 16 H, 8 x CH_2), 1.46 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, 3 H, 1 x CH_3), 1.81-1.88 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.12 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 9.2$ Hz, 1 H, 1 x CH), 4.38 (qd, $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 9.2$ Hz, 1 H, 1 x CH), 5.10 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 1 H, 1 x CH), 5.15-5.22 (m, 1

H, α -CH₂), 7.19-7.22 (m, 5 H, CH_{Aromat}), 7.53 (dd, ³J(H,H) = 6.2 Hz, 4 H, 2 x CH_{Aromat}), 8.63-8.73 ppm (m, 8 H, 8 x CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

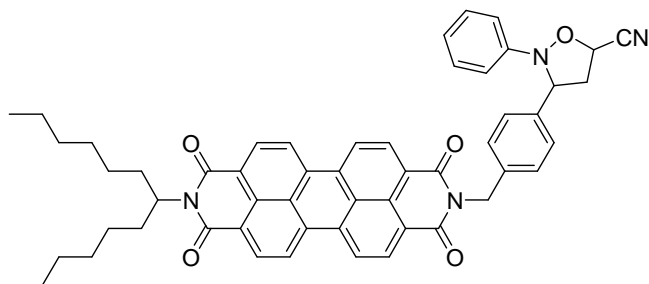
δ = 14.3, 22.8, 27.1, 29.4, 29.9, 32.0, 32.6, 55.0, 122.4, 123.8, 126.7, 129.1, 129.8, 131.9, 135.2, 136.7, 163.7 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459 (21500), 490 (52400), 527 nm (84700).

HRMS (C₅₆H₅₆N₃O₅): Ber. *m/z*: 882.408;
Gef. *m/z*: 882.409. Δ = 1 mmu

C₅₆H₅₅N₃O₅ (882.1): Ber. C 76.25, H 6.28, N 4.76;
Gef. C 75.84, H 6.16, N 4.58.

N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-4-(5-cyano-2-phenylisoxazolidin-3-yl)benzylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (25) und
N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-4-(4-cyano-2-phenylisoxazolidin-3-yl)benzylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (26)



19 (110 mg, 153 μ mol) wird in Acrylnitril (50 mL) suspendiert und 1 h lang refluxiert. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel, CH₂Cl₂/MeOH 45:1) gereinigt. Die zwei entstandenen Diastereomere (de 52 %) lassen sich nicht voneinander trennen.

Ausbeute: 94 mg (73 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂/MeOH 20:1) = 0.79.

Hauptdiastereomer: 76 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, 3H, ³ J = 7.0 Hz, CH₃), 1.19-1.38 (m, 16H, CH₂), 1.85-1.91 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.29 (m, 2H, β -CH₂), 2.47 (ddd, 1H, ³ J = 3.9 Hz, ³ J = 5.9 Hz, ² J = 12.8 Hz, CH₂), 3.15 (ddd, 1H, ³ J = 3.9 Hz, ³ J = 9.0 Hz, ³ J = 12.8 Hz, CH₂), 4.47 (dd, 1H, ³ J = 5.9 Hz, ³ J = 9.0 Hz, CH), 4.95 (dd, 1H, ³ J = 3.9 Hz, ³ J = 9.0 Hz, CH), 5.16-5.21 (m, 1H, α -CH), 5.41 (s, 2H, N-CH₂), 6.94-6.95 (m, 3H, H_{aryl}), 7.18-7.24 (m, 2H, H_{aryl}), 7.49 (d, 2H, ³ J = 8.3 Hz, H_{aryl}), 7.61 (d, 2H, ³ J = 8.3 Hz, H_{aryl}), 8.55-8.66 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

Nebendiastereomer: 42 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, 3H, ³ J = 7.0 Hz, CH₃), 1.19-1.38 (m, 16H, CH₂), 1.85-1.91 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.29 (m, 2H, β -CH₂), 2.77 (ddd, 1H, ³ J = 6.1 Hz, ³ J = 7.6 Hz, ² J = 12.5 Hz, CH₂), 2.98 (ddd, 1H, ³ J = 5.2 Hz, ³ J = 7.6 Hz, ² J = 12.5 Hz, CH₂), 4.87 (dd, 1H, ³ J = 5.2 Hz, ³ J = 7.6 Hz, CH), 4.95-4.97 (m, 1H, CH), 5.16-5.21 (m, 1H, α -CH), 5.41 (s, 2H, N-CH₂), 6.94-6.95 (m, 3H, H_{aryl}), 7.18-7.24 (m, 2H, H_{aryl}), 7.49 (d, 2H, ³ J = 8.3 Hz, H_{aryl}), 7.61 (d, 2H, ³ J = 8.3 Hz, H_{aryl}), 8.55-8.66 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459 (18600), 491 (51900), 527 nm (85200).

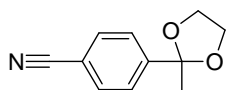
C₅₄H₅₀N₄O₅ (834.4):

Ber. C 77.67, H 6.04, N 6.71;

Gef. C 77.30, H 5.89, N 6.31.

4.5. Perylenbisimid mit Keto-Funktion

4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-4-methylbenzonnitril (28) ^[20]



p-Cyanoacetophenon (**27**, 5.00 g, 34.4 mmol) wird in Toluol (50 mL) gelöst und Ethylenglykol (3.40 g, 55.1 mmol) und BF₃-Etherat (0.5 mL) werden dazugetropft. Das Reaktionsgemisch wird am Wasserabscheider unter Rückfluss 12 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die gelbe Reaktionslösung mit 5 proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (40 mL) versetzt. Die organische Phase wird extrahiert, mit 30 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt zur Reinigung aus Diethylether/*n*-Pentan (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.2 g (34 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 70 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C):

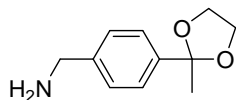
δ = 1.62 (s, 3H, CH₃), 3.72-3.75 (m, 2H, CH₂), 4.02-4.08 (m, 2H, CH₂), 7.57-7.64 ppm (m, 4H, H_{aryl}).

HRMS (C₁₁H₁₂NO₂):

Ber. *m/z*: 190.086;

Gef. *m/z*: 190.087.

Δ = 1 mmu

4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-4-methylbenzylamin (29) ^[20]

Unter Argon werden bei 0 °C zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (800 mg, 21.1 mmol) in Diethylether (20 mL) über 15 Minuten 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-4-methylbenzylamin (**28**, 2.00 g, 10.6 mmol) in Diethylether (10 mL) getropft. Dabei ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Nach 2 Stunden bei 0 °C wird die Eiskühlung entfernt und das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Natriumhydroxid-Lösung (2 N, 20 mL) zugetropft und die wässrige Phase dreimal mit Ether (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Produkt.

Ausbeute: 1.32 g (64 %) farblose Flüssigkeit

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.552$

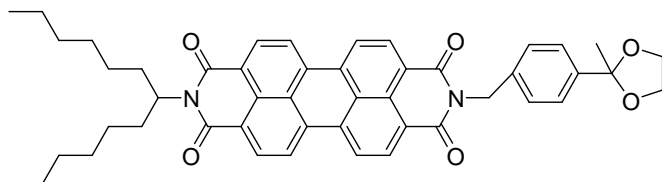
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C):

$\delta = 1.63$ (s, 3H, CH₃), 3.72-3.75 (m, 2H, CH₂), 3.84 (s, 2H, N-CH₂) 4.02-4.08 (m, 2H, CH₂), 7.26 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz, H_{aryl}) 7.43 ppm (d, 2H, ³J = 8.3 Hz, H_{aryl}).

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%): 193 (5) [M⁺], 178 (100), 134 (39), 87 (20), 43 (11).

***N*-[4-(2-Methyl[1,3]dioxolan-2-yl)benzyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (30)**



6 (0.27 g, 0.47 mmol) wird mit Imidazol (5 g) vorlegt und auf 140 °C erhitzt. Anschließend wird **29** (0.11 g, 0.56 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 3 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird durch Zugabe von ein paar Millilitern Ethanol und 2 N Salzsäure (50 mL) die Reaktion abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand filtriert, mit 2 N Salzsäure gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Am nächsten Tag wird das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen und chromatographisch (Kieselgel CHCl₃/EtOH 30:1) gereinigt.

Ausbeute: 246 mg (70 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol = 30:1) = 0.17

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2955.0 m, 2923.9 m, 2856.0 m, 1693.1 m, 1648.4 s, 1592.9 m, 1576.5 m, 1507.5 w, 1482.9 w, 1456.8 w, 1435.9 m, 1420.5 w, 1403.7 m, 1378.5 w, 1339.3 m, 1284.2 m, 1249.1 m, 1173.2 m, 1135.5 w, 1127.9 w, 1111.1 w, 1091.7 w, 1038.2 m, 1020.2 w, 983.8 w, 948.3 w, 862.4 w, 808.9 m, 781.1 w, 744.4 m, 725.4 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 8.43-8.57 (m, 8H, H_{perylene}), 7.54 (d, 1H, ³J = 8.5Hz), 7.44 (d, 1H, ³J = 8.5Hz), 5.37 (s, 2H, CH₂-N), 5.16-5.21 (m, 1H, CH-N), 3.72-3.76 (m, 2H, CH₂), 3.98-4.00 (m, 2H, CH₂),

2.23-2.29 (m, 2H, β -CH₂), 1.86-1.92 (m, 2H, β -CH₂), 1.21-1.38 (m, 16H, CH₂), 0.82 (t, 1H, $^3J = 7.0$ Hz) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

$\delta = 163.2, 142.7, 136.6, 134.7, 131.7, 131.6, 129.4, 129.3, 129.1, 129.0, 128.6, 125.5, 123.1, 22.9, 22.9, 108.7, 64.4, 54.8, 43.4, 32.4, 31.8, 29.2, 27.6, 27.0, 22.6, 14.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 463 (81200), 492 (50300), 529 (18500).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0347$ cm⁻¹, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

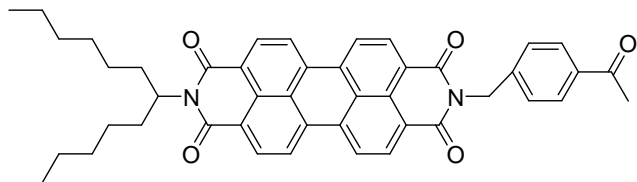
MS (DEI⁺ / 70 eV):

m/z (%) = 749 (21) [$M^+ + H$], 748 [M^+] (38), 735 (13), 734 (47), 733 (100), 569 (12), 568 (18), 567 (21), 554 (11), 553 (34), 552 (41), 551 (43), 549 (13), 548 (31), 373 (11), 276 (12), 275 (30).

C₄₈H₄₈N₂O₆ [748.9]:

Ber.	C 76.98 %,	H 6.46 %,	N 3.74 %;
Gef.	C 77.05 %,	H 6.41 %,	N 3.58 %.

***N*-(4-Acetylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (31)**



Für die Acetal-Spaltung wird **30** (1.72 g, 2.30 mmol) in 220 mL Tetrahydrofuran bei 70 °C erhitzt, bis sich das Acetal gelöst hat. Anschließend werden 50 mL 2 N Salzsäure zugegeben. Nach 5 Stunden wird das Produkt durch Zugabe von 2 N Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und nachgewaschen. Der Farbstoff wird schließlich bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 1.60 g (98 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol = 30:1) = 0.83

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2957.0 m, 2922.1 m, 2855.1 m, 1696.8 m, 1674.8 m, 1647.9 s, 1608.3 w, 1592.9 m, 1576.1 m, 1507.7 w, 1482.9 w, 1466.3 w, 1436.6 m, 1403.7 m, 1379.4 w, 1336.4 s, 1310.1 m, 1251.0 m, 1192.4 w, 1171.6 m, 1124.9 w, 1114.6 w, 1076.7 w, 1019.5 w, 988.5 m, 956.4 w, 852.2 w, 839.8 m, 808.9 s, 796.4 m, 783.5 m, 745.6 s, 727.9 w, 683.9 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 Hz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, CH_3), 1.19-1.39 (m, 16H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.18 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 5.44 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.77 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 4H, H_{arom}), 8.55-8.65 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 26.6, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 43.5, 54.9, 122.8, 123.0, 123.3, 126.3, 126.5, 128.6, 129.0, 129.5, 131.7, 134.1, 135.0, 136.4, 142.7, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 462 (20600), 491 (51800), 527 (84500).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0294 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺ / 70 eV):

m/z (%) = 705 [M^+ +H] (24), 704 [M^+] (37), 524 (24), 523 (76), 522 (100), 508 (11), 507 (24), 390 [M^+ -C₁₃H₂₇-C₉H₉O] (7), 374 (15), 373 (9), 346 (12), 254 (11), 55 (8).

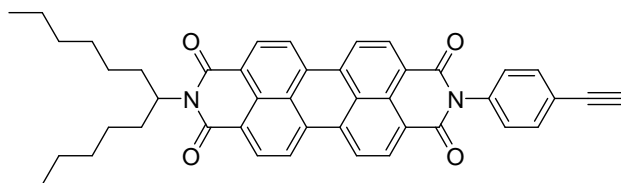
HRMS (C₄₆H₄₄N₂O₅): Ber. m/z : 704.327;
Gef. m/z : 704.330. Δ = 3 mmu

C₄₆H₄₄N₂O₅ [704.3]: Ber. C 78.38 %, H 6.29 % N 3.97 %;
Gef. C 77.96 % H 6.21 % N 3.91 %.

4.6. Klick-Reaktion

4.6.1. Klick-Reaktion funktionalisierter Perylenbisimide mit Aziden

N-[1-(4-Ethynylphenyl)]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (35)



6 (1.50 g, 2.62 mmol) wird mit 4-Ethynylanilin (0.378 g, 3.14 mmol) in 10.0 g Imidazol umgesetzt und bei 100 °C 90 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das feste Imidazol im Kolbenhals mit etwas Ethanol gelöst, bevor die Reaktion durch Zugabe von 2 N Salzsäure abgebrochen und das Rohprodukt gefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 2 N Salzsäure gewaschen und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Zur Reinigung des Produkts wird eine Säulenchromatographie durchgeführt, bei der Kieselgel als stationäre Phase und Chloroform als Elutionsmittel verwendet wird. Der eluierte Farbstoff wird anschließend in wenig Dichlormethan aufgenommen, mit Methanol gefällt, abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 0.54 g (31 %) dunkelroter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.09

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2955 m, 2923 m, 2855 m, 1696 s, 1655 s, 1592 s, 1576 s, 1506 m, 1483 w, 1458 w, 1432 m, 1403 m, 1340 s, 1301 m, 1251 s, 1196 m, 1174 s, 1137 m, 1124 m, 1108 m, 1020 w, 966 m, 890 w, 840 m, 808 s, 795 s, 744 s, 725 m cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.83 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 1.21-1.36 (m, 16H, CH₂), 1.85–1.91 (m, 2H, β -CH₂), 2.22–2.28 (m, 2H, β -CH₂), 3.16 (s, 1H, C \equiv CH), 5.19 (tt, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, 1H, α -CH), 7.33-7.70 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 4H, H_{arom}), 8.62– 8.73 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.9, 78.4, 83.2, 123.1, 123.3, 123.6, 126.6, 126.9, 129.0, 129.7, 130.1, 130.1, 131.3, 132.1, 133.4, 134.4, 135.5, 135.6, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃) : λ_{\max} (E_{rel}) = 459 (0.22), 490 (0.61), 527 (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃) : λ_{\max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

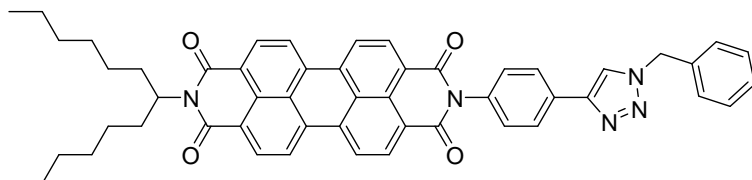
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0243 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS (C₄₅H₄₀N₂O₄): Ber. m/z : 672.298;
 Gef. m/z : 672.297. Δ = 1 mmu

C₄₅H₄₀N₂O₄ [672.8]: Ber. C 80.33 %, H 5.90 % N 4.16 %;
 Gef. C 79.10 % H 5.92 % N 4.03 %.

***N*-[4-(1-Benzyl-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)phenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (36)**



N-(4-Ethynylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**35**, 100 mg, 0.149 mmol) wird in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend werden äquimolare Mengen an Benzylazid (19.8 mg, 0.149 mmol), Kupfer(Diodid) (28.4 mg, 0.149 mmol) und *N*-Ethyl-di(isopropyl)amin (19.3 mg, 0.149 mmol) zugesetzt. Man lässt bei Raumtemperatur zwei Tage rühren, bevor das Kupfer(Diodid) abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt wird. Das entstandene Rohprodukt wird anschließend auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Als mobile Phase dient eine Mischung aus Dichlormethan/Methanol 100:1. Man erhält den Farbstoff nach Elution zweier Banden, wobei die erste nicht umgesetztem Edukt zugeordnet werden kann. Nach Entfernen des Laufmittels am Rotationsverdampfer wird der Farbstoff in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt. Der Niederschlag wird nun abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 20.0 mg (17 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 300 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol = 30:1) = 0.69

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2953.5 m, 2921.9 m, 2853.4 m, 1690.2 m, 1644.8 s, 1591.5 s, 1576.0 m, 1505.1 w, 1480.9 w, 1455.9 w, 1434.0 w, 1403.5 w, 1343.0 m, 1249.8 m, 1199.0 w, 1175.9 m, 1126.3 w, 1107.0 w, 1076.1 w, 1058.3 w, 1024.7 w, 980.0 w, 964.2 w, 863.3 w, 843.5 w, 810.8 w, 796.0 w, 746.8 w, 727.8 w, 696.0 w cm^{-1} .

¹H-NMR (600 Hz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.83 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 1.23-1.36 (m, 16H, CH₂), 1.85–1.90 (m, 2H, β -CH₂), 2.22–2.29 (m, 2H, β -CH₂), 5.17–5.22 (m, 1H, α -CH), 5.73 (s, 2H, CH₂), 7.33-7.47 (m, 9H, H_{arom}), 8.21 (s, 1H, C=CH-N), 8.68–8.77 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 55.1, 123.1, 123.6, 123.6, 127.8, 128.3, 128.5, 128.89, 129.0, 129.6, 129.9, 132.0, 135.3, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 459 (0.23), 490 (0.61), 527 (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

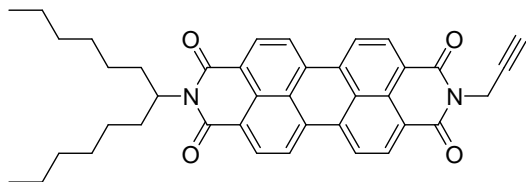
(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0376 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS (C₅₂H₄₇N₅O₄): Ber. m/z : 805.362;

Gef. m/z : 805.360.

Δ = 2 mmu

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-propargyl-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (37)**



6 (1.14 g, 1.98 mmol) wird mit Imidazol (20 g) vorlegt und auf 90 °C erhitzt. Anschließend wird Propargylamin (2 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung 2 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird durch Zugabe von ein paar Millilitern Ethanol und 2 N Salzsäure (100 mL) die Reaktion abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand filtriert, mit 2 N Salzsäure gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Am nächsten Tag wird das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen und chromatographisch (Kieselgel CHCl₃) gereinigt.

Ausbeute: 780 mg (64 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.12

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3253.3 m, 2925.0 m, 2922.6 m, 2855.5 m, 1694.0 m, 1654.3 s, 1593.3 s, 1578.6 m, 1506.4 w, 1464.0 w, 1433.4 m, 1403.3 m, 1353.0 w, 1334.5 s, 1246.1 m, 1171.5 m, 1134.6 w, 1124.5 w, 1097.0 w, 984.2 w, 852.8 w, 845.2 w, 807.5 s, 746.0 m, 721.1 w, 633.9 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, ³J = 7.0 Hz, CH₃), 1.22-1.36 (m, 16H, CH₂), 1.84-1.90 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.28 (m, 2H, β -CH₂), 2.24 (s, 1H, C \equiv CH), 4.98 (d, 2H, ⁴J = 2.4 Hz, CH₂), 5.10-5.28 (m, 1H, α -CH), 8.50-8.66 ppm (m, 8H, H_{perylen}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.6, 31.8, 32.4, 54.9, 70.8, 78.3, 122.7, 122.9, 123.2, 126.2, 126.4, 129.4, 131.7, 135.0, 162.5$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459 (0.22), 490 (0.60), 526 (1.0).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0285 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

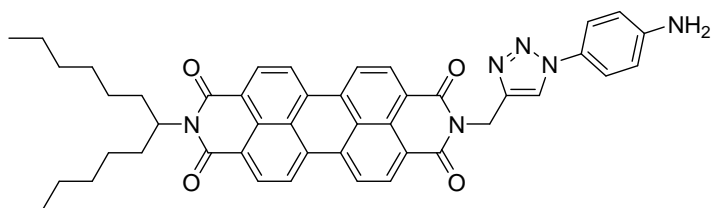
HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$):

Ber. m/z : 610.284;

Gef. m/z : 610.285.

$\Delta = 1$ mmu

***N*-{1-[(4-Aminophenyl)-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl]methyl}-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (38a)**



In 125 mL Tetrahydrofuran werden *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(propargyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**37**, 500 mg, 0.819 mmol) gelöst. Der Lösung werden 4-Azidoanilin-Hydrochlorid (140 mg, 0.819 mmol), Kupfer(I)iodid (312 mg, 1.64 mmol) und *N*-Ethyl-di(isopropyl)amin (318 mg, 2.46 mmol) zugesetzt. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur wird Kupfer(I)iodid abfiltriert, sowie Tetrahydrofuran entfernt. Der entstandene Farbstoff wird anschließend in wenig Dichlormethan gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel wird hierbei eine Mischung aus Dichlormethan/Methanol 50:1 verwendet. Nach dem Eluieren des Edukts, erhöht man die

Polarität des Laufmittels. Mit einer Mischung der Zusammensetzung 10:1 kann das Produkt eluiert werden. Das Laufmittel wird anschließend entfernt, der Farbstoff in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt. Nachdem der Niederschlag abfiltriert worden ist, wird er bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 289 mg (47 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol = 30:1) = 0.43

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3368.0 w, 2952.3 m, 2923.4 m, 2854.6 m, 1692.6 s, 1650 s, 1592.3 s, 1576.2 s, 1519.7 m, 1483.9 w, 1456.4 w, 1435.2 m, 1403.2 m, 1376.7 w, 1335.5 s, 1299.9 m, 1249.5 m, 1195.0 w, 1171.6 m, 1127.8 w, 1096.2 w, 1052.2 w, 990.5 w, 935.5 w, 851.5 w, 829.9 m, 808.1 s, 796.2 w, 769.7 w, 752.2 m, 740.1 m, 671.4 w, 692.0 w, 671.4 w, 635.5 w, 612.4 w, 588.2 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, d₇-DMF, 25 °C):

δ = 0.83 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.21-1.36 (m, 16H, CH₂), 1.85-1.90 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.29 (m, 2H, β -CH₂), 3.95 (s, 1H, NH₂), 5.19 (tt, ³J = 5.8 Hz, ³J = 9.3 Hz, 1H, α -CH), 5.52 (s, 2H, CH₂-N), 7.01 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, H_{arom}), 8.33 (s, 1H, H_{Triazol}) 8.22-8.41 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

UV/Vis (CHCl₃) : λ_{\max} (E_{rel}) = 458 (0.22), 490 (0.60), 527 (1.0).

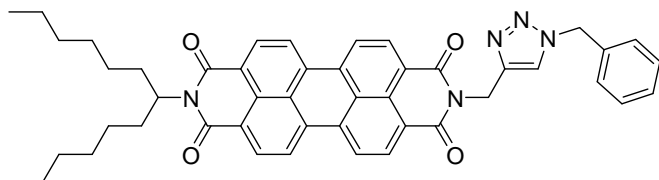
HRMS (C₄₆H₄₄N₆O₄):

Ber. m/z : 745.350;

Gef. m/z : 745.351.

Δ = 1 mmu

***N*-[*C*-(1-Benzyl-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)-methyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (38b)**



In Tetrahydrofuran (20 mL) werden *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(propargyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**37**, 100 mg, 0.164 mmol) gelöst. Der Lösung wird Benzylazid (22.0 mg, 0.164 mmol), Kupfer(I)iodid (42.0mg, 0.328 mmol) und *N*-Ethyl-di(isopropyl)amin (60.0 mg, 0.328 mmol) zugesetzt. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wird Kupfer(I)iodid abfiltriert, sowie Tetrahydrofuran entfernt. Der entstandene Farbstoff wird anschließend in wenig Dichlormethan gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel wird hierbei eine Mischung aus Dichlormethan/Methanol 50:1 verwendet. Nach dem Eluieren des Edukts, erhöht man die Polarität des Laufmittels. Mit einer Mischung der Zusammensetzung 10:1 kann das Produkt eluiert werden. Das Laufmittel wird anschließend entfernt, der Farbstoff in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt. Nachdem der Niederschlag abfiltriert worden ist, wird er bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 84 mg (69 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 30:1) = 0.12

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2952.2 m, 2922.1 m, 2854.1 m, 1687.6 m, 1642.9 s, 1592.6 s, 1577.6 m, 1505.9 w, 1456.9 w, 1433.8 m, 1402.9 m, 1341.1 s, 1248.0 m, 1216.6 w, 1166.5 m, 1125.0 w, 1050.9 w, 986.3 w, 848.9 w, 809.1 s, 793.8 w, 764.3 w, 752.4 m, 705.1 w, 623.9 w cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, ³J = 7.0 Hz, CH₃), 1.22-1.36 (m, 16H, CH₂), 1.84-1.90 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.28 (m, 2H, β -CH₂), 5.18 (tt, 1H, ³J = 5.8 Hz, ³J = 9.4 Hz, CH-N), 5.47 (s, 2H, CH₂-N), 5.57 (s, 2H, CH₂-N), 7.31-7.36 (m, 5H, H_{aryl}), 7.74 (s, 1H, H_{triazol}), 8.19-8.48 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 54.4, 54.8, 122.6, 122.6, 122.9, 123.7, 125.8, 125.9, 128.3, 128.7, 129.0, 129.1, 129.2, 131.2, 134.4, 134.5, 143.4, 162.7 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 459 (0.22), 490 (0.61), 527 (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0232 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS (C₄₇H₄₆N₅O₄):

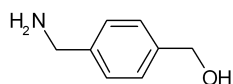
Ber. m/z : 744.355;

Gef. m/z : 744.353.

Δ = 2 mmu

4.6.2. Klick-Reaktion funktionalisierter Perylenbisimide mit Alkinen

(4-Aminomethyl-phenyl)-methanol (40) ^[36]



LiAlH₄ (5.8 g, 152.5 mmol) werden in 100 mL THF suspendiert. Anschließend wird 4-Cyanobenzaldehyd (**39**, 5.00 g, 38.1 mmol) in THF (50 mL) gelöst und zugetropft. Nach fünfstündigem Rühren unter Rückfluss wird die Reaktionsmischung abgekühlt und mit 2 M NaOH versetzt. Das ausgefallene AlOOH wird abfiltriert und der Rückstand zweimal mit Dichlormethan (100 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende farblose Feststoff wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Ausbeute: 1.90 g (33 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 79 °C (Lit^[36]: 80 °C)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 3.77 (s, 2H, CH₂NH₂), 4.60 (s, 2H, CH₂OH), 7.14-7.31 ppm (m, 4H, H_{arom.}).

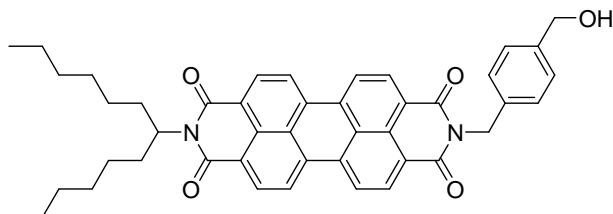
HRMS (C₈H₁₁NO):

Ber. *m/z*: 137.084;

Gef. *m/z*: 137.082.

Δ = 2 mmu

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-hydroxymethyl-benzyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**41**)**



6 (1.00 g, 1.74 mmol) wird mit Imidazol (20 g) vorlegt und auf 140 °C erhitzt. Anschließend wird **40** (0.29 g, 2.1 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 2 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird durch Zugabe von ein paar Millilitern Ethanol und 2 N Salzsäure (100 mL) die Reaktion abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand filtriert, mit 2 N Salzsäure gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Am nächsten Tag wird das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen und chromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 30:1) gereinigt.

Ausbeute: 755 mg (62 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 30:1) = 0.42

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3492.0 m, 2952.5 s, 2922.7 s, 2855.2 s, 1691.3 s, 1646.8 s, 1591.9 s, 1575.6 s, 1507.9 w, 1463.9 w, 1436.1 w, 1403.3 m, 1338.6 s, 1248.2 m, 1172.2 m, 1128.6 w, 1017.8 w, 852.2 w, 823.9 w, 808.2 w, 783.8 w, 752.0 w, 724.8 w, 644.3 w, 627.9 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.22-1.36 (m, 16H, CH_2), 1.84-1.90 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.66 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 5.18 (tt, 1H, 3J = 5.8 Hz, 3J = 9.4 Hz, CH-N), 5.40 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.34 (d, 2H, 3J = 8.2 Hz, H_{aryl}), 7.58 (s, 2H, 3J = 8.2 Hz, H_{aryl}), 8.56-8.67 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 43.5, 54.8, 65.1, 123.0, 123.1, 123.2, 126.4, 126.5,$
 $127.2, 129.3, 129.4, 129.5, 131.7, 134.3, 136.5, 140.3, 163.4$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 529 (82900), 492 (51200), 463 (22500).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0269 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5$):

Ber. m/z : 692.324;

Gef. m/z : 692.324.

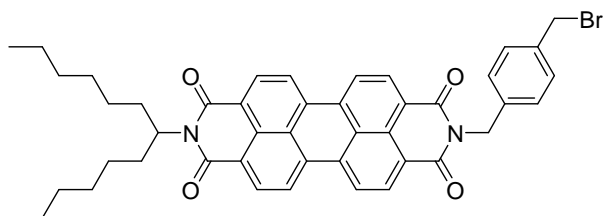
$\Delta = 0$ mmu

$\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5$ [692.8]:

Ber. C 78.01 %, H 6.40 %, N 4.04 %;

Gef. C 78.03 %, H 6.36 %, N 3.94 %.

***N*-(4-Bromomethyl-benzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (42)**



41 (500 mg, 0.72 mmol) wird in Chloroform (50 mL) suspendiert. Nach Zugabe von Tetrabromomethan (5.00 g, 15.2 mmol) und Triphenylphosphin (3.00 g, 11.3 mmol) geht der komplette Farbstoff in Lösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen und chromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 60:1) gereinigt.

Ausbeute: 485 mg (89 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 50:1) = 0.85

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2953.1 m, 2923.1 m, 2854.7 m, 1696.0 s, 1647.7 s, 1592.3 s, 1576.1 s, 1507.6 w, 1466.3 w, 1435.7 m, 1403.6 m, 1336.2 s, 1300.2 m, 1250.3 m, 1199.1 m, 1168.6 m, 1124.5 w, 1107.2 w, 1079.5 w, 1019.3 w, 987.7 m, 848.6 m, 808.1 s, 785.5 w, 750.5 m, 740.1 m, 724.0 w, 652.0 w, 628.3 w, 615.9 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.83 (t, 6H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.46 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 5.19 (tt, 1H, 3J = 5.8 Hz, 3J = 9.4 Hz, CH-N), 5.38 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.33 (s, 2H, 3J = 8.3 Hz, H_{aryl}), 7.56 (d, 2H, 3J = 8.3 Hz,

Experimenteller Teil

H_{aryl}), 8.52 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz, H_{perylene}), 8.55 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz, H_{perylene}), 8.61 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz, H_{perylene}), 8.63-8.66 ppm (m, 2H, H_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 33.2, 43.3, 54.8, 122.9, 123.0, 123.2, 126.3, 126.4, 129.2, 129.4, 129.5, 129.6, 131.6, 134.2, 134.9, 137.2, 137.3, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 529 (86500), 491 (52000), 463 (19200).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, E_{491 nm} = 0.0312 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS (C₄₅H₄₃BrN₂O₄):

Ber. m/z: 755.242;

Gef. m/z: 755.242.

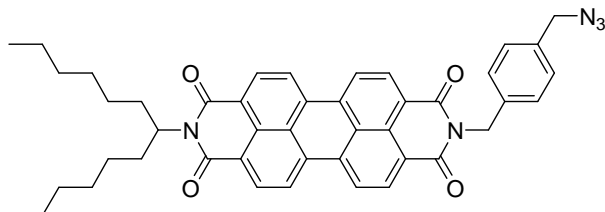
Δ = 0 mmu

C₄₅H₄₃BrN₂O₄ [755.2]:

Ber. C 71.52 %, H 5.73 %, N 3.71 %;

Gef. C 71.34 %, H 5.76 %, N 3.65 %.

***N*-(4-Azidomethyl-benzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (43)**



42 (400 mg, 0.53 mmol) wird in Dimethylformamid (50 mL) suspendiert und mit Natriumazid (72 mg, 1.1 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 80 °C wird die Reaktionsmischung abgekühlt und mit Wasser (50 mL) gefällt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Wasser und Methanol wird der Farbstoff im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C eine Stunde getrocknet. Man erhält den Farbstoff ohne weitere Aufarbeitung.

Ausbeute: 353 mg (93 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 50:1) = 0.85

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2956.0 m, 2922.9 m, 2855.0 m, 2100.1 m, 1695.0 s, 1647.9 s, 1592.8 s, 1576.8 s, 1507.5 w, 1466.3 w, 1436.1 m, 1403.6 m, 1338.1 s, 1301.1 m, 1249.3 m, 1171.8 m, 1124.2 w, 1107.7 w, 984.4 m, 848.2 m, 808.1 s, 771.9 w, 743.8 m, 723.0 w, 667.7 w, 628.1 w, 605.6 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.83 (t, 6H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.30 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.30 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 5.19 (tt, 1H, 3J = 5.8 Hz, 3J = 9.4 Hz, CH-N), 5.37 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.29 (d, 2H, 3J = 8.2 Hz, H_{aryl}), 7.60 (s, 2H, 3J = 8.0 Hz, H_{aryl}), 8.42 (d, 2H, 3J = 8.1 Hz, $\text{H}_{\text{perylene}}$), 8.48 (d, 2H, 3J = 8.1 Hz, $\text{H}_{\text{perylene}}$), 8.53 (d, 2H, 3J = 8.1 Hz, $\text{H}_{\text{perylene}}$), 8.62 ppm (d, 2H, 3J = 13.6 Hz, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 43.3, 54.8, 54.9, 122.8, 123.1, 126.2, 126.3, 128.4, 129.3, 129.4, 129.7, 131.5, 134.0, 134.7, 134.8, 137.2, 163.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 526 (84600), 491 (52000), 461 (20200).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0254 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_4$): Ber. m/z : 717.327;
Gef. m/z : 717.327. $\Delta = 0$ mmu

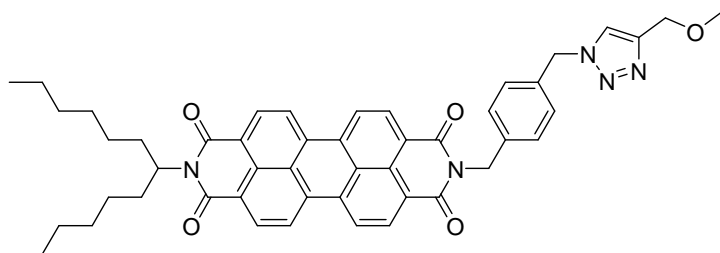
$\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_4$ [717.9]: Ber. C 75.29 %, H 6.04 %, N 9.76 %;
Gef. C 75.06 %, H 6.00 %, N 9.27 %.

Allgemeine Versuchsvorschrift für die Clickreaktion von Perylen-azid mit terminalen Alkinen:

43 (100 mg, 0.139 mmol), terminales Alkin (0.556 mmol), Kupfer(I)iodid (132 mg, 0.695 mmol) und Diisopropylethylamin (72.0 mg, 0.556 mmol) werden in THF (15 mL) vermengt und bei RT über Nacht gerührt. Anschließend wird das CuI abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in Chloroform aufgenommen und chromatographisch über Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:1) gereinigt.

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-4-(4-methoxymethyl-[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzylperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (44a)**

Ansatz: Methylpropargylether (40 mg, 0.56 mmol)



Ausbeute: 68 mg (63 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 40:1) = 0.49

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2952.3 m, 2923.2 m, 2854.2 m, 1691.1 m, 1650.4 s, 1592.6 s, 1576.9 m, 1506.7 w, 1455.8 w, 1434.9 m, 1403.0 m, 1331.6 s, 1247.8 m, 1169.1 m, 1124.8 w, 1093.8 w, 1049.2 w, 1022.6 w, 982.1 w, 851.9 w, 808.6 m, 795.1 w, 743.8 m, 720.8 w, 626.2 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.83 (t, 6H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.30 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.31 (s, 3H, CH_3), 4.49 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$) 5.18 (tt, 1H, 3J = 5.8 Hz, 3J = 9.4 Hz, CH-N) 5.30 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.48 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.24 (d, 2H, 3J = 8.2 Hz, H_{aryl}), 7.40 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{triazol}}$), 7.57 (d, 2H, 3J = 8.0 Hz, H_{aryl}), 8.39-8.62 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{perylen}}$).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 43.2, 53.9, 54.8, 58.3, 65.4, 65.9, 122.8, 123.1, 126.1, 126.2, 128.1, 128.4, 129.2, 129.4, 129.7, 129.9, 131.5, 133.8, 134.7, 137.8, 163.2 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 527 (83700), 491 (52500), 463 (2100).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0285 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS (C₄₉H₄₉N₅O₅): Ber. m/z : 787.371;
 Gef. m/z : 787.370. Δ = 1 mmu

C₄₅H₄₃N₅O₄ [717.9]: Ber. C 74.69 %, H 6.27 %, N 8.89 %;
 Gef. C 74.36 %, H 6.14 %, N 8.83 %.

Iodiertes Nebenprodukt **45a**: ca. 19 %

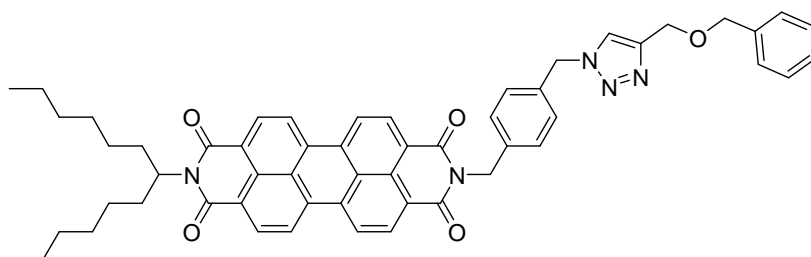
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.83 (t, 6H, ³ J = 7.0 Hz, CH₃), 1.21-1.38 (m, 16H, CH₂), 1.85-1.91 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.30 (m, 2H, β -CH₂), 3.35 (s, 3H, CH₃), 4.46 (s, 2H, CH₂-O) 5.18 (tt, 1H, ³ J = 5.8 Hz, ³ J = 9.4 Hz, CH-N) 5.33 (s, 2H, CH₂-N), 5.54 (s, 2H, CH₂-N), 7.24 (d, 2H, ³ J = 8.2 Hz, H_{aryl}), 7.55 (d, 2H, ³ J = 8.0 Hz, H_{aryl}), 8.39-8.62 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

HRMS (C₄₉H₄₈IN₅O₅): Ber. m/z : 913.269;
 Gef. m/z : 913.269. Δ = 0 mmu

***N*-4-(4-Benzoyloxymethyl[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (44b)**

Ansatz: Benzylpropargylether (82 mg, 0.56 mmol)



Ausbeute: 84 mg (70 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 100:1) = 0.43

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2952.5 m, 2922.4 m, 2853.7 m, 1691.2 m, 1651.2 s, 1592.5 s, 1576.5 m, 1514.8 w, 1506.3 w, 1453.3 w, 1434.8 m, 1402.8 m, 1333.1 s, 1301.1 w, 1248.0 m, 1217.7 w, 1170.0 m, 1124.9 w, 1105.9 w, 1047.3 w, 1022.6 w, 984.5 w, 852.0 w, 808.9 m, 742.6 m, 721.7 w, 625.9 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C):

δ = 0.79 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.80-1.89 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.17-2.27 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.44 (s, 2H, CH_2), 4.52 (s, 2H, CH_2), 5.12 (tt, 1H, $^3J = 5.8$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz, CH-N), 5.13 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.44 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.18-7.24 (m, 7H, H_{aryl}), 7.43 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Triazol}}$), 7.54 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz, H_{aryl}), 8.31 (d, 2H, $^3J = 8.2$ Hz, $\text{H}_{\text{perylene}}$), 8.48 (d, 2H, $^3J = 8.2$ Hz, $\text{H}_{\text{perylene}}$), 8.53 (d, 2H, $^3J = 8.2$ Hz, $\text{H}_{\text{perylene}}$), 8.60-8.64 ppm (m, 2H, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

$\delta = 14.0, 22.59, 26.6, 29.2, 31.7, 32.4, 43.2, 54.1, 54.86, 63.5, 72.6, 122.6, 122.7, 123.0, 126.0, 126.1, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.3, 128.4, 129.1, 129.3, 130.0, 131.3, 133.6, 134.5, 137.6, 137.8, 163.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 525 (84600), 490 (51200), 461 (20200)$.

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 539 (1.0), 582 (0.40)$.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0198 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS (C₅₅H₅₃N₅O₅): Ber. m/z : 863.406;
Gef. m/z : 863.408. $\Delta = 0$ mmu

C₅₅H₅₃N₅O₅ [864.0]: Ber. C 76.45 %, H 6.18 %, N 8.11 %;
Gef. C 75.31 %, H 6.18 %, N 7.85 %.

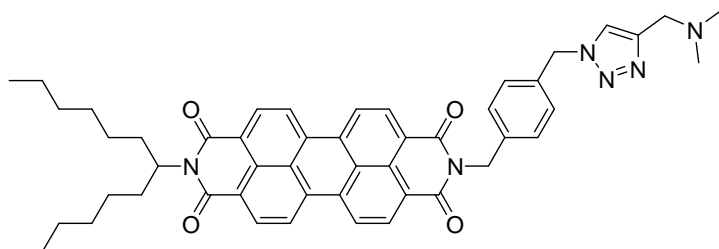
Iodiertes Nebenprodukt **45b**: ca. 5 %

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%) = 992.4 (1) [$M^+ + 2H$], 991.4 (6) [$M^+ + H$], 990.4 (14) [M^+], 676.7 (39), 677.7 (18), 678.7 (5), 494.2 (86), 495.2 (57), 496.2 (16), 390.1 (23), 391.1 (14), 374.1 (27), 346.1 (24), 91.1 (100).

***N*-4-(4-Dimethylaminomethyl-[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (44c)**

Ansatz: *N*-Dimethylpropargylamin (46 mg, 0.56 mmol)



Ausbeute: 83 mg (75 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 70:1) = 0.15

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3487.0 bm, 2922.0 m, 2853.8 m, 1692.2 m, 1655.8 s, 1592.9 s, 1576.8 m, 1499.4 w, 1455.0 w, 1435.3 m, 1403.1 m, 1352.8 w, 1329.9 s, 1247.7 m, 1217.5 w, 1169.0 m, 1125.6 w, 1103.3 w, 1042.8 w, 1021.9 w, 983.3 w, 853.0 w, 808.8 s, 743.7 m, 720.5 w, 627.0 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, ³*J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.21-1.38 (m, 16H, CH₂), 1.86-1.92 (m, 2H, β-CH₂), 2.22-2.30 (m, 2H, β-CH₂), 2.51 (s, 6H, CH₃), 3.92 (s, 2H, N-CH₂) 5.18 (tt, 1H, ³*J* = 5.8 Hz, ³*J* = 9.4 Hz, CH-N) 5.38 (s, 2H, CH₂-N), 5.49 (s, 2H, CH₂-N), 7.24 (d, 2H, ³*J* = 8.3 Hz, H_{aryl}), 7.58 (d, 2H, ³*J* = 8.3 Hz, H_{aryl}), 7.86 (s, 1H, CH_{triazol}), 8.55-8.67 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 43.3, 43.5, 53.2, 54.0, 54.8, 122.9, 123.0, 123.2, 126.3, 126.5, 128.3, 128.7, 129.4, 129.5, 129.9, 130.2, 131.7, 133.6, 134.2, 134.9, 137.9, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃) : λ_{max} (E_{rel}) = 459 (0.22), 489 (0.59), 528 (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃) : λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0166 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV):

m/z (%) = 801.9 (1) [M^+ +H], 800.9 (2) [M^+], 757.8 (15), 676.6 (77), 675.6 (77), 495.2 (65), 494.1 (100), 390.1 (55), 374.1 (12), 346.1 (36), 182.2 (12).

Iodiertes Nebenprodukt **45c**: ca. 18 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, 3J = 7.0 Hz, CH₃), 1.21-1.38 (m, 16H, CH₂), 1.86-1.92 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.30 (m, 2H, β -CH₂), 2.51 (s, 6H, CH₃), 3.92 (s, 2H, N-CH₂) 5.18 (tt, 1H, 3J = 5.8 Hz, 3J = 9.4 Hz, CH-N) 5.40 (s, 2H, CH₂-N), 5.54 (s, 2H, CH₂-N), 7.24 (d, 2H, 3J = 8.3 Hz, H_{aryl}), 7.63 (d, 2H, 3J = 8.3 Hz, H_{aryl}), 8.55-8.67 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

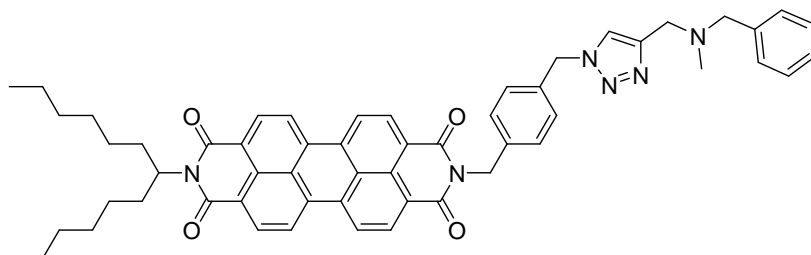
HRMS (C₅₀H₅₃IN₆O₄): Ber. m/z : 928.318;

Gef. m/z : 928.320.

Δ = 2 mmu

***N*-4-{4-[(Benzylmethylamino)methyl]-[1,2,3]triazol-1-ylmethyl}benzyl-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (44d)**

Ansatz: *N*-Benzyl-*N*-methylpropargylamin (89 mg, 0.56 mmol)



Ausbeute: 89 mg (93 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 70:1) = 0.20

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3486.8 bm, 2923.9 m, 2853.9 m, 1692.1 m, 1651.8 s, 1592.5 s, 1576.7 m, 1506.7 w, 1434.6 m, 1402.8 m, 1377.6 w, 1332.3 s, 1248.4 m, 1217.9 w, 1170.1 m, 1124.9 w, 1105.2 w, 1045.7 w, 1021.1 w, 984.8 w, 852.9 w, 808.7 s, 743.6 m, 720.5 w, 626.5 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.60-1.65 (m, 12H, CH_2) 1.86-1.92 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.30 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.28 (s, 3H, N- CH_3), 2.68 (s, 2H, N- CH_2), 2.81 (s, 2H, N- CH_2), 5.18 (tt, 1H, $^3J = 5.8$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz, CH-N) 5.37 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.48 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.24 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H_{aryl}), 7.34 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{triazol}}$), 7.28-7.37 (m, 5H, H_{aryl}), 7.58 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H_{aryl}), 8.46-8.65 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

Experimenteller Teil

$\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 43.3, 53.9, 54.8, 122.8, 122.9, 123.2, 126.2, 126.4, 128.3, 128.5, 129.4, 129.5, 129.9, 131.6, 133.9, 134.8, 137.7, 163.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃) : $\lambda_{\max} (\epsilon) = 525 (85600), 490 (52000), 461 (21700)$.

Fluoreszenz (CHCl₃) : $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 539 (1.0), 582 (0.40)$.

Fluoreszenzquantenausbeute

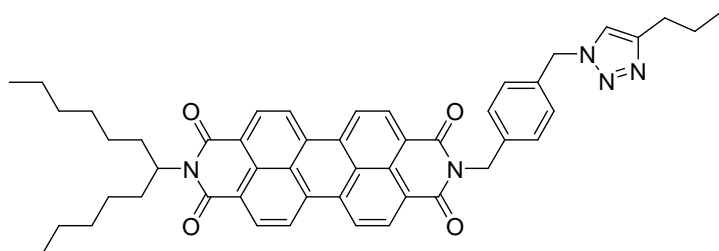
(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.316 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS (C₅₆H₅₅N₆O₄): Ber. m/z : 877.441;
 Gef. m/z : 877.439. $\Delta = 2$ mmu

C₅₆H₅₆N₆O₄ [877.1]: Ber. C 76.69 %, H 6.44 %, N 9.58 %;
 Gef. C 76.74 %, H 6.11 %, N 9.56 %.

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-4-(4-propyl-[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)-benzylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (44e)**

Ansatz: 1-Pentin (38 mg, 0.56 mmol)



Ausbeute: 65 mg (59 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 100:1) = 0.10

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3472.9 bm, 2923.8 m, 2854.0 m, 1692.0 m, 1651.6 s, 1592.5 s, 1576.8 m, 1506.7 w, 1434.5 m, 1402.9 m, 1377.8 w, 1332.5 s, 1248.3 m, 1218.3 w, 1170.1 m, 1124.8 w, 1105.1 w, 1046.1 w, 1020.8 w, 984.8 w, 852.6 w, 808.7 s, 743.3 m, 720.8 w, 626.8 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 0.90 (t, 3H, 3J = 8.2 Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.60-1.65 (m, 2H, CH_2) 1.86-1.92 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.30 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.65 (t, 2H, 3J = 7.6 Hz, CH_2), 5.18 (tt, 1H, 3J = 5.8 Hz, 3J = 9.4 Hz, CH-N) 5.35 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.47 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.23 (d, 2H, 3J = 8.2 Hz, H_{aryl}), 7.22 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{triazol}}$), 7.57 (d, 2H, 3J = 8.2 Hz, H_{aryl}), 8.37-8.60 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

$\delta = 13.7, 14.0, 22.5, 22.6, 27.0, 27.3, 29.2, 31.7, 32.3, 43.3, 54.1, 54.9, 121.0, 122.7, 122.8, 122.8, 123.1, 126.1, 126.2, 127.9, 128.3, 129.2, 129.4, 129.6, 129.8, 131.4, 133.8, 133.9, 134.7, 137.8, 163.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 525 (86100), 490 (51900), 461 (21600)$.

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 539 (1.0), 582 (0.40)$.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0179 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS (C₅₀H₅₁N₅O₄): Ber. m/z : 785.394;
 Gef. m/z : 785.394. $\Delta = 0$ mmu

C₄₅H₄₃N₅O₄ [717.9]: Ber. C 76.41 %, H 6.54 %, N 8.91 %;
 Gef. C 76.06 %, H 6.53 %, N 8.78 %.

Iodiertes Nebenprodukt **45d**: ca. 14 %

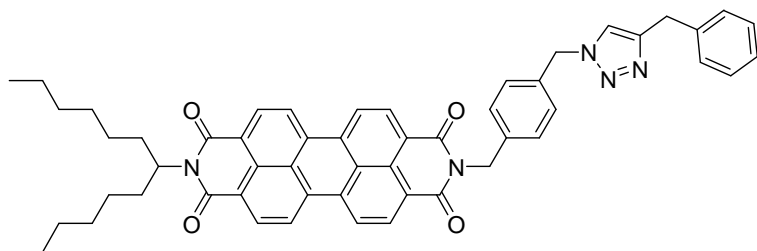
¹H-NMR (400MHz, CD₂Cl₂, 25 °C):

$\delta = 0.82$ (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, CH₃), 0.91 (t, 3H, $^3J = 8.2$ Hz, CH₃), $1.21-1.38$ (m, 16H, CH₂), $1.65-1.70$ (m, 2H, CH₂), $1.86-1.92$ (m, 2H, β -CH₂), $2.22-2.30$ (m, 2H, β -CH₂), 2.58 (t, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, CH₂), 5.18 (tt, 1H, $^3J = 5.8$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz, CH-N) 5.33 (s, 2H, CH₂-N), 5.51 (s, 2H, CH₂-N), 7.23 (d, 2H, $^3J = 8.2$ Hz, H_{aryl}), 7.54 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz, H_{aryl}), $8.37-8.60$ ppm (m, 8H, H_{perylene}).

HRMS (C₅₀H₅IN₅O₄): Ber. m/z : 911.289;
 Gef. m/z : 911.288. $\Delta = 0$ mmu

***N*-4-(4-Benzyl-[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (44f)**

Ansatz: 3-Phenyl-1-propin (65 mg, 0.56 mmol)



Ausbeute: 33 mg (28 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 50:1) = 0.10

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2952.5 m, 2923.5 m, 2854.7 m, 1689.0 m, 1678.2 m, 1648.0 s, 1594.1 s, 1577.1 m, 1530.0 w, 1436.2 w, 1423.2 w, 1403.5 m, 1355.4 m, 1335.9 s, 1294.5 w, 1247.2 m, 1217.3 w, 1201.9 w, 1168.1 w, 1124.9 w, 1106.1 w, 1037.8 w, 1021.3 w, 982.7 w, 863.3 w, 810.8 m, 744.1 w, 720.8 w, 625.8 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.86-1.92 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.30 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.06 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$) 5.18 (tt, 1H, $^3J = 5.8$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz, CH-N) 5.34 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.43 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.15-7.24 (m, 7H, H_{aryl}), 7.25 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{triazol}}$), 7.55 (d, 1H, $^3J = 6.7$ Hz, H_{aryl}), 8.39-8.65 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 43.2, 54.8, 122.1, 122.7, 122.8, 122.9, 123.2, 126.2, 126.3, 126.7, 128.0, 128.4, 128.6, 128.7, 129.3, 129.4, 129.6, 129.8, 131.5, 133.3, 134.0, 134.8, 138.0, 163.4$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 525 (86300), 490 (52300), 461 (22100).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0231 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV):

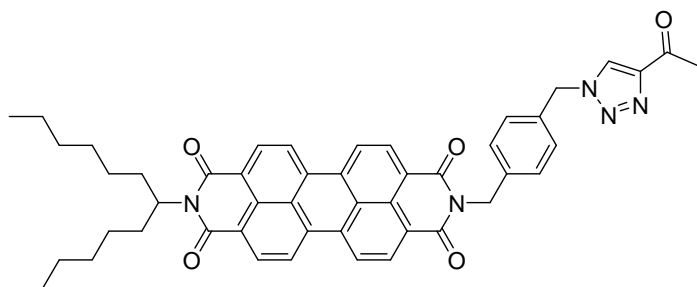
m/z (%) = 834.9 (9) [M^+], 674.5 (81), 492.2 (100), 373.2 (82), 159.1 (94), 130.1 (51), 91.1 (74), 55.1 (34).

$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_4$ [834.0]:

Ber.	C 77.77 %,	H 6.16 %,	N 8.40%;
Gef.	C 76.46 %,	H 6.15 %,	N 8.26 %.

***N*-4-(4-Acetyl[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (44g)**

Ansatz: But-3-in-2-on (38 mg, 0.56 mmol)



Ausbeute: 60 mg (54 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 50:1) = 0.45

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2952.4 m, 2921.8 m, 2853.4 m, 1688.9 m, 1678.2 s, 1648.4 s, 1593.9 s, 1577.0 m, 1530.4 w, 1516.2 w, 1506.3 w, 1459.0 w, 1436.9 m, 1423.2 w, 1403.4 m, 1335.4 s, 1294.4 w, 1247.1 m, 1168.2 m, 1124.9 w, 1105.9 w, 982.9 w, 810.6 s, 744.0 m, 720.7 w, 625.8 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.30 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.62 (s, 3H, CH_3), 5.18 (tt, 1H, $^3J = 5.8$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz, CH-N) 5.38 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.51 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.26 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H_{aryl}), 7.62 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H_{aryl}), 7.87 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{triazol}}$), 8.39-8.62 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 27.1, 29.2, 31.7, 32.4, 43.2, 54.2, 54.8, 122.8, 122.9, 123.2, 125.2, 126.3, 126.4, 128.6, 129.4, 129.5, 130.2, 131.7, 132.9, 134.9, 138.3, 148.3, 163.3, 192.8$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 529 (85200), 492 (52100), 463 (22200).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0269 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{47}\text{N}_5\text{O}_5$): Ber. m/z : 785.356;
Gef. m/z : 785.356. $\Delta = 0$ mmu

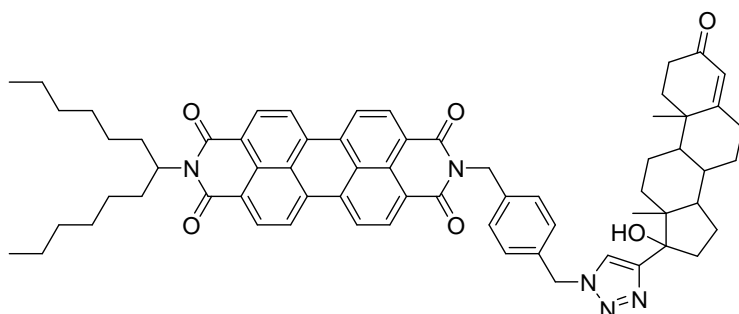
$\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_4$ [717.9]: Ber. C 74.88 %, H 6.03 %, N 8.91 %;
Gef. C 74.55 %, H 5.97 %, N 8.81 %.

Iodiertes Nebenprodukt **45e**: ca. 11 %

HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{IN}_5\text{O}_5$): Ber. m/z : 911.254;
Gef. m/z : 911.255. $\Delta = 1$ mmu

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-4-[4-(17-hydroxy-10,13-dimethyl-3-oxo-2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-yl)-[1,2,3]triazol-1-ylmethyl]benzylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (44h)**

Ansatz: Ethisteron (260 mg, 0.556 mmol)



Ausbeute: 150 mg (70 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 50:1) = 0.10

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3476.2 bm, 2924.9 m, 2854.4 m, 1692.2 m, 1653.5 s, 1614.1 w, 1592.9 s, 1576.9 m, 1507.0 w, 1434.8 m, 1403.0 m, 1377.6 w, 1332.2 s, 1270.4 w, 1248.6 m, 1170.1 m, 1125.6 w, 1105.2 w, 1045.5 w, 1021.5 w, 985.5 w, 853.5 w, 808.9 s, 743.9 m, 720.3 w, 627.3 w cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.30-0.42 (m, 1H, CH), 0.65-0.76 (m, 1H, CH), 0.83 (t, 6H, ³*J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.00 (s, 3H, CH₃), 1.15 (s, 3H, CH₃), 1.19-1.37 (m, 20H, CH₂), 1.42-1.48 (m, 2H, CH₂), 1.55-1.63 (m, 2H, CH₂), 1.77-1.96 (m, 6H, CH₂, β -CH₂), 2.02-2.09 (m, 1H, CH), 2.21-2.42 (m, 6H, CH₂, β -CH₂), 5.15-5.20 (m, 1H, CH-N), 5.34 (s, 2H, CH₂-N), 5.44-5.57 (m, 2H, CH₂-N),

Experimenteller Teil

5.67 (s, 1H, H_{olef}), 7.23-7.27 (m, 2H, H_{aryl}), 7.35 (s, 1H, H_{triazol}), 7.60 (d, 2H, ³J = 6.9 Hz, H_{aryl}), 8.41-8.63 ppm (m, 8H, H_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.0, 14.2, 17.4, 20.5, 22.6, 23.6, 27.0, 29.2, 31.5, 31.7, 32.4, 32.7, 33.9, 35.6, 36.2, 37.8, 38.5, 43.3, 47.0, 49.1, 53.1, 54.8, 122.7, 122.9, 123.2, 123.8, 126.1, 126.2, 128.3, 129.2, 129.4, 129.8, 131.5, 133.4, 134.8, 138.0, 153.5, 163.2, 171.1, 199.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃) : λ_{max} (ε) = 525 (85600), 491 (52000), 461 (22400).

Fluoreszenz (CHCl₃) : λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

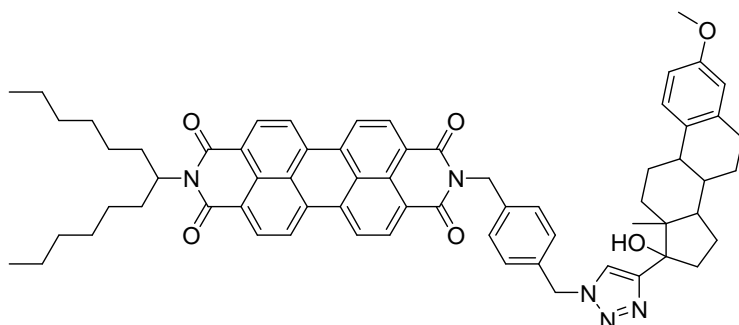
(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, E_{491 nm} = 0.0164 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS (C₆₆H₇₂N₅O₆): Ber. m/z: 1030.549;
Gef. m/z: 1030.551. Δ = 2 mmu

C₆₆H₇₂N₅O₆ [1030.3]: Ber. C 76.94 %, H 6.95 %, N 6.80 %;
Gef. C 76.74 %, H 6.64 %, N 6.67 %.

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-4-[4-(17-hydroxy-3-methoxy-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-yl)-[1,2,3]triazol-1-ylmethyl]benzylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (44i)**

Ansatz: Mestranol (174 mg, 0.556 mmol)



Ausbeute: 120 mg (84 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol = 15:1) = 0.26

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3487.0 bm, 2924.4 m, 2853.5 m, 1693.3 m, 1654.4 s, 1592.8 s, 1576.7 m, 1498.8 w, 1434.5 m, 1403.0 m, 1377.6 w, 1332.8 s, 1249.5 m, 1169.5 m, 1124.8 w, 1104.4 w, 1041.8 w, 1020.8 w, 984.8 w, 852.2 w, 808.5 s, 743.5 m, 720.6 w, 627.8 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3), 0.96 (s, 3H, CH_3), 1.19-1.67 (m, 25H, CH_2 , CH), 1.81-1.91 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$, CH_2), 2.00-2.10 (m, 2H, CH), 2.22-2.32 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.96-2.82 (m, 2H, CH_2), 3.72 (s, 3H, OCH_3), 5.15-5.20 (m, 1H, CH-N), 5.35 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.49 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6.53 (d, 1H, $^3J = 2.7$ Hz, H_{aryl}), 6.60 (dd, 1H, $^3J = 2.7$ Hz, 8.6 Hz, H_{aryl}), 7.03 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz, H_{aryl}), 7.25 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz, H_{aryl}), 7.33 (s, 1H, $\text{H}_{\text{triazol}}$), 7.58

Experimenteller Teil

(d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz, H_{aryl}), 8.40 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, H_{perylene}), 8.47 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, H_{perylene}), 8.50 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, H_{perylene}), 8.55-8-60 ppm (m, 2H, H_{perylene}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 14.0, 14.1, 22.6, 23.3, 26.2, 26.9, 27.2, 29.2, 29.7, 31.7, 32.6, 32.9, 37.8, 39.4, 43.2, 43.3, 47.2, 48.4, 50.8, 53.8, 54.8, 55.1, 82.3, 111.3, 113.6, 121.1, 122.7, 122.8, 123.1, 126.1, 126.1, 126.3, 128.2, 129.2, 129.4, 129.8, 131.5, 132.6, 134.0, 134.1, 134.8, 137.7, 137.9, 154.1, 157.3, 163.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 525 (84500), 490 (50300), 461 (21000).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

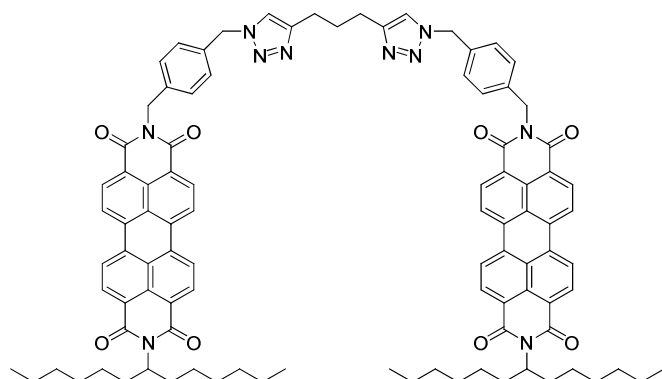
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0276 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS ($\text{C}_{66}\text{H}_{69}\text{N}_5\text{O}_6$): Ber. m/z : 1027.522;
Gef. m/z : 1027.524. $\Delta = 2$ mmu

$\text{C}_{66}\text{H}_{69}\text{N}_5\text{O}_6$ [1027.5]: Ber. C 77.09 %, H 6.76 %, N 6.81 %;
Gef. C 76.63 %, H 6.88 %, N 6.81 %.

Bichromophor (Heptadiin) (46)



43 (200 mg, 0.278 mmol), Heptadiin (13 mg, 0.14 mmol), Kupfer(I)iodid (213 mg, 1.11 mmol) und Diisopropylethylamin (145 mg, 1.11 mmol) werden in THF (20 mL) vermengt und bei RT über 4 Tage gerührt. Anschließend wird das CuI abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in Chloroform aufgenommen und chromatographisch über Kieselgel (CH₂Cl₂/MeOH 100:1) gereinigt.

Ausbeute: 110 mg (51 %) dunkelroter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 100:1) = 0.10

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3134.5 w, 3076.5 w, 2922.9 m, 2853.8 m, 2358.8 w, 1915.6 w, 1692.2 s, 1650.4 s, 1592.5 s, 1577.6 m, 1499.5 w, 1454.8 w, 1434.8 m, 1403.3 m, 1353.1 w, 1332.2 s, 1247.4 m, 1217.7 w, 1169.8 m, 1125.0 w, 1105.5 w, 1041.9 w, 1022.0 w, 982.3 w, 851.8 w, 808.6 m, 743.6 m, 625.8 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.83 (t, 12H, ³J = 7.0 Hz, CH₃), 1.23-1.38 (m, 32H, CH₂), 1.86-1.92 (m, 4H, β -CH₂), 2.21-2.28 (m, 4H, β -CH₂), 5.14-5.19 (m, 2H, CH-N) 5.30 (s, 2H, CH₂-N), 5.42 (s, 2H, CH₂-N), 7.18-7.23 (m, 4H, H_{aryl}), 7.25-7.28 (m, 2H, H_{Triazol}), 7.53-7.55 (m, 4H, H_{aryl}), 8.25-8.60 ppm (m, 16H, H_{perylene}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 14.0, 22.6, 27., 29.2, 31.8, 32.4, 43.2, 54.9, 122.6, 122.7, 123.0, 126.0, 126.1, 128.3,$
 $129.1, 129.3, 129.7, 131.3, 133.8, 134.6, 137.7, 163.1$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.25), 490 (0.65), 527 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.0), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

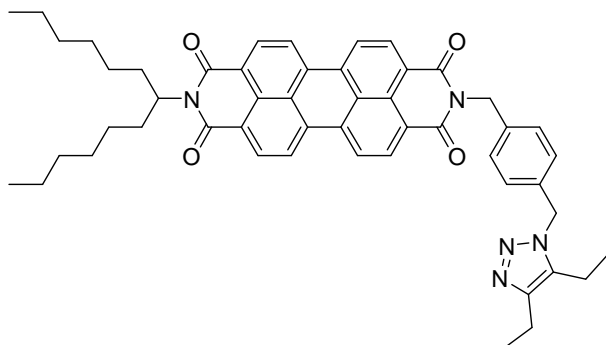
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0199 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (FAB⁺):

m/z (%) = 1527.8 (4) [$M^+ + \text{H}$], 1526.8 (2) [M^+].

4.7. Ruthenium katalysierte 1,3 Dipolare Addition

N-4-(4,5-Diethyl-[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (47)



43 (100 mg, 0.14 mmol), 3-Hexin (46 mg, 0.56 mmol) und $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (10 mg, 0.01 mmol) werden in Benzol (20 mL) gelöst und auf 90 °C erhitzt. Nach 5 h wird $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt, wobei Kieselgel als stationäre Phase dient und ein 50:1-Gemisch aus Chloroform/Methanol als Laufmittel. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt. Nach abfiltrieren wird das rote Produkt bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 64 mg (58 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2925.0 m, 2855.2 m, 2361.0 w, 1692.0 s, 1652.3 s, 1593.8 s, 1578.1 m, 1515.6 w, 1436.1 w, 1403.9 w, 1378.2 w, 1353.0 w, 1333.3 s, 1247.9 m, 1170.4 w, 1125.5 w, 1106.1 w, 1022.0 w, 983.3 w, 860.0 w, 809.3 m, 745.0 w, 724.6 w, 625.1 w, 594.4 w cm^{-1}

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, ³J = 7.0 Hz, CH₃), 0.98 (t, 6H, ³J = 7.6 Hz, CH₃), 1.20-1.37 (m, 19H, CH₂, CH₃), 1.84-1.90 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.33 (m, 5H, β -CH₂), 2.50 (q, 2H, ³J = 7.6 Hz, CH₂), 2.62 (q, 2H, ³J = 7.6 Hz, CH₂), 5.16-5.21 (m, 1H, α -CH), 5.34 (s, 2H, CH₂-N), 5.43 (s, 2H, CH₂-N), 7.13 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz, CH_{aryl}), 7.52 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz, CH_{aryl}), 8.45 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz, CH_{perylene}), 8.50 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz, CH_{perylene}), 8.53 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz, CH_{perylene}), 8.57-8.66 ppm (m, 2H, H_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 13.4, 14.0, 14.1, 15.9, 18.4, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 43.3, 51.6, 54.8, 122.8, 122.6, 123.1, 126.2, 126.3, 127.3, 127.6, 129.3, 129.4, 129.6, 131.5, 134.0, 134.1, 134.7, 134.8, 137.2, 146.1, 163.3 ppm

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 525 (85300), 491 (52500), 462 nm (22100).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 nm (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0355 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS (C₅₄H₅₃N₅O₄):

Ber. m/z : 799.410;

Gef. m/z : 799.411.

Δ = 1 mmu

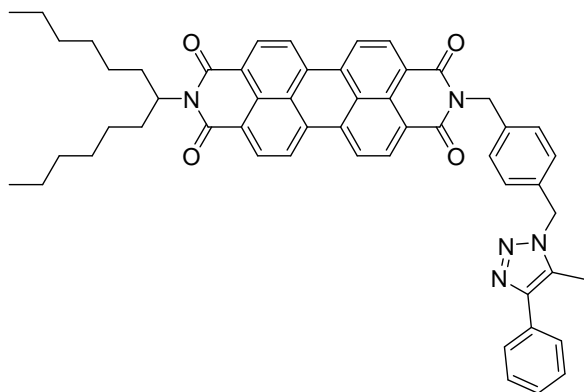
C₅₁H₅₃N₅O₄ [800.0]:

Ber. C 76.57 %, H 6.68 %, N 8.75 %;

Gef. C 76.09 %, H 6.70 %, N 8.36 %.

N-4-(4-Methyl-5-phenyl[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (48a)

N-4-(4-Phenyl-5-methyl[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (48b)



43 (100 mg, 0.140 mmol), 1-Phenyl-1-Propin (60 mg, 0.56 mmol) und $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (10 mg, 0.01 mmol) werden in Benzol (20 mL) gelöst und auf 90 °C erhitzt. Nach 5 h wird $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt, wobei Kieselgel als stationäre Phase dient und ein 80:1-Gemisch aus Chloroform/Methanol als Laufmittel. Das Lösungsmittel wird am Rotaionsverdampfer entfernt und das Produkt in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt. Nach abfiltrieren wird das rote Produkt 27 bei 110 °C im Trockenschrank 16 h getrocknet.

Ausbeute: 60 mg (52 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3064.2 w, 2948.4 w, 2923.8 m, 2852.9 w, 1701.4 w, 1690.6 m, 1648.3 s, 1594.4 m, 1576.8 w, 1506.0 w, 1436.2 w, 1421.6 w, 1404.2 w, 1379.0 w, 1356.4 w, 1336.2 m, 1291.1 w, 1271.0 w, 1246.9 m, 1169.4 w, 1125.4 w, 1106.8 w, 1019.4 w, 981.7 w, 866.5

Experimenteller Teil

w, 852.0 w, 809.8 m, 768.8 w, 760.1 w, 726.9 w, 712.9 w, 696.3 w, 646.8 w, 624.9 w, 589.6 w, 574.9 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.20-1.37 (m, 16H, CH_2), 1.84-1.90 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.33 (m, 5H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.30 (s, 3H, CH_3), 5.16-5.21 (m, 1H, CH-N), 5.37 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.47-5.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.19-7.23 (m, 2H, CH_{aryl}), 7.31-7.33 (m, 1H, CH_{aryl}), 7.39-7.43 (m, 2H, CH_{aryl}), 7.55-7.57 (m, 2H, CH_{aryl}), 7.64-7.66 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.53-8.66 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 43.3, 54.8, 122.9, 123.0, 123.2, 126.3, 126.5, 127.3, 127.6, 127.8, 128.7, 129.4, 129.5, 129.7, 131.1, 131.7, 134.0, 134.1, 134.9, 137.4, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 525 (85900), 491 (52700), 462 nm (21900).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 nm (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0222 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS ($\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_4$):

Ber. m/z : 833.394;

Gef. m/z : 833.396.

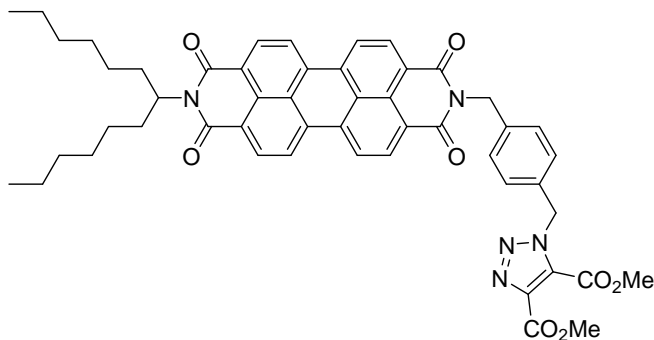
$\Delta = 2$ mmu

$\text{C}_{52}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_4$ [834.01]:

Ber. C 77.77 %, H 6.16 %, N 8.40 %;

Gef. C 77.27 %, H 6.09 %, N 8.22 %.

***N*-4-(4,5-Dimethyloxycarbonyl[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (49)**



43 (100 mg, 0.140 mmol), Dimethylacetylendicarboxylat (80 mg, 0.56 mmol) und $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (10 mg, 0.14 μmol) werden in Benzol (20 mL) auf 90 °C erhitzt. Nach 5 h wird der Katalysator abfiltriert und das Benzol entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt, mit Kieselgel als stationäre Phase und einem 100:1-Gemisch aus Chloroform/Methanol als Laufmittel. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt. Nach abfiltrieren wird das Produkt bei 110 °C im Trockenschrank 16 h getrocknet.

Ausbeute: 110 mg (94.7 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 100:1) = 0.25

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2952.2 w, 2921.3 w, 2855.7 w, 1743.2 w, 1721.7 w, 1693.0 m, 1649.5 s, 1594.7 m, 1578.4 w, 1507.1 w, 1455.6 w, 1436.6 w, 1404.3 w, 1383.0 w, 1335.8 m, 1285.4 w, 1248.0 w, 1222.0 w, 1171.2 w, 1150.6 w, 1127.5 w, 1190.1 w, 1092.1 w, 1056.0 w, 981.1 w, 966.1 w, 868.7 w, 846.0 w, 825.4 w, 810.9 m, 794.9 w, 754.0 w, 744.5 w, 722.5 w, 641.5 w, 625.1 w, 588.3 w cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 1.19-1.39 (m, 16H, CH₂), 1.86-1.91 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.29 (m, 2H, β -CH₂), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 5.18 (tt, ³J = 5.9 Hz, ³J = 9.3 Hz, 1H, α -CH), 5.34 (s, 2H, Imid-CH₂-Phenyl), 5.76 (s, 2H, Phenyl-CH₂-Triazol), 7.38 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, H_{Aryl}), 8.43-8.63 ppm (m, 8H, H_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 26.90, 29.2, 31.8, 32.4, 43.2, 52.7, 53.3, 53.6, 54.8, 122.8, 122.8, 123.1, 126.2, 126.3, 128.3, 129.3, 129.4, 129.7, 131.5, 133.3, 134.0, 134.0, 134.0, 134.7, 137.82, 158.7, 160.4, 163.2 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 527 (85800), 491 (52600), 462 nm (22800).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

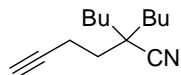
(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0434 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS (C₅₁H₄₉N₅O₈):

Ber. m/z : 859.358;

Gef. m/z : 859.361.

Δ = 3 mmu

2,2-Dibutylhex-5-innitril (51)

Diisopropylamin (15.00 g, 148.4 mmol) wird in Tetrahydrofuran (60 mL) gelöst. Durch einen Tropftrichter wird langsam Butyllithium (9.50 g, 148 mmol) unter Eiskühlung zugetropft. Nach 30 min rühren wird Hexynitril (**50**, 5.00 g, 46.2 mmol) gelöst in Tetrahydrofuran (15 mL), langsam zugetropft, wobei sich ein gelber wasserlöslicher Niederschlag bildet. Anschließend wird Butyliodid (18.2 g, 98.9 mmol) in Tetrahydrofuran (40 mL) zugetropft. Hierbei löst sich der gelbe Niederschlag wieder auf und es entsteht eine braune Lösung unter Gasentwicklung. Nachdem über Nacht gerührt wurde, werden 200 mL Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit Diethylether (100 mL) extrahiert und zweimal mit 2N Salzsäure (50 mL) sowie einmal mit gesättigter Kochsalzlösung (50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird anschließend entfernt. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt.

Ausbeute: 6.0 g (63 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 67 °C (bei 10⁻² mbar)

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3293.7$ w, 2956.0 s, 2933.2 s, 2862.9 m, 2230.2 w, 1457.7 m, 1380.2 w, 632.8 m cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C):

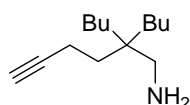
$\delta = 0.92$ (t, ³J = 7.2 Hz, 6H, CH₃), 1.30-1.44 (m, 12H, CH₂), 1.81-1.87 (m, 2H, CNCCH₂), 1.98 (t, ⁴J = 2.7 Hz, CH), 2.28-2.35 ppm (m, 2 H, CHCH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 27 °C):

$\delta = 13.9, 13.9, 14.3, 22.8, 22.9, 26.3, 26.4, 35.0, 35.6, 35.9, 40.4, 69.1, 76.6, 77.1, 77.5, 82.8, 123.4$ ppm.

HRMS (C₁₄H₂₃N): Ber. *m/z*: 205.183;
 Gef. *m/z*: 205.181. $\Delta = 2$ mmu

2,2-Dibutylhex-5-inamin (52)



Lithiumaluminiumhydrid (1.43 g, 37.8 mmol) werden in 100 mL Diethylether suspendiert und langsam 2,2-Dibutyl-hex-5-ynlnitril (**51**, 5.00 g, 24.4 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei 50 °C unter Rückfluss gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wird langsam 2N Natronlauge zugetropft und 100 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Das Gemisch wird über Nacht gerührt und dann abfiltriert. Zum Filtrat werden 100 mL Wasser gegeben und die Lösung dreimal mit jeweils 100 mL Diethylether und einmal mit 50 mL gesättigter Kochsalzlösung extrahiert. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird mittels fraktionierter Vakuumdestillation ($p = 10^{-2}$ mbar, $T_{sp} = 71$ °C) gereinigt.

Ausbeute: 3.38 g (66.2 %) farblose Flüssigkeit

Siedetemperatur: 71 °C bei 10^{-2} mbar

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3310.6$ w, 2953.6 m, 2926.6 s, 2859.2 m, 2117.2 w, 1616.2 w, 1466.9 w, 1378.1 w, 1066.2 w, 895.2 w, 822.0 w, 728.0 w, 622.2 m, 575.8 w, 557.0 w cm^{-1} .

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 27 °C):

$\delta = 0.88$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.10-1.32 (m, 12H, CH₂), 1.40-1.52 (m, 2H, CH₂)
 1.92 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 1H, CH), 2.00-2.15 (m, 2H, CH₂), 2.47 ppm (m, 2H, CH₂NH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 27 °C):

$\delta = 12.7, 14.1, 23.6, 25.1, 33.5, 33.9, 38.9, 46.8, 67.9, 76.6, 77.0, 77.5, 85.2$ ppm.

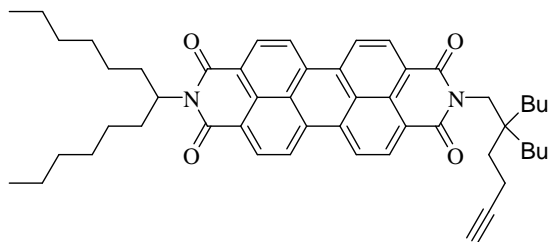
HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}$):

Ber. m/z : 209.214;

Gef. m/z : 209.215.

$\Delta = 1$ mmu

N-(2,2-Dibutyl-hex-5-ynyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (53)



6 (1.50 g, 2.60 mmol) werden bei 110 °C in 25 g Imidazol gelöst und anschließend 2,2-Dibutyl-hex-5-ynylamin (**52**, 0.66 g, 3.1 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 140 °C erhitzt. Nach 2.5 h werden wenige Tropfen Ethanol und anschließend 2N Salzsäure (100 mL) zugegeben. Es wird abfiltriert und das Rohprodukt bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie, mit Kieselgel als stationäre Phase und Chloroform als Laufmittel. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, das Produkt in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt. Das Produkt wird abfiltriert und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 1.12 g (56.3 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.12

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3308.7 w, 2953.5 m, 2927.8 m, 2867.7 m, 2116.9 w, 1692.6 s, 1651.5 s, 1591.8 s, 1576.7 m, 1505.6 w, 1432.3 w, 1402.0 m, 1385.1 w, 1328.2 s, 1246.1 m, 1213.9 w, 1173.9 w, 1152.6 w, 1118.8 w, 1054.4 w, 1009.1 w, 870.1 w, 847.5 w, 809.9 m, 794.9 w, 747.3 m, 655.6 w, 625.4 w, 612.8 w, 586.0 cm^{-1} w.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 27 °C):

δ = 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.20-1.40 (m, 28H, CH_2), 1.57-1.62 (m, 2H, CH_2), 1.86-1.93 (m, 3H, CH und $\beta\text{-CH}_2$), 2.23-2.33 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$, CH_2), 4.18 (s, 2H, N- CH_2), 5.19 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.2$ Hz, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 8.47-8.64 ppm (m, 8H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C):

δ = 13.3, 14.1, 22.6, 23.7, 25.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 35.4, 40.6, 44.9, 54.8, 67.7, 85.5, 122.9, 123.2, 126.2, 129.1, 129.5, 131.4, 134.2, 134.4, 164.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 527 (86200), 491 (52200), 462 nm (22400).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 nm (0.40).

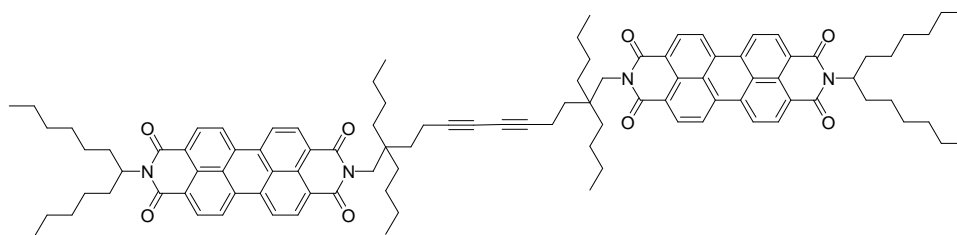
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0365 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS ($\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 764.455;
Gef. m/z : 764.455. $\Delta = 0$ mmu.

$\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4$ [764.5]: Ber. C 80.07 %, H 7.91 %, N 3.66 %;
Gef. C 79.85 %, H 7.90 %, N 3.60 %.

Bichromophor II (54)



2-(2,2-Dibutylhex-5-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**53**, 84.0g, 110 μmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (20 mg, 38 μmol), CuI (14 mg, 75 μmol) und PPh_3 (20 mg, 75 μmol) werden zusammen mit trockenem NEt_3 (7 mL) in abs. THF (20 mL) gegeben und unter O_2 -Atmosphäre 6 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt über Kieselgel ($\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 100:1$). Das Lösungsmittel wird entfernt, der Farbstoff in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt. Nach dem Abfiltrieren wird er über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 72 mg (86 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 166 °C

R_f -Wert (CHCl_3) = 0.13

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2951.7 \text{ m}, 2925.5 \text{ s}, 2855.7 \text{ s}, 1697.8 \text{ (vs)}, 1657.1 \text{ (vs)}, 1593.4 \text{ s}, 577.4 \text{ m}, 1506.3 \text{ w}, 1434.3 \text{ w}, 1404.3 \text{ m}, 1332.5 \text{ (vs)}, 1251.0 \text{ m}, 1211.3 \text{ w}, 1174.1 \text{ w}, 1123.8 \text{ w}, 1106.3 \text{ w}, 850.9 \text{ w}, 808.5 \text{ m}, 746.0 \text{ cm}^{-1} \text{ w}.$

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 0.81 \text{ (t, } ^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz, 12 H, } 4 \times \text{CH}_3\text{)}, 0.87 \text{ (t, } ^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz, 12 H, } 4 \times \text{CH}_3\text{)}, 1.22\text{-}1.36 \text{ (m, 56 H, } 28 \times \text{CH}_2\text{)}, 1.55\text{-}1.57 \text{ (m, 4 H, } 2 \times \text{CH}_2\text{)}, 1.85\text{-}1.91 \text{ (m, 4 H, } 2 \times \text{CH}_2\text{)}, 2.21\text{-}2.27 \text{ (m, 4 H, } 2 \times \text{CH}_2\text{)}, 2.38 \text{ (t, } ^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz, 4 H, } 2 \times \text{CH}_2\text{)}, 4.15 \text{ (s, 4 H, } 2 \times \text{N-CH}_2\text{)}, 5.14\text{-}5.19 \text{ (m, 2 H, } 2 \times \text{N-CH)}, 8.46\text{-}8.61 \text{ ppm (m, 16 H, CH}_{\text{Perylen}}\text{)}.$

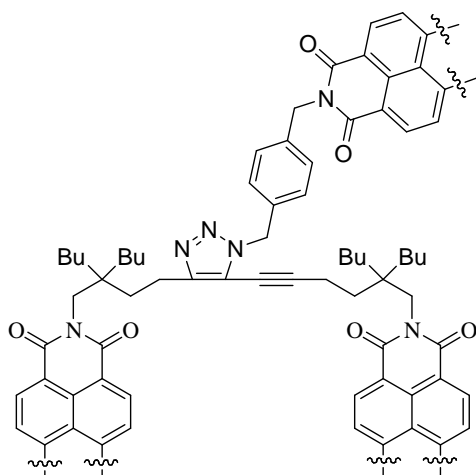
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ =14.0, 14.1, 22.6, 23.7, 25.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.3, 35.0, 35.3, 40.6, 44.9, 54.8, 65.1, 78.2, 122.9, 123.2, 126.2, 129.1, 129.5, 131.4, 134.4, 164.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 458.3 (0.24), 489.2 (0.62), 525.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 534.3 (1.00), 576.5 (0.52), 625.8 nm (0.13).

Trichromophor (55)



54 (90 mg, 61 μmol), **43** (44 mg, 61 μmol) und $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (4.4 mg, 6.1 μmol) werden in Benzol (20 mL) gelöst und 3 h unter Reflux gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und weiterem 16 stündigen Rühren wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt über Kieselgel. Nachdem die Edukte mit einem Gemisch von Chloroform/MeOH = 100:1 eluiert wurde, wird das Produkt bei einem Gemisch von Chloroform/MeOH = 80:1 isoliert. Nach Lösen in wenig Dichlormethan wird der Farbstoff mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 72 mg (53 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol=80:1) = 0.10.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2955.1 m, 2925.8 s, 2856.7 m, 1696.2 s, 1656.0 s, 1593.8 s, 1578.1 w, 1507.7 w, 1435.5 w, 1404.4 w, 1333.3 s, 1249.5 m, 1213.8 w, 1171.6 w, 1106.0 m, 990.2 w, 851.9 m, 809.4 m, 745.9 m, 628.5 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.67 (t, 3H, 3J = 7.1 Hz, CH_3), 0.82-0.86 (m, 18H, CH_3), 0.95 (t, 3H, 3J = 6.8 Hz, CH_3), 1.03-1.07 (m, 6H, CH_3), 1.16-1.40 (m, 68H, CH_2), 1.60-1.65 (m, 2H, CH_2), 1.82-2.00 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$, CH_2), 2.10-2.17 (m, 2H, CH_2), 2.22-2.33 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$, CH_2), 2.56-2.59 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 2.73-2.76 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 3.84 (s, 2H, CH_2), 4.01 (s, 2H, CH_2), 5.01-5.23 (m, 3H, $\alpha\text{-CH}$), 5.38 (s, 2H, CH_2), 5.54 (s, 2H, CH_2), 7.44 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz, H_{aryl}), 7.75 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz, H_{aryl}), 7.83-8.58 ppm (m, 24H, $\text{H}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 Hz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 13.9, 14.1, 14.1, 14.1, 14.2, 22.6, 22.7, 23.5, 23.7, 27.0, 29.2, 29.3, 31.7, 31.8, 32.2, 32.4, 40.5, 40.8, 54.8, 54.9, 54.9, 66.0, 66.0, 122.0, 122.0, 122.3, 122.3, 122.4, 122.6, 122.7, 122.7, 122.8, 125.0, 125.2, 125.5, 125.5, 125.7, 125.8, 127.1, 128.4, 128.8, 128.8, 128.9, 129.0, 129.0, 129.3, 130.0, 130.4, 130.5, 130.6, 130.8, 131.0, 131.0, 132.9, 132.9, 133.2, 133.2, 133.4, 133.6, 134.1, 134.5, 134.7, 137.2, 150.5, 150.5, 150.5, 163.0, 163.2, 163.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 461 (52300), 491 (124800), 529 nm (139400).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (0.57), 624 (1.0).

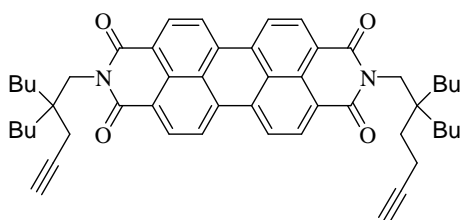
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0274 cm^{-1} , Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 0.68

MS (FAB⁺):

m/z (%): 2245.46 [*M*⁺] (1.0), 1532.8 (0.25), 675.5 (23), 573.5 (19), 494.4 (21), 373 (55), 346.3 (33), 321.3 (24), 275.3 (21), 262.3 (15), 237.3 (10).

***N,N*-Bis(2,2-Dibutylhex-5-ynyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (56)**



Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**, 1.00 g, 2.55 mmol) wird bei 110 °C in 30 g Imidazol gelöst. Zu der Schmelze wird 2,2-Dibutylhex-5-ynylamin (**52**, 1.17 g, 5.60 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2.5 h bei 110 °C gerührt. Am Ende der Reaktion werden einige Tropfen Ethanol und anschließend 2N Salzsäure (250 mL) zugegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie, mit Kieselgel als stationäre Phase und einem 100:1-Gemisch aus Chloroform/Methanol als Laufmittel, gereinigt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt. Nach dem Abfiltrieren wird das Produkt bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 1.61 g (81.5 %) rotoranger Farbstoff.

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 100:1) = 0.4

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3309.1 w, 2953.3 m, 2927.9 m, 2867.9 m, 2116.9 w, 1692.6 s, 1651.5 s, 1591.7 s, 1576.7 m, 1505.5 w, 1432.6 w, 1401.9 m, 1328.3 s, 1246.4 m, 1214.0 w, 1173.9 w, 1152.5 w, 1118.9 w, 1054.2 w, 1009.4 w, 870.3 w, 847.5 w, 810.0 m, 795.0 w, 747.5 w, 728.4 w, 655.4 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 27 °C):

δ = 0.87-0.92 (m, 12H, CH_3), 1.25-1.38 (m, 24H, CH_2), 1.62-1.64 (m, 4H, CH_2), 1.93 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 2H, CH), 2.33 (ddd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, $^3J = 6.1$ Hz, $^3J = 10.7$ Hz, 4H, CHCCH_2), 4.22 (s, 4H, N- CH_2), 8.59 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.66 ppm (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C):

δ = 13.3, 14.1, 14.2, 23.7, 23.8, 25.6, 25.8, 35.4, 35.4, 36.0, 40.6, 40.6, 44.9, 45.7, 67.7, 85.5, 123.0, 123.1, 123.3, 123.4, 123.6, 126.4, 129.3, 129.3, 131.4, 131.6, 134.4, 134.6, 134.7, 164.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 527 (85600), 491 (51900), 462 nm (21300).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 nm (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0357$ cm^{-1} , Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}$):

Ber. m/z : 774.440;

Gef. m/z : 774.439.

$\Delta = 1$ mmu.

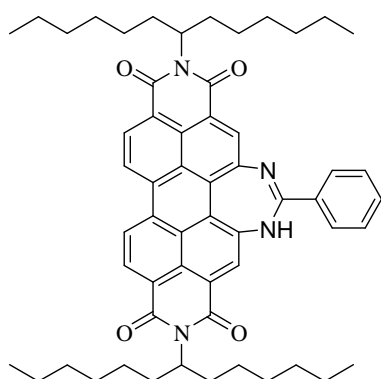
$\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_4$ [775.0]:

Ber. C 80.59 %, H 7.54 %, N 3.61 %;

Gef. C 80.42 %, H 7.62 %, N 3.54 %.

4.8. Kernsubstituierte Perylenfarbstoffe mit bathochrom verschobener Absorption und Fluoreszenz

2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6'-d'',e'',f''']phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydrodiisochinolin-1,3,9,11-tetraon (61a)



59 (1.00 g, 1.32 mmol) und NaNH_2 (1.00 g, 25.6 mmol) werden in Benzonitril (250 mL) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2N) und CHCl_3 (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird vom CHCl_3 befreit und anschließend wird im Vakuum Benzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in CHCl_3 aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl_3) gereinigt.

Neben diesem Produkt entsteht auch noch die 2-fach-Addukte **62** und **63**.

Ausbeute: 409 mg (36 %) metallisch glänzender, violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.85.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3411.7 m, 2954.8 m, 2923.5 s, 2855.2 m, 1689.1 s, 1656.0 s, 1640.3 s, 1623.0 s, 1591.7 s, 1534.8 w, 1486.6 w, 1455.4 w, 1432.6 w, 1396.1 w, 1375.6 w, 1342.4 s, 1332.0 s, 1305.6 m, 1257.4 m, 1219.9 w, 1179.1 w, 1090.9 m, 1054.9 m, 1016.0 m, 871.0 w, 807.6 m, 796.5 m, 748.1 m, 727.0 w, 684.0 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.81-0.85 (m, 12H, CH_3), 1.23-1.40 (m, 32H, CH_2), 1.86-1.97 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.37 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.18-5.30 (m, 2H, CH-N), 7.67-7.69 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.33-8.35 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.56-8.77 (m, 6H, H_{peryl}), 10.74 (d, 1H, $^3J=8.2\text{Hz}$), 11.52 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.6, 104.8, 121.2, 122.7, 123.5, 126.5, 126.6, 127.7, 128.1, 129.1, 129.4, 130.4, 130.6, 131.1, 132.2, 134.7, 134.9, 135.2, 135.2, 138.7, 139.0, 139.2, 143.9, 157.3, 163.9, 164.9, 165.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 378.6 (9000), 396.9 (9200), 439.4 (13400), 463.6 (14700), 504.6 (15900), 541.9 (48100), 586.6 (92000).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 599.3 (1.00), 651.5 (0.43).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0036 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{O}_4$):

Ber. m/z : 871.516;

Gef. m/z : 871.517.

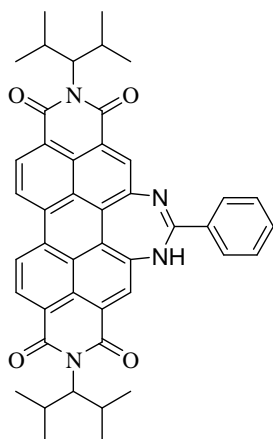
$\Delta = 1 \text{ mmu}$

$\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_4$ [871.2]:

Ber. C 78.59 %, H 7.64 %, N 6.43 %;

Gef. C 78.49 %, H 7.78 %, N 6.55 %.

**2,10-Bis-(diisopropylmethyl)-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6'-d'',e''f''']
phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydrodiisochinolin-1,3,9,11-
tetraon (61b)**



N,N'-Bis(1-isopropyl-2-methylpropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**59b**, 1.30 g, 1.85 mmol) und NaNH_2 (1.30 g, 33.3 mmol) werden in Benzonitril (250 g) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2N) und CHCl_3 (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird vom CHCl_3 befreit und anschließend wird im Vakuum Benzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in CHCl_3 aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl_3) gereinigt.

Ausbeute: 670 mg (43 %) metallisch glänzender, violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.25.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3407.6 m, 2962.1 m, 2923.5 m, 2872.3 m, 1698.7 m, 1683.5 m, 1659.4 m, 1639.5 s, 1628.5 s, 1608.2 m, 1591.9 s, 1566.2 w, 1532.8 w, 1487.6 w, 1457.0 w, 1433.1 w, 1411.6

w, 1382.6 w, 1332.0 s, 1306.2 m, 1252.1 m, 1212.4 w, 1167.3 w, 1123.5 w, 1100.3 w, 1052.2 w, 924.4 w, 904.0 w, 872.0 w, 844.1 w, 811.9 m, 775.6 w, 751.3 m, 684.0 w, 585.4 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.97-1.01 (m, 12H, CH_3), 1.14-1.18 (m, 12H, CH_3), 2.72-2.83 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 4.77-4.88 (m, 2H, CH-N), 7.67-7.69 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.36-8.38 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.62-8.84 (m, 6H, H_{peryl}), 10.79-10.83 (m, 1H, CH_{peryl}), 11.57-11.59 ppm (m, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 20.7, 21.9, 22.029.2, 29.4, 65.0, 65.1, 121.2, 121.3, 122.3, 122.4, 122.7, 122.8, 123.0, 123.1, 123.6, 125.1, 125.2, 125.3, 125.4, 126.6, 126.7, 127.7, 127.8, 128.2, 129.2, 129.4, 129.5, 130.6, 130.7, 131.3, 131.9, 132.2, 132.6, 134.8, 134.9, 135.0, 135.3, 139.1, 139.4, 144.0, 157.4, 164.2, 164.4, 164.5, 165.4, 165.5, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 379.7 (8700), 397.5 (8600), 439.1 (12700), 463.5 (14100), 504.4 (15100), 542.2 (46600), 586.7 (89300).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 599.0 (1.00), 650.3 (0.43).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 495 nm, $E_{495 \text{ nm}}$ = 0.0067 cm^{-1} , Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4$):

Ber. m/z : 702.320;

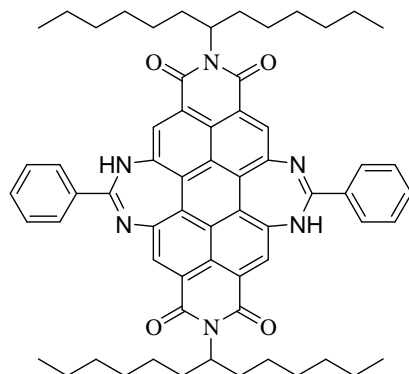
Gef. m/z : 702.319. Δ = 1 mmu

$\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4$ [702.8]:

Ber. C 76.90 %, H 6.02 %, N 7.97 %;

Gef. C 76.55 %, H 5.91 %, N 7.94 %.

8,15-Bis-(1-hexyl-heptyl)-phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydro-imidizo[4,5-h:4',5'-h']diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (62)



Ausbeute: 40 mg (4 %) schwarzer Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.88.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3316.7 m, 2950.3 m, 2920.1 s, 2852.0 m, 1672.9 s, 1616.9 s, 1586.9 s, 1532.3 w, 1487.0 w, 1453.1 w, 1436.5 w, 1401.4 w, 1339.6 m, 1332.0 s, 1299.4 w, 1267.0 w, 1232.4 w, 1184.3 w, 1109.1 w, 1058.6 m, 1000.6 m, 955.5 w, 895.7 w, 867.9 w, 815.0 w, 779.6 w, 758.2 m, 731.6 w, 687.6 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82-0.89 (m, 12H, CH_3), 1.26-1.47 (m, 32H, CH_2), 1.91-2.06 (dm, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.28-2.43 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.22-5.36 (m, 2H, CH-N), 7.65-7.67 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.33-8.38 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.72-8.85 (m, 6H, H_{peryl}), 10.95 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 11.55 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 14.0, 14.1, 22.6, 27.1, 27.2, 29.3, 29.7, 31.8, 32.5, 54.4, 121.0, 122.7, 124.0, 126.4, 126.8, 127.5, 127.6, 128.5, 129.4, 129.5, 130.7, 131.8, 132.9, 134.9, 142.6, 155.9, 156.0, 164.9, 165.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{\max} (E_{rel}) = 388.6 (0.07), 413.0 (0.12), 452.6 (0.14), 481.0 (0.15), 514.4 (0.14), 547.2 (0.11), 589.6 (0.42), 640.6 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 650.8 (1.00), 712.3 (0.32) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0017 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺ / 70 eV):

m/z (%) = 990 (25) [M^+ + 4H], 989 (63) [M^+ + 3H], 988 (91) [M^+ + 4H], 806 (19), 805 (20), 624 (21), 623 (66), 622 (100), 55 (11).

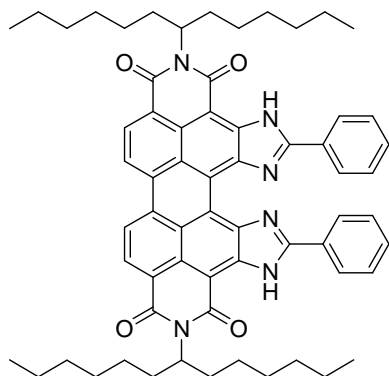
HRMS (C₆₄H₇₁N₆O₄):

Ber. m/z : 987.554;

Gef. m/z : 987.552.

Δ = 2 mmu

8,15-Bis-(1-hexyl-heptyl)-phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydroimidizo[4,5-h:4',5'-h']diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (63)



Ausbeute: 300 mg (38 %) grün-schwarzer Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.23.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3387.6 m, 2952.9 m, 2920.8 s, 2853.6 m, 1685.1 m, 1639.5 s, 1593.9 s, 1582.7 s, 1545.9 w, 1486.1 w, 1456.3 w, 1429.2 w, 1402.4 w, 1381.5 w, 1349.0 m, 1325.2 m, 1304.9 m, 1290.2 m, 1242.9 s, 1173.7 m, 1127.5 w, 1026.1 w, 974.3 w, 879.7 w, 839.5 w, 810.7 m, 774.0 w, 753.0 w, 728.1 w, 701.4 w, 684.8, 624.9 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.83 (t, 12H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.24-1.42 (m, 32H, CH_2), 1.93-2.02 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.28-2.39 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.26-5.33 (m, 2H, CH-N), 7.49-7.54 (m, 4H, CH_{aryl}), 7.65-7.69 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.20-8.80 (m, 4H, CH_{aryl}), 8.69-8.80 (m, 4H, H_{peryl}), 18.13 ppm (s, 1H, N-H).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 14.1, 22.6, 27.2, 29.3, 29.4, 31.8, 32.5, 54.6, 54.9, 121.8, 124.4, 127.3, 128.6, 129.3, 132.2, 139.3, 163.9, 164.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 390.0 (0.15), 435.0 (0.23), 486.0 (0.11), 524.0 (0.12), 555.0 (0.17), 598.0 (0.52), 651.0 (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 670.0 (1.00), 735.1 (0.33)$ nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 598$ nm, $E_{598 \text{ nm}} = 0.0464 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 0.80

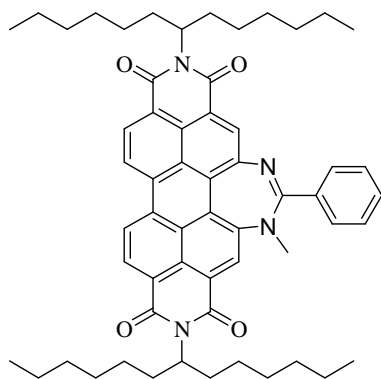
MS (DEI⁺ / 70 eV):

m/z (%) = 989.5 (9), 988.5 (37) [$M^+ + 2\text{H}$], 987.5 (82) [$M^+ + \text{H}$], 986.5 (100) [M^+], 805.4 (13), 624.1 (31), 623.1 (65), 622.1 (32), 594.1 (23).

$\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_4$ [987.3]:

Ber.	C 77.86 %,	H 7.15 %,	N 8.51 %;
Gef.	C 77.83 %,	H 7.08 %,	N 8.47 %.

2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-phenyl-N-methyl[1,3]diazepino[4',5',6'-d'',e'',f'''] phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydrodiisochinolin-1,3,9,11-tetraon (64a)



61a (100 mg, 0.115 mmol) wird in THF (30 mL) gelöst und mit KOH (10 %, 2.5 mL) versetzt. Nachdem sich die Lösung blau verfärbt hat, wird Dimethylsulfat (0.3 mL) zugetropft. Nach 3 h Rühren bei RT gibt man Wasser (100 mL) zu. Das ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, mit MeOH gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl₃) gereinigt.

Ausbeute: 90 mg (88 %) violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.80.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2952.8 m, 2922.3 s, 2854.5 m, 1688.8 s, 1645.9 s, 1588.8 s, 1528.5 w, 1486.3 w, 1462.8 w, 1424.1 w, 1404.1 w, 1332.2 s, 1253.5 m, 1219.9 w, 1179.2 w, 1099.5 w, 1023.2 m, 1016.0 w, 871.3 w, 808.0 m, 772.5 w, 746.0 m, 700.3 w, 600.0 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.81-0.84 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.39 (m, 32H, CH₂), 1.87-1.93 (m, 4H, β -CH₂), 2.26-2.33 (m, 4H, β -CH₂), 4.01 (s, 3H, CH₃) 5.19-5.24 (m, 2H, CH-N), 7.67-7.72 (m, 3H,

Experimenteller Teil

CH_{aryl}), 8.09-8.10 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.56-8.72 (m, 6H, H_{pery}), 10.74 ppm (d, 1H, ³J = 8.2Hz).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 39.0, 54.6, 121.1, 121.1, 122.4, 122.4, 123.4, 126.7, 127.7, 129.0, 129.0, 129.1, 130.4, 131.0, 131.4, 134.6, 144.2, 163.0, 163.9, 165.0 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{max} (E_{rel}) = 377.5 (0.11), 394.5 (0.11), 437.6 (0.13), 502.9 (0.18), 540.2 (0.53), 584.8 (1.00)

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 599.0 (1.00), 650.0 (0.44).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, E_{491 nm} = 0.0042 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

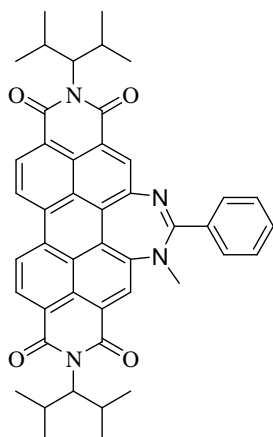
HRMS (C₅₈H₆₈N₄O₄):

Ber. m/z: 884.524;

Gef. m/z: 884.522.

Δ = 2 mmu

2,10-Bis-(diisopropylmethyl)-6-phenyl-N-methyl[1,3]diazepino[4',5',6'-d'',e'',f'']phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydrodiisochinolin-1,3,9,11-tetraon (64b)



61b (500 mg, 0.711 mmol) wird in THF (30 mL) gelöst und mit KOH (10 %, 10 mL) versetzt. Nachdem sich die Lösung blau verfärbt hat, wird Dimethylsulfat (1.0 mL) zugetropft. Nach 3 h Rühren bei RT gibt man Wasser (100 mL) zu. Das ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, mit MeOH gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl₃) gereinigt.

Ausbeute: 450 mg (88 %) metallisch glänzender, violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.22.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2960.4 m, 2871.7 m, 2360.1 w, 2340.8 w, 1692.9 m, 1649.2 m, 1587.7 s, 1573.9 w, 1525.7 w, 1481.8 w, 1462.4 w, 1423.1 w, 1404.1 w, 1375.3 w, 1328.9 s, 1245.9 m, 1223.2 w, 1195.9 w, 1169.3 w, 1126.0 w, 1087.9 w, 1050.3 w, 928.0 w, 900.2 w, 808.2 m, 781.3 w, 750.4 m, 707.1 w, 641.0 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.95-1.02 (m, 12H, CH₃), 1.13-1.18 (m, 12H, CH₃), 2.70-2.83 (m, 4H, β -CH), 4.03-4.04 (m, 3H, N-CH₃), 4.75-4.86 (m, 2H, CH-N), 7.68-7.70 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.06-8.09 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.58-8.74 (m, 5H, H_{peryl}), 10.71-10.74 ppm 1H, CH_{peryl}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 20.6, 20.7, 20.7, 29.0, 21.8, 21.9, 21.9, 21.9, 29.2, 29.4, 39.0, 39.1, 39.1, 39.1, 65.0, 65.1, 65.2, 65.4, 107.5, 107.6, 106.8, 106.9, 121.1, 122.1, 122.1, 121.2, 121.2, 121.2, 125.0, 125.0, 125.1, 123.4, 123.4, 122.5, 122.5, 127.1, 127.1, 123.5, 123.5, 122.6, 129.0, 129.0, 122.7, 122.7, 129.1, 129.1, 122.8, 122.8, 122.8, 131.0, 131.1, 130.2, 131.2, 131.2, 124.9, 130.4, 130.4, 130.4, 126.8, 126.8, 126.8, 135.0, 131.4, 130.5, 132.5, 128.9, 131.8, 130.9, 134.7, 134.7, 134.7, 134.8, 134.8, 134.8, 134.9, 134.9, 134.9, 144.3, 144.3, 144.3, 141.6, 141.9, 163.0, 163.0, 163.2, 164.2, 164.2, 165.3, 164.4, 165.4, 165.5, 165.6, 165.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{\max} (E_{rel}) = 378 (0.11), 395 (0.11), 438 (0.13), 503 (0.18), 540 (0.53), 585 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 599.0 (1.00), 650.0 (0.44).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 495 nm, $E_{495 \text{ nm}}$ = 0.0012 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS (C₄₆H₄₄N₄O₄):

Ber. m/z : 716.335;

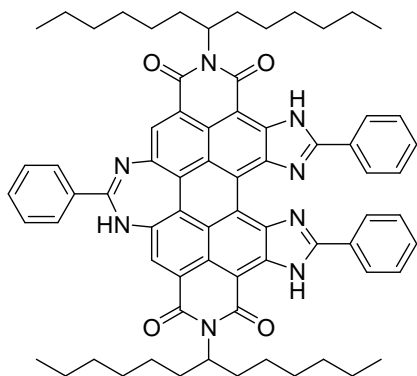
Gef. m/z : 716.335. Δ = 0 mmu

C₄₆H₄₄N₄O₄ [716.9]:

Ber. C 77.07 %, H 6.16 %, N 7.82 %;

Gef. C 76.85 %, H 6.11 %, N 7.72 %.

8,15-Bis-(1-hexylheptyl)-2''-phenyl[1,3]diazepino[4,5,6,7-d'',e'',f'']phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydroimidizo[4,5-h:4',5'-h']diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (72)



63 (200 mg, 203 μmol) und NaNH_2 (200 mg, 5.16 mmol) werden in Benzonitril (5 mL) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2N) und CHCl_3 (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird vom CHCl_3 befreit und anschließend wird im Vakuum Benzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in CHCl_3 aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl_3) gereinigt.

Ausbeute: 70 mg (31 %) schwarzer Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.20.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3263.7 bm, 2952.1 m, 2919.8 s, 2851.2 m, 2360.7 w, 2340.8 w, 1731.9 w, 1675.9 m, 1616.0 s, 1585.3 s, 1526.6 w, 1455.3 s, 1431.6 w, 1398.0 w, 1285.5 m, 1242.3 m, 1191.8 w, 1102.7 w, 1071.8 w, 1025.8 w, 977.6 w, 813.8 w, 777.3 w, 687.2 w cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.83-0.86 (m, 12H, CH₃), 1.24-1.46 (m, 32H, CH₂), 2.00-2.07 (m, 4H, β -CH₂), 2.35-2.45 (m, 4H, β -CH₂), 5.30-5.40 (m, 2H, CH-N), 7.50-7.55 (m, 5H, CH_{aryl}), 7.50-7.55 (m, 5H, CH_{aryl}), 7.63-7.72 (m, 5H, CH_{aryl}), 8.19-8.34 (m, 5H, CH_{aryl}), 8.88-8.93 (m, 1H, H_{peryl}), 11.07 (d, 1H, ³J = 8.0Hz), 11.71 ppm (s, 1H, N-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.1, 14.1, 22.6, 22.6, 27.2, 27.3, 27.3, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 127.7, 127.8, 128.0, 128.6, 129.4, 129.5, 129.8, 129.8, 129.9, 130.1, 130.7, 131.3, 131.8, 132.3, 133.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{\max} (E_{rel}) = 409 (0.23), 433 (0.31), 462 (0.36), 516 (0.31), 522 (0.22), 589 (0.23), 639 (0.50), 700 nm (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 721 (1.00), 797 (0.39).

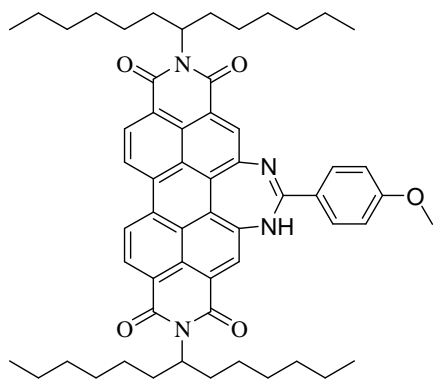
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 640 nm, $E_{640 \text{ nm}}$ = 0.0276 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 0.64.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 1106.7 (6) [M^+ +3H] , 1105.7 (20) [M^+ +2H], 1104.7 (50) [M^+ +H], 1103.7 (60) [M^+], 740.5 (20), 739.5 (45), 738.5 (35), 710.4 (14), 369.4 (18), 182.2 (23).

2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-(4-methoxyphenyl)-[1,3]diazepino[4',5',6'-d'',e''f'']phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydrodiisochinolin-1,3,9,11-tetraon (73)



59 (0.50 g, 0.66 mmol) und NaNH_2 (0.50 g, 12.8 mmol) werden in Anisolintril (20 g) bei 90 °C gelöst und anschließend auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2N) und CHCl_3 (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird vom CHCl_3 befreit und anschließend wird im Vakuum Benzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in CHCl_3 aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl_3) gereinigt.

Ausbeute: 137 mg (23 %) metallisch glänzender, violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.80.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3411.8 m, 2951.8 m, 2921.6 s, 2853.3 m, 1687.4 s, 1654.2 s, 1638.8 s, 1622.0 s, 1608.2 s, 1591.2 s, 1489.7 w, 1466.1 w, 1433.9 w, 1411.8 w, 1393.2 w, 1373.5 w, 1342.3 s, 1329.9 s, 1301.5 m, 1250.6 s, 1219.4 w, 1172.3 w, 1120.0 w, 1058.3 w, 1029.0 w, 840.2 w, 832.2 m, 809.0 m, 749.2 m, 726.8 w cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.81-0.85 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.40 (m, 32H, CH₂), 1.86-1.97 (m, 4H, β -CH₂), 2.24-2.37 (m, 4H, β -CH₂), 3.99 (s, 3H, CH₃), 5.18-5.30 (m, 2H, CH-N), 7.14 (d, 2H, ³J = 8.8Hz, CH_{aryl}), 8.22 (d, 2H, ³J = 8.7Hz, CH_{aryl}), 8.38-8.68 (m, 6H, H_{peryl}), 10.57 (d, 1H, ³J = 8.1Hz), 11.30 ppm (s, 1H, N-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.6, 114.8, 120.5, 120.8, 122.3, 123.3, 126.2, 126.5, 129.0, 129.5, 130.2, 134.8, 144.0, 157.2, 162.9, 163.8, 164.7, 164.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{\max} (ϵ) = 380.0 (7600), 399.0 (7500), 465.1 (15700), 482.1 (19800), 511.8 (16300), 548.1 (41100), 592.7 (73500).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 599.3 (1.00), 651.5 (0.43).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 465 nm, $E_{465 \text{ nm}}$ = 0.0033 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 1.00

HRMS (C₅₈H₆₉N₄O₅):

Ber. m/z : 901.528;

Gef. m/z : 901.530.

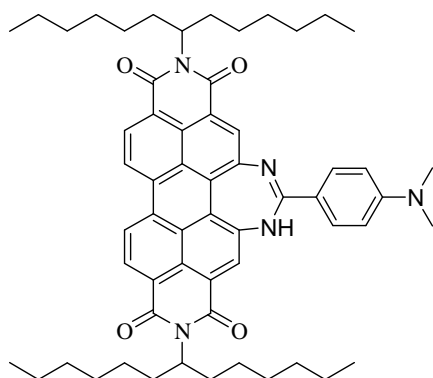
Δ = 2 mmu

C₅₈H₆₈N₄O₅ [901.2]:

Ber. C 77.30 %, H 7.61 %, N 6.22 %;

Gef. C 77.34 %, H 7.78 %, N 6.09 %.

2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-(4-dimethylaminophenyl)[1,3]diazepino[4',5',6'-d'',e'',f'']phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydroisochinolin-1,3,9,11-tetraon (74)



59 (0.20 g, 0.26 mmol) und NaNH_2 (0.20 g, 5.1 mmol) werden in 4-Dimethylaminobenzonitril (10 g) auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2N) und CHCl_3 (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird vom CHCl_3 befreit und anschließend wird im Vakuum Dimethylaminobenzonitril destillativ entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in CHCl_3 aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl_3) gereinigt. Der Farbstoff wird in Chloroform gelöst und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 23 mg (12 %) metallisch glänzender, violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.70.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3416.2 m, 3096.0 w, 2952.8 s, 2921.7 s, 2853.8 s, 2364.3 w, 1691.1 m, 1639.8 s, 1626.6 s, 1607.3 s, 1590.8 s, 1493.2 m, 1470.3 m, 1434.2 m, 1413.5 m, 1365.8 m, 1343.8 s, 1306.2 m, 1255.9 s, 1219.9 m, 1196.3 m, 1121.0 m, 1103.5 m, 1058.3 m, 1038.2 w, 949.8 w, 871.3 w, 809.8 m, 751.4 w, 619.1 w, 581.6 w cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82-0.87 (m, 12H, CH₃), 1.25-1.46 (m, 32H, CH₂), 1.88-1.99 (m, 4H, β -CH₂), 2.25-2.35 (m, 4H, β -CH₂), 3.17 (s, 6H, CH₃), 5.21-5.31 (m, 2H, CH-N), 6.87 (d, 2H, ³J=8.2Hz, CH_{aryl}), 8.15 (d, 2H, ³J=8.2Hz, CH_{aryl}), 8.46-8.73 (m, 5H, H_{peryl}), 10.65 (d, 1H, ³J=8.1Hz), 11.25 ppm (s, 1H, N-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.1, 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 31.8, 32.5, 40.4, 54.6, 112.1, 120.8, 122.1, 123.4, 126.1, 126.6, 129.2, 129.3, 130.0, 130.8, 134.7, 134.9, 135.0, 144.8, 152.6, 161.8, 164.0, 165.0 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{\max} (E_{\max}) = 396.0 (0.20), 513 (sh, 0.67), 544 (1.0), 594 (sh, 0.91), 616 nm (0.98).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 740.2 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 465 nm, $E_{465 \text{ nm}}$ = 0.0476 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 0.72

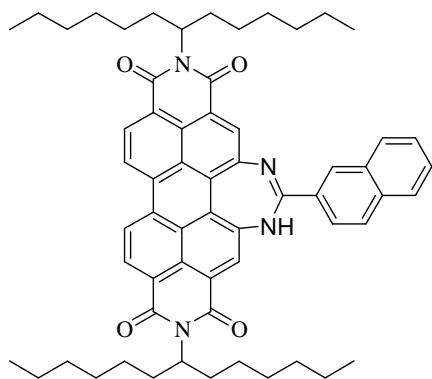
HRMS (C₅₉H₇₁N₅O₄):

Ber. m/z : 913.550;

Gef. m/z : 913.549.

Δ = 1 mmu

**2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-(2-naphthyl)-[1,3]diazepino[4',5',6'-d'',e''f'']
phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydrodiisochinolin-1,3,9,11-
tetraon (75)**



59 (200 mg, 0.264 mmol) und NaNH_2 (1.00 g, 5.12 mmol) werden in 2-Naphthylnitril (8 g) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2N) und CHCl_3 (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird vom CHCl_3 befreit und anschließend wird im Vakuum 2-Naphthylnitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in CHCl_3 aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl_3) gereinigt.

Ausbeute: 66 mg (27 %) violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.90.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3409.1 m, 2953.2 m, 2922.7 s, 2853.1 m, 1690.6 s, 1655.7 s, 1640.2 s, 1624.2 s, 1607.6 w, 1591.4 s, 1527.4 w, 1507.9 w, 1458.7 w, 1432.3 w, 1411.5 w, 1379.2 w,

Experimenteller Teil

1343.4 s, 1343.4 m, 1248.2 m, 1220.4 w, 1179.01 w, 1120.0 wm, 974.1 m, 872.0 w, 852.3 m, 810.3 m, 749.3 m, 727.9 w, 632.3 w, 581.2 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.81-0.87 (m, 12H, CH_3), 1.27-1.50 (m, 32H, CH_2), 1.89-2.04 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.26-2.44 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.20-5.34 (m, 2H, CH-N), 7.52-7.64 (m, 2H, CH_{aryl}), 7.81-8.00 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.32-8.37 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.46-8.72 (m, 6H, H_{peryl}), 10.61 (d, 1H, $^3J=8.2\text{Hz}$), 11.54 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.5, 54.6, 120.9, 122.2, 122.4, 123.0, 123.3, 124.0, 124.8, 125.2, 126.4, 126.4, 127.2, 127.6, 128.0, 128.3, 128.9, 129.0, 129.2, 130.1, 130.4, 130.8, 139.9, 132.9, 134.5, 134.6, 134.62, 139.1, 143.8, 157.1, 163.7, 164.7, 164.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3):

λ_{max} (E_{rel}) = 384.4 (0.14), 451.8 (0.20), 476.6 (0.23), 507.5 (0.19), 545.6 (0.54), 591.2 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 603.0 (1.00), 655.5 (0.46).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$, $E_{465\text{nm}} = 0.0013 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **59** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

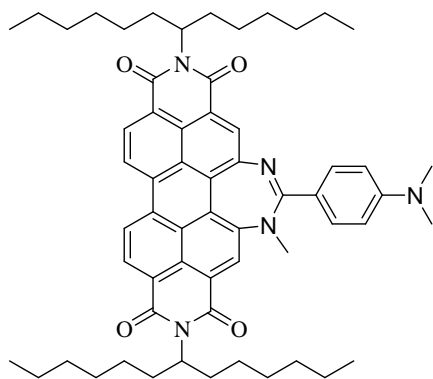
HRMS ($\text{C}_{61}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4$):

Ber. m/z: 920.524

Gef. m/z: 920.522.

$\Delta = 2 \text{ mmu}$

**2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-(4-dimethylaminophenyl)-N-methyl[1,3]diazepino
[4',5',6'-d'',e'',f'']phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydro-
diisochinolin-1,3,9,11-tetraon (76)**



74 (15 mg, 16 μmol) wird in THF (3 mL) gelöst und mit KOH (10 %, 0.3 mL) versetzt. Anschließend wird Dimethylsulfat (0.1 mL) zugetropft. Nach 3 h Rühren bei RT gibt man Wasser (100 mL) zu. Das ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, mit MeOH gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl_3) gereinigt.

Ausbeute: 10 mg (68 %) blauer Farbstoff

Schmelzpunkt: $>300\text{ }^\circ\text{C}$

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.70.

UV/Vis (CHCl_3):

$$\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 544 (0.84), 608 \text{ nm} (1.00).$$

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 742 \text{ nm} (1.00).$

Fluoreszenzquantenausbeute

$$(\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}, E_{491 \text{ nm}} = 0.042 \text{ cm}^{-1}, \text{Referenz: } \mathbf{59} \text{ mit } \Phi = 1.00): 0.72$$

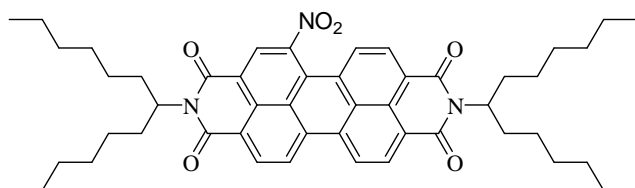
HRMS (C₆₀H₇₃N₅O₄): Ber. *m/z*: 927.566;
 Gef. *m/z*: 927.566. $\Delta = 0$ mmu

4.8.1. Alternativer Syntheseweg für 61

Distickstofftetraoxid

Festes Blei(II)nitrat (100 g, 302 mmol) wird in einem Rundkolben mit dem Bunsenbrenner stark erhitzt und die entstehenden nitrosen Gase solange in einen Vorlagekolben mit Dichlormethan (1000 mL) geleitet, bis die Dichlormethan-Lösung gesättigt ist.

1-Nitro-N,N'-bis-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bisimid (66) ^[62]



59 (3.00 g, 3.97 mmol) wird in Dichlormethan (200 mL) vorgelegt. Methansulfonsäure (2 mL, 30.8 mmol) wird als Katalysator im Überschuss zugegeben. Zu dieser intensiv roten Lösung wird soviel einer Lösung von Distickstofftetraoxid in Dichlormethan unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft, bis mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung zum Produkt nachgewiesen werden konnte. Dabei erfolgt ein Farbumschlag der Lösung nach Dunkelrot. Nach Zugabe von Wasser (100 mL) werden die Phasen getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Man filtriert und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird in etwas Chloroform gelöst und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. Man erhält das Produkt als dunkelroten, metallisch-glänzenden Feststoff.

Ausbeute: 2.41 g (76 %)

Schmelzpunkt: 120 °C.

R_f (Kieselgel/ CHCl_3): 0.8.

IR (ATR):

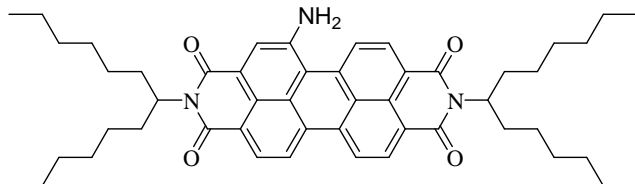
$\tilde{\nu}$ = 3048 w, 2955 s, 2927 s, 2857 s, 1703 s, 1661 s, 1596 s, 1537 s, 1457 m, 1427 m, 1405 s, 1337 s, 1251 s, 1209 w, 1179 m, 1112 w, 973 w, 920 w, 855 w, 812 m, 746 cm^{-1} m.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C)

δ = 0.83 (t, 6H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.10-5.20 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 8.25 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.59 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.71-8.77 (m, 5 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 523 (1.0), 490 nm (0.67).

1-Amino- N,N' -bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (67) ^[62]



66 (2.41 g, 3.01 mmol) wird in THF (100 mL) gelöst und die dunkelrote Lösung mit Eisen-Pulver (0.350 g, 6.27 mmol) und konzentrierter Salzsäure (11 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Rühren 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt, wobei nach 10 Minuten ein Farbumschlag von dunkelrot nach Dunkelblau zu beobachten ist. Nach Abkühlen wird durch Zugabe von Wasser (500 mL) der Farbstoff gefällt und abfiltriert. Das Rohprodukt wird in etwas Chloroform gelöst und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als sehr feinen, amorphen Feststoff.

Ausbeute: 2.08 g (72.1 %).

Schmelzpunkt: 92-94 °C.

R_f (Kieselgel/ CHCl_3): 0.3.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3350 cm^{-1} m, 3242 m, 3047 w, 2954 s, 2926 s, 2856 s, 1694 s, 1653 s, 1616 m, 1590 s, 1573 m, 1510 m, 1463 m, 1429 s, 1397 m, 1373 m, 1339 s, 1311 m, 1269 m, 1252 m, 1178 m, 1122 w, 1084 m, 1062 w, 979 w, 846 w, 809 m, 750 w, 725 cm^{-1} w.

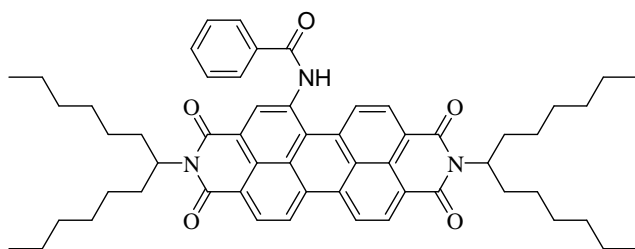
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C)

δ = 0.83 (t, 6H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.10-5.20 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$, NH_2), 8.17 (s, 1 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.49-8.55 (m, 3 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.64 (s, 2 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.87 ppm (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 571 (1.0), 420 nm (0.32).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 684 nm.

1-Benzamidyl- N,N' -bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (68)



Zu einer Lösung aus **67** (0.24 g, 0.31 mmol) in Dioxan (60 mL) wird Benzoylchlorid (1.00 g, 7.10 mmol) in Dioxan (10 mL) gelöst getropft. Das Reaktionsgemisch wird insgesamt 7 h bei 100 °C unter Rückfluß gerührt. Nach 2 h wird noch einmal die gleiche Menge an Benzoylchlorid zugegeben. Das Ende der Reaktion wird mittels DC überwacht. Das Rohprodukt wird abfiltriert. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie. Dabei dient Dichlormethan als Laufmittel und Kieselgel als stationäre Phase. Nach einem roten Vorlauf aus nicht umgesetzten Edukt wird

das pinke Produkt eluiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Nach abfiltrieren wird es im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 125 mg (46 %) pinker Farbstoff.

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2) = 0.53

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3212.5 w, 2952.1 m, 2921.4 s, 2853.3 m, 1697.0 s, 1654.9 s, 1591.4 m, 1527.1 w, 1503.1 w, 1482.2 w, 1466.4 m, 1455.4 m, 1407.9 m, 1362.2 w, 1326.9 s, 1267.5 m, 1246.2 m, 1175.6 m, 1106.9 w, 1025.0 w, 971.7 w, 940.7 w, 896.9 w, 845.5 w, 809.2 m, 745.5 w, 702.2 w, 686.8 w, 614.9 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.82 (t, 3J = 7.0 Hz, 12H, CH_3), 1.16-1.35 (m, 33H, CH_2 und NH), 1.79-1.85 (m, 4H, β - CH_2), 2.15-2.25 (m, 4H, β - CH_2), 5.10-5.19 (m, 2H, α -CH), 7.59 (t, 3J = 7.7 Hz, 2H, Phenyl), 8.04 (d, 3J = 7.3 Hz, 1H, Phenyl), 8.45 (s, 2H, Phenyl), 8.52 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.60-8.64 (m, 2H, Phenyl), 8.79 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.97-8.99 ppm (m, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 31.8, 32.3, 54.8, 54.9, 122.5, 123.7, 125.6, 127.0, 127.5, 128.0, 129.2, 132.9, 133.2, 134.3, 134.3, 135.2, 135.2, 165.8 ppm

UV/Vis (CHCl_3):

λ_{max} (E_{rel}) = 274 (0.51), 313 (0.29), 380 (0.12), 419 (0.12), 498 (0.71), 531 nm (1.0).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 599 nm.

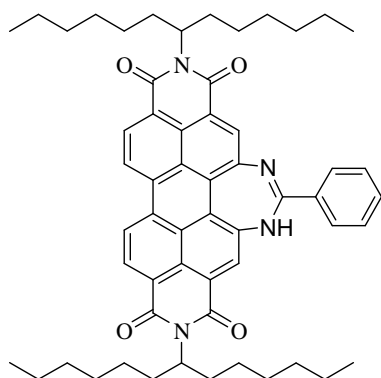
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 500 nm, E_{500nm} = 0.0376 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 0.81.

HRMS (C₅₇H₆₇N₃O₅): Ber. m/z: 873.508;
 Gef. m/z: 873.508. Δ = 0 mmu

C₅₇H₆₇N₃O₅ [874.16]: Ber. C 78.32 %, H 7.73 %, N 4.81 %;
 Gef. C 77.97 %, H 7.43 %, N 4.73 %.

**2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6'-d'',e'',f'']
 phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahydrodiisochinolin-1,3,9,11-
 tetraon (61a)**

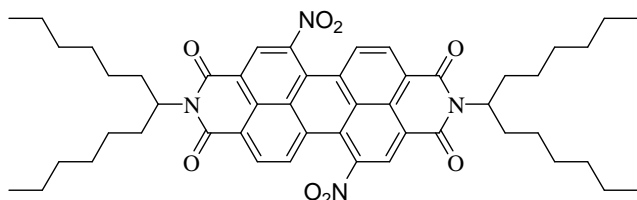


68 (100 mg, 0.110 mmol) und NaNH₂ (100 mg, 2.56 mmol) werden in Benzonitril (250 mL) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2N) und CHCl₃ (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird vom CHCl₃ befreit und anschließend wird im Vakuum Benzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in CHCl₃ aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl₃) gereinigt.

Ausbeute: 60 mg (57 %) metallisch glänzender, violetter Farbstoff

Erschöpfende Nitrierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (69)^[62]



59 (3.19 g, 4.23 mmol) wird in wenig Dichlormethan gelöst. Es wird Methansulfonsäure (etwa 2 ml) und Distickstofftetroxid-Lösung zugegeben und unter Bestrahlung mit Licht (80 W) 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Versetzen mit Wasser (100 ml) gestoppt und die Mischung mehrfach mit Chloroform (jeweils 100 ml) extrahiert. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Man erhält ein Gemisch aus 1,6-Dinitroperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**69a**) und 1,7-Dinitroperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**69b**) als tiefroten Feststoff. Eine Trennung dieser beiden Isomere gelang aufgrund identischer R_f -Werte nicht.

Ausbeute: 2.72 g (76.1 %).

R_f (Kieselgel/ CHCl_3): 0.7.

IR (ATR):

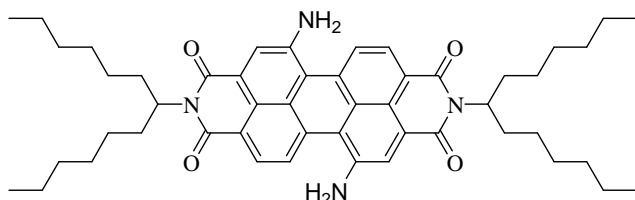
$\tilde{\nu}$ = 3047 w, 2978 m, 2927 s, 2857 m, 1705 s, 1664 s, 1599 s, 1542 s, 1427 w, 1407 m, 1335 s, 1251 m, 812 m, 743 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C)

δ = 0.83 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.10-5.20 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 8.31 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.33 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.66 – 8.70 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.83 (s, 2 H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 520 (1.0), 491 (0.73), 450 nm (0.26).

Reduktion von Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (70)^[62]



Ein Gemisch aus **69a** und **69b** (1.00 g, 1.19 mmol) wird in Ethanol (150 ml) unter Rückfluss gesiedet und damit in Lösung gebracht. Nach Zugabe von Eisenpulver (500 mg, 8.93 mmol) und Salzsäure (konz., 5.00 ml) wird 30 min gerührt. Die Reaktion wird mit 500 ml Wasser gestoppt, eine Stunde weiter bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und mit Dichlormethan über Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 814 mg (87.6 %).

Schmelzpunkt: 146 – 148 °C.

R_f (Kieselgel/CHCl₃):0.2.

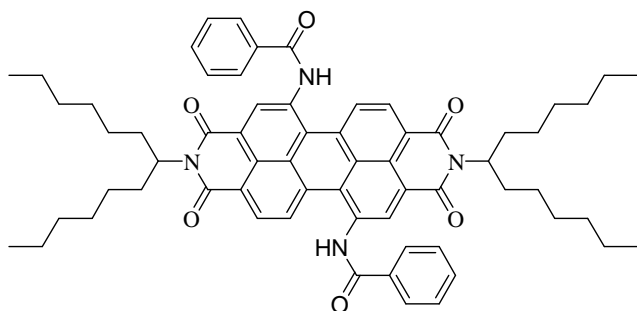
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3441 s br., 3360 s, 3250 m, 2954 m, 2926 s, 2857 m, 1691 s, 1646 s, 1588 s, 1552 w, 1530 w, 1515 w, 1455 m, 1422 m, 1393 m, 1339 s, 1272 m, 1246 w, 1185 w, 1107 w, 984 w, 873 m, 806 m, 778 w, 755 m, 723 w, 574 cm⁻¹ w.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{max} (E_{rel}) = 611 (1.0), 581 sh (0.90), 506 sh (0.32), 432 (0.16), 402 (0.25), 384 nm (0.19).

Umsetzung von Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (70) mit Benzoylchlorid



Zu einer Lösung aus **70a** und **70b** (1.00 g, 1.27 mmol) in Dioxan (100 mL) wird Benzoylchlorid (2.00 g, 14.2 mmol) in Dioxan (10 mL) gelöst getropft. Das Reaktionsgemisch wird insgesamt 7 h bei 100 °C unter Rückfluß gerührt. Alle weiteren 2 h werden gleiche Mengen an Benzoylchlorid (2.00 g) zugegeben. Das Ende der Reaktion wird mittels DC überwacht. Nach Einengen der Reaktionslösung und Abdestillieren des Benzoylchlorids erfolgt die Reinigung des Rohprodukts über Säulenchromatographie. Dabei dient Chloroform als Laufmittel und Kieselgel als stationäre Phase. Nach einigen Vorfraktionen wird das pinke Produkt eluiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird im Feinvakuum bei 200 °C von einer farblosen Flüssigkeit befreit.

Ausbeute: 450 mg (35 %) metallisch glänzender Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.05.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3222.2 m, 2952.2 m, 2922.0 s, 2854.0 m, 1699.4 s, 1654.9 s, 1592.0 s, 1502.4 w, 1478.9 w, 1455.4 w, 1409.3 w, 1322.4 s, 1267.3 m, 1243.3 m, 1180.4 w, 1108.0 w, 1026.1 w, 895.7 w, 862.1 m, 809.1 w, 749.4 m, 704.0 m, 585.4 w cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.82-0.86 (m, 12H, CH₃), 1.11-1.26 (m, 32H, CH₂), 1.80-2.10 (m, 8H, β -CH₂), 4.90-5.02 (m, 2H, CH-N), 7.48-7.66 (m, 5H, CH_{aryl}), 7.87-7.92 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.18-8.22 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.58-8.80 ppm (m, 6H, H_{peryl})

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 14.1, 14.1, 14.1, 22.6, 22.6, 22.6, 27.0, 27.0, 29.3, 29.3, 29.4, 31.7, 31.7, 31.7, 32.1, 32.3, 54.8, 55.2, 124.8, 125.1, 126.1, 126.1, 127.4, 127.7, 127.9, 128.3, 128.3, 128.3, 128.3, 128.8, 128.8, 128.8, 128.8, 129.2, 129.4, 130.3, 131.0, 132.7, 133.7, 135.4, 162.4, 163.0, 164.1, 165.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{\max} (E_{rel}) = 387 (0.36), 544 nm (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 615 nm.

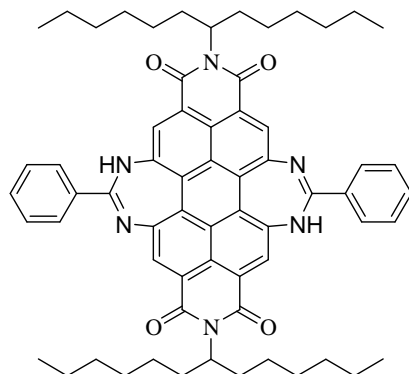
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 510 nm, $E_{510 \text{ nm}}$ = 0.0376 cm⁻¹, Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 0.53

MS (EI):

m/z (%) = 995.6 [M^+ + 2H] (6), 994.6 [M^+ + H] (16), 993.6 [M^+] (22), 874.2 (9).

8,15-Bis-(1-hexyl-heptyl)-phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydro-imidizo[4,5-h:4',5'-h']diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (62)



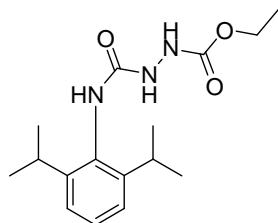
71a und **71b** (100 mg, 0.10 mmol) und NaNH_2 (100 mg, 2.56 mmol) werden in Benzonitril (250 mL) suspendiert und auf $165\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2N) und CHCl_3 (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird vom CHCl_3 befreit und anschließend wird im Vakuum Benzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in CHCl_3 aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl_3) gereinigt. Der eluierte Farbstoff wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 30 mg (27 %) schwarzer Farbstoff

4.9. Synthese von S13 grün-Derivaten

4-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-(ethoxycarbonyl)semicarbazid (80) ^[58]



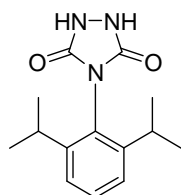
Zu einer Lösung von Ethylcarbazat (2.56 g, 24.6 mmol) in Benzol (40 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (**78**, 5.00 g, 24.6 mmol) in Benzol (40 mL) zugetropft und anschließend 3 h lang unter einer Argon-Atmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels entstand ein farbloser Feststoff, der in Ethylacetat (60 mL) gelöst wurde. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat auf 20 mL reduziert und zum Abkühlen ins Eisbad gestellt. Unter starkem Rühren wurde Hexan (45 mL) zugegeben, wodurch sich ein Niederschlag bildete. Nachdem der Niederschlag über Nacht bei 4 °C gealtert war, wurde er abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.94 g (92 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 127 °C (Lit.^[58]: 127-128 °C)

¹H-NMR (200 MHz, d₆-Aceton, 23 °C):

δ = 1.04-1.30 (m, 15H, CH₃), 3.32 (hept, 2H, ³J = 7.2 Hz, CH), 4.16 (q, 2H, ³J = 6.8 Hz, CH₂), 7.10-7.22 (m, 3H, H_{aryl}), 7.24 (s, 1H, NH), 7.55 (s, 1H, NH), 8.14 ppm (s, 1H, NH).

4-(2,6-Diisopropylphenyl)urazol (81)^[58]

Zu einer Natriummethanolat-Lösung (31.6 g, 21 % wt) wird eine Lösung von 4-(2,6-Diisopropylphenyl)-1-(ethoxycarbonyl)semicarbazid (**79**, 6.00 g, 19.5 mmol) in Ethanol (50 mL) unter Rühren und Stickstoff-Atmosphäre zügig getropft. Nachdem die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluss gekocht hat, wird sie abgekühlt und mit einer ethanolischen HCl-Lösung (1 M, 50 mL) versetzt. Das ausgefallene NaCl wird abfiltriert und gewaschen. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird der Feststoff aus Ethylacetat umkristallisiert. Nach dem Abfiltrieren wird die Mutterlauge eingengt, um zusätzliches Produkt zu erhalten.

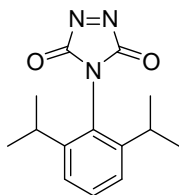
Ausbeute: 3.29 g (65 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 268 °C (Lit^[58]: 268-269 °C)

¹H-NMR (200 MHz, d₆-Aceton, 23 °C):

δ = 1.24 (d, 12H, ³J = 6.9 Hz, CH₃), 2.84 (hept, 2H, ³J = 7.2 Hz, CH), 7.28-7.48 (m, 3H, H_{aryl}), 9.14 ppm (s, 1H, NH).

4-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion (82) ^[58]



4-(2,6-Diisopropylphenyl)urazol (3.00 g, 11.5 mmol) wird in Dichlormethan (100 mL) suspendiert. Anschließend wird soviel gesättigte N₂O₄-Lösung (CH₂Cl₂) zugegeben bis sich das Edukt vollständig gelöst hat und die Lösung rotviolett gefärbt hat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels ist keine weitere Aufreinigung notwendig.

Ausbeute: 2.88 g (97 %) rotvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR (200 MHz, d₆-Aceton, 23 °C):

δ = 1.16 (d, 12H, ³J = 6.8 Hz, CH₃), 2.33 (hept, 2H, ³J = 6.8 Hz, CH), 7.26-7.55 ppm (m, 3H, H_{aryl}).

HRMS (C₁₄H₁₇N₃O₂): Ber. *m/z*: 259.131;

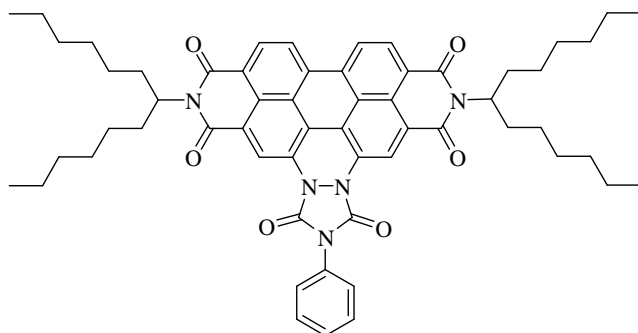
Gef. *m/z*: 259.130.

Δ = 1 mmu

Reaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion ^[68]

59 (0.43 g, 0.57 mmol) und Chloranil (0.14 g, 0.57 mmol) werden bei 140 °C in Toluol gelöst. In der Hitze wird portionsweise 4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5-dion (1.00 g, 5.70 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch über nach bei 140 °C unter Rückfluß gerührt. Das Toluol wird entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. Dabei wird Chloroform als Elutionsmittel und Kieselgel als stationäre Phase verwendet. Es wird zuerst nicht umgesetztes Edukt eluiert, dann das grüne Produkt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in wenig Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt. Nach abfiltrieren wird das Produkt bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (77a)



Ausbeute: 0.29 g (55 %).

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel/CHCl₃): 0.2.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3104 w, 2955 s, 2928 s, 2857 s, 1773 m, 1727 s, 1702 s, 1662 s, 1600 s, 1578 s, 1502 s, 1458 m, 1422 s, 1394 s, 1378 s, 1339 s, 1301 s, 1282 m, 1243 m, 1207 w, 1179 w, 1146

w, 1119 w, 1087 w, 976 w, 928 w, 850 w, 809 m, 744 m, 730 m, 687 w, 645 w, 537 w, 504 cm⁻¹ w.

¹H-NMR (200 Hz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.83 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 1.23-1.36 (m, 16H, CH₂), 1.85–1.90 (m, 2H, β -CH₂), 2.22–2.29 (m, 2H, β -CH₂), 5.17–5.22 (m, 1H, α -CH), 7.50 (t, 2 H, ³J = 7.2 Hz, H_{aryl}), 7.58 (t, 1 H, ³J = 7.2 Hz, H_{aryl}), 7.65 (t, 2 H, ³J = 7.2 Hz, H_{aryl}), 8.30 (d, 2 H, ³J = 7.5 Hz, H_{perylene}), 8.43, (d br., 2 H, ³J = 7.5 Hz, H_{perylene}), 9.35 ppm (s br., 2 H, H_{perylene}).

UV/Vis (CHCl₃):

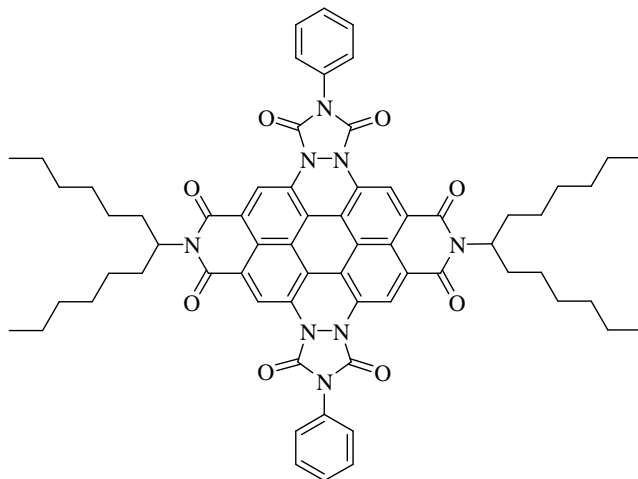
λ_{\max} (*E*_{rel}) = 692 sh (0.23), 648 (0.28), 443 (0.43), 419 (0.23), 396 (0.13), 357 sh (0.19), 347 (0.20), 298 sh (0.92), 291 nm (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 784 nm.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 929 (23), 928 (68), 927 (100) [*M*⁺].

1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis-(1-hexylheptylimid) (78a)



Ausbeute: 657 mg (19.9 %).

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel/CHCl₃): 0.1.

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3110 w, 2955 m, 2927 m, 2856 m, 1776 m, 1731 s, 1704 m, 1662 s, 1603 m, 1574 m, 1500 s, 1459 m, 1431 m, 1400 s, 1367 s, 1301 s, 1231 m, 1175 m, 1075 w, 1026 w, 984 w, 924 m, 837 w, 808 m, 753 m, 730 m, 688 w, 643 m, 600 w, 546 w, 504 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (200 Hz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 0.83 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 1.20-1.36 (m, 16H, CH₂), 1.75–1.85 (m, 2H, β -CH₂), 2.21–2.22 (m, 2H, β -CH₂), 5.03–5.12 (m, 1H, α -CH), 7.47-7.51 (m, 2H, H_{aryl}), 7.53-7.56 (m, 2H, H_{aryl}), 7.57-7.62 (m, 4H, H_{aryl}), 9.06 ppm (s, 4H, H_{perylene}).

UV/Vis (CHCl₃) :

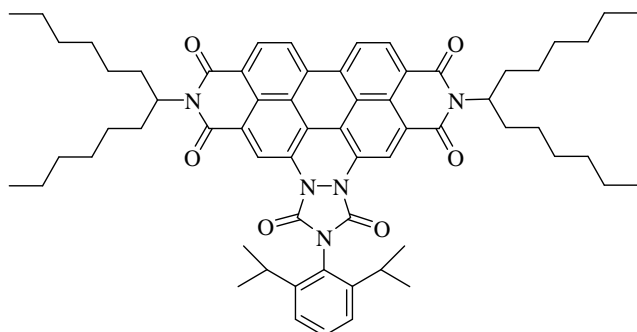
λ_{\max} (*E*_{rel}) = 780 (0.19), 706 (0.15), 644 sh (0.07), 443 (0.01), 418 (0.03), 395 (0.04), 357 sh (0.13), 310 nm (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃) : $\lambda_{\text{max}} = 836 \text{ nm}$.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%): 1100 (22) [M^+], 918 (14) [$M^+ - C_{13}H_{27}$], 736 (6) [$M^+ - 2x C_{13}H_{27}$].

11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid)-11,12-(2,6-diisopropylphenyl)imid (77a)



Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (0.44 g, 0.58 mmol) und Chloranil (0.14 g, 0.58 mmol) werden in Toluol bei 110 °C gelöst. In der Hitze wird portionsweise 4-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion (1.50 g, 5.8 mmol) zugegeben und über Nacht bei 140 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie. Hierbei dient Kieselgel als stationäre Phase und Chloroform als Laufmittel. Das immer noch verunreinigte Produkt wird nochmals säulenchromatographisch aufgereinigt, diesmal mit einem 2:1-Gemisch aus Chloroform/iso-Hexan als Laufmittel. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das grüne Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Nach dem Abfiltrieren wird das Produkt im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 0.13 g (22 %) grüner Farbstoff

Schmelzpunkt: >300 C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.47

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3090.0 w, 2954.5 m, 2922.7 s, 2853.2 m, 1770.2 w, 1722.1 s, 1698.9 m, 1690.3 m, 1660.9 s, 1650.2 m, 1598.8 m, 1575.4 m, 1509.3 w, 1466.6 w, 1454.9 w, 1420.1 w, 1389.7 s, 1374.0 s, 1336.9 s, 1293.6 s, 1280.6 m, 1240.6 m, 1170.1 w, 1108.7 w, 1071.4 w, 1054.6 w, 975.5 w, 927.6 w, 849.7 w, 809.4 m, 743.7 m, 739.3 m, 658.5 w, 613.8 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

δ = 0.83 (t, 3J = 7.1 Hz, 12H, CH_3), 1.18-1.33 (m, 4H, CH_2 und CH_3 , Isopropyl), 1.79-1.84 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.16-2.22 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.77 (septett, 3J = 6.9 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{Isopropyl}}$), 5.12 (tt, 3J = 6.9, 3J = 9.4 Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.35 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H, Phenyl), 7.54 (t, 3J = 7.9 Hz, 1H, Phenyl), 8.41 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.49-4.51 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 9.40-9.44 ppm (m, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C):

δ = 14.0, 22.6, 24.0, 26.9, 29.2, 29.4, 31.7, 123.9, 124.4, 124.8, 125.4, 126.7, 133.2, 147.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 655 (0.27), 443 (0.43), 418 (0.24), 394 (0.13), 349 (0.20), 292 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 582 nm (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0076 cm^{-1} , Referenz: **59** mit Φ = 1.00): 0.03

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_5$): Ber. m/z : 1101.587;
Gef. m/z : 1011.587. Δ = 0 mmu

5. ANHANG

5.1. Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen

Die in der Arbeit synthetisierten und diskutierten Verbindungen wurden, soweit möglich nach der Nomenklatur der International Union of Pure and Applied Chemistry benannt, die üblicherweise nach dem Hantzsch-Widmann-Patterson-System durchgeführt wird. Gerade bei Perylenfarbstoffen ist dies jedoch nicht immer eindeutig und korrekt möglich. So wird der systematische Namen der monochromophoren Perylenbisimide normalerweise auf den größten Heterocyclus, in diesem Fall also ein Isochinolin, zurückgeführt. Bei größeren Strukturen oder gerade auch der Kombination von mehreren Chromophoren gelingt die systematische Nomenklatur jedoch häufig nicht mehr. Daher wurde bei einigen Beispielen die vereinfachte und in der Literatur bekannte Perylennomenklatur verwendet. Zur systematischen Benennung der diskutierten Verbindungen wurde zur Unterstützung das Programm AutoNom 2000 für MDL ISIS/Draw in der Version 2.5 verwendet.

5.2. Verwendete Einheiten und Abkürzungen

bzw.:	beziehungsweise
°C:	Temperaturskala in Grad Celsius
δ:	Chemische Verschiebung gegen den jeweiligen Standard; gemessen in ppm
EI:	Elektronenstoß Ionisation
ESPT:	Excited State Intermolekular Proton Transfer
GPC:	Gel-Permeation-Chromatographie
IR:	Infrarot
mg:	Milligramm = 10^{-3} g
MHz:	Megahertz = 10^6 Hertz
MMA:	Methmethacrylat
μmol:	Mikromol = 10^{-6} Mol
ml:	Milliliter = 10^{-3} Liter
mmol:	Millimol = 10^{-3} Mol
NMR:	Magnetische Kernresonanz
ppm:	Parts per million
proz.:	prozentig
R_f:	Retentionsfaktor
s, d, t, m:	Singulett, Dublett, Triplett, Multiplett
TICT:	Twisted Intramolecular Charge Transfer
UV/Vis:	Absorptionsspektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
UV:	Ultraviolet
w, m, s:	Schwach (= weak), Mittel (= medium), Stark (= strong)

5.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Mesomere Grenzstruktur des 1,3-Dipols <i>a-b-c</i>	7
Abbildung 2: Wichtige 1,3-Dipole	8
Abbildung 3: Mechanismus der Susuki-Kupplung	13
Abbildung 4: Allg. Formel des Isoxazolidin-Rings	19
Abbildung 5: Anlagerungsmöglichkeiten des Alkens an das Nitron	19
Abbildung 6: <i>trans</i> - bzw. <i>cis</i> -Addukt zwischen 19 und Styrol	20
Abbildung 7: Ausschnitte des ¹ H-NMR von 21a bzw. 21b	21
Abbildung 8: Addukt zwischen 19 und MMA	25
Abbildung 9: Aufspaltungsmuster von H _a -H _c bei 23	25
Abbildung 10: Addukt zwischen 19 und Crotonsäuremethylester	27
Abbildung 11: Aufspaltungsmuster der Protonen H ₁ -H ₃ von 24	27
Abbildung 12: Allg. Reaktion von Aziden mit Alkinen	32
Abbildung 13: Mechanismus der Klick-Reaktion	33
Abbildung 14: Vorgeschlagenter Mechanismus der Ru-katalysierten <i>1,3-Dipolaren Cycloaddition</i>	45
Abbildung 15: UV- und Fluoreszenzspektrum von 54 und 55a	51
Abbildung 16: Konzentrationsabhängige Fluoreszenz von 55a	52
Abbildung 17: Vergleich der UV/Vis-Spektren von 61, 62, 63 und 72	62
Abbildung 18: Ausschnitt des ¹ H-NMR von 61a	63
Abbildung 19: COSY-Spektrum von 61a	64
Abbildung 20: quantenmechanisch berechnete Molekülgeometrie von 64a	67
Abbildung 21: Spektroskopische Daten von 61	70
Abbildung 22: ESPT von 61	71
Abbildung 23: Spektroskopische Daten von 62	73
Abbildung 24: Vergleich zwischen 62 und 71	76
Abbildung 25: Spektroskopische Daten von 63 und zweifach deprotiertem 63	78
Abbildung 26: Vergleich des UV/Vis-Spektrums von 61, 62, 63 und 72	81
Abbildung 27: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von 72 mit und ohne DBU	82
Abbildung 28: Vergleich der UV/VIS-Spektren von 61, 73, 74	84
Abbildung 29: Vergleich der UV/VIS-Spektren von 74 (neutral, TFA und DBU)	85
Abbildung 30: UV/VIS- und Fluoreszenzspektrum von 74 in Chloroform	86
Abbildung 31: Vergleich zwischen 74 und 76	88
Abbildung 32: Fluoreszenz von 74 in unterschiedlichen Lösungsmitteln	89
Abbildung 33: Vergleich der UV-Spektren zwischen 76a und 76b	93

6. LITERATURVERZEICHNIS

- 1 J. F. W. Herschel, *Phil. Trans.* **1945**, 143-45 & 147-53.
- 2 G. G. Stokes, *Phil. Trans.* **1852**, 142, 463-562.
- 3 G. G. Stokes, *Phil. Trans.* **1853**, 143, 385-96.
- 4 P. J. Macquer, *Dictionaire de Chymie* 1779, 462.
- 5 M. Robbins, *Fluorescence: Gems and Minerals under Ultraviolet Light: Geoscience Press, Inc., Phoenix, Arizona*, **1994**, 374.
- 6 W. Rettig, B. Strehmal, S. Schrader, H. Seifert, *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*, Springer Verlag Berlin, **1999**.
- 7 H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28 (10), 716–718.
- 8 M. Kardos, D. R. P. 276357, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, 12, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, 8, 3243.
- 9 G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* 1130099, 14. Oktober **1959**; *Chem. Abstr.* **1962**, 57, P11346f.
- 10 A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927–2934.
- 11 S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225–230.
- 12 H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 5, 733–748.
- 13 H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309–1343.
- 14 S. Demmig, H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 4007618.0, 10. März 1990 [*Chem. Abstr.* **1990**, 116, P117172n].
- 15 H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, 44A, 1189–1193.
- 16 R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 742-754.
- 17 S. Chandrasekhar, C. Rao, C. Nagesh, C. Reddy, B. Sridhar, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 5869-5872.
- 18 ⁴ R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2004**, 667ff.
- 19 H. Becker, *Organikum*, 22. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**, 323ff.
- 20 W. Korytnyk, N. Angelino, C. Dave, L. Caballas, *J. Med. Chem.* **1978**, 21 (6), 507-13.
- 21 H. Langhals, T. Becherer, J. Lindner, A. Obermeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4328-4336.

-
- 22 M. A. Ismail, A. Batista-Parra, Y. Miao, W. D. Wilson, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 6718-6726.
- 23 T. Becherer, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- 24 L. Tian, G. Xu, Y. Ye, L. Liu, *Synthesis* **2003**, *9*, 1329-34.
- 25 K. S. Chan, M. L. Yeung, W. Chan, R. Wang, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1741-1747.
- 26 H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 998.
- 27 R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck, H. Seidl, *Chem. Ber.* **1968**, *101* (7), 2548-2558.
- 28 A. Quilido, *The Chem Het Comp.* John Wiley, New York, **1962**, 229-32.
- 29 R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck, H. Seidl, *Chem. Ber.* **1968**, *101* (7), 2568-2584.
- 30 K. C. Joshi, V. N. Pathak, M. K. Goyal, *J. Het. Chem.* **1981**, *18*(8), 1651-3.
- 31 Li, Xi-Bo; Song, Qin-Hua. *Heteroatom Chemistry*, **2007**, *18*, 203-207.
- 32 V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*(14), 2708-11.
- 33 B.F. Straub, *Chem Comm.* **2007**, 3868-70.
- 34 C. Nolte, P. Mayer, B.F. Straub, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2147-49.
- 35 C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-63.
- 36 J. Lee, M. Kang, M. Shin, J. Kim, *J. med. Chem.* **2003**, *46*, 3116-26.
- 37 A. Szajli, J. Wölfling, E. Meinjek, R. Minorics, *Steroids* **2006**, *71*, 141-153.
- 38 J. Wang, C. Jun, *In Nat. Science* **2006**, *16*, 925-959.
- 39 B.H.M. Kuijpers, G.C.T. Dijkmans, S. Groothuys, P.J.L.M. Quaedflieg, *Synlett* **2005**, *20*, 3059-3062.
- 40 M.M. Majireck, S.M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8680-8683.
- 41 J. Yan, F. Lin, Z. Yang, *Synthesis* **2007**, *9*, 1301-1303.
- 42 B. Gao, C. Lu, H. Tian, *Chem. Lett.* **2006**, *35*(12), 1416-1417.
- 43 A. Esterbauer, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, in Vorbereitung
- 44 J.R.Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy 2 de.* Kluwer Academic/ Plenum Publishers 1999.
- 45 H. Langhals, A. Obermeier, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- 46 H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 3016764 (30. April, **1980**); *Chem. Abstr.* **1982**, *96*, P70417x.

-
- 47 S. Dähne, U. Resch-Genger, O. S. Wolfbeis (eds.) *Near-Infrared Dyes for High Technology Applications, NATO ASI Series, 3. High Technology –Vol 52*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1998**, ISBN 0-7923-5101-0.
- 48 C. Kohl, S. Becker, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2002**, 2778-2779.
- 49 M. Tian, S. Tatsura, M. Furuki, I. Iwasa, L. S. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *124*, 348-349.
- 50 H. Langhals, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4422-4424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4286-4288.
- 51 H. Langhals, *Helv. Chim. Acta.* **2005**, *88*, 1309-1343.
- 52 M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, 1. ed., Plenum Press, New York, **1975**, S. 410-418; ISBN 0-306-20010-4.
- 53 H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.
- 54 Y. Zhao, W. M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7047-7050.
- 55 H. Langhals, R. El-Shistawy, P. v. Unold, M. Rauscher, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4642-4645.
- 56 H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- 57 M. Rauscher, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- 58 J. J. Haga, B. R. Russell, J. F. Chapelt, *Biochemical and Biophysical Research Communications* **1971**, *3*, 521-525.
- 59 T. J. Wallace, A. Schriesheim, N. Jacobson, *Chemistry and Industry* **1964**, *29*, 1316-1317.
- 60 N. Binding, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1822-1833.
- 61 K. Matsuda, I. Yanagisawa, Y. Isomura, T. Mase, *Synthetic Comm.* **1997**, *24(14)*, 2393-2402.
- 62 H. Langhals, S. Kirner, *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, *2*, 365-380.
- 63 Th. Förster, *Naturwiss.* **1949**, *36*, 186-187.
- 64 Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, *54*, 42-46.
- 65 Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, *54*, 531-535.
- 66 McKenna, J. M.; Wu, T. K.; Pruckmayr, G. *Macromolecules* **1977**, *10(4)*, 877-879.
- 67 W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969-986.
- 68 H. Langhals, P. Blanke, *Ger. Offen.* DE 10132116.3 (03.07.2001).
- 69 H. Langhals, P. Blanke, *Dyes and Pigments* **2003**, *59(2)*, 109-116.
- 70 J.F.W. Keana, A.P. Guzikowski, D.D. Ward, C. Morat, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2654-2660



Lebenslauf

Zur Person

Name: Andreas Obermeier
Geburtsdatum: 17.06.1980
Geburtsort: Dachau
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Beruflicher Werdegang

Schullaufbahn

09/1986 – 08/1990 Grundschole in Bergkirchen
09/1990 – 06/1999 Ignaz-Taschner-Gymnasium in Dachau mit Abschluss der
Allgemeinen Hochschulreife (Note: 2.2)

Studium

09/2000-01/2006 Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
10/2002 Vordiplom, Gesamtnote: „sehr gut“ (1.4)
01/2006 Diplom, Gesamtnote: „gut“ (1.7)

Berufserfahrung

Seit 07/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.
Langhals, Lehrstuhl für Organische und Makromolekulare Chemie,
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

Sonstiges

- Zusatzqualifikationen: Wahlfach Patentrecht (10/2004-01/2005)
 Projektmanagement-Kurs (Okt. 2006)
 Betriebswirtschaftliches Grundwissen (10/2007-12/2007)
 Marketingkurs (04/2008-07/2008)
 Messeauftritte (Laser 2008 in Shanghai, Analytica 2008 in München,
 Hannover Messe 2007, Laser 2007 in München)
- Sprachkenntnisse: Englisch (fließend in Wort und Schrift)
 03/2006-06/2006 Sprachurlaub in Canada; inkl. eines einmonatigen
 Besuchs an einer Sprachschule
- Nebenberufliche Tätigkeit: Jugendtrainer beim SV Lohhof (09/2002-03/2005)
 seit 07/2007 Trainer der Landesligamannschaft des Lohhof (Volleyball)
- Sport: Spieler 1. und 2. Bundesliga Volleyball (u.a. als Mannschaftsführer) beim
 ASV Dachau (1998-2000) und SV Lohhof (2003-2007)

Patente und Veröffentlichungen

- H. Langhals, T. Becherer, J. Lindner, A. Obermeier *Eur.J.Org.Chem.* **2007**, 26, 4328-36.
- H. Langhals, S. Kinzel, A. Obermeier, 'Diazepinoperylene', *Ger. Offen.* DE 102007059683.0 (12.12.2007).
- H. Langhals, A. Obermeier, 'Fluoreszenzmarkierung durch die „Klickreaktion“. Anwendung der 1,3-dipolaren Cycloaddition', *Ger. Offen.* DE 102007063051.6 (28.12.2007).